

N° d'ordre : 3932

THESE

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

Centre de Recherche : Sciences des Matériaux

Structure de Recherche : Chimie appliquée des Matériaux

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie du solide

Présentée et Soutenue le : 20 / 07 / 2024

par :

Jihane MOUDAR

Alcali-activation de ciments bélitiques élaborés par des matériaux de recyclage

Devant le JURY :

Nacer KHACHANI	PES ,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président/Rapporteur
Mohamed SAADI	PES ,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur/Rapporteur
Salah Eddine EL YOUBI	PES ,	Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Examineur/Rapporteur
Taoufiq GUEDIRA	PES,	Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Examineur
Hassan EZ-ZAKI	PA ,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invité
Said KOURAR		Responsable développement durable chez groupe Al Omrane	Invité
Mhamed TAIBI	PES,	Ecole Normale Supérieure de Rabat	Co-Directeur de thèse
Abdeljebbar DIOURI	PES ,	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023 - 24

Préface

Ce manuscrit de thèse de doctorat est le fruit de travaux de recherche réalisés au sein du laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) de la Faculté des sciences de Rabat en collaboration avec le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Rabat.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux directeurs des deux laboratoires ainsi qu'à tous les professeurs et les membres des deux laboratoires qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Les travaux relatifs à la détermination des résistances mécaniques ont été réalisés à Asment Témara. Tous mes remerciements et gratitudes aux membres du laboratoire d'Asment Témara.

Le travail a été également réalisé par la contribution financière du groupe Al Omrane par le projet OMRANINNOV. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements au groupe Al Omrane.

Dédicace

Chère Maman,

Je voudrais prendre un moment pour te remercier de tout mon cœur pour tout ce que tu as fait pour moi tout au long de ma vie et en particulier pour ton soutien inconditionnel pendant cette période intense de ma thèse de doctorat.

Tu es une mère extraordinaire et tu as toujours été là pour moi, peu importe les obstacles que j'ai rencontrés. Ta bienveillance, ta patience et ta sagesse m'ont donné la force et le courage nécessaires pour poursuivre mes rêves et mes objectifs.

Tu m'as encouragé à travailler dur, à être persévérante et à toujours viser l'excellence. Tu as été mon inspiration et mon exemple à suivre. Je n'aurais jamais pu arriver jusqu'ici sans toi.

Je voudrais donc te dédier ce rapport de thèse en reconnaissance de tout ce que tu as fait pour moi. C'est un témoignage de mon amour pour toi et de l'influence positive que tu as eu sur moi tout au long de ma vie.

Je t'aime plus que tout au monde et je suis fière d'être ton enfant.

Avec tout mon amour et ma gratitude,

Moudar Jihane

Remerciements

J'exprime mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur **Abdeljebbar Diouri** de la Faculté des Sciences de Rabat. Je le remercie pour son accompagnement, ses conseils avisés et son soutien tout au long de ces années de recherche. Sa disponibilité et sa confiance en moi ont été des moteurs essentiels de mon travail et je lui exprime ma gratitude pour sa bienveillance constante.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mon co-directeur, le Professeur **Mhamed Taibi** de l'École Normale Supérieure de Rabat, pour sa confiance dès le début de cette aventure académique. Sa passion pour la recherche et ses partages de connaissances ont grandement enrichi mon parcours.

Un merci tout particulier au Professeur **Nacer Khachani** de la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté d'être le président de mon jury de thèse. Son engagement dans ce projet est une grande marque d'honneur.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers le Professeur **Mohamed Saadi** de la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté de faire partie du jury de ma thèse en tant que rapporteur et examinateur. J'apprécie profondément son intérêt pour mon travail.

Je tiens à remercier sincèrement le Professeur **Salahdine El Youbi**, également de l'Université Ibn Tofail Kenitra, qui a généreusement accepté de jouer le rôle de rapporteur et d'examineur pour ma thèse. Sa connaissance et son expérience sont d'une valeur inestimable.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur **Taoufiq Guedira** de la Faculté des Sciences de l'Université Ibn Tofail Kenitra, qui a accepté de faire partie du jury de ma thèse, ainsi que d'examiner mon travail. Sa contribution est très précieuse.

Un grand merci au Professeur **Hassan EZ-Zaki** de la Faculté des Sciences de Rabat pour son soutien et ses conseils précieux lors de l'analyse des résultats du plan d'expérience.

Je tiens également à exprimer ma sincère gratitude envers Monsieur **Said Kourar**, Responsable

du Développement Durable chez le groupe Al Omrane, pour sa précieuse contribution en tant qu'invité dans cette thèse.

Mes plus profonds remerciements vont aux professeurs et aux doctorants du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux de la Faculté des Sciences de Rabat pour leur soutien constant tout au long de mon travail de recherche.

J'aimerais également exprimer ma reconnaissance envers mes amis et collègues, en particulier la doctorante Nisrine El Fami. Sa passion pour la recherche et son soutien inconditionnel ont été une grande source d'inspiration et de motivation pour moi.

Je tiens à exprimer avec une profonde émotion ma gratitude envers ma mère, ma famille et mes proches, pour leur soutien infaillible, leurs encouragements sans faille et leur confiance en moi. Tout spécialement, un immense et tendre merci à mon fiancé bien-aimé, Nabil El Filali, pour sa présence constante, son soutien et son réconfort dans les moments de doute.

Enfin, mes remerciements s'étendent à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche.

Résumé

Cette thèse est l'occasion d'explorer la possibilité de synthétiser des matériaux cimentaires écologiques et durables en utilisant des poudres de verre et de coquillage comme sources de silice et de calcium, respectivement. Nous examinons les propriétés d'activation chimique et mécanique des phases de silicate de calcium élaborés. Le travail est divisé en cinq chapitres qui couvrent les différentes étapes de la recherche. Dans le premier chapitre, une revue de la littérature est effectuée sur les matériaux cimentaires traditionnels et écologiques, en mettant l'accent sur les propriétés, les avantages et les inconvénients de chaque type de ciment. Le deuxième chapitre porte sur la caractérisation des poudres de verre et de coquillage, notamment leur composition chimique et minéralogique, leur morphologie, leur surface spécifique et leurs granulométries. Les résultats montrent que les poudres de verre et de coquillage peuvent être utilisées comme sources de silice et de calcium respectivement pour la synthèse de matériaux cimentaires. Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des silicates bicalciques à base de poudres de verre et de coquillage, en utilisant la méthode de synthèse par réaction à l'état solide. Les résultats montrent que la méthode de réaction à l'état solide est plus efficace pour la synthèse de ces silicates. Ce chapitre est axé sur l'hydratation et l'activation chimique des silicates bicalciques à base de poudres de verre et de coquillage, en mettant l'accent sur l'incorporation du zinc. Les résultats montrent que l'activation chimique avec des solutions de NaOH et KOH améliore l'hydratation des échantillons, tandis que l'incorporation du zinc conduit à une augmentation significative de la formation de phases hydratées. Le quatrième chapitre rassemble les résultats relatifs à l'élaboration de mortiers à base de clinkers bélitiques, en utilisant les silicates bicalciques synthétisés comme source de liant. Les résultats montrent que les mortiers à base de clinkers bélitiques présentent une résistance à la compression élevée. Enfin, le cinquième chapitre explore la possibilité d'élaborer des briques à partir de poudres de verre et de cendres volantes activées par NaOH. Cette démarche novatrice ouvre la voie à la fabrication de briques résistantes, écologiques et plus économiques que les briques existantes. La synthèse des silicates bicalciques à base des poudres de verre et de coquillage peut être réalisée de manière efficace par la méthode de réaction à l'état solide. L'activation chimique et l'incorporation de zinc améliorent les propriétés des silicates bicalciques hydratés. Enfin, les mortiers à base de clinkers bélitiques incorporés de zinc présentent une résistance à la compression élevée, ce qui ouvre la voie à leur utilisation dans l'industrie de la construction.

Mots clés : Poudre de coquillage, Poudre de verre, Silicates dicalciques, Clinkers bélitiques, Zinc, Hydratation, Activation alcaline, Ciments, Mortiers, Briques.

Abstract

This thesis explores the possibility of synthesising environmentally friendly and sustainable cementitious materials using glass and shell powders as sources of silica and calcium, respectively. We examine the chemical and mechanical activation properties of the calcium silicate phases developed. The work is divided into five chapters covering the different stages of the research. In the first chapter, a literature review is carried out on traditional and ecological cementitious materials, focusing on the properties, advantages and disadvantages of each type of cement. The second chapter focuses on the characterisation of glass and shell powders, including their chemical and mineralogical composition, morphology, specific surface area and particle size. The results show that glass and shell powders can be used as sources of silica and calcium respectively for the synthesis of cementitious materials. The third chapter is devoted to the synthesis of dicalcium silicates based on glass and shell powders, using the solid-state reaction synthesis method. The results show that the solid-state reaction method is more efficient for the synthesis of these silicates. This chapter focuses on the hydration and chemical activation of dicalcium silicates based on glass and shell powders, with particular emphasis on the incorporation of zinc. The results show that chemical activation with NaOH and KOH solutions improves the hydration of the samples, while the incorporation of zinc leads to a significant increase in the formation of hydrated phases. The fourth chapter brings together the results relating to the production of mortars based on belitic clinkers, using synthesised dicalcium silicates as a binder source. The results show that mortars based on belitic clinkers have a high compressive strength. Finally, the fifth chapter explores the possibility of making bricks from glass powders and fly ash activated by NaOH. This innovative approach paves the way for the manufacture of bricks that are resistant, environmentally friendly and more economical than existing bricks. The synthesis of dicalcium silicates from glass and shellfish powders can be achieved efficiently by the solid-state reaction method. Chemical activation and the incorporation of zinc improve the properties of hydrated dicalcium silicates. Finally, mortars based on zinc-incorporated bicalcium clinkers have high compressive strength, paving the way for their use in the construction industry.

Keywords: Shell powder, Glass powder, Dicalcium silicates, Belitic clinkers, Zinc, Hydration, Alkaline activation, Cements, Mortars, Bricks.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Schéma de : Procédé cimentier- Composition de cru- Phases anhydres et hydrates du ciment Portland (CPO)	28
Figure I.2. Les variétés du silicate tricalcique (C_3S)	31
Figure I. 3. Représentation de la chaleur dégagée par l'hydratation	32
Figure I. 4. Apport en énergie et émissions du procédé ciment Portland	41
Figure I.5. Cycles de clinkérisation idéalisés des clinkers Portland et bélitiques	42
Figure I.6. Transformation polymorphique du silicate bicalcique (C_2S)	45
Figure I.7. Structure cristalline de β - Ca_2SiO_4	47
Figure I.8. Observation des cristaux de bélite au microscope électronique à balayage.....	49
Figure I. 9. Microphotographie (MEB) des hydrates de C-S-H et de la portlandite	51

Chapitre II

Figure. II.1. Appareillage utilisé pour la préparation des matériaux.....	68
Figure II.2. Appareil de spectrométrie par fluorescence des rayons X.	69
Figure II.3. Dispositif expérimental de l'analyse par diffraction des rayons X	70
Figure II.4. Spectromètre (FT/IR JASCO 4600).....	71
Figure II.5. Microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT100 couplé à l'EDS.....	73
Figure II.6. Equipement requis pour fabriquer des éprouvettes de mortier normalisé.....	74
Figure II.7. Dispositif d'écrasement de mortier normalisé.....	74

Chapitre III

Figure III.1. Diffractogramme des rayons X de la poudre de C_2S synthétisée à 1000 °C.....	80
Figure III.2. Spectre d'infrarouge de la phase C_2S synthétisée à 1000 °C.....	81
Figure III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB/EDS) de la phase C_2S synthétisée à 1000 °C.....	82
Figure III.4. Diagrammes DRX des phases C_2S dopées par le zinc.....	85

Figure III.5. Analyse semi-quantitative des phases anhydres dopées par le Zinc (%).....	86
Figure III.6. Spectres FTIR des C ₂ S dopées par le zinc	87
Figure III.7. Microscopie électronique à balayage de la phase C ₂ S dopée par le zinc.....	88
Figure III.8-a. Diagrammes DRX des phases C ₂ S hydratées par l'eau.....	90
Figure III.8-b. Diagrammes DRX des phases C ₂ S activées par NaOH.....	91
Figure III.8-c. Diagrammes DRX des phases C ₂ S activées par KOH.....	92
Figure III.9. Représentation schématique de a) la Pectolite triclinique, groupe spatial : P-1, les paramètres a = 7.980, b = 7.023, c = 7.018, $\alpha = 60^\circ$, $\beta = 70^\circ$, $\gamma = 50^\circ$, et de b) la Rhodésite orthorhombique Rhodésite, groupe spatial : Pmam, les paramètres a = 23,428, b = 6,557, c = 7,064, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	93
Figure III.10. Analyse semi-quantitative des phases C ₂ S non dopées activées par les alcalins après 90 jours (%).....	94
Figure III.11-a. Diagrammes DRX des phases C ₂ S dopées par 3 % Zn hydratées par l'eau.....	96
Figure III.11-b. Diagrammes DRX des phases C ₂ S dopées par 3 % Zn activées par NaOH.....	97
Figure III.11-c. Diagrammes DRX des phases C ₂ S dopées par 3 % Zn activées par KOH.....	98
Figure III.12-a. Diagrammes DRX des phases C ₂ S dopées par 5% Zn hydratées par l'eau....	99
Figure III.12-b. Diagrammes DRX des phases C ₂ S dopées par 5% Zn activées par NaOH.	100
Figure III.12-c. Diagrammes DRX des phases C ₂ S dopées par 5% Zn activées par KOH.....	101
Figure III.13. Analyse semi-quantitative des phases C ₂ S dopées activées par les alcalins après 90 jours (%).....	102
Figure III.14. Spectres FTIR des phases C ₂ S hydratées avec (a) de l'eau, (b) du NaOH et (c) du KOH.....	105
Figure III.15. Spectres FTIR des phases C ₂ S dopées par Zn hydratées avec (a) de l'eau, (b) du NaOH et (c) du KOH.....	108

Chapitre IV

Figure IV.1. Evolution de la résistance à la compression des mortiers hydratés à 28, 65 et 90 jours.....	114
Figure IV.2. Evolution de la résistance à la compression des mortiers activés par NaOH à 28, 65 et 90 jours.....	116
Figure IV.3. Evolution de la résistance à la compression des mortiers activés par KOH à 28, 65 et 90 jours.....	117
Figure IV.4. Evolution de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et hydratés	

par H ₂ O à 28, 65 et 90 jours.....	119
Figure IV.5. Evolution de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et activés par NaOH à 28, 65 et 90 jours.....	121
Figure IV.6. Evolution de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et activés par KOH à 28, 65 et 90 jours.....	122

Chapitre V

Figure V.1. La brique fabriquée.....	126
Figure V.2. Procédé de fabrication de la brique.....	129

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Notation cimentaire des différents composés du clinker	26
Tableau I.2. Valeurs moyennes de la composition en phases minérales d'un clinker Portland	27
Tableau I.3. Classement de certains pays producteurs de ciment Portland.....	29
Tableau I.4. Données cristallographiques des variétés de C ₂ S	46

Chapitre III

Tableau III.1. Composition chimique des poudres de coquille et de verre (% massique).....	78
Tableau III.2. Traitement thermique des matériaux mixtes.....	79
Tableau III.3. Analyse EDS de la phase C ₂ S.....	82
Tableau III.4. Analyse EDS de la phase C ₂ S dopée par Zn.....	88

Chapitre IV

Tableau IV.1. Composition des mélanges préparés.....	111
Tableau IV.2. Notation des mortiers élaborés.....	112
Tableau IV.3. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers hydratés (MPa).....	113
Tableau IV.4. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers activés par NaOH (MPa).....	115
Tableau IV.5. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers activés par KOH (MPa).....	116
Tableau IV.6. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et hydratés par H ₂ O (MPa).....	118
Tableau IV.7. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et activés par NaOH (MPa).....	120
Tableau IV.8. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et activés par KOH (MPa).....	121

Chapitre V

Tableau V.1. Formulation de la composition de la brique..... 126

Abréviations et notations

Ciment : CEM

Ciment Portland Ordinaire: CPO

Alite : Ca_3SiO_5 , C_3S

Bélite : Ca_2SiO_4 , C_2S

Aluminate tricalcique : $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, C_3A

Aluminoferrite tétracalcique : $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, C_4AF

Température : T

Granulométrie : g

Molarité : M

Pseudowollastonite : CS

Silicate de calcium hydraté : CSH

Hydroxyde de calcium : CH

Eau/Ciment : E/C

Calcium : Ca

Silicium : Si

Oxygène : O

Zinc: Zn

Petedunnite : $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$

Hardystonite : $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$

Clinotobermorite : $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{H}_{10}$

Dellaite : $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$

Portlandite : $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Afwilite : $\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Tobermorite : $\text{Ca}_{2.5}\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}$

Pectolite : $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$

Rosenhahnite : $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_2$

Rhodésite : $\text{KCa}_2(\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH}))_6\text{H}_2\text{O}$

Junitoite : $\text{CaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_2$

Clinohedrite : $\text{CaZnSiO}_5\text{H}_2$

Jaffeite : $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{H}_6$

Reinhardbraunsite : $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{H}_2$

Matériaux activés par les alcalins : MAA

Analyse chimique par Fluorescence X : FRX

Centre National pour la Recherche Scientifique et Technologique : CNRST

Diffraction Des Rayons X : DRX

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier : FTIR

Microscopie Electronique à Balayage : MEB

Spectrométrie à Dispersion d'Energie : EDS

Liste des publications

Articles :

- 1- Jihane Moudar**, Nisrine ElFami, Abdeljebbar Diouri, M'hamed Taibi. Eco-friendly belite cement elaborated from shell and glass powder, *Materials Today: Proceedings*, 16 July 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.092>.
- 2- Jihane Moudar**, Nisrine ElFami, Abdeljebbar Diouri, M'hamed Taibi. Characterization of belitic cement mortars elaborated from shell and glass powders, microstructure and mechanical properties, *Construction and Building Materials*, Volume 379, 23 May 2023, 131189. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131189>.
- 3- Jihane Moudar**, Hind Agourrame, Nisrine ElFami, Abdeljebbar Diouri, Mhammed Taibi. Stabilization and characterization of dicalcium silicate belite phase by metallic zinc, *Materials Today: Proceedings*, Volume 58, Part 4, 2022, Pages 1442-1446. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.466>.
- 4- Jihane Moudar**, Nisrine El Fami, Abdeljebbar Diouri, Mhammed Taibi. Identification and characterization of faujasite zeolite phase in alkali activated class F fly ash, *Materials Today: Proceedings*, Volume 58, Part 4, 2022, Pages 1447-1451. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.475>.
- 5- H. Agourrame, J. Moudar, N. Khachani, M. Taibi, A. Diouri.** Mineralogical stabilization and morphology of hardystonite Petedunnite-Dicalcium silicate ternary mixtures, *Materials Today: Proceedings*, Volume 58, Part 4, 2022, Pages 1515-1519. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.066>.
- 6- Nisrine El Fami, Hassan Ez-zaki, Jihane Moudar, Omar Sassi and Abdeljebbar Diouri,** Alkali Activation of Calcium Silicate Clinker: Hydration and Microstructure Properties. *NanoWorld J*, 2023, 9(S2): S252-S255. <https://doi.org/10.17756/nwj.2023-s2-043>.
- 7- Jihane Moudar**, Abdeljebbar Diouri and M'hamed Taibi. Mineralogical characterization of alkali-activated zinc-doped dicalcium silicate elaborated from

shell and glass powders. Part I: Characterization of zinc-doped belite clinkers using XRD and FTIR techniques (Submitted/ Revision).

8- Jihane Moudar, Abdeljebbar Diouri, Nisrine El Fami and M'hamed Taibi. Part II: Eco-Friendly cementitious materials: Enhancing mechanical properties through zinc-doped belitic clinkers (Submitted).

9- Jihane Moudar, Abdeljebbar Diouri and M'hamed Taibi. Elaboration d'une brique à base de poudres de verre et cendres volantes activées par NaOH (Soumis).

Communications orales:

- 1- Jihane Moudar**, Nisrine El Fami, Abdeljebbar Diouri, M'hamed Taibi. Eco-friendly belite cement elaborated from shell and glass powder, Materials Today: Proceedings, 4th International Congress on Materials & Structural Stability, Rabat, Morocco, 06-10 March 2023.
- 2- Jihane Moudar**, Hind Agourrame, Nisrine El Fami, Abdeljebbar Diouri, M'hamed Taibi. Stabilization and characterization of dicalcium silicate belite phase by metallic zinc, Materials Today: Proceedings, 3rd International Congress on Materials & Structural Stability, Rabat, Morocco, 24-26 November 2021.
- 3- Jihane Moudar**, Nisrine El Fami, Abdeljebbar Diouri, M'hamed Taibi. Identification and characterization of faujasite zeolite phase in alkali activated class F fly ash, Materials Today: Proceedings, 3rd International Congress on Materials & Structural Stability, Rabat, Morocco, 24-26 November 2021.

Sommaire

Dédicace	I
Remerciements	II
Résumé	IV
Abstract.....	V
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	IX
Abréviations et notations	XI
Liste des publications	XIII
<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Revue bibliographique</i>	4
I.1. Introduction.....	5
I.2. Le ciment Portland	5
I.2.1. Les notations et compositions des ciments Portland	7
I.2.2. La fabrication des ciments Portland	9
I.2.3. Les variétés allotropiques des phases principales du clinker	11
I.2.4. L'hydratation du ciment Portland	13
I.2.5. Les facteurs influençant le processus d'hydratation.....	16
I.3. Le ciment bélitique	18
I.3.1. Le silicate bicalcique C_2S	19
I.3.2. Le clinker bélitique : Une alternative prometteuse pour un ciment écologique et durable	20
I.3.3. Les variétés et transformations polymorphiques du C_2S	25
I.3.4. Etude structurale de la bélite	26
I.3.5. Etude morphologique et texturale de la bélite.....	29
I.3.6. L'hydratation de la bélite	30
I.3.7. Les intérêts de la fabrication du ciment bélitique.....	32
I.4. Les matériaux d'addition	34
I.4.1. Les coquillages dans les matériaux cimentaires.....	35
I.4.2. Les verres dans les matériaux cimentaires	37
I.4.3. Le zinc dans les matériaux cimentaires	38
I.5. L'activation alcaline.....	40
I.5.1. Généralités.....	40
I.5.2. Les avantages de l'activation alcaline	41
I.5.3. L'activation alcaline de la bélite	42
I.6. Les impact environnementaux des ciments	43
I.7. Conclusion	44

<i>Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales</i>	46
II.1. Introduction	47
II.2. Préparation des poudres	47
II.3. Techniques expérimentales.....	49
II.3.1. Analyse chimique par fluorescence X	49
II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	50
II.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	51
II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).....	52
II.3.5 Essais mécaniques : Résistance à la compression.....	54
II.4. Conclusion	56
<i>Chapitre III : Synthèse et alcali-activation de silicate bicalcique à base de poudres de verre et de coquillage</i>	57
III.1. Introduction	58
III.2. Synthèse du silicate bicalcique.....	58
III.3. Caractérisation de la poudre synthétisée C ₂ S	60
III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	60
III.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	61
III.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	62
III.4. Incorporation du zinc dans les phases de silicates bicalciques	64
III.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	64
III.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	67
III.4.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	68
III.5. Hydratation et activation chimique des silicates bicalciques	70
III.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)	70
III.5.1.1. Les silicates bicalciques non-dopés	70
III.5.1.2. Les silicates bicalciques dopés	75
III.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	82
III.5.2.1. Les silicates bicalciques non-dopés	82
III.5.2.2. Les silicates bicalciques dopés	85
III.6. Conclusion.....	88
<i>Chapitre IV : Elaboration de mortiers par des clinkers bélitiques</i>	90
IV.1. Introduction	91
IV.2. Préparation des mortiers.....	91
IV.3. Résistance à la compression des mortiers bélitiques non-dopés.....	92
IV.3.1. Mortiers non-dopés hydratés (H ₂ O)	92
IV.3.2. Mortiers non dopés activés par NaOH ou KOH.....	94

IV.4. Résistance à la compression des mortiers bélitiques dopés au zinc.....	97
IV.4.1. Mortiers dopés hydratés (H ₂ O).....	97
IV.4.2. Mortiers dopés activés par NaOH ou KOH.....	99
IV.5. Conclusion	102
<i>Chapitre V : Elaboration d'une brique à base de poudres de verre et cendres volantes activées par NaOH.....</i>	<i>104</i>
V.1. Introduction	105
V.2. Composition des matières premières.....	105
V.3. Activation mécanique des matériaux	106
V.4. Activation chimique en milieu basique	107
V.5. Etapes de fabrication des briques	108
V.6. Application industrielle	110
V.7. Conclusion.....	112
<i>Conclusion générale</i>	<i>113</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>116</i>

Introduction générale

L'industrie des ciments est confrontée à un défi majeur ; produire un ciment performant tout en réduisant son impact environnemental. Cette industrie est en effet responsable d'une quantité excessive de gaz à effet de serre et d'autres gaz toxiques, dont le gaz carbonique, qui est émis lors de la combustion des hydrocarbures et de la décarbonatation de CaCO_3 . La production d'une tonne de clinker nécessite 1,65 tonne de matières premières, ce qui contribue à une émission d'environ une tonne de CO_2 pour chaque tonne de calcaire calciné [1].

L'industrie cimentaire est considérée comme une industrie polluante, représentant environ 8 % des émissions globales de CO_2 . Cette émission provient de trois sources différentes : la combustion du carburant utilisée en énergie thermique, l'utilisation de l'énergie électrique et la décarbonatation du calcaire [2-6]. Pour résoudre ces problèmes environnementaux, les chercheurs étudient de nouvelles voies, notamment l'utilisation de minéralisateurs et de nouveaux matériaux capables de contribuer à la diminution de la consommation énergétique [2-6]. Parallèlement, la valorisation des déchets est devenue une préoccupation majeure ces dernières décennies pour diminuer leur impact sur la santé humaine et l'environnement. Dans le secteur des ciments, l'utilisation de sous-produits industriels comme ajout dans les matériaux de construction est un exemple remarquable de valorisation des déchets. Cette alternative permet non seulement d'améliorer le bilan thermique dans un secteur à forte consommation énergétique, mais elle fournit également des avantages économiques et sociaux évidents en contribuant à la réduction des dépenses et en proposant une solution au problème de la pollution environnementale liée au stockage de sous-produits industriels [6,7]. De plus, l'ajout d'un métal tel que le zinc (Zn) dans les mortiers peut augmenter la cristallinité et la micro-dureté, ce qui apporte de nouvelles caractéristiques aux matériaux de construction traditionnels [8]. Toutefois, l'incorporation d'un métal dans la pâte cimentaire rend le système plus stable par rapport à la répartition des phases C-S-H et plus tard par rapport aux propriétés mécaniques [8,9].

Les silicates de calcium jouent un rôle crucial dans l'industrie des matériaux de construction, et ce sont les phases principales des clinkers employées pour la fabrication de liants conformes au ciment Portland [9]. La stabilisation des formes du silicate bicalcique (α' et β - C_2S) dans le clinker bélitique peut être obtenue par une trempe, à une vitesse de 500 °C par minute dans le

domaine de température 700-1300 °C, ou par l'incorporation d'un minéralisateur convenable [7]. La production d'un ciment bélitique contribue à la préservation de l'énergie thermique en remplaçant partiellement l'alite (C_3S) par la belite ($\beta-C_2S$), car la formation de C_2S se produit à des températures de cuisson plus basses que C_3S [5]. Le procédé de décarbonatation du $CaCO_3$ consomme une quantité élevée de chaleur (≈ 1350 kJ/kg de clinker) [5], la réduction de ce pourcentage dans les matières premières réduit les besoins énergétiques de 15 à 20 % et diminue la température de formation du clinker d'environ 150 °C [4-6]. Cela permet d'améliorer l'efficacité de la production de clinker de plus de 20 % et de réduire la consommation de combustible d'au moins 15 % par rapport au ciment ordinaire [5, 10-12]. Des chercheurs, depuis plusieurs années ont travaillé sur la production d'un ciment bélitique, dans lequel la phase alite (C_3S) qui consomme plus d'énergie et produit plus de CO_2 est remplacée par la phase bélite (C_2S), qui économise l'énergie thermique et réduit les émissions de CO_2 [9]. Pour produire un ciment consommant peu d'énergie avec des propriétés mécaniques suffisantes, la bélite doit présenter une réactivité hydraulique améliorée [8,9]. Le silicate bicalcique (C_2S), qui est présent dans les ciments bélitiques, présente l'avantage d'assurer des résistances à long terme et de réduire les émissions de CO_2 tout en économisant de l'énergie. Cependant, les ciments bélitiques ont des propriétés mécaniques faibles au début de leur durcissement. Dans notre laboratoire, plusieurs recherches ont été menées dans ce contexte afin de diminuer l'impact environnemental lié à la production de ciment Portland [13-17]. D'autres recherches ont déjà été réalisées et sont en cours pour découvrir des méthodes permettant d'améliorer les réactivités hydrauliques des ciments [10, 18-21]. Les activateurs chimiques et les minéralisateurs ont été étudiés dans l'objectif de synthétiser un éco-ciment bélitique ayant une réactivité similaire à celle du ciment Portland [4, 5, 6, 9, 10]. Pour relever les défis environnementaux posés par la production de ciments Portland, qui est largement utilisée dans l'industrie de la construction est responsable d'émissions élevées de dioxyde de carbone (CO_2) ainsi que de la surexploitation des ressources naturelles, de nombreuses études ont été axées sur le développement de nouveaux matériaux cimentaires écologiques et durables [4, 6, 10]. Dans ce contexte, cette thèse se concentre sur l'étude de la synthèse de silicates bicalciques, qui sont des matériaux cimentaires alternatifs fabriqués à partir de poudres de verre et de coquillage, et sur l'optimisation de leurs caractéristiques mécaniques et environnementales.

Dans le chapitre I, nous offrons un aperçu de la production de ciments Portland et de ses impacts environnementaux, tout en proposant une revue de la littérature sur les ciments bélitiques et les matériaux de construction alternatifs. Dans le chapitre II, nous décrivons les méthodes de

synthèse des silicates bicalciques obtenus à partir de poudres de verre et de coquillage, en mettant l'accent sur l'influence de plusieurs paramètres de synthèse sur leur hydratation et leur structure cristalline. Ce chapitre inclut également une présentation des techniques expérimentales et des matériels utilisés. Dans le chapitre III, nous étudions l'incorporation du zinc dans les silicates bicalciques, en examinant son effet sur la formation de phases hydratées et leurs propriétés chimiques. Nous y analysons la composition et les caractéristiques des silicates bicalciques dopés avec du zinc, en utilisant des techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, et la microscopie électronique à balayage. Dans le chapitre IV, nous présentons les résultats de l'élaboration de mortiers à base de clinkers bélitiques, en étudiant l'effet de différents paramètres, tels que l'activation chimique et le dopage au zinc, sur leur résistance à la compression. Enfin, dans le chapitre V, nous explorons une approche innovante pour la fabrication de briques à partir de poudres de verre et de cendres volantes activées par NaOH.

Ce processus novateur permet la création de briques résistantes et économiques, tout en minimisant l'empreinte environnementale liée aux méthodes traditionnelles de production de briques. Dans l'ensemble, cette thèse contribue à la compréhension des propriétés des silicates bicalciques à base des poudres de verre et de coquillage et ouvre la voie à leur utilisation comme matériaux cimentaires écologiques et durables pour l'industrie de la construction.

***Chapitre I : Revue
bibliographique***

1.1. Introduction

Le secteur de la construction se considère comme l'un des piliers fondamentaux du développement économique, mais il est aussi responsable d'une importante part des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) à l'échelle planétaire. Au cœur de cette problématique se trouvent les matériaux de construction, en particulier le ciment. Le ciment Portland est largement reconnu pour sa contribution aux émissions de CO₂. Dans la première section de ce chapitre, nous examinons les ciments Portland, en commençant par les notations et compositions qui le caractérisent, passant ensuite au procédé de fabrication, les variétés allotropiques de ses phases principales, son processus d'hydratation et les facteurs qui influencent ce processus. La deuxième section est dédiée au ciment bélitique, une alternative prometteuse pour la production de ciment écologique et durable. Nous explorerons la structure du silicate bicalcique C₂S, le monde du clinker bélitique en discutant de ses variétés et des transformations polymorphiques du C₂S. Nous jetterons un regard sur son étude structurale et morphologique, avant d'explorer le processus d'hydratation de la bélite et discuter des avantages de la fabrication de ciment bélitique. La troisième section se concentre sur les matériaux d'addition, notamment les coquillages, les verres, le zinc, et leur rôle dans les matériaux cimentaires. Dans la quatrième section, nous abordons l'activation alcaline, débutant par des généralités avant d'exposer les avantages de cette méthode et d'explorer en particulier l'activation alcaline de la bélite. Enfin, dans la dernière section, nous examinons les implications environnementales de la production de ciment et comment les innovations dans ce domaine visent à réduire l'empreinte carbone de cette industrie cruciale. Ce chapitre s'attache à dévoiler les complexités des ciments, à explorer les alternatives plus écologiques et à mettre en lumière les matériaux d'addition ainsi que les innovations qui contribuent à réduire l'impact environnemental. Il s'avère essentiel de comprendre ces éléments pour orienter l'industrie de la construction vers une voie plus durable et écologique.

1.2. Le ciment Portland

Le ciment Portland est l'un des matériaux les plus couramment employés dans l'industrie de la construction. Il est fabriqué en chauffant un mélange de calcaire et d'argile à des températures extrêmement élevées pour produire du clinker. Le clinker est ensuite broyé en poudre fine avec des matériaux d'ajout, de calcaire et de gypse pour obtenir le ciment Portland [10].

Le ciment Portland a été développé au XIX^e siècle par Joseph Aspdin, un maçon britannique, qui a nommé son invention d'après la pierre de Portland, une roche calcaire de la région où il vivait. Le ciment Portland est un liant hydraulique, ce qui signifie qu'il durcit en présence d'eau. Il est utilisé dans la construction des bâtiments, ponts, routes et autres structures en béton armé. Il est aussi utilisé dans la production de mortier pour les briques et les blocs de béton. Le ciment Portland est largement utilisé en raison de sa résistance à la compression élevée et de sa capacité à durcir rapidement. Cependant, la production de ciment Portland a un impact environnemental important en raison des importantes émissions de gaz à effet de serre engendrées lors de la fabrication du clinker [22]. Il est donc important d'explorer des alternatives plus durables pour la production de ciment.

Un ciment fonctionne par la formation d'une pâte plastique lorsqu'il est mélangé à l'eau, qui devient rigide (prise) puis augmente progressivement sa résistance mécanique à la compression (durcissement) par réaction chimique avec l'eau (hydratation), le ciment dont la résistance s'améliore même lorsqu'il est maintenu dans l'eau après la prise est dit un matériau hydraulique [22]. Cette capacité hydraulique n'a été élucidée et maîtrisée qu'à partir du début du XIX^e siècle, par les travaux de Louis Vicat (1786-1861). Les premières fabriques de ciment Portland ont été réalisées au cours des premières décennies du 19^e siècle et l'appellation de ciment Portland est utilisée jusqu'à aujourd'hui [10, 23].

Les ciments peuvent être classés en cinq catégories selon la norme européenne EN 197-1. Cette norme décrit les composants des ciments et détaille les types de ciment courants. Elle fixe également les classes de résistance, les spécifications mécaniques et physico-chimiques [22]. L'industrie cimentière indique le ciment par l'abréviation CEM et le type de ciment par un chiffre romain [22, 24]:

- CEM I Ciment Portland (94 à 95 % de clinker);
- CEM II Ciment Portland composé (65 à 94 % de clinker);
- CEM III Ciment de haut fourneau (5 à 64 % de clinker);
- CEM IV Ciment pouzzolanique (45 à 89 % de clinker);
- CEM V Ciment aux laitiers et aux cendres (20 à 64 % de clinker).

Nous avons traité principalement le Ciment Portland CEM II du type II, un ciment bélitique similaire. Ce type est constitué de 50-75 % de clinker Portland plus du gypse qui est souvent incorporé dans le ciment Portland pour réguler le temps de prise et empêcher le durcissement

prématuré.

1.2.1. Les notations et compositions des ciments Portland

La composition chimique du ciment diffère en fonction du type de ciment. Le ciment Portland, le plus couramment utilisé, est composé principalement de calcaire et d'argile, qui sont chauffés ensemble à très haute température pour former du clinker. Le clinker est ensuite broyé en poudre fine pour obtenir le ciment Portland. En plus du calcaire et de l'argile, le ciment Portland peut contenir des additifs tels que du gypse, du laitier de haut-fourneau, des cendres volantes ou d'autres matériaux naturels ou industriels pour améliorer ses propriétés [1, 9, 24].

Le ciment Portland est un matériau hydraulique qui durcit à la fois à l'air et à l'eau. Il est produit par broyage fin de clinker et de gypse naturel (avec une teneur inférieure à 5 %) [1]. Le clinker Portland est produit en chauffant à 1450 °C un mélange anhydre homogène, appelé "cru" ou "farine", composé d'environ 80 % de calcaire et 20 % d'argile. Le gypse naturel est ajouté au clinker Portland pour la régulation du temps de prise des ciments, d'où le nom de «régulateur de prise» [1, 25].

Les chimistes des matériaux cimentaires, utilisent une nomenclature simple pour éviter les écritures longues et fastidieuses. Ce système de notation permet de décrire assez rapidement les principaux constituants qui entrent dans la composition du clinker [25]. Ces différents éléments qui constituent la composition chimique ou minéralogique du ciment sont listés par des abréviations dans le Tableau I.1 [25, 26].

Tableau I.1. Notation cimentaire des différents composés du clinker.

Oxydes	CaO	SiO₂	Fe₂O₃	Al₂O₃	SO₃	MgO	H₂O	CO₂
Notation cimentaire	C	S	F	A	Š	M	H	Č

Le clinker est constitué de quatre phases majoritaires; des phases silicates dont l'alite (C₃S: Ca₃SiO₅) et la bélite (C₂S : Ca₂SiO₄) et des phases aluminates dont l'aluminate tricalcique (C₃A : Ca₃Al₂O₆) et l'aluminoferrite tétracalcique (C₄AF : Ca₄Al₂Fe₂O₁₀). Le clinker est alors broyé en présence de sulfate de calcium (CaSO₄, xH₂O, CŠ) de manière à former le ciment Portland ordinaire [27]. Le Tableau I.2 présente les valeurs moyennes de la composition minéralogique d'un clinker Portland [27, 28].

Tableau I.2. Valeurs moyennes de la composition en phases minérales d'un clinker Portland.

Phases	Alite C₃S	Belite C₂S	Aluminate C₃A	Alumino-ferrite C₄AF
% dans le clinker	50-70	15-35	5-15	5-10

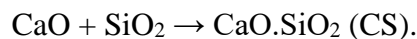
La clinkérisation se produit à 1450 °C, provoquant la formation de silicates de calcium et d'aluminates de calcium. Par la suite, le clinker résultant est soumis à un broyage fin en présence de gypse (3 à 5 % en masse) qui a un effet régulateur sur la prise du ciment [7]. Ensuite, nous obtenons du ciment Portland.

L'étape de clinkérisation est décrite par les démarches suivantes [7, 29]:

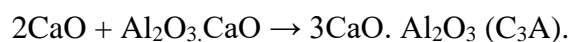
- T < 200 °C : Déshydratation ;
- T < 800 °C : Préchauffage ;
- 800 °C < T < 1100 °C : Décarbonatation ;
- 1100 °C < T < 1300 °C : Formation des silicates et des aluminates ;
- 1300°C < T < 1450°C : Fusion partiel des aluminates.

Les étapes de clinkérisation sont décrites selon les réactions suivantes [7]:

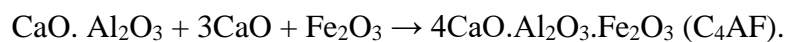
- La formation du pseudowollastonite (CS) :



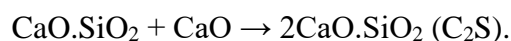
- La formation d'aluminate tricalcique (C₃A) :



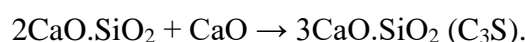
- La formation de la phase calcioaluminoferrite (C₄AF) :



- La formation de la bélite (C₂S) :



- La formation de l'alite (C₃S) :



La représentation simple du gâchage est décrite comme la formation d'une pâte qui durcit par la prise suite aux réactions d'hydratation. Le durcissement permet d'atteindre la résistance

mécanique et la stabilité même sous l'eau. Les produits de l'hydratation formés sont décrites dans la Figure I.1 [28].

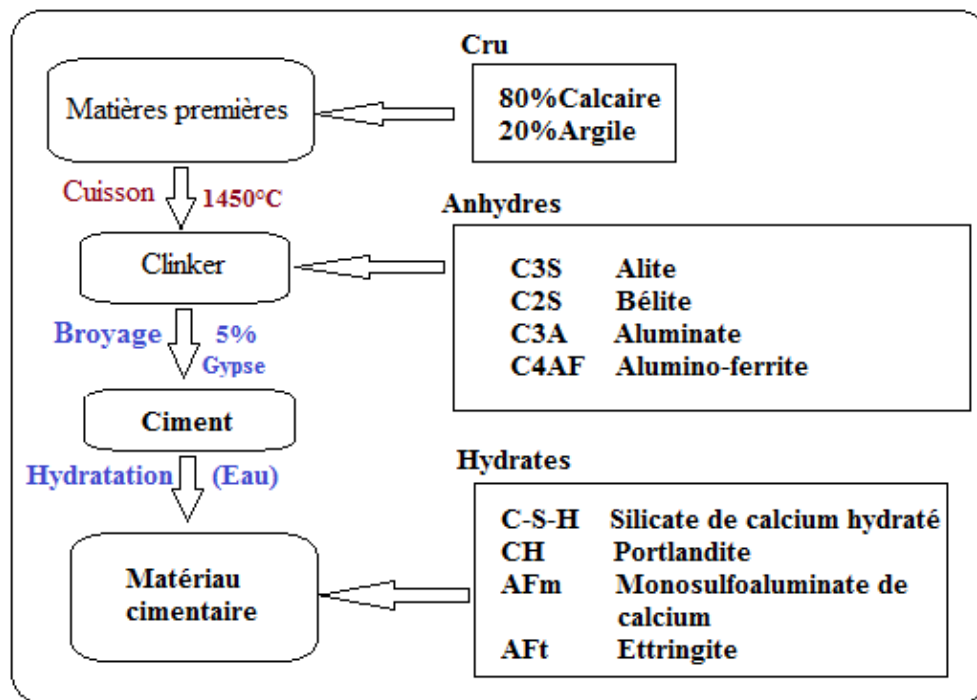


Figure I.1. Schéma de : Procédé cimentier- Composition de cru- Phases anhydres et hydrates du ciment Portland (CPO).

I.2.2. La fabrication des ciments Portland

Le composant principal du ciment est le clinker, dont la production nécessite une grande énergie et provoque l'émission de gaz à effet de serre. L'industrie cimentière est confrontée au défi de réduire les émissions de dioxyde de carbone [10].

Pour produire du clinker (le principal composant de ciment), le four doit atteindre des températures supérieures à 1450°C . Les conséquences sont préjudiciables aux cimenteries, avec des émissions mondiales de gaz à effet de serre représentant 5 à 8 % du dioxyde de carbone [23]. Au cours du processus de chauffage, le calcaire se décarbure, émettant dans l'atmosphère du dioxyde de carbone qui représente 44 % de la masse du calcaire introduit. Après cette décarburation, les minéraux prennent une autre forme dans le cru pour former le clinker, composé essentiellement de quatre phases: alite (C_3S), bélite (C_2S) et de deux phases aluminates C_3A et C_4AF [10]. Schématiquement, la production de ciment peut être subdivisée en trois étapes clés [23, 30] :

- Préparation des matières premières: Extraction des matières premières, séchage,

broyage et homogénéisation; les matières premières pour la production de ciment Portland sont principalement le calcaire et l'argile. Ces matières premières sont extraites de carrières et de mines et sont transportées vers l'usine de production. Les matières premières extraites sont généralement de grande taille et nécessitent d'être réduites en fragments plus petits pour être utilisées dans la production de ciment, elles sont donc broyées et mélangées pour obtenir une poudre fine.

- Cuisson: Clinkérisation du cru, c'est-à-dire l'ensemble des réactions qui se produisent aux hautes températures (jusqu'à 1450 °C) entre les constituants du cru, formant les phases minérales caractéristiques du clinker Portland ; les matières premières préparées sont chauffées à une température de 1450 °C dans un four rotatif, le chauffage provoque une réaction chimique complexe qui produit du clinker, une substance durcie, grise et granuleuse. Le clinker produit est alors refroidi rapidement pour éviter la fusion et la coalescence des grains.
- Traitement du clinker : Co-broyage du clinker, le clinker refroidi est broyé en poudre fine pour obtenir le ciment Portland. Des additifs tels que le gypse sont ajoutés pour réguler le temps de prise et améliorer les propriétés du ciment. Le ciment Portland fini est conditionné et stocké dans des silos jusqu'à son utilisation.

Le ciment peut être additionné d'ajouts pour réduire son impact environnemental et son coût de production. Les additifs sont mélangés au clinker (NF EN 197-1), le procédé dépend de la cimenterie et de ses équipements (type de four, broyeur...) ainsi que les ressources naturelles disponibles [23]. Les marchés des pays émergents consomment environ 90 % de la production de ciment [10]. Selon l'organisation Cembureau des cimenteries en Europe, les principaux producteurs de ciment sont la Chine (principal pays producteur), l'Inde, la Turquie, etc. Le Tableau I.3 présente le classement de certains pays producteurs de ciment Portland [10, 31].

Tableau I.3. Classement de certains pays producteurs de ciment Portland.

En millions de tonnes	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Chine	2480	2350	2410	2000	2200	2200
Inde	260	300	290	290	300	320

Etats-unis	83.2	84.3	85.9	107	87	89
Turquie	75	71.4	77	80.6	72.5	51
Vietnam	60.5	67.4	70	78.8	90.2	95
Indonésie	65	58	63	65	75.2	74
Iran	65	58.6	53	54	58	60
Corée du sud	63.2	51.7	55	56.5	57.5	55
Egypte	50	55	55	53	81.2	76
Japon	53.8	54.8	56	55.2	55.3	54
Russie	68.4	62.1	56	54.7	53.7	57
Brésil	72	65.3	60	53	53	55
Arabie Saoudite	55	61.9	61	47.1	45	-
France	16.4	15.5	15.9	16.8	16.5	16.7
Maroc	14.1	14.3	14.2	13.8	13.3	13.6
Total	3481.6	3370.3	3366	3025.5	3204.7	3216.3

1.2.3. Les variétés allotropiques des phases principales du clinker

Les phases principales du clinker de ciment Portland sont le silicate tricalcique (C_3S) le composant principal du clinker et le responsable de la résistance à la compression du ciment, le silicate dicalcique (C_2S) responsable de la résistance à long terme du ciment, l'aluminate tricalcique (C_3A) et le ferrique tétracalcique (C_4AF) contribuent à la prise initiale et à la résistance à la corrosion, elles peuvent exister sous différentes formes cristallines [32]. Les formes cristallines des phases principales du clinker ont des propriétés différentes qui influencent les propriétés finales du ciment.

- Variétés allotropiques du silicate tricalcique (C_3S) : Le silicate tricalcique Ca_3SiO_5 (alite) est le composant principal du clinker de ciment Portland conventionnel, car il contrôle essentiellement la résistance initiale et la résistance ultime du ciment. Le clinker de ciment Portland est composé d'environ 50 à 70 % en poids d'alite, qui contient 71 à 75 % en poids de CaO , 24 à 28 % en poids de SiO_2 et 3 à 4 % en poids d'ions de substitution. Cette phase se forme sous une structure rhomboédrique à des températures supérieures à 1250 °C. A des températures inférieures à 1250 °C, d'un point de vue

thermodynamique le C_3S est instable et se décompose en $CaO + C_2S$. Pour cette raison cette phase est stabilisée à température ambiante par la trempe du clinker. Lors d'un refroidissement lent, C_3S subit sept phases polymorphes, trois formes tricliniques (T1, T2, T3), trois monocliniques (M1, M2, M3) et une forme rhomboédrique à haute température (R) selon la séquence représentée dans la Figure I.2 [32].

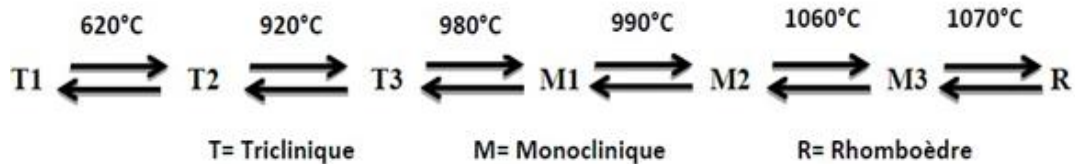


Figure I.2. Les variétés du silicate tricalcique (C_3S).

- Variétés du silicate bicalcique (C_2S) : Les variétés de Ca_2SiO_4 (bélite) ont attiré une attention particulière pour leurs applications possibles dans plusieurs domaines, tels que les céramiques, les produits pharmaceutiques, les matériaux bioactifs et les biomatériaux [32]. La bélite est un constituant principal du ciment Portland, il représente 15 à 35 % en poids du clinker, ce bélite présente cinq formes allotropiques: α , $\alpha'H$, $\alpha'L$, β et γ [10, 33, 34]. La forme β est une structure monoclinique qui, à 500 °C, devient métastable et présente une activité hydraulique [31, 33]. En revanche, la forme γ , qui conserve sa stabilité à température ambiante, possède une structure de type olivine avec un réseau orthorhombique, mais elle reste inactive dans les réactions avec l'eau [4]. Les formes α , $\alpha'H$, $\alpha'L$ sont stabilisées à température ambiante en incorporant des ions étrangers dans leurs structures [5, 33-35]. La phase C_2S est généralement de type β à température ambiante [4, 33-36].
- Les autres phases (aluminates calciques) :
 - L'aluminate tricalcique (C_3A), également connu sous le nom de célite peut prendre différentes formes (cubique, orthorhombique et monoclinique). Sa teneur massique peut atteindre 15 % du clinker de ciment Portland. L'aluminate tricalcique C_3A est le composé le plus réactif du clinker Portland. Les formes varient selon les quantités de Na_2O présente dans le clinker [10, 38].
 - La phase ferritique C_4AF est une solution solide de structure orthorhombique ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$), elle représente 5 à 10 % de la masse du ciment. La composition de cette phase ferrite dépend de la teneur en fer et en aluminium. Cette phase n'apporte pas de contribution à la résistance mécanique [5].

La proportion des différentes formes cristallines des phases principales du clinker affecte les propriétés finales du ciment Portland, telles que la prise, le durcissement, la résistance et la durabilité. Des méthodes de production de clinker spécifiques peuvent être utilisées pour ajuster la proportion des différentes formes cristallines des phases principales et ainsi améliorer les propriétés du ciment.

1.2.4. L'hydratation du ciment Portland

L'hydratation est presque le processus le plus important dans les matériaux cimentaires, pendant lequel une suspension liquide devient un solide rigide à température ambiante sans chauffage. C'est un processus essentiel pour la formation et le développement des propriétés des systèmes à base de liants hydrauliques. Elle correspond à la nouvelle phase formée par l'interaction entre le ciment et l'eau. L'eau provoque la dissolution des anhydres jusqu'à saturation des hydrates qui deviennent moins solubles que les phases anhydres et précipitent, la pâte durcie de ciment [10]. La réaction d'hydratation est exothermique, la chaleur produite est utilisée pour accélérer l'hydratation et la solidification du matériau. L'hydratation peut durer plusieurs semaines et elle est influencée par la température et l'humidité relative ainsi que la composition en éléments chimiques [10, 39].

L'hydratation évolue dans le temps suivant cinq étapes principales, comme le montre la Figure I.3 [10, 39].

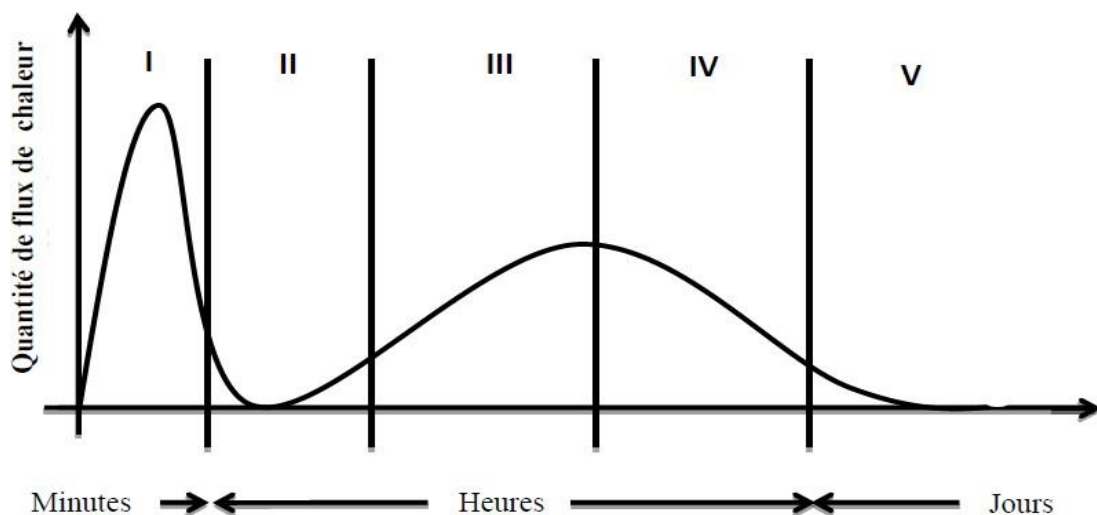


Figure I.3. Représentation de la chaleur dégagée par l'hydratation.

- Etape I : C'est la phase d'hydratation immédiate et dure environ 15 minutes. Cette étape se traduit par un premier dégagement de chaleur correspondant à la dissolution des différentes espèces ioniques et une première hydratation de la phase cimentaire. Cette

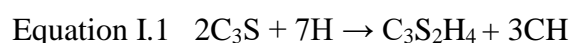
dissolution initiale est très rapide et exothermique.

- Etape II : C'est la phase suivante, la première inertie chimique, qui dure environ 2 à 6 heures et se caractérise par un ralentissement général du processus d'hydratation. Elle correspond à la phase de repos ou d'induction, pendant laquelle l'activité chimique est très faible, pendant laquelle les ions calcium sursaturent la solution interstitielle. A la fin de cette phase, la concentration en ions calcium atteint un maximum et la phase aqueuse commence à précipiter.
- Etape III : C'est le stade de développement du noyau hydraté et il représente une phase de forte accélération de l'hydratation. La croissance et le développement d'hydrates en surface des particules anhydres se traduisent par la rigidité du matériau à l'échelle macroscopique. C'est le passage de l'état pâteux fluide à l'état solide résistant mécaniquement.
- Etapes IV-V : Lorsque la couche d'hydrate en surface de la particule anhydre s'épaissit, la réaction d'hydratation devient plus lente, cela dépend de la diffusion des ions à travers la couche d'hydrate.

Les quatre phases principales du clinker se répartissent en deux grands groupes : les silicates (C_3S et C_2S) et les aluminates (C_3A et C_4AF). L'hydratation des constituants de la même famille donne le même produit. Cependant, les différences de ces cinétiques de réaction conduisent à une évolution des propriétés mécaniques des pâtes de ciment à une échelle macroscopique.

➤ Hydratation des silicates de calcium, C_3S et C_2S :

L'alite réagit avec l'eau pour former un gel de silicate de calcium hydraté (CSH) peu cristallin et de l'hydroxyde de calcium (CH) par une réaction rapide. L'hydratation de l'alite (C_3S) et la formation de gel amorphe (CSH) et de portlandite (CH) (Équation I.1) assurent la cohésion de la pâte de ciment, conduisant à une prise initiale suivie d'une pâte durcie.

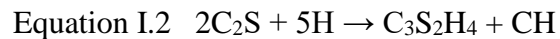


Les produits hydratés de CSH sont des gels sans stœchiométrie définie ; ils sont classés en deux types de CSH selon le rapport molaire C/S [40] :

- CSH (I) : Il peut exister au rapport Ca/Si = 0,83 [40]. L'augmentation du rapport Ca/Si réduit la cristallinité. Sa microstructure est celle des feuilles enroulées.

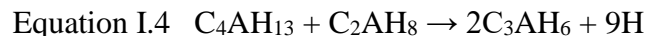
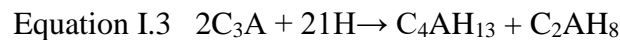
- CSH (II) : Dans certaines conditions, une réaction prolongée à température ambiante produit un produit différent du CSH (I), appelé CSH (II). Ce gel a un rapport calcium/silicium = 1,5 et sa microstructure est fibreuse [40].

La bélite est hydratée par le même processus que l'alite, produisant du gel CSH et de l'hydroxyde de calcium. La phase CSH formée lors de l'hydratation du silicate dicalcique est très similaire à celle formée lors de l'hydratation du C_3S , et la réaction peut s'écrire selon l'équation I.2 [41].



➤ Hydratation des aluminates de calcium, C_3A et C_4AF :

L'aluminate tricalcique étant la phase la plus réactive du ciment, son rôle dans l'hydratation précoce est important. En absence de gypse, le C_3A réagit rapidement avec l'eau et provoque une prise rapide, il est fortement exothermique. Cela est dû à la précipitation de plaquettes hexagonales irrégulières d'aluminate de calcium hydraté C_4AH_{19} ou C_4AH_{13} et C_2AH_8 à la surface des particules de clinker, qui est finalement transformé en grenat d'hydrogène cubique, C_3AH_6 , selon les équations I.3 et I.4 [42].



Pour éviter la prise rapide et conserver une période d'ouvrabilité nécessaire avant la prise [43], le gypse ($CaSO_4, 2H_2O$) est utilisé pour contrôler l'hydratation du C_3A .

En présence de gypse, l'hydratation du C_3A conduit à la précipitation de l'ettringite, selon l'équation I.5 :



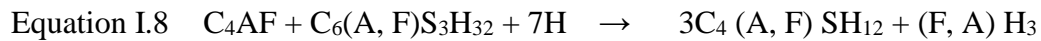
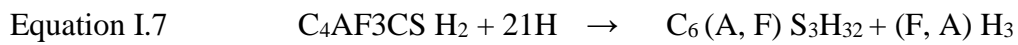
Après consommation du gypse, le C_3A restant entre en réaction avec l'ettringite est formé le monosulfoaluminate de calcium hydraté, noté AFm, dont la formule chimique est connue sous le nom de $C_3A \cdot CS H_{12}$ suit l'équation I.6:



L'hydratation de l'aluminoferrate tétracalcique (C_4AF) était similaire à celle de C_3A et présente les mêmes changements. La réaction d'hydratation du C_4AF est lente. La réactivité de la phase ferritique dépend du rapport aluminium/fer. Plus sa teneur en fer est élevée, plus sa réactivité est faible. Comme pour le C_3A , l'hydroxyde et le sulfate de calcium ralentissent la vitesse

d'hydratation de la phase de ferrite d'aluminium.

Selon la disponibilité du gypse, deux hydrates possibles peuvent se former (Équations I.7 et I.8) [44].



Le taux d'hydratation peut être influencé par plusieurs facteurs. Une quantité d'eau insuffisante peut ralentir le processus d'hydratation, tandis qu'une quantité excessive peut diluer le ciment et entraîner une diminution de la résistance du matériau. La température ambiante peut également avoir un impact significatif sur le taux d'hydratation, une température plus élevée accélérant le processus et produisant plus de chaleur. Cependant, une température excessive peut également provoquer une perte de résistance mécanique. En résumé, l'hydratation du clinker est un processus essentiel et compliqué qui est soumis à l'influence de divers facteurs. La compréhension de ce processus est essentielle pour l'utilisation de ciments de haute qualité, et peut aider à améliorer les propriétés du matériau telles que la résistance, la durabilité et la stabilité.

1.2.5. Les facteurs influençant le processus d'hydratation

Le ciment Portland étant un système à plusieurs composants, son hydratation est un processus assez complexe consistant en plusieurs réactions chimiques. Le processus démarre spontanément lorsque le liant entre en réaction avec l'eau, accompagné d'un flux de chaleur, plusieurs facteurs influencent le déroulement et la vitesse de l'hydratation [1]. Le ciment doit être mélangé avec une quantité adéquate d'eau. Cette quantité définie par le rapport eau/ciment (E/C) affecte l'avancement de l'hydratation et par conséquent les propriétés du matériau hydraté. L'hydratation affectée par de nombreux facteurs dont les principaux sont [1,10]:

- La composition des phases du ciment et la présence d'éléments étrangers dans le réseau de la phase clinker.
- La finesse du ciment, notamment la distribution granulométrique des particules qui composent le ciment et leur surface spécifique. Les particules plus fines ont une surface de contact plus grande avec l'eau, ce qui peut accélérer l'hydratation.
- Le rapport eau/ciment utilisé ; La quantité d'eau employée pour l'incorporation du ciment est un paramètre essentiel qui influe sur le processus d'hydratation. Un rapport

eau/ciment élevé peut ralentir la réaction d'hydratation, tandis qu'un rapport eau/ciment bas peut entraîner une hydratation incomplète.

- La température de traitement ; L'hydratation du ciment est une réaction exothermique qui produit de la chaleur. La température peut donc avoir un impact significatif sur le processus d'hydratation. Les températures élevées peuvent accélérer l'hydratation, tandis que les températures basses peuvent la ralentir.
- La présence d'additifs chimiques ; Les additifs ou bien adjuvants sont des produits chimiques ajoutés au ciment pour améliorer certaines de ses propriétés. Certains adjuvants peuvent avoir un effet sur l'hydratation, tels que les retardateurs ou les accélérateurs d'hydratation.
- La présence des ajouts minéraux, des matériaux mélangés en grande quantité au ciment.

L'évolution de l'hydratation du ciment peut être suivie de différentes manières, par exemple [1,10]:

- Mesure de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 présent dans la pâte de ciment ;
- Evolution thermique de la réaction ;
- Mesure du changement de densité ;
- Mesure de l'eau ayant réagi chimiquement ;
- Mesure du ciment non hydraté par analyse quantitative aux rayons X, ou indirectement par variation de la résistivité de la pâte de ciment.

En fin d'hydratation du ciment, les principaux produits d'hydratation sont [1]:

- Le silicate de calcium hydraté ou CSH, généralement amorphe, avec des rapports Ca/Si variables, ils constituent 60 à 70 % de la masse du coulis de ciment hydraté.
- L'hydroxyde de calcium ou portlandite $[\text{Ca(OH)}_2]$ constitue 5 à 15 % en masse de la pâte de ciment hydraté.
- Le sulfoaluminate de calcium, l'ettringite et le monosulfate représentent 20 à 30 % de la masse totale ;
- Les proportions citées ci-dessus correspondent au CP-CEM II. Dans d'autres classes de ciment, ils peuvent varier considérablement en raison de l'ajout de différents minéraux.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le processus d'hydratation du ciment Portland, notamment

le rapport eau/ciment, la température, les adjuvants, la granulométrie et la présence de minéraux réactifs. Ces facteurs peuvent avoir un impact sur la vitesse et l'étendue de l'hydratation et, par conséquent, sur la qualité et la durabilité du ciment durci. La composition chimique et la nature allotropique des phases principales du clinker sont cruciales pour la production de ciment Portland de haute qualité et résistant conforme aux normes de l'industrie de la construction.

En conclusion, le ciment Portland est un matériau de construction fréquemment employé dans le secteur de la construction en raison de ses propriétés de grande résistance et de durabilité. La composition chimique du ciment Portland est principalement composée de silicates de calcium, d'aluminates de calcium, de ferrites de calcium et d'autres minéraux. Ces composants sont obtenus à partir du clinker, qui est produit en chauffant un mélange de calcaire et d'argile à une température élevée. Le clinker est constitué de différentes variétés allotropiques des phases principales, telles que le silicate tricalcique (C_3S), le silicate bicalcique (C_2S), l'aluminate tricalcique (C_3A) et la ferrite tétracalcique (C_4AF). Chaque variété allotropique a une structure cristalline unique qui affecte les propriétés du ciment Portland, telles que le temps de prise, la résistance à la compression et l'hydratation.

1.3. Le ciment bélitique

Le ciment bélitique est un type de ciment qui est de plus en plus employé dans le secteur de la construction en raison de ses propriétés avantageuses et de ses avantages environnementaux. Ce ciment est produit en utilisant des matériaux contenant la bélite, une forme de silicate de calcium, comme composant principal plutôt que le traditionnel clinker à base de calcaire et d'argile utilisé dans la production du ciment Portland.

L'industrie cimentière est confrontée au défi de réduire ses émissions de dioxyde de carbone (CO_2), l'une de ces approches est la production de clinker à base de silicate bicalcique (C_2S). Ces dernières années, le ciment à forte teneur en C_2S a attiré l'attention de la communauté scientifique [45, 46]. À la différence du ciment Portland classique, le ciment bélitique renferme une proportion plus élevée de bélite (le clinker bélitique doit contenir plus de 50 % de C_2S). La variation de stœchiométrie entre l'alite et la bélite conduit à une réduction des émissions de CO_2 , car moins de carbonate de calcium $CaCO_3$ est requis pour produire ce type de ciment [6, 47]. Des essais industriels ont été menés pour produire du ciment Portland à basse température avec un coefficient de saturation en chaux inférieur à celui du ciment Portland classique [5]. La vitesse de refroidissement rapide augmente l'activité hydraulique ainsi que les caractéristiques

mécaniques et physiques, stabilisant les formes réactives du clinker bélitique. Le ciment bélitique présente une efficacité de production moindre sur le plan énergétique et constitue une alternative valable sur le marché du ciment Portland, offrant des performances satisfaisantes et une durabilité améliorée pour une variété d'utilisations [29, 30]. Les ciments fabriqués à partir de tels clinkers suscitent actuellement un vif intérêt à l'échelle mondiale et sont proposés par des chercheurs et des fabricants [30, 31]. Ce ciment est considéré comme un ciment plus écologique car il réduit les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. De plus, il peut être utilisé pour produire des bétons plus résistants et plus durables.

1.3.1. Le silicate bicalcique C_2S

Le silicate dicalcique, également connu sous le nom de Ca_2SiO_4 , est un composant essentiel des matériaux cimentaires. Il joue un rôle central dans la formation et la résistance des ciments. Dans cette partie, nous explorerons diverses méthodes de préparation du silicate dicalcique, en soulignant son importance dans le développement de ciments écologiques et durables.

Le silicate dicalcique est normalement obtenu par frittage réactionnel à l'état solide, à partir d'un mélange approprié de carbonate de calcium ($CaCO_3 > 99,0$ % en poids) et d'oxyde de silicium ($SiO_2 > 99,7$ % en poids). Pour commencer, la silice (SiO_2) est broyée par voie humide dans un broyeur de laboratoire avec l'utilisation de l'alcool isopropylique comme milieu de suspension. La poudre résultante est ensuite séchée et tamisée pour atteindre une taille de particules inférieure à $100 \mu m$. Les produits chimiques nécessaires sont mélangés en respectant la stœchiométrie requise pour obtenir la composition souhaitée, avec un rapport molaire CaO/SiO_2 de 2. Ces mélanges sont soigneusement pesés et homogénéisés de manière approfondie dans un broyeur mélangeur. Ensuite, ces mélanges sont séchés et soumis à une calcination à $1000 \text{ }^\circ C$ pendant 3 heures pour éliminer le dioxyde de carbone (CO_2). La poudre résultante est ensuite soumise à un pressage à froid isostatique à une pression de 200 MPa avant d'être chauffée à la température requise. En fonction des gradients thermiques et des températures atteintes, les différents polymorphes peuvent être stabilisés [48, 54]. La méthode de synthèse à l'état solide est couramment utilisée pour obtenir du silicate dicalcique de haute qualité, en garantissant la stœchiométrie appropriée et la formation de phases cristallines souhaitées. Elle sert de base essentielle pour la production de matériaux cimentaires respectueux de l'environnement et durables, contribuant ainsi à des pratiques de construction plus responsables [48, 54].

Le silicate dicalcique a également été élaboré par calcination à partir de matières naturelles ou de sous-produits industriels, voire de déchets agricoles. Le respect du rapport molaire

$\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$ devient alors approximatif et d'autres phases supplémentaires peuvent se former. Certaines approches novatrices ont été utilisées pour synthétiser le silicate dicalcique, en exploitant des matières premières alternatives et en favorisant la durabilité. Par exemple, Jonatas S. Romano et al. [54] ont exploré la conversion de la silice issue de la balle de riz chauffée à 600 °C en silicate dicalcique, avec des mélanges présentant des rapports molaire $(\text{Ca}+\text{Mn})/\text{Si}$ équilibrés. D'autres chercheurs, comme F.A. Rodrigues, ont opté pour l'utilisation de la balle de riz et d'autres sources, ajustant les compositions chimiques pour obtenir des silicates dicalciques de qualité, sans résidus de CaO [55, 56]. De plus, des méthodes novatrices, telles que la synthèse à partir de boues de chaux calcinées et de fumée de silice, ont été employées avec succès pour produire de la bélite en phase β . Cette approche comporte de multiples bénéfices, tels que la réduction des émissions de dioxyde de carbone et la possibilité d'incorporer des métaux dans le silicate dicalcique, ouvrant ainsi la voie à l'encapsulation de produits chimiques dangereux [57- 59]. En outre, des ciments binaires basés sur les phases $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ et $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ont été synthétisés à partir de divers déchets industriels tels que les cendres volantes, le laitier de haut fourneau, l'argile, et d'autres matériaux [51, 60]. Ces méthodes offrent des opportunités prometteuses pour la production de matériaux de construction durables tout en valorisant des déchets industriels.

1.3.2. Le clinker bélitique : Une alternative prometteuse pour un ciment écologique et durable

Le béton, en tant que matériau de construction prédominant à l'échelle mondiale, est associé à une part significative des émissions totales de CO_2 . Pour remédier à cela, il est impératif de rechercher des méthodes de production de ciment plus durables, nécessitant moins d'énergie et moins émettrices de CO_2 . Une approche explorée est la synthèse de clinkers bélitiques, composés principalement de la phase C_2S , qui présentent des propriétés hydrauliques favorables pour des applications spécifiques dans la construction. L'objectif de cette partie est de rassembler les travaux publiés les plus importants sur le silicate dicalcique et de montrer son potentiel de stabilité et d'activité hydraulique qui lui confère des propriétés mécaniques pour des utilisations spécifiques dans le secteur des matériaux de construction.

La production conventionnelle du ciment Portland repose largement sur la méthode sèche, impliquant l'utilisation de matières premières telles que le calcaire et l'argile. Après concassage, ces matériaux sont introduits dans un four à ciment, chauffés à des températures très élevées pour produire du clinker. Ce processus comporte la décomposition du carbonate de calcium,

entraînant la libération de CO₂, en particulier lors de la transformation du calcaire en oxyde de calcium (CaO), un composant clé du clinker [61]. La production de ciment est ainsi fortement liée aux émissions de CO₂, nécessitant des innovations pour réduire son impact environnemental [61, 62]. Il est essentiel de prendre des mesures pour diminuer l'empreinte carbone du secteur cimentier, car l'intensité directe en CO₂ de cette production a augmenté ces dernières années [61]. Cela est principalement dû à l'augmentation du rapport clinker/ciment, qui est responsable de cette hausse. Des efforts sont nécessaires pour inverser cette tendance et pour objectif de réduire les émissions de CO₂, conformément aux directives de l'organisation internationale de l'énergie [61].

Dans la méthode de production actuelle du ciment Portland, comme illustré dans la Figure I.4, malgré tous les efforts déployés, la consommation d'énergie s'élève à 3,2 GJ par tonne de clinker et la production de ciment nécessite une intensité électrique de 85 kWh par tonne. De nombreuses publications ont démontré que la production de clinker Portland représente 91,6 % de la quantité globale d'énergie consommée au cours du processus de production du ciment et a un impact environnemental qui atteint 84,4 % sur l'ensemble du processus [47, 63]. Ce processus de fabrication de clinker Portland est conçu pour la stabilisation d'un clinker ayant une composition minéralogique principalement constituée de silicate tricalcique C₃S, qui est stable à des températures élevées (1250-1500 °C). Un refroidissement rapide est nécessaire pour empêcher sa décomposition en CaO et C₂S à 1250 °C. La calcination du cru se produit lorsque le carbonate de calcium (CaCO₃) et le dioxyde de silicium (SiO₂) réagissent dans le four à des températures supérieures à 1450 °C [64].

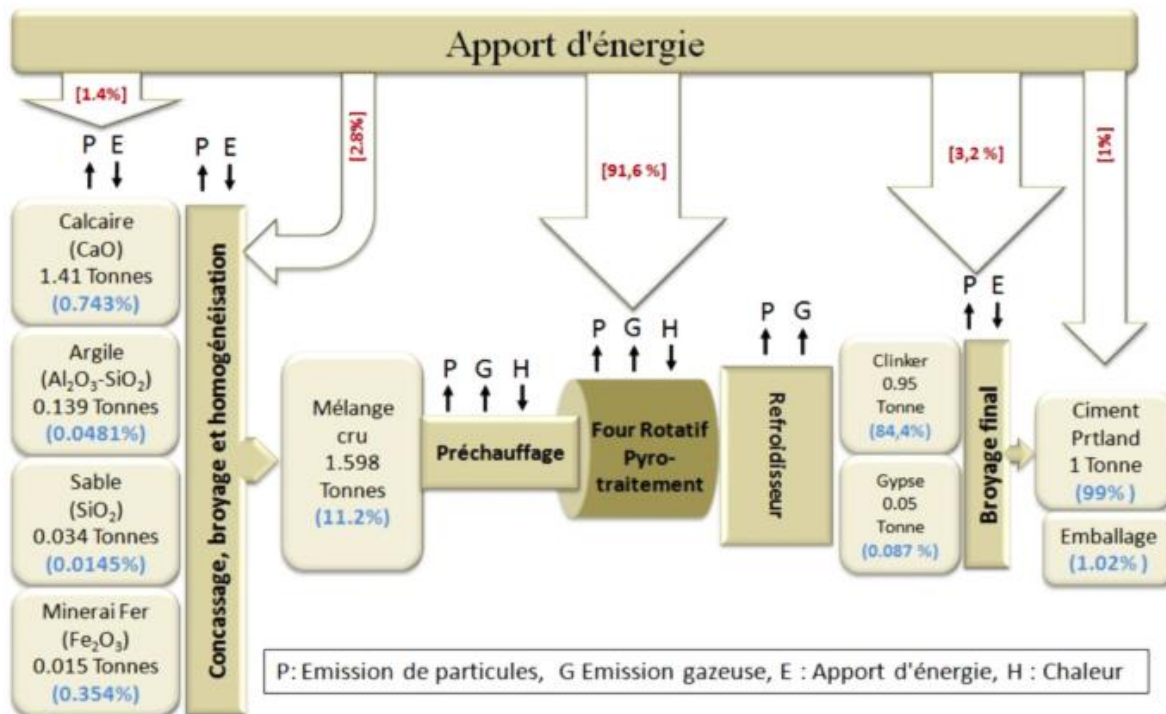


Figure I.4. Apports en énergie et émissions du procédé ciment Portland.

Les réactions directes à l'état solide des constituants sont à la base des mécanismes de réaction dans les fours à ciment avec de longues zones de combustion. Historiquement, la réaction à l'état solide entre CaO et SiO₂ a été l'une des premières à être étudiée. La Figure I.5 illustre un schéma idéalisé du processus de clinkérisation, à la fois pour le clinker Portland et le clinker bélitique. Ce schéma met en évidence les opportunités de formation de minéraux favorables à la stabilisation de formes polymorphiques actives. Il est clair que les deux approches présentent d'importantes variations en ce qui concerne la température et la consommation d'énergie [48]. Le domaine thermique pour stabiliser les phases du clinker Portland est extrêmement restreint, ce qui entraîne des défis dans le processus de cuisson. En revanche, le clinker bélitique offre un intervalle de stabilité thermique beaucoup plus large, offrant ainsi une plus grande flexibilité thermique. L'écart de température entre ces deux méthodes dépasse les 250 °C et peut même atteindre 400 °C dans les zones à haute température, cela conduit à des économies d'énergie considérables et à une réduction significative des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) [48].

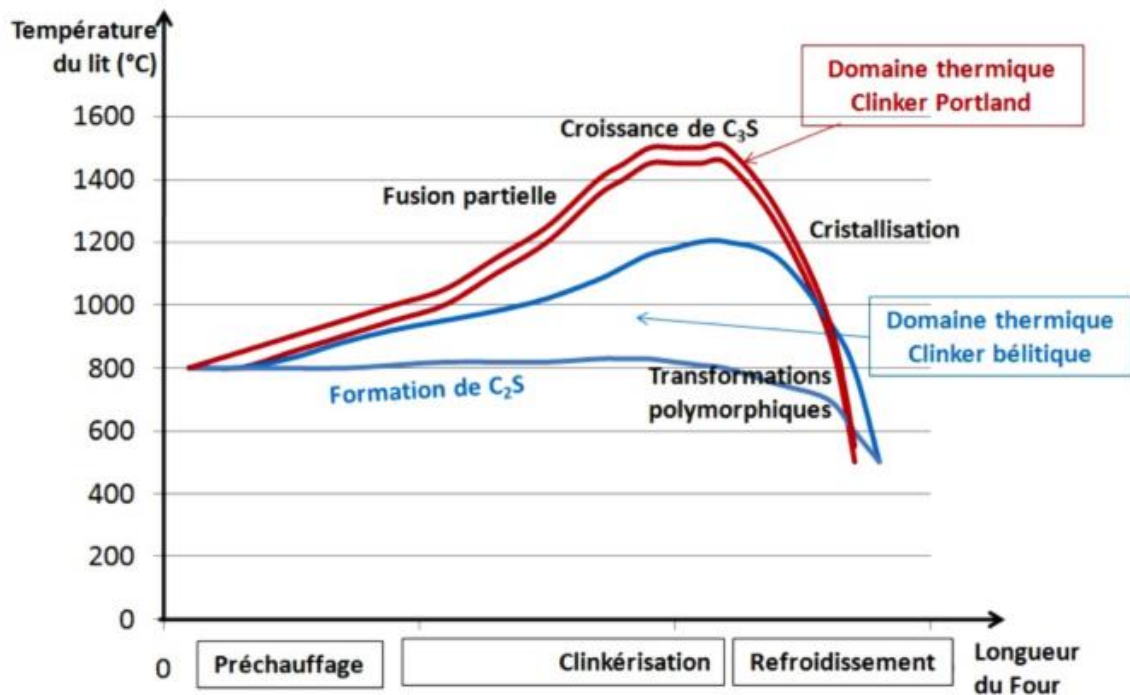


Figure I.5. Cycles de clinkérisation idéalisés des clinkers Portland et bélitiques.

La formation de plusieurs polymorphes pour les deux phases C_3S (7 variétés) et C_2S (5 variétés) a été bien affirmée. Nous ne nous intéressons dans cette partie qu'aux variétés de C_2S . Les premières études relatives à la stabilisation des polymorphes de C_2S , un polymorphe β très particulier a été signalé par Diouri et al [65], qui est obtenu par refroidissement rapide d'un clinker expérimental contenant (en pourcentage en poids) 38,16% CaO, 16,41% SiO_2 , 5,02% Al_2O_3 , 2,07% Fe_2O_3 , 2,86% MgO, 0,25% SO_3 , 1,04% K_2O et 0,22% Na_2O ; le mélange brut présentait une perte au feu de 33,41%. Cette composition de base a été dopée avec un alcali croissant, jusqu'à 1,12% Na_2O et 5,6% K_2O . Depuis lors, la phase C_2S a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs en raison de sa stabilisation à basse température sous l'influence de la présence d'éléments dopants spécifiques.

Cette section est consacrée à certains des résultats publiés depuis 1994, en relation avec les compositions favorables utilisées pour stabiliser la phase C_2S , essentiellement en présence de l'élément phosphore.

- L'action du phosphore sur la stabilité de la phase C_2S , L'étude porte sur la partie du système CaO- SiO_2 - P_2O_5 qui est caractérisée par des pourcentages de CaO de 69,5 à 70,1 %, de P_2O_5 de 16,2 à 19,5 % et de SiO_2 de 11,1 à 13,6 %. À une température de 1000 °C, les phases stables à l'état solide identifiées sont uniquement le β - C_2S et le C_5PS , sans présence de CaO [65].

- Composition sélectionnée de la farine brute industrielle avec phosphate ajouté : CaO=62,66,

$\text{SiO}_2=17,33$, $\text{Al}_2\text{O}_3=4,88$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=4,29$, $\text{P}_2\text{O}_5=8,73$, $\text{MgO}=2,09$ (wt%) forme à $1350\text{ }^\circ\text{C}$ un clinker contenant une grande quantité d' $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ pour remplacer le C_3S ; de tels mélanges peuvent développer un matériau à haute résistance dans le domaine des céramiques à liaison chimique [48].

- Un clinker de laboratoire a été synthétisé, essentiellement composé de bélite et de phase sulfoaluminate; l'élaboration a été réalisée en utilisation d'un mélange brut constitué de cendres volantes et de phosphogypse, tous deux provenant de sous-produits industriels. Le mélange a montré une bonne aptitude à la combustion à $1250\text{ }^\circ\text{C}$. La phase Ye'elimité $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ($\text{S}=\text{SO}_3$) formée dans le clinker s'hydrate rapidement pour former de l'ettringite. La bélite présente reste non hydratée pendant les 28 premiers jours mais des observations par MEB ont montré l'existence de gels autour de la phase ettringite qui ont été attribués au gel C-A-H et à la gibbsite AH3 [50].

- L'effet de l'addition de fer et de phosphore sur la formation et l'hydratation du silicate dicalcique C_2S a été étudié. Des solutions solides sont synthétisées avec des ajouts de Fe et de P inférieurs à 9,50 % en poids de Fe_2O_3 et 8,45 % en poids de P_2O_5 . La consommation d'énergie de la décarbonatation à environ $835\text{ }^\circ\text{C}$ est réduite lorsque les concentrations de dopants augmentent. La réactivité hydraulique des poudres synthétisées a été suivie par microcalorimétrie isotherme à conduction. Les résultats ont montré la formation de polymorphes β , α' et α , le polymorphe $\alpha'\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ présentant une hydratation précoce supérieure à celle de la modification β [66, 67].

- L'accent a été mis sur le polymorphe $\beta\text{-C}_2\text{S}$ hydraté dans l'eau désionisée en présence de Na_2CO_3 (2M). Le silicate dicalcique est produit par la réaction entre le carbonate de calcium et le gel de silice, suivi de l'ajout des activateurs sous forme de sels dissous dans l'eau pour activer le silicate dicalcique synthétisé. Les résultats indiquent que la réaction d'hydratation de la bélite est fortement influencée par la présence d'éléments alcalins. Le début de l'hydratation a été accéléré, Cette influence est particulièrement notable dans les propriétés mécaniques des échantillons, se traduisant par une augmentation de la résistance à la compression précoce. Ceci est observable grâce à la dissolution accélérée du C_2S , entraînant une diminution de ses pics et favorisant la formation de produits C-S-H, y compris ceux contenant du sodium sous forme de gel [68].

- L'étude porte sur l'évolution minéralogique du clinker sulfoaluminate-bélite élaboré à partir de matériaux de base tels que le calcaire, le schiste et le phosphogypse. L'avantage de la production de ce type de clinker est lié à la faible température de clinkérisation qui est d'environ $1250\text{ }^\circ\text{C}$, et à la moindre quantité de calcaire consommée, ce qui contribue à la réduction des

émissions de dioxyde de carbone CO_2 pendant le processus de décarbonatation par rapport à celui du ciment Portland. Dans cette étude, ils ont déterminé les conditions de stabilité du clinker de sulfoaluminate de bélite contenant de la bélite (C_2S), de la ye'elinite ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) et de la ternesite ($\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$). Les composés d'hydratation de ce clinker sont également étudiés. Les résultats montrent la formation de ternesite à $800\text{ }^\circ\text{C}$ et la stabilisation du clinker contenant de l'y'elminite, de la bélite et de la ternesite à des températures comprises entre 1100 et $1250\text{ }^\circ\text{C}$ [51].

1.3.3. Les variétés et transformations polymorphiques du C_2S

La bélite est une solution solide de silicate dicalcique ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_2S), composée en masse de $65,12\%$ CaO et $34,88\%$ SiO_2 . Cet oxyde mixte (C_2S) est légèrement modifié par certaines impuretés pour constituer des formes variables de bélite dans le domaine de température de sa stabilité, sa proportion en masse dans le clinker peut varier de 15% à 35% [30].

A pression atmosphérique, le C_2S présente cinq variétés allotropiques (α , $\alpha'\text{H}$, $\alpha'\text{L}$, β et γ) stables dans différentes gammes de température [69, 70]. Trois formes sont très réactives : $\alpha'\text{H}$, $\alpha'\text{L}$ et $\beta\text{-C}_2\text{S}$, elles présentent une réactivité proche de celle de l'alite (C_3S) [12, 71]. Cependant, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ est métastable, tandis que $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ et $\beta\text{-C}_2\text{S}$ présentent des réactivités modérées) [72]. Le silicate dicalcique est stable et facilement préparé à partir de mélanges réactifs de CaO et SiO_2 à $300\text{ }^\circ\text{C}$. La forme à basse température est le $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, ou olivine de chaux, qui ne s'hydrate pas et doit être évitée dans le clinker Portland car elle est inerte à l'eau. À la suite de l'augmentation de chauffage du C_2S , la forme γ subit plusieurs polymorphismes avec des caractéristiques cristallographiques différentes (Figure I.6) [5, 72, 73]. Le silicate dicalcique pur Ca_2SiO_4 subit quatre transitions par refroidissement de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ à l'ambiante [5, 72]. Toutes les transitions de phase sont réversibles, sauf lorsqu'il s'agit du passage de la forme β à γ . Lorsque le cristal de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ est chauffé, il se transforme en $\alpha'\text{L-C}_2\text{S}$ plutôt qu'en $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [5].

Lors du refroidissement de $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, on obtient $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$, puis β , et enfin $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Si nous commençons avec du $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ à grain fin ($\leq 5\text{ }\mu\text{m}$), la transformation s'arrête à $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (Figure I.6) [5], c'est-à-dire que $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ne se forme pas même avec un refroidissement continu à température ambiante. Si nous commençons avec $\alpha'\text{L-C}_2\text{S}$ avec de gros cristaux, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ se convertit en $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ à des températures inférieures à $500\text{ }^\circ\text{C}$ et se décompose en raison de sa densité plus faible que $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Si un mélange stœchiométrique de CaO et SiO_2 est chauffé, $\alpha'\text{L-C}_2\text{S}$ est obtenu entre 850 et $900\text{ }^\circ\text{C}$ sans passer par les phases β et γ . A $2130\text{ }^\circ\text{C}$, le C_2S fond complètement [74]. La température de transition des variétés de C_2S dépend de la taille des

cristaux, de la densité de l'échantillon examiné, de la vitesse de refroidissement et de la pureté du matériau de départ [75-82].

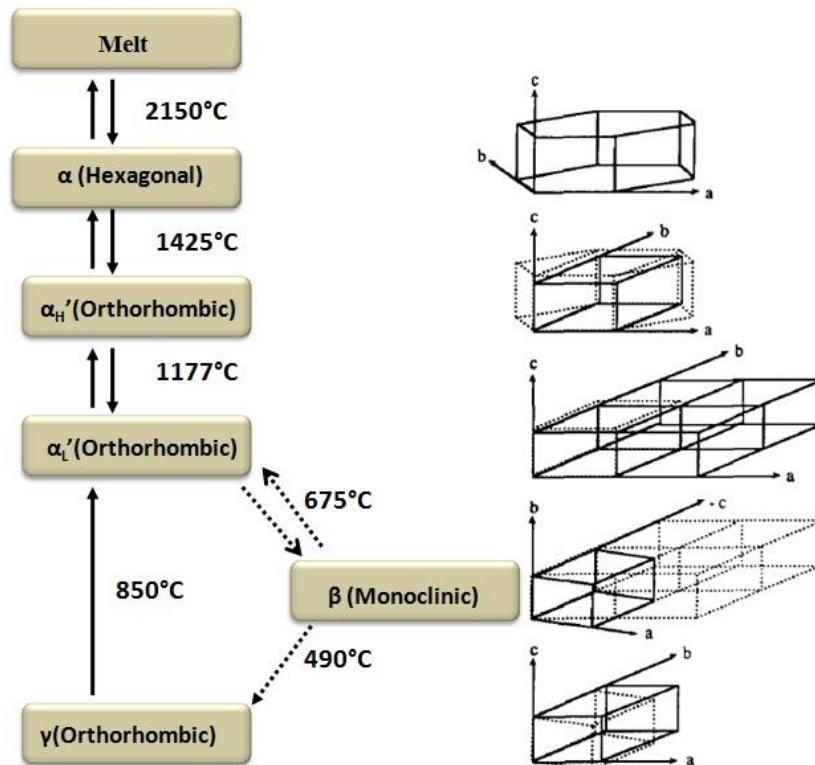


Figure I.6. Transformation polymorphique du silicate bicalcique (C_2S).

1.3.4. Etude structurale de la bélite

La bélite est un minéral faisant partie de la famille des silicates. Sa formule chimique est C_2S (Ca_2SiO_4), ce qui signifie qu'elle contient du calcium, du silicium et de l'oxygène. La bélite est un matériau dur et rigide, avec une forte résistance à la compression. Elle a des propriétés cimentaires intéressantes, ce qui en fait un ingrédient clé dans la production de ciment Portland. L'étude de la structure de la bélite est donc importante pour comprendre ses propriétés et ses applications.

La phase γ conserve sa stabilité à température ambiante et se caractérise par des cristaux orthorhombiques en forme d'olivine [34, 83]. La phase β est une phase métastable monoclinique à température ambiante [84, 85]. Les phases orthorhombiques α_L et α_H sont stables à des températures plus élevées [5]. La forme polymorphe α_L est généralement considérée comme une superstructure de α_H avec doublement des paramètres de réseau a et c [85] ou triplement

du paramètre b [86, 87]. Enfin, le polymorphe présentant la température la plus élevée est la forme α , et la structure de cette forme fait encore l'objet de débats parmi les chercheurs [88, 89]. La transition polymorphique $\beta \rightarrow \gamma$ augmente de volume de 12 % lors du refroidissement. Cet effet, connu sous le nom de "poudrage", provoque la décomposition spontanée du matériau en poudre après la pulvérisation du cristal [90]. Ce phénomène peut être évité grâce à des procédés chimiques, thermiques ou mécaniques [91, 92]. Le Tableau I.4 donne les systèmes cristallins et les paramètres de réseau de divers C_2S [5]. Les cinq polymorphes de silicate dicalcique sont constitués d'empilements colonnaires formés de prismes triangulaires. Ces structures sont représentées sur les projections bidimensionnelles dans la Figure I.7 [72]. Il y a six ions de calcium Ca^{+2} situés aux coins du prisme triangulaire, avec un tétraèdre SiO_4^{-4} au centre [43]. Les cylindres du prisme sont interconnectés pour former des lamelles, qui sont agencées pour former une structure tridimensionnelle.

Tableau I.4. Données cristallographiques des variétés de C_2S .

Paramètres cristallins	α	αH	αL	β	γ
	Trigonal	Orthorhombique	Orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique
a [Å]	5,532	6,871	20,527	5,502	5,081
b [Å]	5,532	5,601	9,496	6,745	11,224
c [Å]	7,327	9,556	5,590	9,297	6,778
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	94,6	90
γ [°]	120	90	90	90	90
T [°C]	1545	1250	1060	20	20

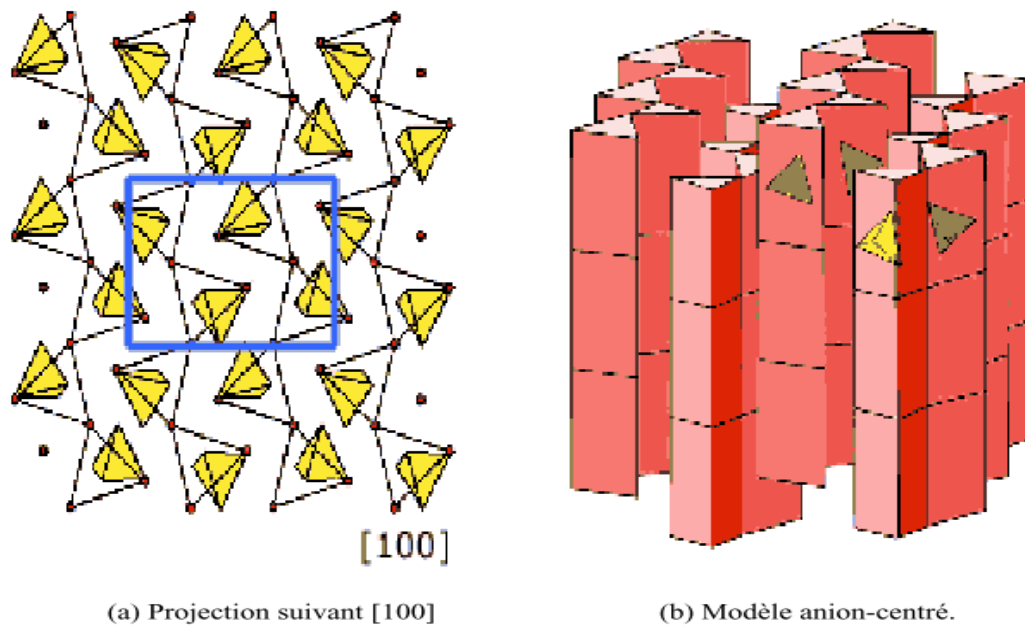


Figure I.7. Structure cristalline de β - Ca_2SiO_4 .

- Les tétraèdres sont formés d'ions Si^{4+} au centre et d'ions O^{2-} aux extrémités.
- Les sphères représentent les ions Ca^{2+} .
- Les prismes trigonaux sont constitués de tétraèdres SiO_4^{4-} près du centre et de tétraèdres de Ca^{2+} aux extrémités.

Aux étapes intermédiaires α' H, α' L et β , les feuillets adoptent une configuration en zigzag. Dans la phase gamma à basse température, les feuillets restent plats, mais l'arrangement des feuillets est plus compact. En plus de la forme et de la disposition des feuillets prismatiques triangulaires, les phases de silicate dicalcique se distinguent par la position des tétraèdres SiO_4^{4-} [5]. Dans la phase α , un côté de chaque feuille est formé de tétraèdres pointus dans le plan et un côté est formé de tétraèdres pointus hors du plan. Dans la phase gamma, un côté de la feuille est constitué de tétraèdres dirigés vers le haut dans le plan de la feuille, tandis que l'autre côté est composé de tétraèdres orientés dans la direction opposée dans le plan. En revanche, dans les phases α' H, α' L et β , tous les tétraèdres d'une feuille pointent dans la même direction, mais les tétraèdres des feuillets adjacents sont disposés en alternance vers l'avant et vers l'arrière [5]. La principale distinction entre les trois phases intermédiaires réside dans une légère rotation des tétraèdres. Les structures des variantes α' H, α' L et β sont dérivées de la structure de α - C_2S avec une réduction progressive de la symétrie. Cette réduction de symétrie résulte de changements dans l'orientation des tétraèdres SiO_4^{4-} et d'un léger déplacement des ions Ca^{2+} [5]. L'arrangement spatial des tétraèdres de silicium dans les différentes phases de C_2S est similaire. Alors que la disposition des ions calcium présente de légères différences. L'unité structurale

du cristal de la phase γ -C₂S est composée de deux ions calcium entourés de six ions oxygène avec une coordination de 6. La structure cristalline du β -C₂S est presque non déformée, avec deux ions calcium coordonnés à huit dans l'oxygène. Cependant, dans les structures cristallines des polymorphes α et α' H, les ions calcium se présentent sous deux formes irrégulières, coordonnés par huit et neuf ions oxygène [34, 70, 83,84]. Il est important de noter que des recherches expérimentales ont démontré que l'augmentation du nombre de coordinations du calcium peut renforcer la réactivité hydraulique de la phase bélite [5]. Néanmoins, la réactivité effective de chaque variété de C₂S dépend aussi de la nature et de la concentration du dopant utilisé [93-95]. Si les variétés polymorphes à haute température sont stabilisées par des ions étrangers, elles ne peuvent être conservées que par refroidissement à température ambiante [72].

1.3.5. Etude morphologique et texturale de la bélite

La bélite est un minéral faisant partie des silicates de calcium. Du point de vue morphologique, la bélite peut adopter la forme de cristaux prismatiques allongés ou de granules de taille variable. Les cristaux peuvent avoir une apparence vitreuse et translucide, tandis que les granules sont souvent opaques. La bélite peut également avoir des surfaces lisses ou rugueuses, en fonction de sa méthode de formation. Du point de vue textural, la bélite peut avoir une structure cristalline fine et homogène, ou présenter des inclusions ou des pores. La présence de ces caractéristiques peut influencer les propriétés physiques de la bélite, telles que sa résistance à la compression ou sa capacité à réagir avec d'autres composants des matériaux cimentaires. En résumé, la bélite est un minéral présentant des propriétés morphologiques et texturales variées, qui peuvent affecter sa fonctionnalité dans différents contextes, notamment dans la production de ciments Portland.

En microscopie électronique à balayage, la forme β la plus couramment rencontrée dans le clinker se présente sous la forme de cristaux d'aspect variable [5,6], généralement ronds, de 300 μ m de diamètre, avec une surface striée ou lisse (Figure I.8) [6]. Les stries se forment lors de la transformation de la forme α en β [96]. Différents types peuvent être différenciés en fonction de la présence de rayures : le type I a deux formes, le type II a une forme et le type III n'a pas de rayures. Dans le type I, les bandes apparaissent en raison des transitions α - α' H et α' L- β . La transition α' H- α' L ne laisse pas de traces d'orientations différentes. Pour les bélites de type II, les stries sont créées par la transition α' L- β . La bélite formée à basse température ne montre pas de stries. Ces aspects de la microstructure mettent en évidence que le clinker contient généralement diverses variétés polymorphiques de bélite, le β étant la forme dominante, suivie

des variétés α et α' [5,6].

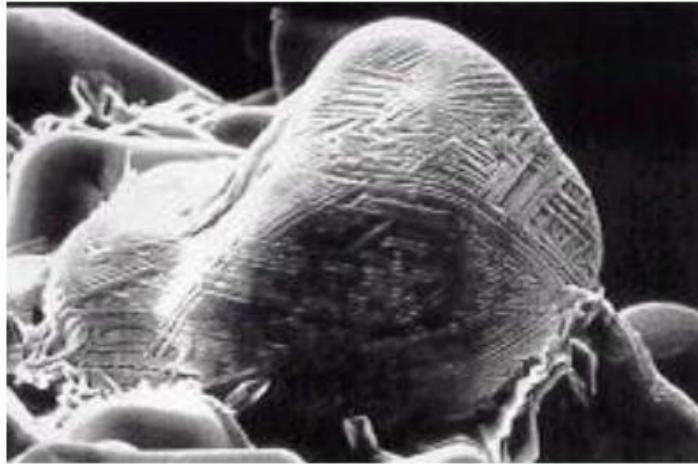


Figure I.8. Observation des cristaux de bélite au microscope électronique à balayage.

1.3.6. L'hydratation de la bélite

La majorité des cristaux de bélite dans le ciment bélite se présentent généralement sous la forme de α -C₂S et β -C₂S, les cristaux sont très fins 2 à 5 μm [31]. La phase α L'-C₂S est considérée plus réactive que la phase β -C₂S [4]. Cependant, Il est pertinent de noter que même dans la structure sous la forme β -C₂S, la bélite peut présenter des niveaux d'activité élevés en raison de sa grande surface spécifique [97]. Par conséquent, la bélite dans le ciment bélite peut être plus réactive que la bélite dans le ciment Portland ordinaire. De nombreux auteurs ont mené des études sur l'hydratation des diverses phases de la bélite [1,4,5]. Les produits d'hydratation de la phase bélitique ont été identifiés comme des hydrates (CSH) avec une structure amorphe et une stœchiométrie variable [4]. Le processus d'hydratation de la bélite se poursuit pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois, après la coulée du ciment. Pendant cette période, le CSH continue de se former et de se renforcer, Cela conduit à une augmentation de la résistance du matériau.

En raison du taux d'hydratation inférieur du C₂S par rapport au C₃S, Ce minéral a une influence limitée sur le développement des propriétés du ciment aux stades initiaux. La réaction d'hydratation de la bélite est la suivante :



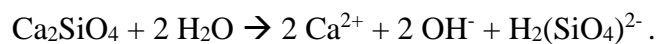
- Hydratation des phases α' et α : La réactivité des variétés α' et α -C₂S à haute température dépend des impuretés qui sont utilisées pour stabiliser leur structure. Par rapport à la forme β , l' α -C₂S est moins réactive, mais elle est nettement plus réactive que la forme

γ , qui est inactive. Les variantes α' -C₂S (α' H et α' L) présentent la plus grande réactivité. Étant absentes des clinkers industriels, les mécanismes d'hydratation de ces variétés n'ont pas fait l'objet d'études approfondies [4].

- Hydratation du β -C₂S : Il existe de grandes similitudes dans les mécanismes d'hydratation du C₃S et du β -C₂S. La différence de taux d'hydratation des deux silicates est due à leurs structures cristallines différentes.

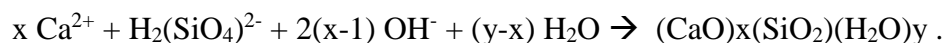
Les distinctions les plus marquantes résident dans l'absence notable de sursaturation en hydroxyde de calcium et le rythme plus lent du développement de la chaleur d'hydratation. Les propriétés de composition et de morphologie de l'hydrosilicate de calcium (CSH) formés par l'hydratation du C₂S et du C₃S semblent similaires, mais présentent quelques différences microstructurales. Les résultats ont montré que pendant le processus d'hydratation du β -C₂S, la libération des ions se produisait à un rythme lent, la sursaturation était peu élevée et la formation des produits ioniques se faisait de manière graduelle. L'hydratation du β -C₂S implique une série de réactions lentes qui se chevauchent. Il existe trois réactions chimiques principales, qui commencent séquentiellement et se produisent simultanément [4,5]:

- Dissolution des particules de β -C₂S : Cette première phase commence dès le mouillage des grains de la bélite. La dissolution de la surface des particules crée un environnement fortement alcalin dans lequel la forme ionique stable et prédominante de la silice dissoute est : H₂(SiO₄)²⁻; (pKa₁ [H₄(SiO₄)/(H₃(SiO₄)⁻] = 9 et pKa₂ [H₃(SiO₄)⁻/(H₂(SiO₄)²⁻] = 12). On peut écrire la réaction de dissolution sous la forme suivante :



- Croissance rapide des gels CSH : La deuxième phase du processus d'hydratation débute immédiatement après la première étape et se poursuit pendant une longue période. En fonction de la concentration en ions hydroxyle, et donc du pH, de la concentration en ions silicate (H₂(SiO₄)²⁻) et en ions calcium (Ca²⁺), dès la première étape, on observe la nucléation et la croissance ultérieure des gels CSH.

Cette précipitation complexe peut être exprimée de la manière suivante :



- Précipitation de la portlandite (Ca(OH)₂) : Cette étape débute à partir de la deuxième phase. Elle est caractérisée par une concentration élevée en ions

calcium en solution, dépassant la solubilité stœchiométrique de la portlandite dans l'eau, qui est de 22 mmol/L à 25 °C, et un pH élevé (12,4-13,5), conduisant ainsi à la précipitation de la portlandite ($\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$).

Ces trois principales étapes d'hydratation du $\beta\text{-C}_2\text{S}$ sont organisées selon leur ordre chronologique : dissolution du $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (réaction exothermique), précipitation du CSH (réaction endothermique) et précipitation de la portlandite (réaction endothermique). Le suivi de l'hydratation du silicate dicalcique par diffraction des rayons X a montré qu'après 28 jours, 30 % du C_2S avait réagi et la progression de l'hydratation atteignait 90 % après un an [43]. En fait, le silicate dicalcique anhydre n'est presque jamais complètement soluble dans les pâtes de ciment.

En résumé, l'hydratation de la bélite est un processus complexe et crucial pour la formation d'une matrice solide et résistante dans le ciment Portland. La Figure I.9 montre la précipitation de cristaux de CSH et de portlandite dans la pâte de ciment béliitique [4].

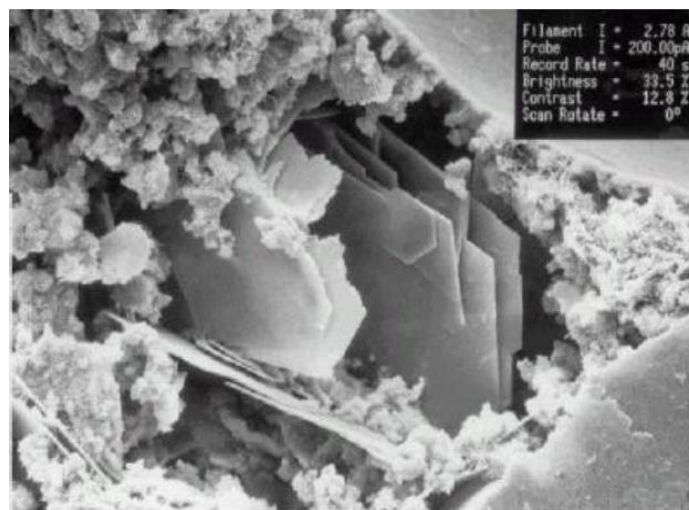


Figure I.9. Microphotographie (MEB) des hydrates de C-S-H et de la portlandite.

1.3.7. Les intérêts de la fabrication du ciment béliitique

La fabrication de ciments riches en bélite offre de multiples avantages et bénéfices par rapport aux ciments conventionnels [5] :

- Economie de l'énergie : L'énergie nécessaire à la fabrication du ciment béliitique est théoriquement beaucoup plus faible que l'alite (C_3S), principal minéral du ciment Portland, qui se forme à haute température (environ 1450 °C). Le ciment béliitique est

produit à une température plus basse que le ciment ordinaire, il est formé à des températures comprises entre 1000 et 1300 °C. Le gain énergétique obtenu par la fabrication du ciment bélitique peut être de l'ordre de 16 % de l'énergie consommée pour produire du ciment Portland.

- Protection de l'environnement : À l'échelle mondiale, l'industrie cimentière génère environ 1,4 milliard de tonnes de CO₂ annuellement, ce qui représente environ 8 % du total (26,9 milliard de tonnes) de CO₂ émis dans l'atmosphère [12, 98]. Selon R. McCaffrey [90], la production de ciment à l'échelle mondiale augmente à un taux de 3 % par an et les émissions de CO₂ correspondantes augmentent également. Dans le processus de production de ciment conventionnel, la transformation du CaCO₃ en CaO par calcination contribue à hauteur de 54 % des émissions de CO₂, suivie de la combustion de carburant à 34 % et de la consommation d'électricité à 12 % [5]. En moyenne, la production d'une tonne de produit fini, composé à 80 % de clinker, entraîne une émission d'environ 0,83 tonne de CO₂ [24, 31]. La formation de l'alite a entraîné des émissions de CO₂ plus élevées par rapport à la formation de la bélite [24, 31].

Les émissions de CO₂ peuvent être minimisées ou complètement éliminées en optant pour les actions suivantes : la fabrication de ciment bélitique plutôt que du ciment Portland (ce qui réduit la proportion de calcaire, donc de CaCO₃, dans le mélange de matières premières) ; l'utilisation de calcaire à faible teneur en CaCO₃ pour la production de clinker bélitique ; et en remplaçant le calcaire par d'autres matériaux riches en CaO dans la synthèse du clinker bélitique, un sous-produit industriel à faible teneur en chaux peut être utilisé pour réduire les émissions de CO₂. De plus, la réduction de la température de cuisson dans le processus de fabrication du ciment bélitique contribue à économiser des combustibles fossiles, sources de CO₂, SO_x et NO_x.

- Durabilité et conservation des matériaux : La résistance mécanique et la durabilité à long terme du béton de ciment bélitique peuvent être supérieures à celles du ciment ordinaire car la forte présence de bélite améliore la performance hydraulique à long terme. Lors de l'hydratation du ciment bélitique, la formation de portlandite (Ca(OH)₂) est réduite par rapport aux ciments conventionnels, réduisant ainsi les réactions chimiques avec les sulfates qui créent des substances secondaires qui font gonfler et rompre l'ettringite. Pour cette raison, le ciment bélitique est considéré comme un matériau durable. De plus, la fabrication de ciment à forte teneur en bélite est un moyen

pour certains pays de préserver les matériaux naturels, car elle permet l'utilisation de calcaire à faible teneur en carbonate de calcium et préserve les gisements rares à haute teneur [24, 31].

Il convient de noter que la fabrication de ciment bélitique est encore en développement, et il reste des défis à relever avant qu'elle soit largement adoptée. Cependant, les avantages potentiels de cette technologie en font une option intéressante à considérer pour le secteur de la construction et de la fabrication du béton.

En conclusion, le ciment bélitique est un matériau de construction prometteur avec des avantages potentiels en termes de durabilité, de résistance et de coût. Les variétés et transformations polymorphiques de la bélite ont été largement étudiées pour comprendre les propriétés du ciment bélitique. L'étude structurale et morphologique a révélé les caractéristiques uniques de cette phase cimentaire, tandis que l'étude texturale a montré comment elle interagit avec les autres phases du ciment. La fabrication de ciment bélitique présente également des avantages. En particulier, cela se traduit par une diminution significative des émissions de CO₂ et une utilisation plus efficace des ressources naturelles. En outre, il peut être utilisé comme matériau de construction durable pour les infrastructures et les bâtiments, contribuant ainsi à diminuer l'impact environnemental de l'industrie de la construction. Toutefois, des investigations supplémentaires s'imposent pour perfectionner la production de ciment bélitique, améliorer sa résistance et sa durabilité, et évaluer pleinement son impact environnemental à long terme. En somme, le ciment bélitique a un potentiel énorme pour révolutionner le secteur de la construction, mais des études et des tests plus approfondis sont nécessaires pour garantir sa viabilité à grande échelle.

1.4. Les matériaux d'addition

L'incorporation de matériaux additifs est une pratique bien établie depuis de nombreuses années, et de nombreuses études ont exploré leur utilisation dans l'industrie de la construction. Les matériaux d'addition les plus couramment utilisés dans les ciments sont les cendres volantes, la fumée de silice, les laitiers de haut-fourneau, les pouzzolanes, les fillers calcaires, les argiles calcinées, les cendres de pulvérisation de charbon et les résidus de verre. Ces matériaux sont souvent ajoutés en petite quantité pour obtenir des résultats significatifs. L'utilisation de matériaux d'addition dans les ciments présente des avantages environnementaux, car elle peut réduire la quantité de clinker nécessaire à la fabrication de

ciment. Le clinker est l'ingrédient principal du ciment Portland, et sa production est énergivore et émet des gaz à effet de serre. En utilisant des matériaux d'addition pour remplacer une partie du clinker, la production de ciment peut être plus efficace sur le plan énergétique et moins polluante. En somme, les matériaux d'addition sont un moyen efficace d'améliorer les propriétés du ciment et de réduire l'impact environnemental de la fabrication de ciment. Le choix des matériaux d'addition dépendra des propriétés spécifiques souhaitées pour le ciment, ainsi que des avantages environnementaux recherchés. L'intégration de sous-produits ou de déchets dans l'industrie de la construction permet de recycler ces matériaux et ainsi d'améliorer le matériau final, en revanche, cela contribuera au développement durable en préservant les ressources naturelles. Dans cette étude, en plus des produits commerciaux, nous avons également utilisé des déchets ou bien des sous-produits naturels et industriels (coquillages et verres) comme matières premières et de zinc comme ajout.

1.4.1. Les coquillages dans les matériaux cimentaires

Les coquillages peuvent être utilisés dans le secteur cimentier pour remplacer une partie du calcaire dans le processus de production du ciment. Le calcaire est une matière première clé dans la production de ciment, car il fournit du carbonate de calcium, qui est nécessaire pour former la matière cimentaire. Cependant, l'utilisation de coquillages dans la production de ciment peut présenter des avantages écologiques et économiques. Les coquillages peuvent être collectés à partir des résidus de produits marins, ce qui peut réduire les déchets dans l'océan et aider à nettoyer les plages. De plus, les coquillages sont souvent moins chers que le calcaire, ce qui a le potentiel de diminuer les dépenses de production pour les fabricants de ciment. En utilisant des coquillages dans la production de ciment, les fabricants peuvent également réduire leur empreinte carbone, car la fabrication du ciment constitue une importante source d'émissions de gaz à effet de serre.

Chaque année, d'importantes quantités de coquillages sont déversées sur les côtes des océans du monde, engendrant ainsi des préoccupations environnementales. La méthode la plus efficace pour réduire l'impact écologique de ces résidus est leur recyclage. Ballester et al [99] ont constaté que l'ajout de poudre de coquillages aux mortiers augmentait les résistances à la compression et à la flexion. Il est important de noter que la poudre de coquillage est principalement constituée de carbonate de calcium et présente une faible teneur en impuretés [100, 101]. Lorsque ces poudres sont incorporées dans le béton, on observe une diminution de l'ouvrabilité à mesure que le taux de substitution augmente. Cependant, il a été remarqué que

l'ajout de poudre de coquillage n'a pas d'effet négatif sur la résistance à la compression du béton après 28 jours [102]. La substitution partielle du sable par de la poudre de coquillage dans le béton entraîne des effets bénéfiques sur sa résistance et sa perméabilité à l'eau. Il est également essentiel de souligner que l'incorporation de poudre de coquillage n'a aucun impact néfaste sur la carbonatation du béton [9].

Les coquillages sont des matériaux légers et poreux principalement constitués de carbonate de calcium sous la forme de calcite (95 à 97 % en masse) et de traces d'autres minéraux tels que SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , SO_3 , Na_2O [100-103]. De nombreuses recherches ont été menées pour explorer la faisabilité de l'utilisation des coquilles dans les matériaux de construction. Il a été constaté que la surface spécifique de la poudre de coquille d'huître était supérieure à celle des autres coquilles, ce qui implique un bon développement de la résistance en raison de la réaction pouzzolanique améliorée [103]. Des chercheurs ont étudié la stabilité des mortiers dans lesquels la poudre de coquille était partiellement substituée au ciment [10, 24, 104, 105]. D'après l'analyse par diffraction des rayons X, la phase CaCO_3 des coquilles présente une bonne stabilité, ce qui signifie que cet ajout n'entraîne aucune modification de la phase cristalline de la matrice cimentaire. D'autres chercheurs ont examiné l'effet du remplacement d'une partie de la masse de ciment par la poudre de coquille par du sable ou des granulats. À un jeune âge (28 jours), le remplacement de 20 % de granulat dans le béton ou de sable dans le mortier par de la poudre de coquille n'a pas entraîné de perte de résistance ni d'incidence sur le temps de prise [102, 105]. Le remplacement de 10 % de ciment par des coquilles a montré une résistance de 45,3 MPa proche de celle d'un mortier ordinaire à 49,2 MPa [24]. La résistance à la compression du mortier incorporant des coquilles a montré des valeurs similaires à celles d'un mortier normal. Les auteurs ont mis en évidence un effet significatif sur l'amélioration de la résistance à long terme, ce qui confirme la possibilité d'utiliser des coquillages comme substitut du sable dans les mortiers [106]. Les coquillages représentent une source abondante de calcium pouvant être exploitée pour générer de l'oxyde de calcium, également connu sous le nom de chaux [33, 107, 108].

Les coquillages sont des matériaux naturels et renouvelables, ce qui peut contribuer à la durabilité environnementale de l'industrie cimentière. Cependant, Il convient de souligner que l'utilisation de coquillages dans la production de ciment peut poser certains défis, tels que la nécessité de trier et de nettoyer les coquillages pour les utiliser efficacement. De plus, les coquillages peuvent varier considérablement en composition et en qualité, ce qui peut affecter la qualité du ciment produit.

1.4.2. Les verres dans les matériaux cimentaires

Aujourd'hui, il devient de plus en plus crucial de mettre en place un procédé pour l'utilisation efficace des déchets de verre. Des initiatives significatives ont été déployées pour étudier la possibilité d'utiliser divers types de déchets comme composants de mélanges de mortier, remplaçant partiellement le ciment et les granulats fins. Les déchets de verre posent des problèmes environnementaux à l'échelle mondiale en raison de leur nature non biodégradable et des problèmes d'élimination. Par conséquent, les chercheurs ont mené des recherches sur l'utilisation des déchets de verre dans l'industrie de la construction. Le verre peut être utilisé pour développer du ciment et du béton [101], peut affecter l'hydratation du ciment [101], peut également être utilisé pour améliorer et renforcer la durabilité du mortier [109], peut réduire et minimiser la teneur en ciment dans le revêtement du mortier [12]. Il peut être utilisé dans le secteur de ciment de plusieurs façons :

- Agrégat en béton : Le verre recyclé peut être employé en tant qu'agrégat dans la composition du béton. Les fragments de verre sont broyés en petits morceaux et mélangés avec du ciment et de l'eau pour former une pâte qui peut être utilisée pour construire des structures en béton. L'utilisation de verre recyclé comme agrégat peut réduire la quantité de déchets déposés dans les décharges et peut également réduire la quantité d'énergie nécessaire pour produire du ciment.
- Matériau de remplissage : Le verre peut être broyé en poudre et utilisé comme matériau de remplissage dans le ciment. Cette utilisation peut améliorer la résistance et la durabilité du matériau de construction.
- Panneaux de verre cimenté : Le verre peut être intégré dans des panneaux de ciment pour créer des éléments de construction résistants et décoratifs. Les panneaux de verre cimenté sont souvent utilisés pour créer des murs, des sols et des revêtements de façade.
- Fibres de verre : Les fibres de verre sont couramment employées en tant que renfort dans les matériaux de construction, notamment dans le ciment, où elles peuvent renforcer la résistance, la flexibilité et la durabilité du ciment.

Des recherches ont révélé que l'inclusion de verre usagé peut affecter positivement les propriétés mécaniques des mortiers [101, 109-111]. En termes de comportement thermique, des études expérimentales récentes ont montré que le remplacement du sable par des déchets de

verre peut réduire la conductivité thermique du mortier et améliorer les performances d'isolation thermique du mortier. Le verre résulte de la fusion de diverses matières premières minérales inorganiques, puis, suite à un refroidissement rapide et maîtrisé, il se transforme en une substance dure, homogène, stable, non réactive, amorphe et isotrope [10, 108]. À l'exception de Al_2O_3 et CaO , les proportions des principaux composants des divers types de verre sont similaires [112]. Le verre sodocalcique présente généralement une composition d'environ 70 % de dioxyde de silicium (SiO_2), 13 à 17 % de dioxyde de sodium (Na_2O), et 10 % de dioxyde de calcium (CaO) [113]. Cependant, conformément aux spécifications chimiques définies par la norme ASTM-C618 [114], le verre possède des composants qui favorisent le développement de réactions pouzzolaniques [10, 108].

Le verre peut être intégré dans le béton de deux manières : sous forme de granulats ou d'additifs cimentaires. L'utilisation de verre en tant que granulats présente l'avantage d'utiliser des volumes substantiels de matériau sans nécessiter un concassage fin. Cependant, cette application comporte le risque d'une réaction alcaline potentielle des agrégats. En ce qui concerne l'ajout de verre finement broyé, il présente l'avantage de posséder des propriétés pouzzolaniques, ce qui est bénéfique du point de vue environnemental et économique, car il permet de réduire la consommation de ciment. La poudre de verre est non adhésive mais réactive comme une pouzzolane. Certains fabricants l'ont utilisée pour remplacer le ciment jusqu'à hauteur de 40 % en poids [115].

1.4.3. Le zinc dans les matériaux cimentaires

Le zinc peut être utilisé comme ajout dans la production de certains types de ciments pour améliorer leurs propriétés. En général, l'ajout de zinc est limité à une petite quantité, généralement inférieure à 0,5 % en poids du ciment. L'ajout de zinc dans le ciment peut avoir plusieurs effets bénéfiques. Tout d'abord, le zinc peut agir comme un retardateur de prise, ralentissant la réaction de prise du ciment et permettant ainsi une meilleure manipulation et un meilleur placement du matériau. De plus, le zinc peut réduire la porosité du ciment, améliorant ainsi sa résistance aux attaques chimiques et aux conditions environnementales défavorables. Le zinc peut également agir comme un antioxydant, aidant à prévenir la corrosion des structures en béton armé. En effet, la corrosion des armatures en acier est un problème courant dans les structures en béton, en particulier dans les environnements marins ou industriels. L'ajout de zinc dans le ciment peut réduire la corrosion en formant une couche protectrice sur l'acier. Le zinc peut augmenter la teneur en ions métalliques du ciment, ce qui peut affecter la durabilité du matériau à long terme [33, 116].

Le silicate dicalcique est une phase connue pour sa contribution au développement de la résistance à long terme du clinker et sa capacité à accepter des éléments étrangers tels que les métaux dans sa structure [33, 116]. L'incorporation de métaux lourds dans les silicates de calcium est importante pour leur éventuelle immobilisation à long terme dans les pâtes durcies [117], les ions de métaux lourds sont absorbés et fixés dans la matrice cimentaire par attraction électrostatique [118]. Le zinc fait partie des métaux lourds rencontrés dans la phase silicate de calcium. Certaines études ont été menées sur la distribution du zinc métallique dans la phase de clinker de ciment et ont constaté que la distribution est très diversifiée en raison des différences dans les méthodes de préparation et d'analyse [33, 116]. L'ajout de zinc s'est également avéré favorable à la réduction de la vitesse de corrosion de la barre d'acier incorporée dans le béton [33, 116]. De plus, de nombreux produits peuvent être utilisés comme minéralisateurs, notamment des métaux tels que le zinc, le titane, le manganèse, l'argent, le fer, le chrome, le nickel et le cuivre [6]. Les minéralisateurs sont des substances inorganiques ajoutées intentionnellement au mélange de matières premières pour accélérer la formation des principales phases constitutives du clinker (C_3S et C_2S) [33, 119]. Il s'agit d'éléments inorganiques qui stimulent les réactions dans les phases solide, liquide et à l'interface solide-liquide [6]. Leur contribution majeure réside dans la régulation des conditions de cuisson, la composition et la vitesse de formation des constituants du clinker. L'objectif principal de l'incorporation de ces agents minéralisateurs est d'ajuster et de contrôler la réactivité pendant la phase de clinkérisation, cela se traduit généralement par une meilleure réactivité des oxydes de clinker de base à des températures plus faibles par rapport au clinker de ciment Portland, ce qui, à son tour, améliore l'efficacité du processus de cuisson, ce qui est clairement bénéfique pour l'environnement. Les minéralisateurs sont utilisés pour favoriser la fusion des mélanges de matières premières, conserver l'énergie de production, abaisser la température de formation des minéraux du clinker et augmenter la réactivité de formation de ses composés [6]. Les recherches antérieures sur l'incorporation de ZnS et ZnO ont indiqué que le zinc ne s'évapore pas, tandis que le soufre subit une oxydation et une évaporation significatives [6]. Le zinc est présent dans les quatre phases du clinker en quantités variables, mais il subsiste une proportion d'oxyde de zinc ajouté qui ne se trouve pas dans les phases du clinker. L'augmentation de la taille des cristaux d'alite est corrélée à la quantité d'oxyde de zinc ajouté. Lorsque la teneur en ZnO atteint environ 2 %, la résistance augmente. Une teneur en ZnO supérieure à 2 % retarde considérablement la solidification, alors que l'utilisation de ZnS comme minéralisant peut produire un ciment conforme aux normes sans ajout de gypse [6].

Les minéralisateurs affectent la décarbonatation, la stabilisation des polymorphes hydrauliques

de bélite (formes alpha et bêta), la formation d'alite et les propriétés de fusion. Les effets de l'ajout de minéralisant aux mélanges de ciment brut sont les suivants [6]:

- Réduction de la température de combustion due aux changements de la réactivité et de l'aptitude à la combustion ;
- Accélération des réactions de clinkérisation (activité plus élevée des minéraux du clinker) à des températures de combustion plus basses ;
- Modifications de la tension superficielle et de la viscosité à l'état fondu ;
- Formation de phases intermédiaires et plus stables à proximité de la température de cuisson ;
- Contrôle du polymorphisme des minéraux du clinker ;
- Amélioration des propriétés du ciment produit (telles que l'activité hydraulique et le développement de la résistance).

En résumé, l'ajout de zinc dans le ciment peut offrir des avantages importants, mais il est essentiel de développer une compréhension approfondie des conséquences de cet ajout sur les propriétés du ciment et de les évaluer soigneusement avant de l'utiliser dans la production de ciment.

1.5. L'activation alcaline

1.5.1. Généralités

La littérature sur les systèmes activés par les alcalins n'a cessé de croître depuis les années 1950, mais la richesse des informations disponibles aujourd'hui n'est pas facile à assimiler. L'activation alcaline des matériaux est un processus chimique complexe. Les matériaux actifs sont considérés comme des alternatives prometteuses au ciment Portland principalement en raison de leurs performances environnementales, de leurs émissions de CO₂ extrêmement faibles et de leur durabilité proche du ciment Portland ordinaire [10, 120]. La recherche sur les matériaux actifs a une longue histoire depuis 1908, la durabilité de ces matériaux a été prouvée au fil des ans en Belgique, en Finlande, en Chine et plus récemment en Australie. Cependant, la recherche fondamentale sur les matériaux activés par les alcalins (MAA) n'a progressé à l'échelle internationale que depuis les années 1990, la majeure partie de ses recherches s'est axée sur la microstructure des matériaux activés par les alcalins, négligeant les prévisions de durée de vie, de durabilité et de performances techniques. Jusqu'à une période récente, le domaine des MAA était perçu comme une curiosité scientifique offrant diverses applications, mais ne pouvait pas concurrencer le ciment Portland [10].

Selon un livre sur les ciments, mortiers et bétons activés par les alcalis publié en 2015 [121], les ciments alcalins sont un groupe de matériaux cimentaires formés par attaque alcaline d'aluminosilicates amorphes ou vitreux. Ces matériaux durcissent lorsqu'ils sont mélangés avec un activateur alcalin, ce qui donne un matériau avec de bonnes propriétés de liaison. Les matériaux activés par les alcalis constituent la classification la plus large, englobe essentiellement tout procédé de liant qui résulte de la réaction d'une source de métal alcalin, qu'elle soit sous forme solide ou dissoute, avec une poudre de silicate solide [122]. Ce matériau solide peut être du silicate de calcium dans du clinker activé par un alcali classique ou un précurseur riche en aluminosilicate de calcium tel que des cendres volantes ou de la pouzzolane naturelle. Il existe de nombreux types de précurseurs, mais ils ont tous une caractéristique commune : une teneur élevée en aluminates et en silicates amorphes. Ainsi, le laitier de haut-fourneau, le métakaolin, les cendres volantes ou encore les pouzzolanes sont des matériaux particulièrement intéressants pour l'activation alcaline, car les structures amorphes qu'ils obtiennent après vitrification présentent une très grande réactivité. La source d'alcalinité utilisée peut également comprendre des hydroxydes de métaux alcalins, des silicates de carbonate, des sulfates, des aluminates ou des oxydes, essentiellement tout matériau soluble qui fournit des cations de métaux alcalins, ces cations augmentent le pH du mélange réactionnel et accélèrent la dissolution des précurseurs solides [121].

1.5.2. Les avantages de l'activation alcaline

- Réduction des émissions de gaz à effet de serre : L'utilisation de matériaux activés par les alcalins présente un avantage significatif par rapport au ciment Portland traditionnel, car elle engendre très peu d'émissions lors de la production. Les MAA sont parmi les nombreuses solutions actuellement envisagées pour réduire les gaz à effet de serre dans l'industrie de la construction, aux côtés d'autres options telles que l'aluminate de calcium, le ciment sulfoaluminate, le ciment supersulfate et les adhésifs à base de magnésium [123]. L'activation alcaline offre également la possibilité d'utiliser de nombreux déchets qui n'ont pas d'avantage évident dans des applications basées sur l'utilisation de ciment Portland.
- Bénéfices commerciaux : Les avantages de l'utilisation de matériaux activés par des alcalins ne se limitent pas uniquement aux bénéfices environnementaux. Dans certains pays, des taxes et des redevances ont été instaurées pour les industries émettrices de gaz à effet de serre. La compétitivité traditionnelle des différentes usines de production de

ciment sur le marché repose généralement sur des caractéristiques du ciment tels que la résistance mécanique, la durabilité, la maniabilité du béton et le coût. De nos jours, les normes concurrentes sont mises à jour et modifiées en fonction des exigences internationales pour la production de matériaux "verts", compte tenu des politiques internationales visant à respecter certaines normes environnementales [124].

En somme, l'activation alcaline offre une alternative prometteuse à la production de ciment traditionnelle, avec des avantages environnementaux et économiques.

1.5.3. L'activation alcaline de la bélite

Dans des recherches plus avancées sur l'activation alcaline, en utilisant des activateurs et de nouveaux types de ciments, comme le montrent de nombreuses études [125, 126], il est devenu possible de développer la cinétique d'hydratation du ciment bélite. Certains de ces ciments alternatifs résultent d'interactions chimiques entre des solutions hautement alcalines ou des silicates d'aluminium amorphes, qui peuvent être issus de sous-produits industriels ou de déchets naturels [10]. Selon la littérature, l'activation alcaline désigne principalement l'activation par les méthodes suivantes [125]:

- Les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux (ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$) tels que NaOH , KOH ;
- Les Sels d'acides faibles (R_2CO_3 , R_2S , RF) tels que Na_2CO_3 ;
- Les Sels forts (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- Les sels de silice de type $\text{R}_2\text{O} \cdot (n) \text{SiO}_2$, où R est un ion alcalin tel que Na^+ et K^+ .

En ce qui concerne les propriétés mécaniques de produit final, les solutions les plus efficaces sont obtenues en utilisant des solutions de KOH , NaOH , Na_2CO_3 et de silicate de sodium hydraté [10]. Le processus d'activation est soumis à l'influence de la composition chimique du ciment bélite, qui dépend du matériau de départ utilisé, ainsi que de la nature de l'activateur employé. Un activateur n'est pas un simple catalyseur qui permet à la réaction de se produire, mais plutôt un réactif qui entre dans la réaction de formation d'hydrates [127]. Leur rôle est de [10]:

- Accélérer la dissolution des composants du ciment ;
- Favoriser la formation de certains hydrates ;
- Promouvoir la formation du réseau de structure d'hydrate.

Les avantages que l'on peut obtenir avec le ciment bélitique activé sont multiples [10]:

- Ecologiques et environnementaux (utilisation des sous-produits et réduction des émissions de CO₂) ;
- Economiques (coût du ciment bélitique et économie du carburant) ;
- Techniques (amélioration des propriétés mécaniques du béton, augmentation considérable de la durabilité).

1.6. Les impact environnementaux des ciments

Il est bien connu que la production de ciment a un impact significatif sur l'environnement, se manifestant par des émissions substantielles de CO₂, une grande consommation d'énergie et la surexploitation des ressources naturelles. Bien que le ciment soit efficace à tous ces égards par rapport aux autres matériaux de construction [123], la grande quantité de ciment produite dans le monde augmente son impact global [128]. Pendant les dernières années, la production mondiale de ciment a augmenté de manière significative. Il est prévu que d'ici 2050, la production de ciment à l'échelle mondiale triplera par rapport aux niveaux actuels [128]. Pendant la production de ciment, les principales sources d'émissions de CO₂ comprennent la combustion de combustible et la décomposition du calcaire en CaO et CO₂. Environ une tonne de dioxyde de carbone (CO₂) est émise dans l'atmosphère pour chaque tonne de clinker fabriquée [129], ce qui représente 5 à 8 % des émissions anthropiques mondiales de CO₂. Voici quelques-uns des impacts environnementaux les plus importants associés à la production et à l'utilisation de ciment :

- Emissions de gaz à effet de serre : La production de ciment est responsable d'environ 8 % des émissions mondiales de dioxyde de carbone (CO₂) provenant des activités humaines. Cette contribution importante s'explique par l'utilisation de combustibles fossiles, tels que le charbon, le gaz naturel et le pétrole, pour le chauffage des fours à ciment.
- Consommation d'énergie : La production de ciment est très énergivore. Les fours à ciment doivent être chauffés à des températures très élevées pour que les matières premières se transforment en clinker, qui est ensuite broyé pour produire le ciment.
- Consommation de ressources naturelles : La production de ciment nécessite des matières premières telles que le calcaire, l'argile et le sable, qui sont des ressources naturelles limitées. L'extraction de ces matières premières peut également avoir un

impact négatif sur l'environnement, par exemple en dégradant les sols et les habitats naturels.

- Pollution de l'air : Les émissions de particules et de gaz associées à la production de ciment peuvent avoir un impact sur la qualité de l'air locale, affectant la santé des travailleurs et des populations voisines.
- Gestion des déchets : La production de ciment génère également des déchets, tels que les cendres volantes et le laitier, qui doivent être gérés de manière responsable pour éviter les impacts environnementaux négatifs.

La substitution partielle du clinker dans la composition du ciment avec des matériaux additionnels peut réduire considérablement les émissions de CO₂. Cela permet d'utiliser avantageusement les sous-produits industriels et les déchets, contribuant à réduire la teneur en clinker du ciment, réduisant ainsi la consommation de ressources naturelles et le coût du ciment.

1.7. Conclusion

Ce chapitre nous a immergés au cœur des enjeux essentiels entourant l'industrie du ciment et ses implications environnementales. Notre exploration a débuté en profondeur dans le monde complexe du ciment Portland, un matériau essentiel dans le secteur de la construction. Nous avons décrit ses compositions diverses, ses phases allotropiques, et les mécanismes complexes de son hydratation. Cependant, la prédominance du ciment Portland dans la construction est liée à des émissions de CO₂ considérables, nous poussant à examiner des alternatives prometteuses, en particulier le ciment bélitique. Cette section a révélé comment le silicate bicalcique C₂S au cœur du ciment bélitique présente une opportunité d'innovation pour une production de ciment plus respectueuse de l'environnement, grâce à ses propriétés et sa polyvalence uniques. Les matériaux d'addition, tels que les coquillages, les verres, et le zinc, ont également fait surface dans notre exploration, offrant des perspectives d'amélioration des matériaux cimentaires. L'activation alcaline, avec ses avantages substantiels, s'est révélée comme une voie d'intérêt pour optimiser l'utilisation du ciment bélitique. En conclusion, ce chapitre a dressé un tableau complet des ciments, de leurs alternatives plus durables et de leurs implications environnementales. Il a souligné l'importance de l'innovation en vue de répondre aux défis environnementaux pressants de notre époque. À mesure que l'industrie de la construction évolue, il est impératif de considérer des matériaux et des méthodes de fabrication

plus écologiques. Ce chapitre nous rappelle que l'innovation dans les matériaux de construction est une voie cruciale vers un avenir plus durable.

*Chapitre II : Matériaux et
techniques expérimentales*

II.1. Introduction

Dans un contexte de valorisation des déchets et des matériaux de recyclage naturels ou industriels dans les matériaux de construction, il est nécessaire de comprendre les caractéristiques chimiques et minéralogiques ainsi que les propriétés physiques des matières premières afin de comprendre leur interaction avec la matrice cimentée. Ces méthodes permettent d'observer les changements dus au traitement des matériaux pour prédire la faisabilité de leur valorisation. L'objectif de cette étude consiste à produire un clinker bélitique à forte réactivité hydraulique en utilisant des déchets industriels et des ressources naturelles pour élaborer le mélange de matières premières. La réactivité hydraulique de ce clinker à basse température (1000 °C) peut être améliorée de deux manières : par voie sèche avec l'ajout d'un minéralisateur (le zinc), ou par voie humide en milieu alcalin (NaOH ou KOH). Ces deux méthodes ont la capacité de produire des clinkers riches en phases bélitiques. Dans ce chapitre, nous présentons la composition des matériaux utilisés pour la synthèse des clinkers bélitiques, leurs procédés de préparation, les méthodes de synthèse employées, ainsi que les différents appareillages et techniques utilisés pour les caractérisations chimique hydraulique et mécanique. Les différentes analyses ont été effectuées au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) de la Faculté des Sciences de Rabat, ainsi que dans le Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques de l'École Normale Supérieure de Rabat, et au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST).

II.2. Préparation des poudres

Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser la méthode à l'état solide pour la préparation des échantillons. Cette technique repose sur l'interaction entre deux ou plusieurs substances sous forme solide, étroitement mélangées, exposées à un traitement thermique. Les réactifs, sous forme de poudre, ont été soigneusement pesés en quantités stœchiométriques, puis soigneusement mélangés en les broyant dans un mortier. L'objectif était d'obtenir une poudre homogène composée de particules de petite taille, favorisant ainsi la réactivité de la réaction chimique. Par la suite, la poudre a été soumise à des cycles successifs de traitement thermique, intercalés avec des étapes de broyage, jusqu'à obtenir une seule phase.

Nous avons utilisé les coquillages comme source de carbonate de calcium CaCO_3 et la poudre

de verre comme source de silice SiO_2 . Les coquillages sont ramassés sur la côte de la mer dans la ville de Rabat, et après avoir été lavés et séchés, les coquillages sont broyés et tamisés. Les granulométries utilisées dans cette étude étaient comprises entre 40 et 100 μm . La poudre de verre est obtenue de la même manière, les bouteilles en verre et les vitres sont lavées, séchées, broyées, puis tamisées. La poudre de coquillage et la poudre de verre sont préparées respectivement selon les étapes suivantes (Figure II.1):

- Lavage : Les coquilles et les déchets de verre sont nettoyés avec de l'eau ;
- Séchage : Les coquillages et les déchets de verre sont séchés dans une étuve ;
- Concassage : il a été effectué à l'aide d'un marteau en métal pour simplifier le processus de broyage ;
- Broyage : effectué dans un broyeur à marteaux de laboratoire ;
- Tamisage : il a été réalisé à l'aide d'un tamiseur électrique au laboratoire sur des tamis de 100 et 40 μm pour avoir une finesse adéquate. En effet, La diminution de la dimension des particules entraîne une augmentation de la surface spécifique, ce qui facilite les réactions chimiques entre les grains.



Ramassage Lavage

/



Concassage



Broyage



Tamissage



Poudre de coquillage



Poudre de verre

Figure. II.1. Appareillage utilisé pour la préparation des matériaux.

II.3. Techniques expérimentales

II.3.1. Analyse chimique par fluorescence X

L'analyse chimique par fluorescence X est une méthode fréquemment employée pour l'analyse des éléments présents dans des matériaux solides, liquides ou poudres. Le principe de base de la fluorescence X est l'excitation des atomes d'un échantillon avec un rayonnement X de haute énergie. Les atomes excités émettent alors des photons de fluorescence de longueurs d'onde

caractéristiques, qui sont détectés et analysés pour déterminer la composition chimique de l'échantillon.

La fluorescence X est un outil bien établi et puissant pour l'analyse des matériaux avec de larges applications dans la science et l'industrie. La technique de la fluorescence X est couramment employée pour réaliser des analyses qualitatives et quantitatives d'éléments, ainsi que pour déterminer la distribution totale des éléments, que ce soit en termes de masse ou d'atomes, ce qui permet d'évaluer la composition chimique des matériaux examinés. Toutes les analyses par fluorescence des rayons X (FRX) réalisées au cours de cette étude ont été effectuées à l'aide d'un appareil : AXIOS Cement – DY2135. Les échantillons analysés sont des perles préparées à une température de 1100 °C. La spectrométrie par fluorescence des rayons X se fonde sur la détection de l'intensité des raies de fluorescence émises par les éléments à analyser. L'analyse quantitative consiste à convertir l'intensité mesurée en concentration, qui est également effectuée par un étalonnage préliminaire d'échantillons avec des concentrations élémentaires connues. L'analyse a été réalisée au centre National pour la Recherche Scientifique et Technologique (CNRST) (Figure II.2).



Figure II.2. Appareil de spectrométrie par fluorescence des rayons X.

II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

En tant que technique fondamentale pour la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X peut déterminer les phases minérales microcristallines et polycristallines des matériaux. Des études cristallographiques ont été effectuées sur des échantillons broyés en poudres. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) en utilisant un diffractomètre Siemens D5000, fonctionnant à 40 kV et 20 mA, équipé

d'une cathode en cuivre et d'un monochromateur secondaire (λ 1,5406 Å). Le schéma de principe du diffractomètre est donné sur la Figure II.3. L'intervalle de mesure des angles 2θ est compris entre 10 et 60°, avec un pas de 0,04° et chaque point a été accumulé pendant deux secondes. Les positions et intensités des différentes raies de diffraction observées ont été analysées à l'aide du logiciel Bruker DIFFRAC plus EVA et comparées aux données de référence disponibles dans la base de données du Centre international de diffraction des rayons X (ICDD) sous la désignation PDF2-2010. Cette méthode d'analyse repose sur la diffraction des rayons X par un matériau, ce qui permet de déterminer la structure des phases cristallines. Cette méthode repose sur la détermination de l'angle de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon analysé. Selon l'équation II.1, les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident conformément à la loi de Bragg [9].

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{II.1}$$

Avec :

$d(hkl)$: distance inter-réticulaire,

n : ordre de diffraction,

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

θ : angle d'incidence du rayon X.

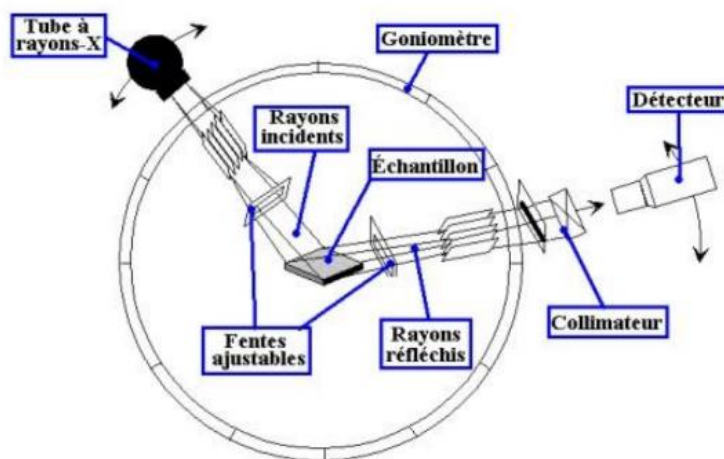


Figure II.3. Dispositif expérimental de l'analyse par diffraction des rayons X.

II.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ou FTIR, est une méthode employée pour générer des spectres d'absorption ou d'émission infrarouge à partir de substances solides, liquides ou gazeuses. La spectroscopie infrarouge est fondée sur l'absorption du rayonnement

infrarouge par l'échantillon en cours d'analyse. Elle permet d'analyser les fonctions chimiques présentes dans les matériaux en identifiant les vibrations spécifiques des liaisons chimiques. Lorsque la longueur d'onde (énergie) du faisceau lumineux se rapproche de l'énergie vibratoire de la molécule, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité de réflexion ou de transmission. Le domaine infrarouge, s'étendant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} correspond à l'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne provoquent pas d'absorption, car cela dépend de la géométrie moléculaire, notamment de sa symétrie. Pour une configuration moléculaire donnée, la théorie des groupes permet de déterminer les modes de vibration actifs dans la région infrarouge. La position de ces bandes d'absorption est influencée, entre autres, par les différences d'électronégativité des atomes et leurs masses. Par conséquent, chaque matériau possède un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques, liées à sa composition chimique et sa structure, ce qui permet de l'identifier. L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui émet un rayonnement infrarouge vers l'échantillon et mesure les longueurs d'onde absorbées par le matériau ainsi que l'intensité de cette absorption. Les spectres FTIR ont été enregistrés à l'aide de l'équipement FT/IR JASCO 4600 (Figure II.4) [9].



Figure II.4. Spectromètre (FT/IR JASCO 4600).

II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

La microscopie électronique à balayage est une technique très puissante pour étudier la microstructure des échantillons de ciment avec des résolutions allant du micron au millimètre. Le MEB peut être utilisé pour identifier, quantifier et mesurer le degré de réaction des phases

amorphes, ce qui est difficile à faire avec d'autres techniques. L'analyse a été réalisée au sein de la Faculté des sciences de Rabat. Les microscopes électroniques à balayage (MEB) produisent des images des échantillons en balayant leur surface avec un faisceau focalisé d'électrons émis par un canon électronique. Les lentilles électromagnétiques (champs électriques et magnétiques) permettent de concentrer ce faisceau sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon donne lieu à la création d'électrons secondaires, qui sont ensuite convertis en signaux électriques. Ce processus est répété pour chaque point d'échantillonnage, formant ainsi une image. La morphologie des échantillons a été observée au moyen de ces microscopes (JEOL JSM-IT100, Japon), où la tension d'accélération du faisceau et la distance de fonctionnement était respectivement de 20 kV et 11 mm, équipés d'un revêtement de pulvérisation d'or (JEOL Smart Coater, Japon) (Figure II.5) [9].

Le canon à électrons est situé à la colonne du microscope est principalement composée de fil de tungstène. Lorsque le filament est chauffé, il produit des électrons qui sont ensuite accélérés grâce à la haute tension générée entre le filament et l'anode. Le faisceau d'électrons est focalisé dans une sonde mince par un réseau de lentilles électromagnétiques. La bobine garantit que la surface de l'échantillon est balayée derrière le cadre rectangulaire. La numérisation des échantillons est synchronisée avec la numérisation de l'écran. L'interaction électron/matière se produit lorsque le faisceau d'électrons primaire entre en contact avec l'échantillon. Les électrons secondaires ou rétrodiffusés produits à la surface de l'échantillon sont captés par un détecteur dédié, puis convertis en signaux électriques qui sont utilisés pour ajuster la luminosité de l'écran de l'ordinateur; les électrons secondaires générés à faible profondeur (1 à 10 nanomètres) sont utilisés pour créer des images topographiques, et les électrons rétrodiffusés provenant de "plus grandes" profondeurs sont utilisés pour créer des images chimiques largement utilisées pour trouver des métaux lourds. En particulier, les particules contenant des métaux lourds sont détectées par imagerie chimique puis analysées par microanalyse aux rayons X pour déterminer leur composition chimique de base qualitative [7].



Figure II.5. Microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT100 couplé à l'EDS.

II.3.5 Essais mécaniques : Résistance à la compression

La résistance mécanique est la capacité d'un matériau à résister aux forces qui sont appliquées sans se déformer, se casser ou se rompre. Elle est un critère important dans de nombreuses applications, mesurée à travers différents types d'essais mécaniques. L'essai de compression évalue la capacité d'un matériau à résister à la compression en appliquant une force uniaxiale dans le sens opposé à celui de l'essai de traction. Cet essai mécaniques peut apporter des données essentielles concernant les propriétés de résistance mécanique d'un matériau et peut aider à sélectionner le matériau le plus approprié pour une application donnée.

Les propriétés mécaniques du ciment ont été évaluées en mesurant la capacité de résistance à la compression des échantillons de mortier normalisé (4x4x16) cm³. Le mortier est composé d'une part de ciment, de trois parts de sable normal (97 % de silice) et d'une moitié d'eau (eau/liant 0,4). La Figure II.6 illustre l'équipement requis pour fabriquer des éprouvettes de mortier normalisé [30]. Lors de la préparation des échantillons de taille 4x4x16 cm³, les quantités sont :

- Sable sec normal : 1350g ;
- Ciment : 450g ;
- Eau : 225g.



Figure II.6. Equipement requis pour fabriquer des éprouvettes de mortier normalisé.

Le mélange se fait au moyen d'un mélangeur dont l'agitateur fonctionne à deux vitesses : 140 et 280 tr/min. Le moule comporte trois compartiments et peut réaliser trois éprouvettes 4×4×16 cm³ simultanément. Les moules sont en acier inoxydable et ces surfaces intérieures sont graissées pour éviter le colmatage du mortier sur ces surfaces et pour faciliter le démoulage. Le mortier est partagé en 6 fractions sensiblement égales, qui sont introduites dans les trois compartiments de manière à avoir la même masse après démoulage. La pâte est tassée dans le moule à l'aide de l'appareil de chocs qui effectue 60 chocs. (Figure II.7) [30]. Le moule rempli de mortier est placé dans une chambre humide maintenue à une température de 20 ± 1 °C jusqu'au démoulage, avec une humidité relative aussi proche que possible de la saturation, au moins 90 %. Après 24 heures, les échantillons ont été démoulés, pesés et complètement immergés dans de l'eau à une température de 20 ± 1 °C jusqu'au jour du test (28, 65 et 90 jours).



Figure II.7. Dispositif d'écrasement de mortier normalisé.

II.4. Conclusion

En conclusion, les techniques et méthodes expérimentales telles que la fluorescence X, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie et la résistance mécanique ont apporté une contribution significative dans l'analyse et la caractérisation des matériaux cimentaires. La fluorescence X et la diffraction des rayons X ont permis une analyse approfondie de la composition chimique du matériau, tandis que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a offert une analyse fine de la structure moléculaire. La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie a permis une analyse de la microstructure du matériau, tandis que la résistance mécanique a aidé à mieux comprendre ses propriétés mécaniques. Toutes ces techniques et méthodes ont contribué à une meilleure compréhension des propriétés et des performances des matériaux cimentaires, permettant de les optimiser pour diverses applications pratiques, tout en répondant aux exigences de durabilité et de qualité dans les secteurs de la construction et de l'ingénierie civile.

***Chapitre III : Synthèse et alcali-activation de
silicate bicalcique à base de poudres de verre et
de coquillage***

III.1. Introduction

Chaque année, des grandes quantités de coquilles sont dispersées dans les eaux côtières des océans nationaux et étrangers, et diverses industries génèrent une quantité considérable de déchets de verre. Ces déchets ont un impact environnemental significatif, et l'une des solutions pour atténuer cet impact consiste à les réutiliser dans divers secteurs, notamment celui des matériaux de construction. L'objectif principal de cette étude est d'examiner la faisabilité de la synthèse d'un clinker bélitique à partir des poudres de coquillage et de verre, en explorant ainsi une voie potentielle pour la production de matériaux cimentaires respectueux de l'environnement à partir de ressources naturelles et de déchets industriels.

Ce chapitre rassemble deux volets essentiels de notre étude. Tout d'abord, nous nous concentrons sur l'utilisation de la poudre de verre et de coquillage pour la synthèse de la phase bélitique du silicate dicalcique (Ca_2SiO_4) à basse température (1000 °C). Cela implique une analyse approfondie, notamment la quantification des phases par diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse chimique qualitative (EDS). Ensuite, nous abordons l'activation chimique de ces silicates bicalciques avec des solutions de NaOH et KOH, en examinant leurs effets sur les propriétés hydrauliques et structurales des matériaux cimentaires écologiques élaborés. Par ailleurs, nous évaluerons l'impact de l'incorporation du zinc métallique dans ces silicates bicalciques. Le zinc est un élément dont les propriétés pourraient avoir un impact significatif sur les réactions d'hydratation et les caractéristiques finales de ces matériaux. Ce chapitre permet d'établir les bases pour la compréhension approfondie des propriétés de ces matériaux et de leur potentiel d'application dans l'industrie de la construction.

III.2. Synthèse du silicate bicalcique

La phase bélitique ou silicate dicalcique (Ca_2SiO_4 , C_2S) a été synthétisé par réaction à l'état solide en utilisant la poudre de coquillage comme source de carbonate de calcium (CaCO_3) et la poudre de verre comme source de dioxyde de silicium (SiO_2). Les coquillages sont ramassés de la côte de l'océan de la ville de Rabat, puis lavés, séchés, concassés, broyés, et tamisés. De manière similaire, la poudre de verre a été obtenue en concassant et broyant des bouteilles en verre, suivies par une opération de tamisage. Pour nos expériences, nous avons utilisé des particules dont la taille variait entre 40-100 μm .

La composition chimique des matières premières (poudres de coquillage et de verre) obtenue

par analyse par fluorescence X (XRF) est présentée dans le Tableau III.1. La perte au feu de 44,09 % a été attribuée à la perte de dioxyde de carbone due à la décomposition partielle du carbonate de calcium; l'analyse montre que la fraction coquille contient une quantité importante d'oxyde de calcium 52,34 %. Le verre est composé principalement d'oxyde de silicium 72,75 %, de chaux 7,62 % et d'autres éléments mineurs tels que les oxydes d'aluminium, de magnésium et de sodium.

Tableau III.1. Composition chimique des poudres de coquille et de verre (% massique).

Eléments	Coquillage	Verre
CaO	52,34	7.618
MgO	0,9393	3.091
Na₂O	0,7403	12.45
SiO₂	0,4809	72.75
SO₃	0,4382	0.2706
Al₂O₃	0,2909	1.481
SrO	0,2268	0.0121
Cl	0,1365	-
CuO	0,104	0.02067
Fe₂O₃	0,08798	0.4367
ZnO	0,06138	0.01589
P₂O₅	0,02318	0.02187
K₂O	0,02024	0.4309
NiO	0,01078	-
PbO	0,0107	0.003904
*PF	44, 09	1.4
Total	100	100

*PF: Perte de feu.

Les matières premières (poudres de verre et de coquille) sont mélangées avec des proportions spécifiques (70% et 30% respectivement) selon l'équation III.1. La synthèse du C₂S a été réalisée selon le traitement thermique mentionné dans le Tableau III.2. Le mélange subit un broyage en utilisant de l'éthanol, ce qui a pour effet d'accroître la réactivité des composants. Cette procédure est répétée tout en augmentant progressivement la température de traitement thermique du mélange de 300 °C à 1000 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, suivie

d'une trempe à l'air, ce qui a permis d'obtenir la phase C₂S.



Tableau III.2. Traitement thermique des matériaux mixtes.

Température (°C)	300	400	500	800	1000
Temps (h)	24	24	12	8	4

III.3. Caractérisation de la poudre synthétisée C₂S

III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III.1 illustre le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de C₂S synthétisée. Le spectre montre la présence d'un mélange de deux phases de silicate dicalcique α'-C₂S et β-C₂S. Le polymorphe β présente des pics très intenses montrant clairement qu'il est majoritaire, tandis que le polymorphe α' présente des pics moins intenses. Les nombreux pics nets et le faible bruit de fond dans le diagramme DRX suggèrent que la poudre de C₂S est hautement cristalline [130, 131]. En ce qui concerne la quantification des phases, nous pouvons donner une estimation approximative semi-quantitative des phases identifiées; les proportions sont semi quantitativement 70 % β-C₂S et 30 % α'-C₂S [131].

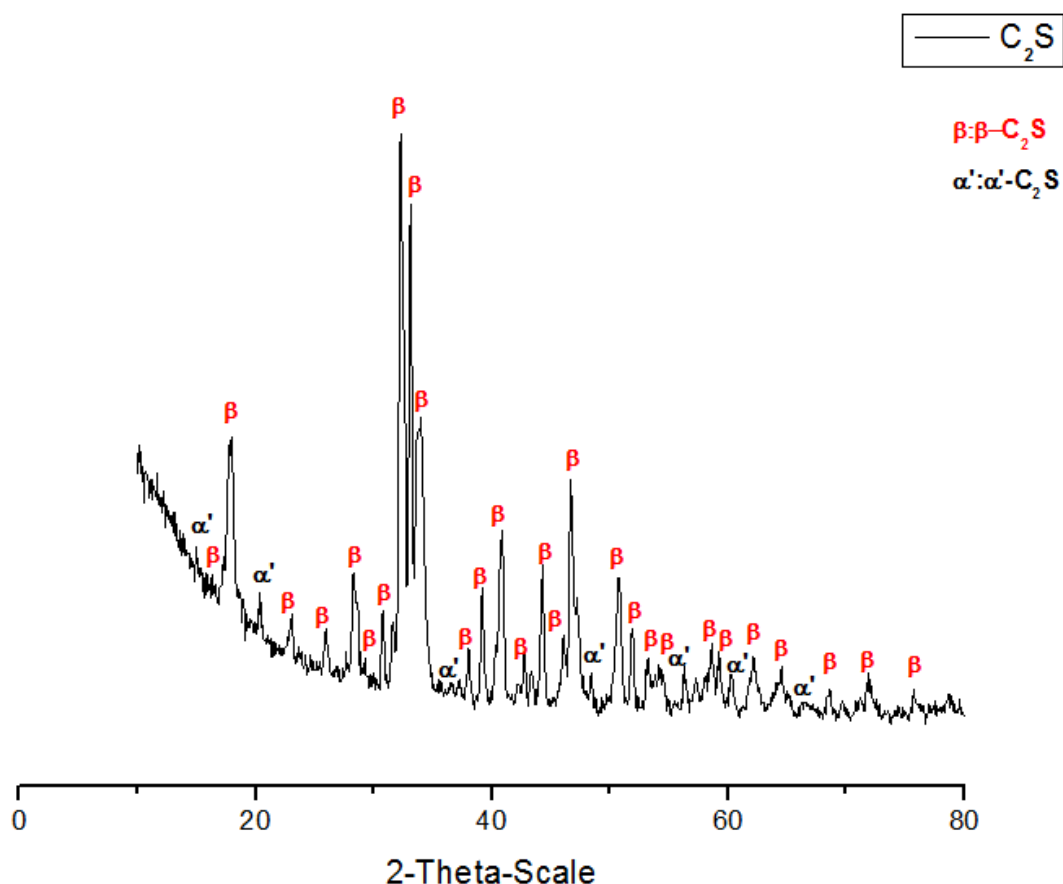


Figure III.1. Diffractogramme des rayons X de la poudre de C_2S synthétisée à 1000 °C.

III.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Figure III.2 montre le spectre FT-IR de la poudre C_2S synthétisée selon le traitement thermique mentionné dans le Tableau III.2. Les phases bélites donnent des bandes d'absorption caractéristiques principalement dans la gamme 480 -1000 cm^{-1} ; trois maximums à 500, 870 et 998 cm^{-1} ; (modes de vibration d'étirement asymétrique Si-O-Ca). Le pic caractéristique autour de 998 cm^{-1} est attribué à l'étirement asymétrique de la bande Si-O normalement présente dans la structure silicatée du β - C_2S [33, 131, 132]; la bande produite par la carbonatation apparaît à 870 cm^{-1} (vibrations d'étirement asymétrique de la bande C-O indiquant la présence de $CaCO_3$ qui a été attribuée à l'absorption atmosphérique de CO_2) et les bandes à 480 et 500 cm^{-1} attribuables aux deux silicates de calcium (mode de flexion hors plan Si-O), et la bande à environ 1486 cm^{-1} est caractéristique du mode de vibration d'élongation de la liaison C-O, cette bande indique la présence de carbonate de calcium [33, 36, 131-133]. Ces résultats sont en accord avec les données présentées dans la littérature [48, 46, 118, 134, 135]. Selon Puertas, les bandes d'absorption des différents polymorphes de silicate dicalcique autour de 800 - 900 cm^{-1}

correspondant à l'étirement asymétrique, les bandes d'absorption situées autour de 800 - 1000 cm^{-1} correspondant typiquement l'étirement antisymétrique et celles de la flexion hors plan triplement dégénérée de Si-O du groupe SiO_4 sont situées autour de 400 - 500 cm^{-1} [136]. L'étude FT-IR confirme donc la formation de la phase bélite à 1000 °C.

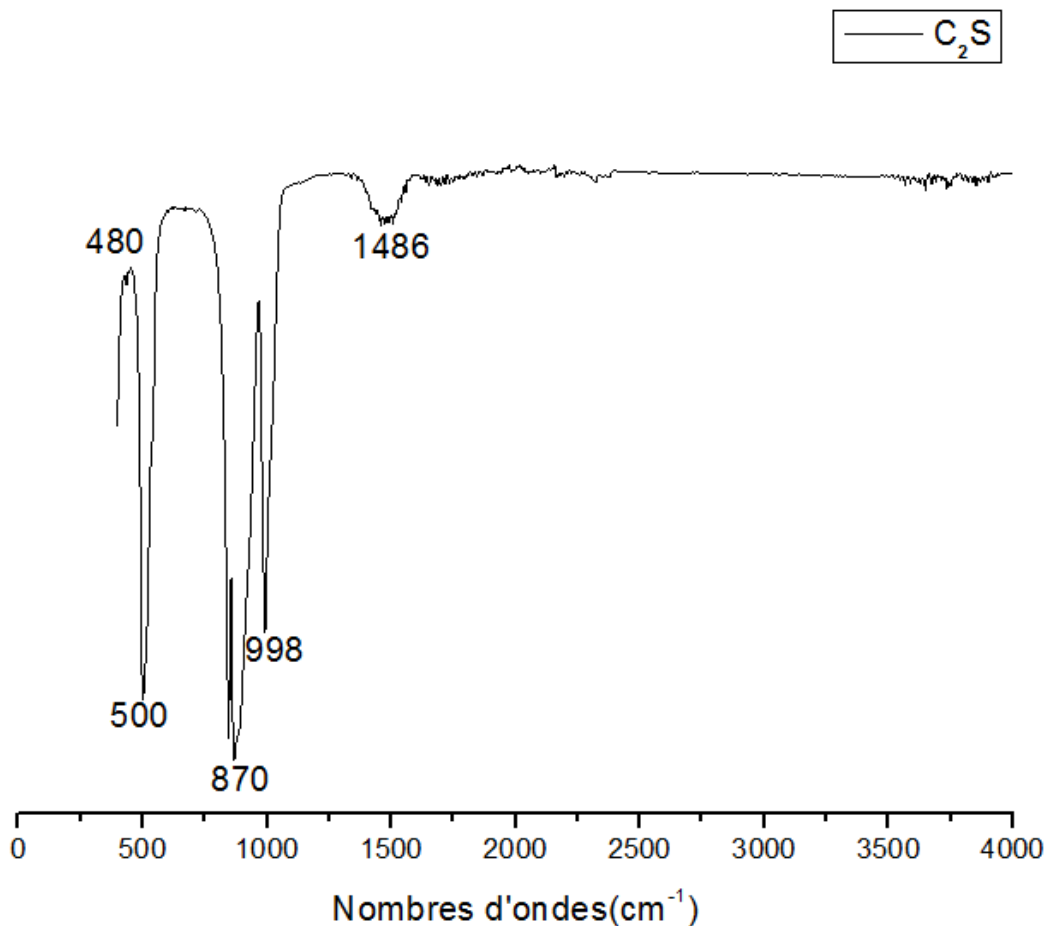


Figure III.2. Spectre d'infrarouge de la phase C_2S synthétisée à 1000 °C.

III.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a permis d'identifier la morphologie et les constituants des phases dans l'échantillon C_2S et d'obtenir des informations sur la forme et la taille des cristaux ainsi que sur la texture des grains. L'analyse chimique des solides est également importante pour confirmer la procédure de synthèse achevée. La Figure III.3 décrit la morphologie et l'analyse EDS de la phase C_2S [33, 131]. La morphologie SEM montre que la bélite est caractérisée par des cristaux arrondis à bords lisses avec une surface claire et non striée. La distribution de ces cristaux et des micropores semble homogène dans cette phase.

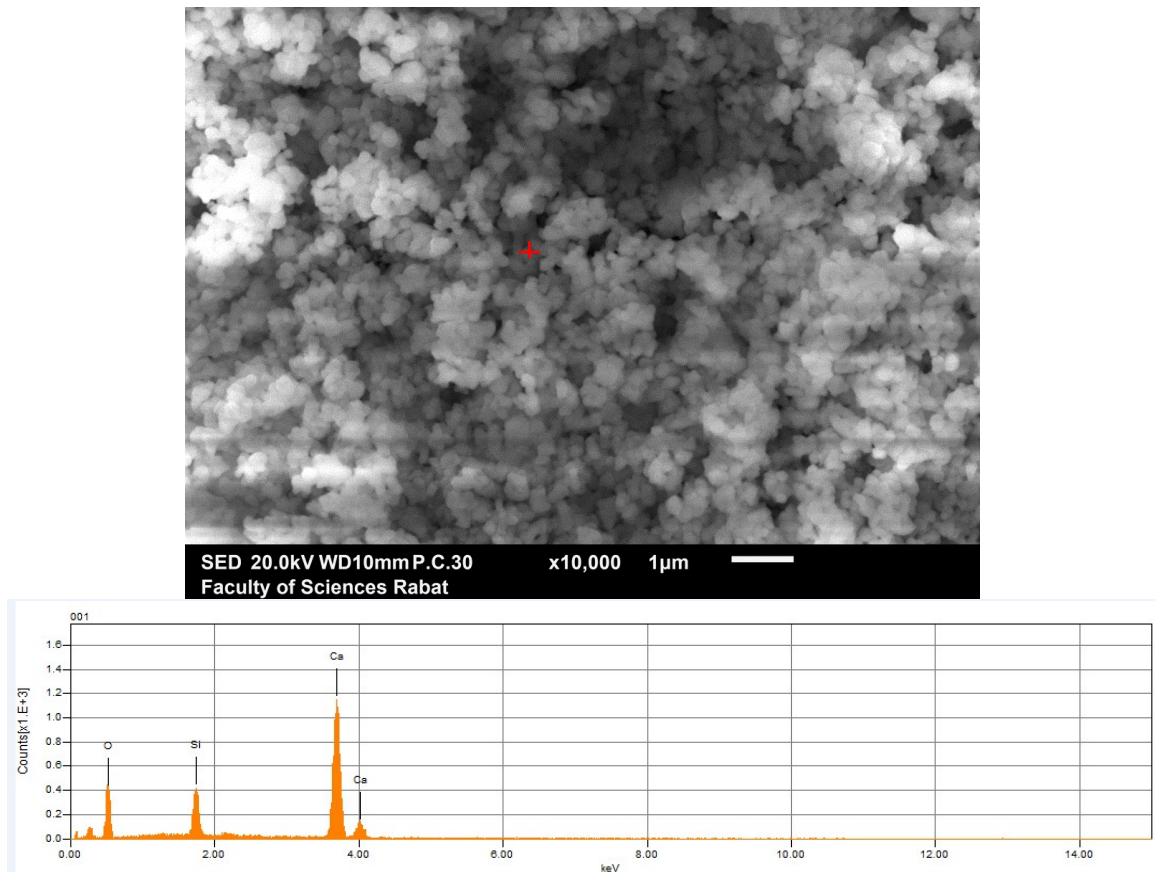


Figure III.3. Microscopie électronique à balayage de la phase C_2S synthétisée à 1000 °C.

L'analyse chimique qualitative (EDS) du Tableau III.3 montre clairement une approximation de la formule de Ca_2SiO_4 (composition de Calcium, Oxygène et Silicium); l'EDS présente une concordance avec la formule C_2S en ce qui concerne le rapport Ca / Si [33, 131]. On peut conclure que les valeurs théoriques et les données expérimentales présentent une très bonne corrélation, ce qui indique que la synthèse a été réalisée avec succès [33, 131]. Cette forme cristalline a également été observée par Mollah et al [137] et Mazouzi et al [45] ont identifié les mêmes morphologies dans les échantillons de C_2S .

Tableau III.3. Analyse EDS de la phase C_2S .

Eléments	Masse %	Atome %
Ca	44.32	26.12
Si	15.58	13.68
O	40.10	60.20

III.4. Incorporation du zinc dans les phases de silicates bicalciques

La synthèse de la phase C_2S a été réalisée en chauffant un mélange finement broyé dans des proportions spécifiques (70% et 30% respectivement) de poudres de verre et de coquillage, le mélange est ensuite dopé avec du zinc (Zn) à des pourcentages de 3% et 5%, selon le traitement thermique mentionné dans le Tableau III.2. Le traitement thermique est suivi d'une trempe, interrompu par un broyage avec ajout d'éthanol, qui a pour objectif d'améliorer la réactivité des produits et d'arrêter l'hydratation après avoir atteint l'âge d'essai (7, 28 et 90 jours). Les poudres synthétisées ont été broyées en utilisant un mortier en agate.

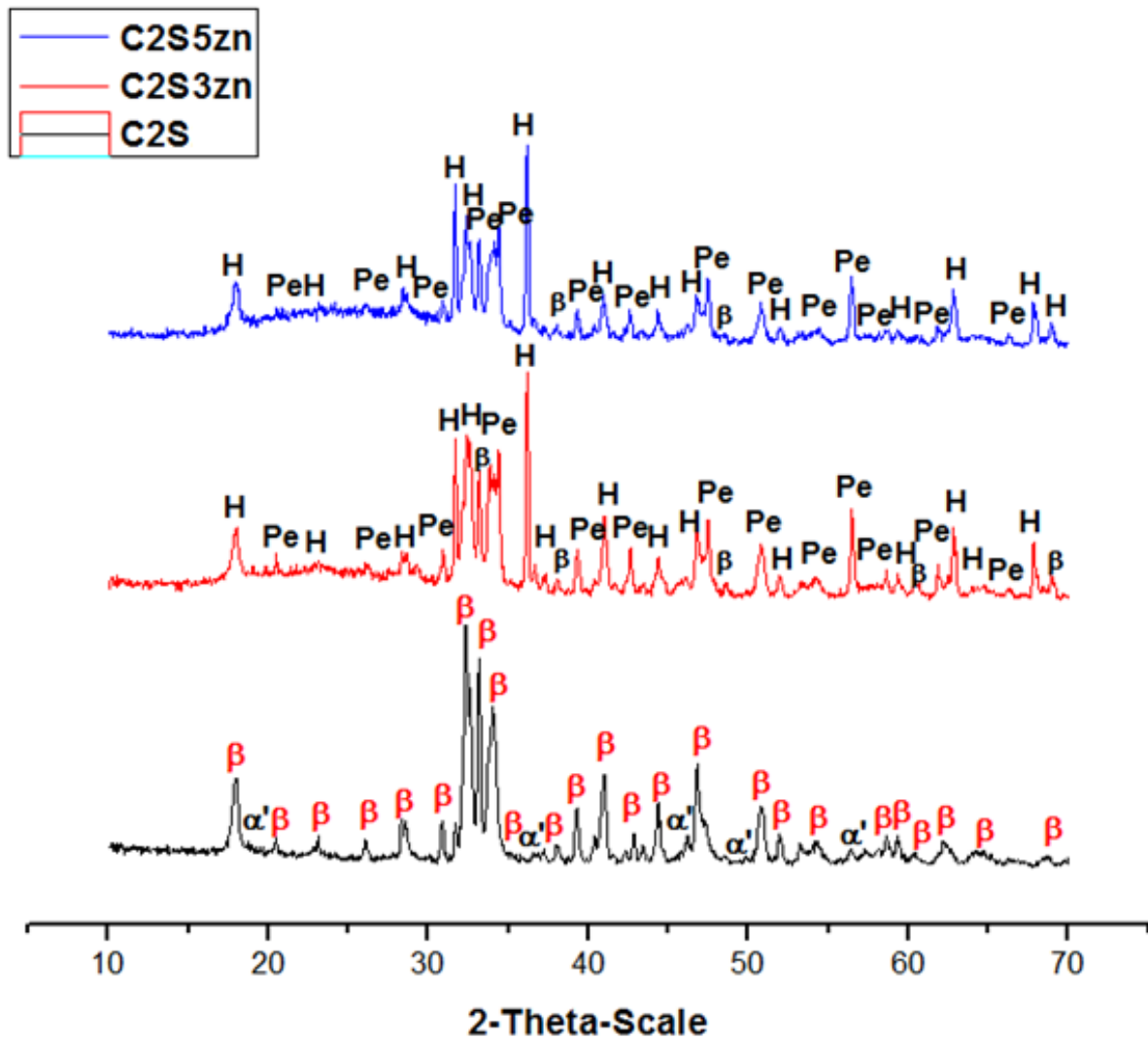
Les échantillons de C_2S incorporés ou bien dopés ont été caractérisés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 fonctionnant à 40 kV et 20 mA, doté d'une anticathode en cuivre et d'un monochromateur secondaire ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les échantillons ont été scannés pas à pas comme des poudres aléatoires de 5 à 60° en 2θ , à des pas de $0,040^\circ$ 2θ intégrés à 2 s pas^{-1} . L'hydratation et l'activation chimique des échantillons de bélite ont ensuite été réalisées en ajoutant de l'eau distillée (w/s de 0,4) et de NaOH ou du KOH à de l'eau distillée pour former des solutions de 6 M (NaOH) ou 6 M (KOH). La caractérisation minéralogique des échantillons élaborés à 7, 28 et 90 jours est également effectuée sur les C_2S synthétisées, hydratées et stockées à température ambiante ($24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) jusqu'aux jours de l'analyse DRX. Les poudres sont ensuite caractérisées par infrarouge (FT-IR) qui est utilisé pour étudier les groupes fonctionnels présents dans les poudres synthétisées. Les spectres FT-IR ont été obtenus dans la région de 400 à 4500 cm^{-1} . La taille des particules et la morphologie des échantillons ont été évaluées par microscopie électronique à balayage (MEB) (JEOL Smart Coater, Japon), à une tension d'accélération du faisceau et à une distance de travail de 20 kV et 11 mm, respectivement, équipée d'un revêtement par pulvérisation cathodique d'or.

III.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III.4 illustre le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de C_2S synthétisée sans dopage (C_2S), dopée à 3 % (C_2S_3Zn) et à 5 % Zn (C_2S_5Zn). Le spectre de la phase C_2S sans dopage (C_2S) montre la présence d'un mélange de deux phases de silicate dicalcique (α' et β C_2S) qui sont connues pour leur meilleure réactivité hydraulique par rapport aux autres variétés allotropiques de C_2S . Le polymorphe β présente des pics très intenses montrant clairement qu'il constitue la phase principale, tandis que le polymorphe α' présente des pics moins intenses. Les nombreux pics nets et le faible bruit de fond dans le diagramme DRX suggèrent que la poudre de C_2S est hautement cristalline [130, 131]. Lors du dopage avec 3%

de zinc (C₂S₃Zn), on peut voir l'apparition de phases contenant l'élément zinc Petedunnite (CaZnSi₂O₆) et Hardystonite (Ca₂ZnSi₂O₇), identifiée aussi par Agourrame et al [138]. On constate que lors du dopage à 3%, la variété α'-C₂S anhydre disparaît et la quantité de phase β-C₂S anhydre diminue, alors que la quantité de phases contenant l'élément zinc augmente. Ceci s'explique par la réaction établie entre le zinc et la phase bélite. De plus, lors d'un dopage à 5%, il est notable que l'intensité des pics C₂S diminue davantage. De plus, il y a une augmentation de l'intensité des pics correspondant aux phases contenant du Zn CaZnSi₂O₆ et Ca₂ZnSi₂O₇. Ces phases se forment selon les équations suivantes :

$2\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 + \text{ZnO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7 + 2\text{CO}_2$ / $2\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 + \text{ZnO} \rightarrow \text{CaZnSi}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$. En se basant sur les diffractogrammes obtenus, il est possible de déduire que la variété α' de C₂S est stabilisée en absence de l'élément zinc et que la variété β de C₂S est stabilisée à 3% et 5% de zinc. De plus, nous observons la formation de phases contenant du zinc; l'augmentation du pourcentage de zinc augmente la présence de phases contenant du zinc et conduit également à l'incorporation du zinc facilement en coordination tétragonale dans les phases. La conclusion est que le zinc peut être facilement incorporé dans la phase C₂S en tant que substitut du calcium ; cela peut être dû aux degrés d'oxydation similaires du zinc et du calcium. Par conséquent, le zinc peut remplacer les ions Ca⁺² ou être chimiquement lié aux chaînes de silicate à de faibles concentrations [134, 139, 140]. Ceci pourrait être la raison de la fixation complète du zinc dans la matrice du ciment.



β : β -C₂S, α' : α' -C₂S, H: Hardystonite (Ca₂ZnSi₂O₇), Pe: Petedunnite (CaZnSi₂O₆).

Figure III.4. Diagrammes DRX des phases C₂S dopées par le zinc.

Une estimation approximative semi-quantitative a été réalisée avec le logiciel Match ; la Figure III.5 résume les résultats tirés à partir de l'analyse semi-quantitative des échantillons synthétisés.

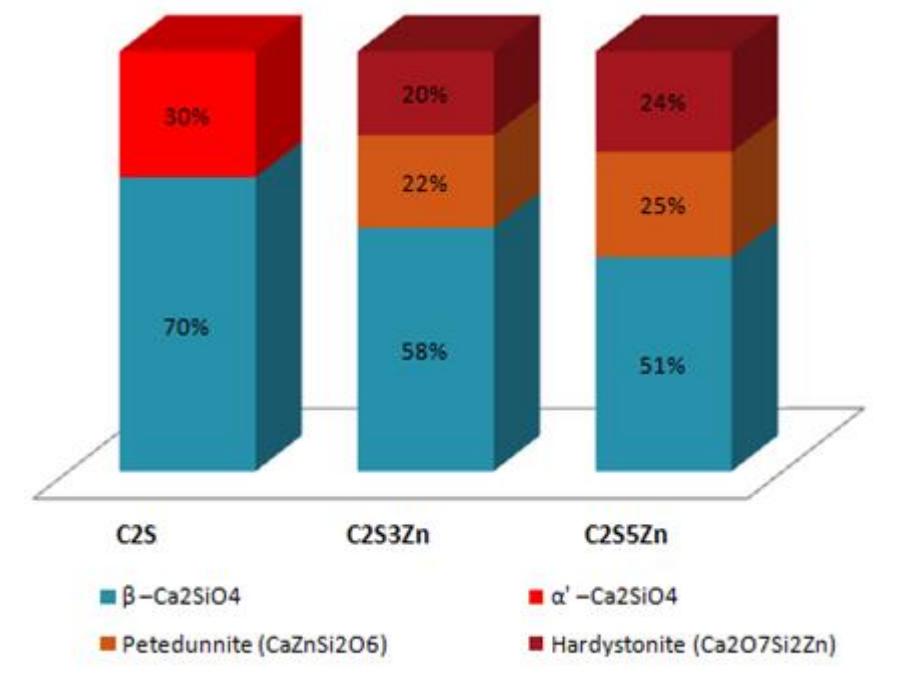


Figure III.5. Analyse semi-quantitative des phases anhydres dopées par le Zinc (%).

III.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un test qualitatif ; pour le dopage avec 3 et 5 % de Zn, nous avons trouvé le même spectre pour les deux échantillons. Le spectre FTIR présenté dans la Figure III.6 illustre la phase C₂S synthétisée non dopée (C2S), dopée avec 3 et 5 % Zn (C2S3-5Zn) selon le traitement thermique mentionné dans le Tableau III.2. La plupart des pics d'absorption identifiés correspondent aux deux polymorphes de silicate dicalcique α' et β Ca₂SiO₄. Les phases bélites donnent des bandes d'absorption caractéristiques dans la gamme 447 - 1000 cm⁻¹ (550, 652, 895 et 982 cm⁻¹), correspondant aux modes de vibration d'étirement asymétrique Si-O-Ca ; à l'étirement asymétrique de la bande Si-O présente dans la structure du silicate β -C₂S et aux vibrations d'étirement asymétriques du C-O, respectivement. Les bandes à 447 et 550 cm⁻¹ sont attribuables aux deux silicates de calcium (mode de flexion hors plan Si-O). Les bandes d'absorption situées à 1475 cm⁻¹ correspondent à la liaison Ca-O. Lorsque la phase C₂S est dopée avec 3 et 5% de zinc, l'apparition d'une certaine bande autour de 3650 cm⁻¹ est due à la formation de phases contenant du zinc [118, 141]. Ces constatations s'accordent avec les informations fournies dans la littérature [142-143]. L'étude FT-IR confirme donc la formation de la phase bélite ainsi que des phases contenant du zinc à une température relativement basse

de 1000 °C.

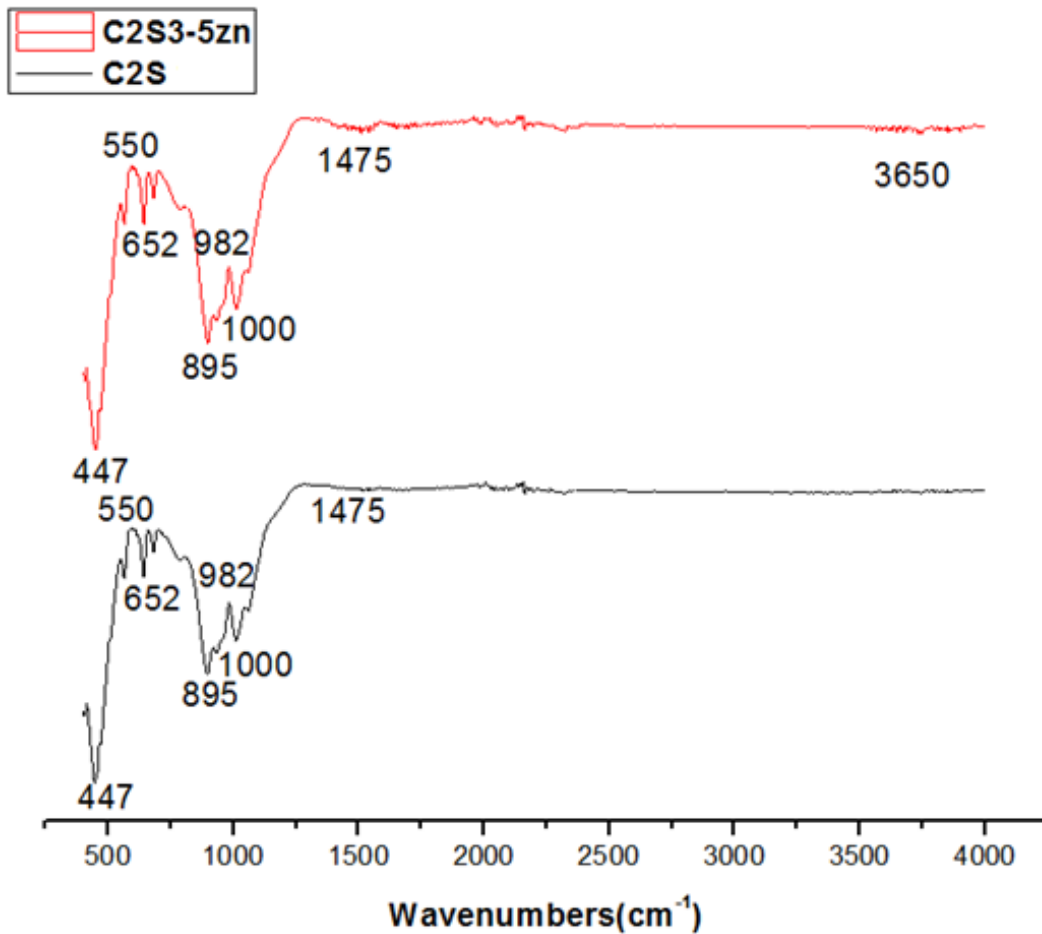


Figure III.6. Spectres FTIR des phases C₂S dopées par le zinc.

III.4.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été employée pour examiner la morphologie des échantillons et pour recueillir des informations relatives à la forme, la taille et la structure des cristaux. La micrographie MEB des C₂S dopées avec le zinc est illustrée dans la Figure III.7. Les morphologies constatées indiquent la formation de grains ronds de taille proche de 0,900 µm et de particules sous forme de plaquettes hexagonales de taille proche de 0,400 µm, la répartition de ces cristaux et micropores dans cette phase semble être homogène. L'analyse chimique qualitative a révélé une composition de phase de Ca, O, Si et Zn. Le zinc est un ion divalent qui peut réagir avec Ca, Si et O pour former des phases contenant du zinc ; Petedunnite CaZnSi₂O₆ et Hardystonite Ca₂ZnSi₂O₇. Le zinc joue un rôle direct dans la modification de la

dissolution du système Zn-Ca-Si par la formation des phases $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ et $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ [33]. Les ions de Zn sont absorbés et fixés dans la matrice cimentaire par attraction électrostatique [84]. Nous pouvons observer que les données obtenues de manière expérimentale concordent bien avec les prévisions théoriques, ce qui indique que la synthèse a été réalisée avec succès.

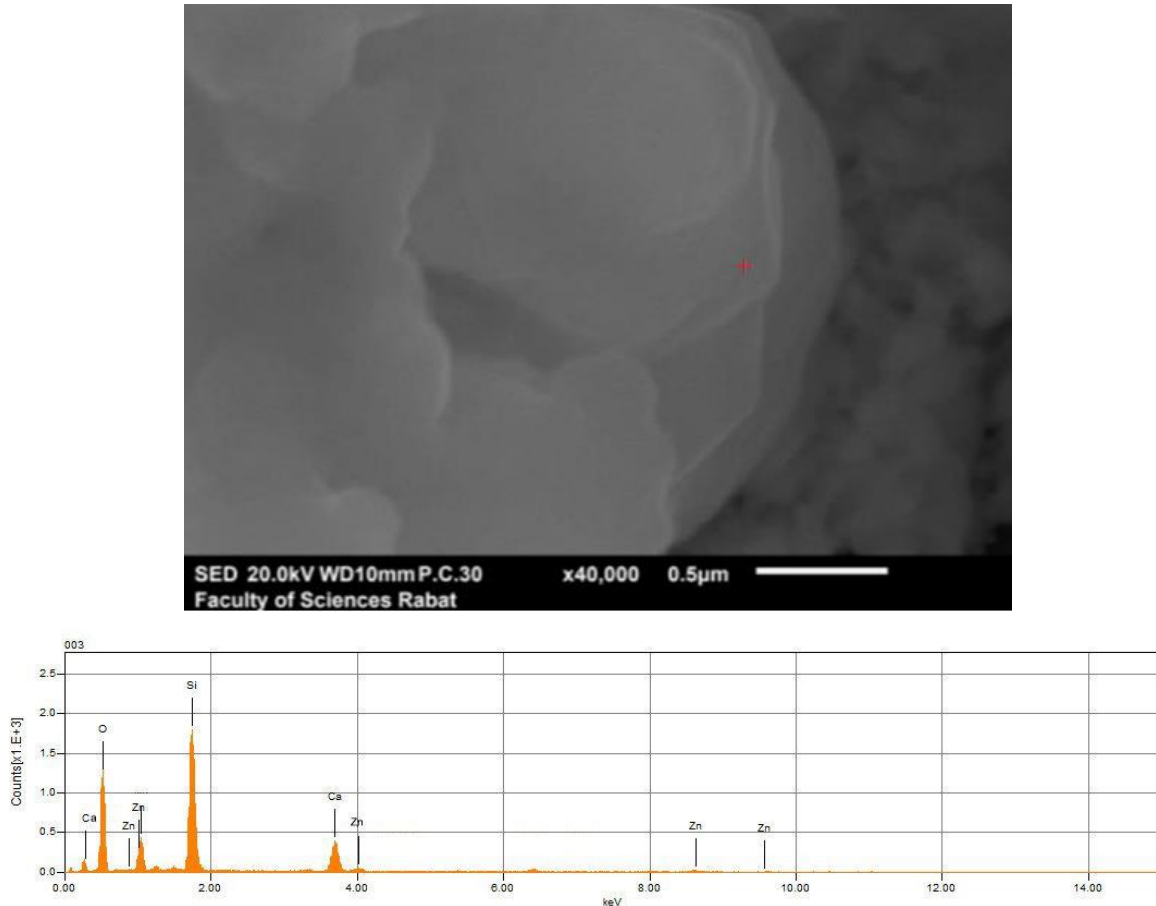


Figure III.7. Microscopie électronique à balayage de la phase C_2S dopée par le zinc.

L'analyse EDS de divers autres points des particules identifiées dans le Tableau III.4 a montré la présence de zinc. Ceci peut être expliqué par le remplacement facile de Zn^{2+} aux cations Ca^{2+} , ce qui est cohérent avec les analyses DRX et FTIR [33].

Tableau III.4. Analyse EDS de la phase C_2S dopée par Zn.

Eléments	Masse %	Atome %
Ca	37.32	25.87
Si	18.68	13.68
O	43.20	60.20
Zn	0.80	0.25

III.5. Hydratation et activation chimique des silicates bicalciques

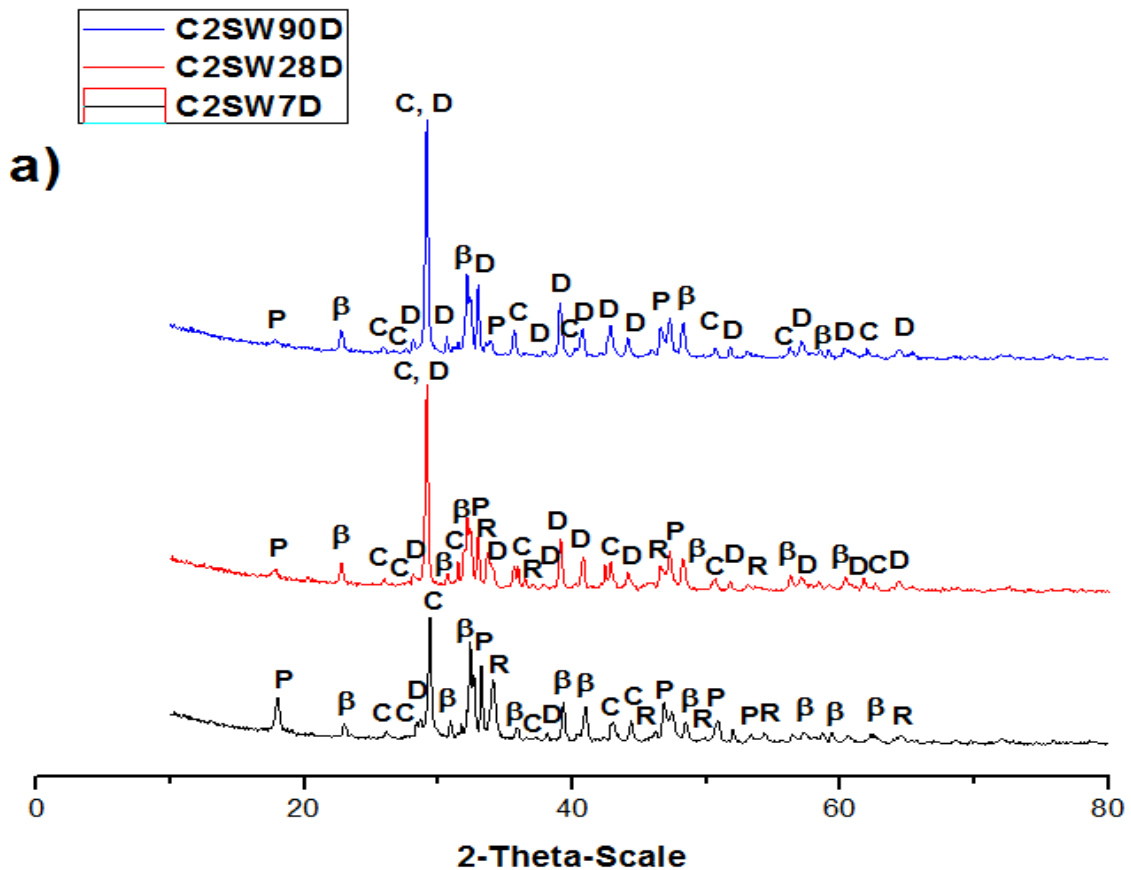
Le but de cette étude est de suivre le processus d'hydratation du clinker bélitique en présence d'eau, de NaOH et de KOH, afin de mieux comprendre le comportement hydraulique et les modifications microstructurales causées par l'activation alcaline. Les produits obtenus seront analysés à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

III.5.1.1. Les silicates bicalciques non-dopés

La diffraction des rayons X a été utilisée pour suivre l'évolution de l'hydratation de la phase bélitique synthétisée ; Les pâtes ont été élaborées en utilisant un rapport eau/ciment de 0,4. La Figure III.8 rassemble les spectres DRX des trois échantillons de la phase C₂S ; les échantillons hydratée avec l'eau à 7 jours (C2SW7D), à 28 jours (C2SW28D) et à 90 jours (C2SW90D) (Figure III.8-a). Nous pouvons voir que la croissance des produits hydratés s'établit par la présence de la variété des phases C-S-H comme la Clinotobermorite Ca₅Si₆O₂₂H₁₀ ($5\text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{H}_{10} + 5\text{CO}_2$); minéral structurellement apparenté à la Tobermorite [145], la Dellaite Ca₆(SiO₄)(Si₂O₇)(OH)₂ ($6\text{CaCO}_3 + 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_2 + 6\text{CO}_2 + 3/2\text{O}_2$), la Portlandite Ca(OH)₂ ($2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO}_2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$) et la Rosenhahnite Ca₃Si₃O₁₀H₂ ($3\text{CaCO}_3 + 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_2 + 3\text{CO}_2$).

En outre, nous remarquons une diminution de la proportion de C₂S et l'augmentation de la teneur des phases hydratées avec le temps de durcissement de 7 à 90 jours. Bouregba et al [111] ont identifié la présence de Clinotobermorite à la même position 2θ sur le spectre des rayons X du C₂S hydratée. Un pic observé à environ 29° (2θ) est attribué à la formation intermédiaire des phases Clinotobermorite et Dellaite ; la Clinotobermorite est formée à 7 jours avec l'apparition de la Dellaite à 7, 28 et après 90 jours. Nous avons également noté la présence du Portlandite à tous les âges de durcissement. L'hydratation du C₂S synthétisé au fil du temps montre une augmentation de la formation de composés C-S-H cristallisés, devenant plus abondants après 90 jours.

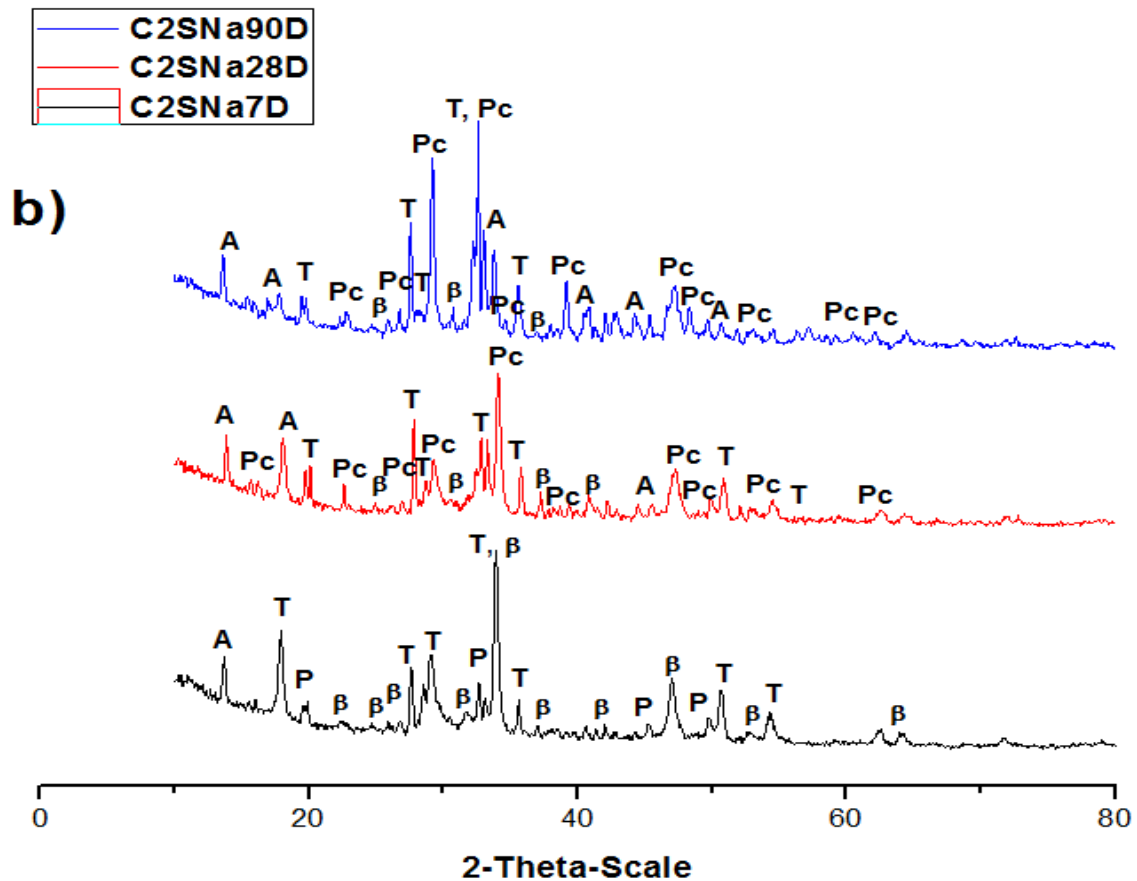


β: β-C₂S, P: Portlandite (CaO₂H₂), C: Clinotobermorite (Ca₅Si₆O₂₂H₁₀), R: Rosenhahnite (Ca₃Si₃O₁₀H₂), D: Dellaite (Ca₆Si₃O₁₃H₂).

Figure III.8-a. Diagrammes DRX des phases C₂S hydratées par l'eau.

La Figure (III.8-b) rassemble les spectres DRX des trois échantillons hydratés par l'activateur alcalin NaOH à 7 jours (C2SNa7D), à 28 jours (C2SNa28D) et à 90 jours (C2SNa90D). Nous observons une croissance des produits hydratés C-S-H et une diminution des phases anhydres de C₂S de 7 à 90 jours. Après 7 jours d'activation par l'hydroxyde de sodium, nous observons l'apparition de la Tobermorite et de la Portlandite de faible intensité. Après 28 jours, nous observons l'apparition de l'Afwilite Ca₃(HSiO₄)₂(H₂O)₂ (3CaCO₃ + 2SiO₂ + 3H₂O → Ca₃Si₂O₁₀H₆ + 3CO₂) et la formation d'une phase contenant du sodium appelée Pectolite HNaCa₂Si₃O₉ (2CaCO₃ + 3SiO₂ + NaOH → Ca₂NaHSi₃O₉ + 2CO₂), également identifiée par Sanchez et al [146]. Après 90 jours d'activation, la présence de la phase Pectolite (C-N-S-H) et des produits C-S-H hydratés (Tobermorite et Afwilite) augmente et devient plus abondante. Dans le cas du C₂S-NaOH, on peut noter la formation de phases C-(N)-S-H par incorporation de l'ion Na⁺ à forte concentration ; le Na⁺ tend à remplacer les cations Ca²⁺ et à compenser la charge des groupes OH⁻ dans la structure [147]. On peut conclure que la quantité des phases

C₂S anhydres diminue, tandis que la quantité des phases C-S-H et C-N-S-H augmente avec le temps d'activation. Ceci peut s'expliquer par la réaction qui s'établit entre le sodium et les phases hydratées de la bélite. L'apparition de phases hydratées contenant du sodium indique que cet élément s'adsorbe sur les phases C-S-H et remplace une partie du calcium dans les C-S-H.

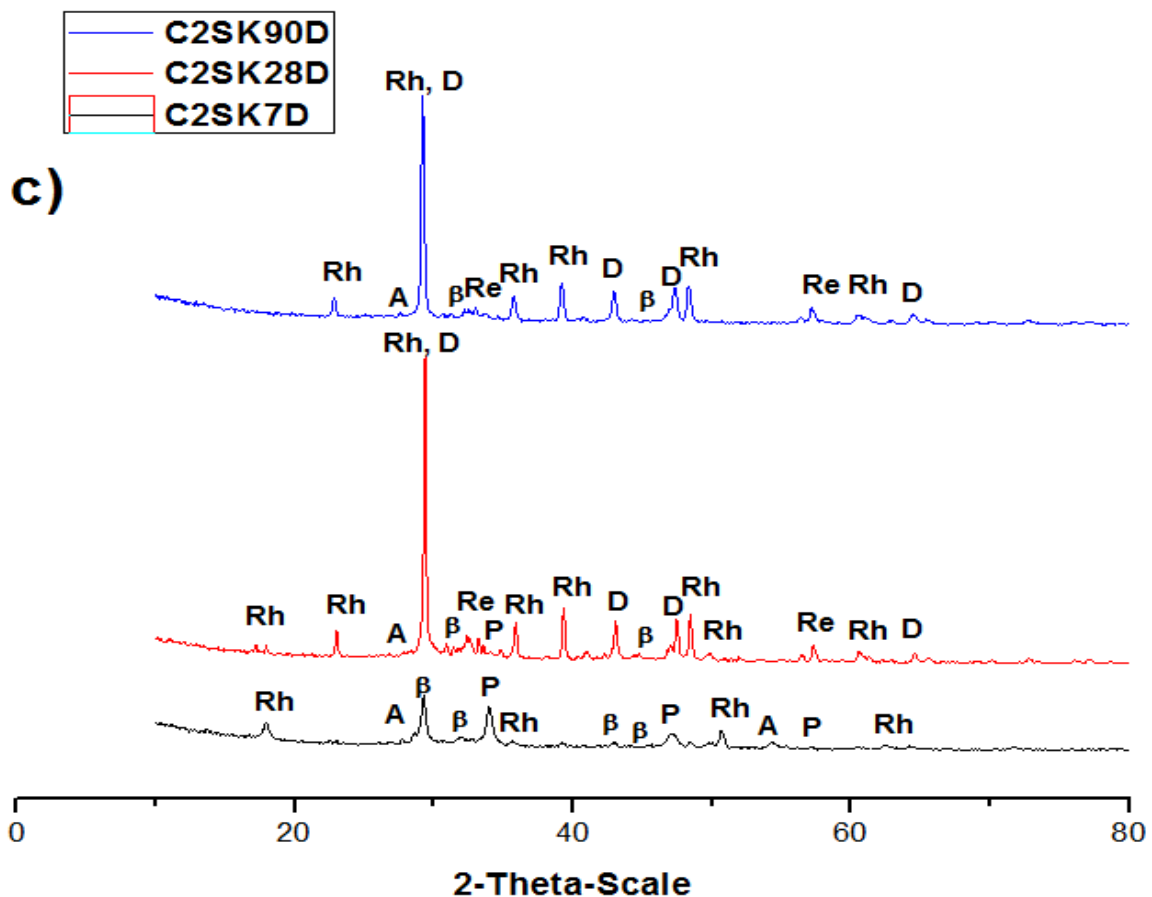


β: β-C₂S, P: Portlandite (CaO₂H₂), A: Afwilite (Ca₃Si₂O₁₀H₆), T: Tobermorite (Ca_{2.5}Si₃O₉H), Pc: Pectolite (Ca₂NaHSi₃O₉).

Figure III.8-b. Diagrammes DRX des phases C₂S activées par NaOH.

La Figure (III.8-c) montre les diagrammes DRX des phases C₂S activées par KOH après différents temps de durcissement à 7 jours (C2SK7D), à 28 jours (C2SK28D) et à 90 jours (C2SK90D). La diminution de l'intensité des pics associés à la phase C₂S et l'augmentation des silicates de calciums hydratés sont toujours remarquables. Nous notons également l'apparition d'une nouvelle phase contenant du potassium; la Rhodésite KCa₂(Si₈O₁₈(OH))₆H₂O (2CaCO₃ + 8SiO₂ + KOH + 5H₂O → KCa₂Si₈O₁₈(OH)₆H₂O + 2CO₂), la détection de cette phase confirme la pénétration de K⁺ dans la phase C₂S hydratée. Après 28 jours de durcissement, une variation

de la quantité de phases C-S-H est observée avec la présence de la phase contenant du potassium C-K-S-H (Rhodésite). Dans le cas du C₂S-KOH, les résultats indiquent la formation d'une phase C-(K)-S-H dans laquelle les ions potassium et les molécules d'eau occupent les canaux parallèles entre les couches tétraédriques de silicium [147], ce qui entraîne des liaisons hydrogène relativement fortes. Il est important de noter que le potassium compense la charge négative de la couche intermédiaire. Ces résultats conduisent à la conclusion que le potassium est retenu dans les couches C-S-H, ce qui n'est pas le cas du sodium. Le sodium est structurellement placé entre les feuillets SiO₄ de la Pectolite alors que dans le cas de C₂S-KOH, le potassium est positionné à l'intérieur des tunnels de SiO₄ de la Rhodésite. Cette dernière disposition structurale est fortement responsable des résistances mécaniques élevées observées dans le cas des pâtes C₂SKOH.



β : β -C₂S, P: Portlandite (CaO₂H₂), A: Afwilite (Ca₃Si₂O₁₀H₆), Re: Reinhardbraunsite (Ca₅Si₂O₁₀H₂), D: Dellaite (Ca₆Si₃O₁₃H₂), Rh: Rhodesite (KCa₂Si₈O₁₈(OH)₆H₂O).

Figure III.8-c. Diagrammes DRX des phases C₂S activées par KOH.

La représentation schématique de la Pectolite et de la Rhodésite est présentée sur la Figure III.9,

nous pouvons observer que le sodium occupe la même position que le Ca^{2+} entre les feuillets formés par les tétraèdres SiO_4 , tandis que le potassium se situe dans les tunnels de l'anneau intérieur formé par les tétraèdres SiO_4 , et le calcium est positionné entre les couches [147-149].

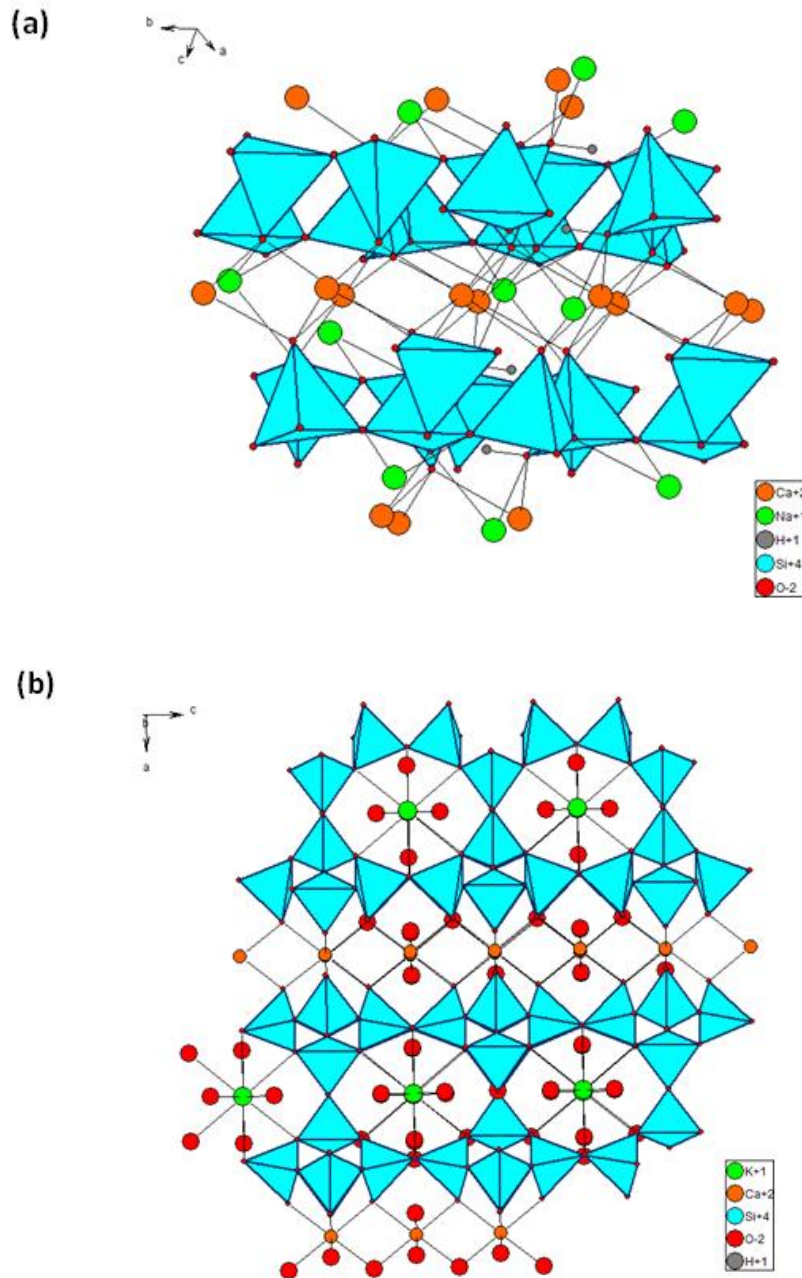


Figure III.9. Représentation schématique de a) la Pectolite triclinique, groupe spatial : P-1, les paramètres $a = 7.980$, $b = 7.023$, $c = 7.018$, $\alpha = 60^\circ$, $\beta = 70^\circ$, $\gamma = 50^\circ$, et de b) la Rhodésite orthorhombique, groupe spatial : Pmam, les paramètres $a = 23,428$, $b = 6,557$, $c = 7,064$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

D'après l'analyse XRD, L'hydratation des C_2S se caractérise généralement par une cinétique plus lente, et la production de Portlandite est moindre par rapport à l'hydratation des C_3S [146].

L'activation de la phase C_2S par les activateurs alcalins NaOH et KOH montre l'apparition de nouvelles phases avec une structure C-S-H, C-N-S-H ou C-K-S-H, selon la composition du mélange de départ hydraté et de son évolution dans le temps. Des phases de gel C-S-H sont formées dans tous les échantillons à 7, 28 et 90 jours avec des quantités différentes. On peut conclure que l'activation en présence d'alcalin (NaOH ou KOH) donne de nouvelles phases de structure C-S-H contenant du sodium ou du potassium. Cependant, il existe une différence dans la cinétique d'hydratation entre les deux activateurs alcalins, ce qui a été confirmé par d'autres études [146-148]. La Figure III.10 présente l'analyse semi-quantitative des phases C_2S activées non dopées et montre clairement que l'activation conduit à la formation des phases hydratées C-S-H, des C-N-S-H lors de l'activation par NaOH et des C-K-S-H lors de l'activation par KOH.

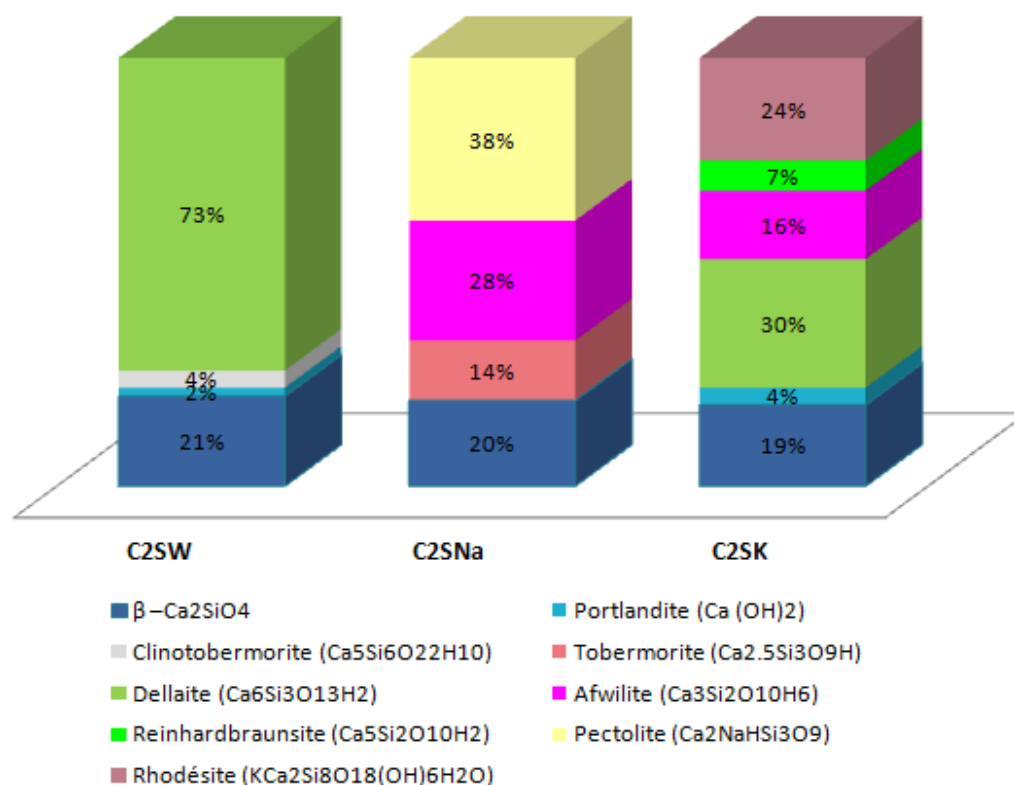
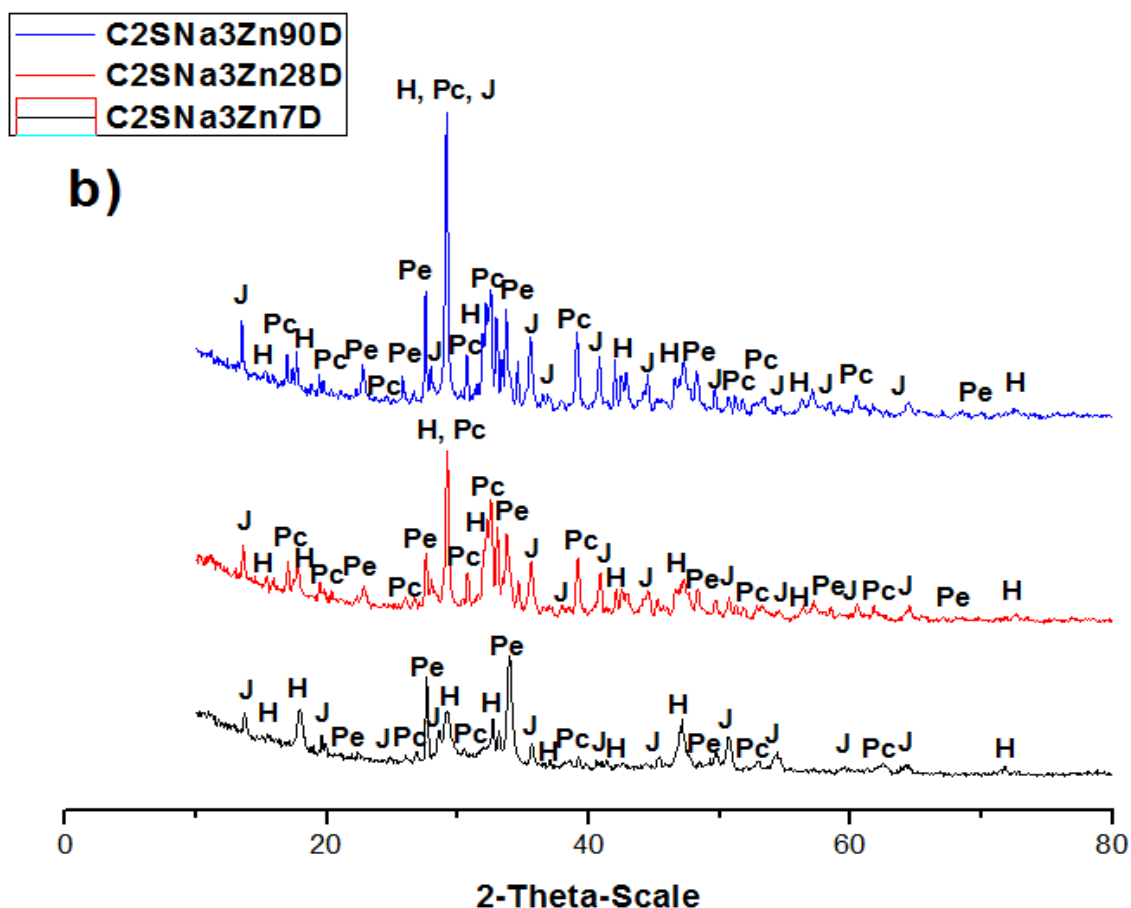


Figure III.10. Analyse semi-quantitative des phases C_2S non dopées activées par les alcalins après 90 jours (%).

III.5.1.2. Les silicates bicalciques dopés

La Figure III.11 rassemble les spectres DRX de la poudre de C_2S activée et dopée par 3 % de zinc à différents temps de durcissement (7, 28 et 90 jours). De manière générale, nous constatons une diminution de l'intensité des pics de C_2S de 7 à 90 jours lorsque l'activation est

La Figure (III.11-b) rassemble les spectres de la phase C_2S activée par NaOH dopée par 3% de zinc à 7 jours (C2SNa3Zn7D), à 28 jours (C2SNa3Zn28D) et à 90 jours (C2SNa3Zn90D). Après 7 jours d'activation par l'hydroxyde de sodium, nous notons la croissance de produits hydratés contenant l'élément Zn $CaZnSi_2O_6$, $Ca_2ZnSi_2O_7$, et $CaZn_2Si_2O_8H_2$, nous observons également la présence de pics de la phase Pectolite ($HNaCa_2Si_3O_9$). Après 90 jours d'hydratation, l'augmentation de la phase Pectolite est toujours observée.

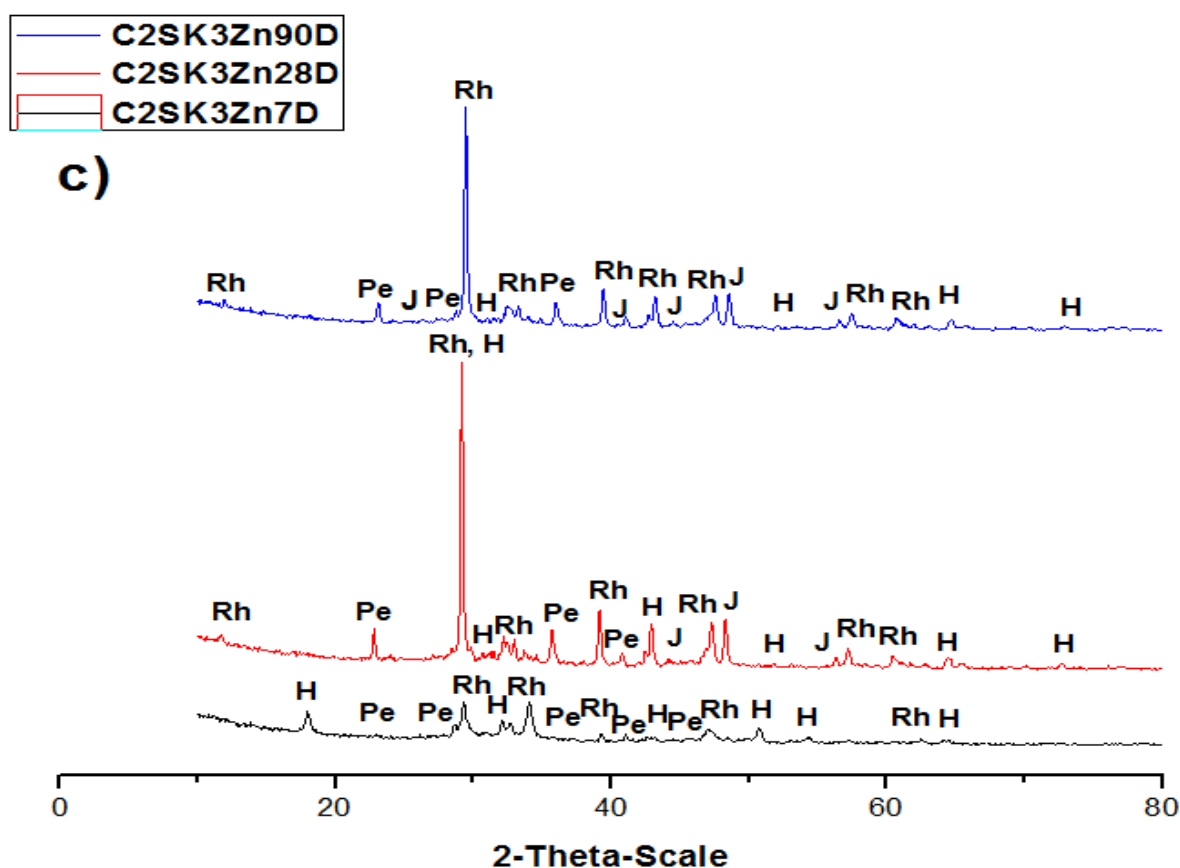


H: Hardystonite ($Ca_2O_7Si_2Zn$), Pe: Petedunnite ($CaZnSi_2O_6$), J: Junitoite ($CaZn_2Si_2O_8H_2$), Pc: Pectolite ($Ca_2NaHSi_3O_9$).

Figure III.11-b. Diagrammes DRX des phases C_2S dopées par 3 % Zn activées par NaOH.

La Figure (III.11-c) rassemble les diagrammes DRX de la bélite dopée par 3% de zinc et activée par KOH à 7 jours (C2SK3Zn7D), à 28 jours (C2SK3Zn28D) et à 90 jours (C2SK3Zn90D). Nous constatons que les pics correspondant la phase C_2S ont complètement disparu. Nous observons également l'apparition de phases contenant du zinc $CaZnSi_2O_6$, $Ca_2ZnSi_2O_7$ et $CaZn_2Si_2O_8H_2$. L'apparition d'une phase contenant du potassium, la Rhodésite

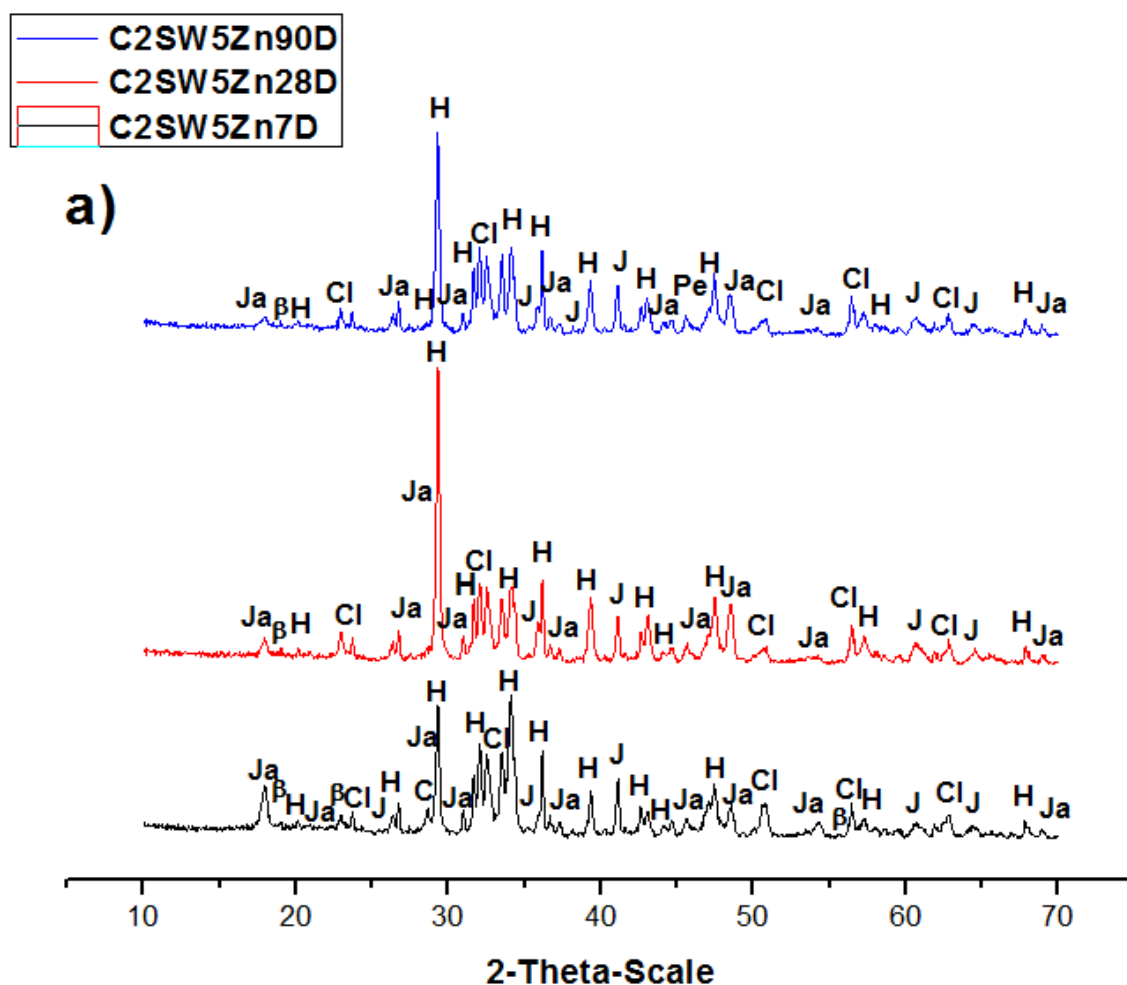
($\text{KC}_2\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$), a également été détectée avec des pics très intenses, confirmant la pénétration de K^+ dans la phase C_2S hydratée. Après 28 et 90 jours de durcissement, une variation de la quantité de phases C-S-H est observée avec l'augmentation de la quantité des phases contenant du potassium C-K-S-H (Rhodésite). Les résultats DRX ont montré une diminution des phases anhydres et une augmentation des phases hydratées activées et dopées ; les éléments de base interagissent avec le Zn dans les phases C-S-H pour former des phases (C-Z-S-H). Selon Wang et al [151], avec l'augmentation du dosage en nanoparticules dans les mortiers de ciment, les propriétés chimiques s'améliorent de manière significative. Récemment, il a été reconnu que le C-S-H joue un rôle dans la liaison et la substitution des atomes [142]. On peut conclure que l'hydratation du C_2S dopée par 3% de zinc activée par NaOH et KOH, conduit à l'apparition de phases contenant du zinc (C-(Z)-S-H) et d'autres phases de structure C-S-H, C-(N)-S-H et C-(K)-S-H, En fonction de la composition initiale du mélange hydraté et de son évolution dans le temps.



Pe: Petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$), H: Hardystonite ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$), J: Junitoite ($\text{CaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_2$), Rh: Rhodésite ($\text{KC}_2\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$).

Figure III.11-c. Diagrammes DRX des phases C_2S dopées par 3 % Zn activées par KOH.

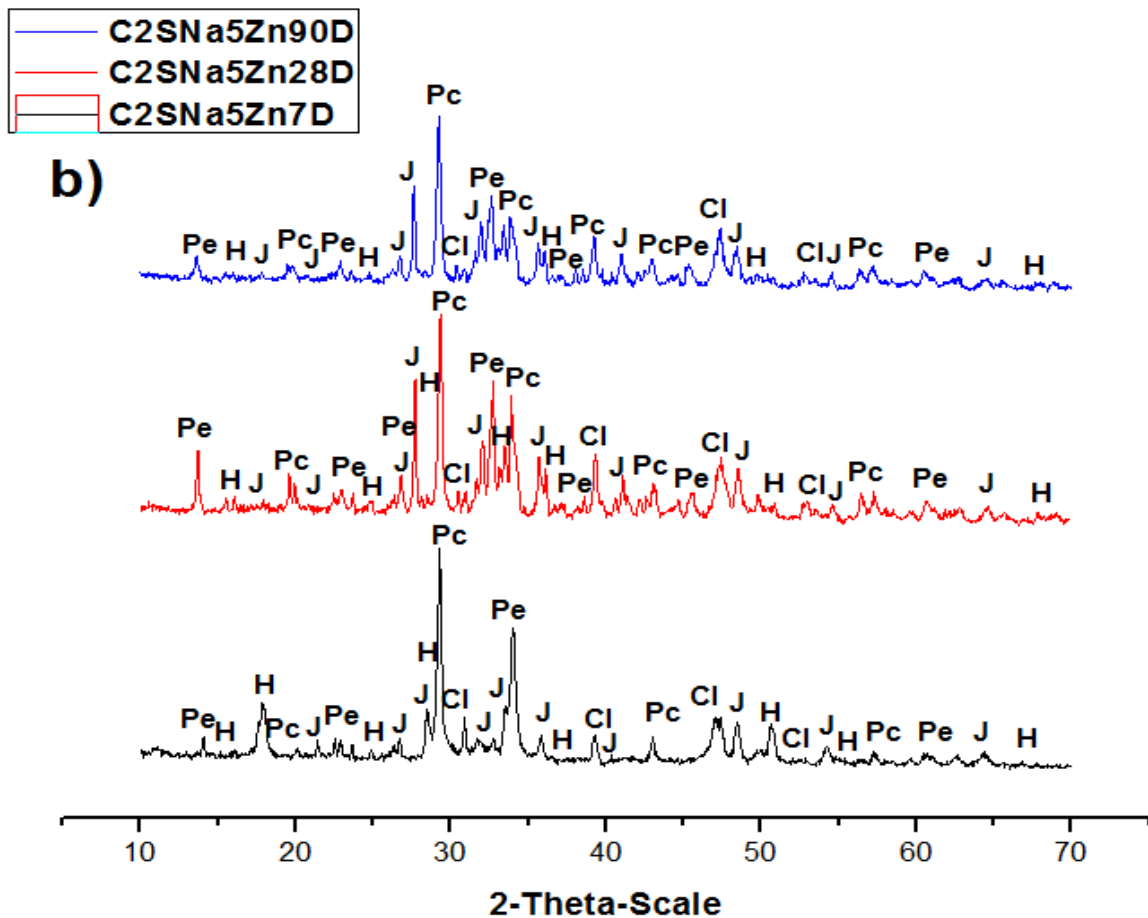
La Figure III.12 rassemble les spectres DRX de la poudre de C₂S dopée par 5% de zinc hydratée avec de l'eau à 7 jours (C2SW5Zn7D), à 28 jours (C2SW5Zn28D) et à 90 jours (C2SW5Zn90D), la progression du C₂S activée par NaOH à 7 jours (C2SNa5Zn7D), à 28 jours (C2SNa5Zn28D) et à 90 jours (C2SNa5Zn90D) et le changement de C₂S activée par KOH à différents temps de durcissement (7 (C2SK5Zn7D), 28 (C2SK5Zn28D) et 90 jours (C2SK5Zn90D)). Nous constatons que l'intensité des pics de C₂S diminue également lors de l'incorporation par 5% de Zn. Par contre, les phases contenant du zinc sont toujours observées (Figure (III.12-a)) ; Ca₂ZnSi₂O₇, CaZn₂Si₂O₈H₂ et nous notons la présence d'une nouvelle phase non identifiée lors du dopage par 3% Zn ; la Clinohedrite CaZnSiO₅H₂ (CaCO₃ + SiO₂ + H₂O + ZnO → CaZnSiO₅H₂ + CO₂), ainsi que l'apparition des nouvelles phases C-S-H ; la Jaffeite Ca₆Si₂O₁₃H₆ (6CaCO₃ + 2SiO₂ + 3H₂O → Ca₆Si₂O₁₃H₆ + 6CO₂) et la Clinotobermorite (Ca₅Si₆O₂₂H₁₀).



β: β-C₂S, C: Clinotobermorite (Ca₅Si₆O₂₂H₁₀), Ja: Jaffeite (Ca₆Si₂O₁₃H₆), H: Hardystonite (Ca₂Zn Si₂O₇), J: Junitoite (CaZn₂Si₂O₈H₂), Cl: Clinohedrite (CaZnSiO₅H₂).

Figure III.12-a. Diagrammes DRX des phases C₂S dopées par 5% Zn hydratées par l'eau.

Après 7 jours d'activation par l'hydroxyde de sodium (Figure III.12-b), nous observons la croissance des produits hydratés contenant l'élément zinc CaZnSi₂O₆, Ca₂ZnSi₂O₇, CaZn₂Si₂O₈H₂ et CaZnSiO₅H₂. Nous avons également noté la présence d'une phase contenant du sodium avec des pics très intenses, la Pectolite (HNaCa₂Si₃O₉), qui s'est améliorée de manière significative à partir de l'âge de 7, 28 à 90 jours.

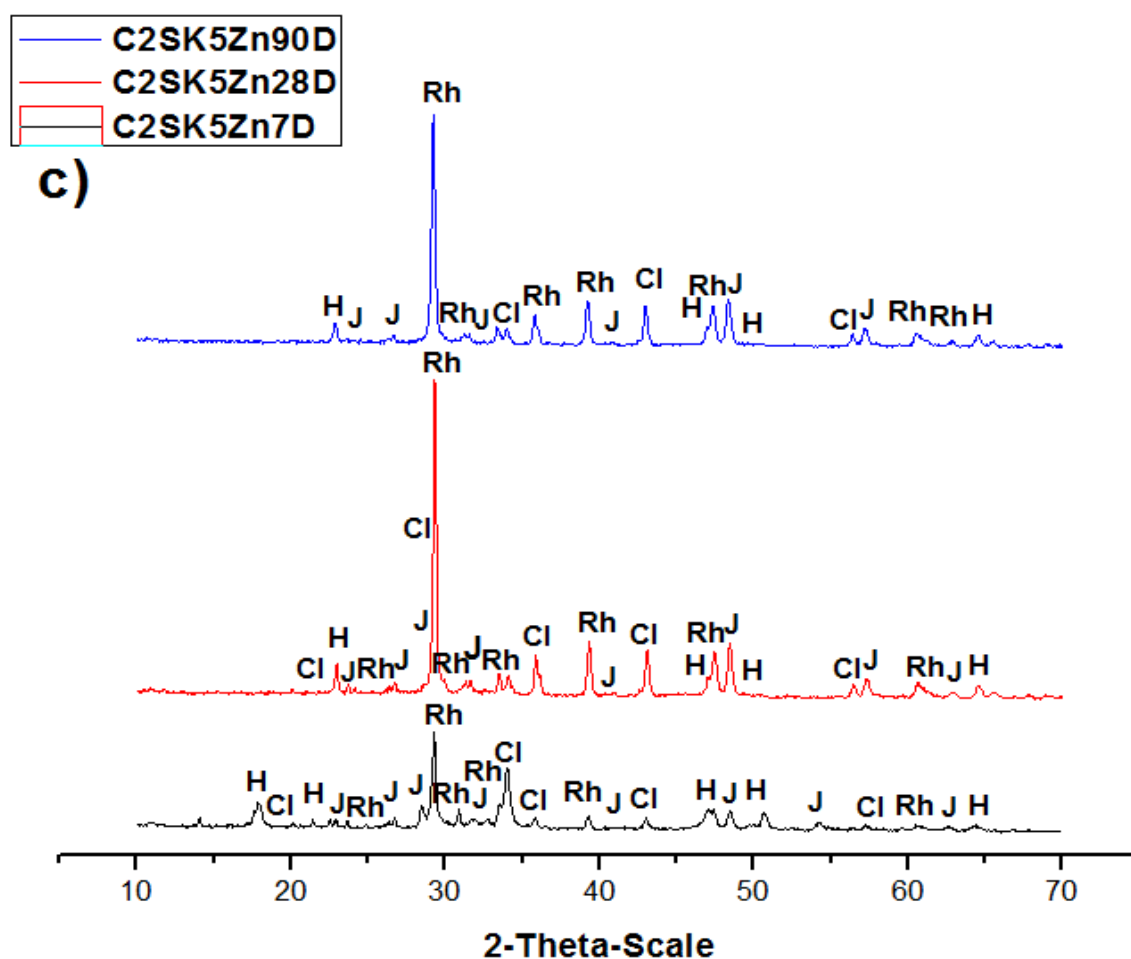


Pe: Petedunnite (CaZnSi₂O₆), H: Hardystonite (Ca₂ZnSi₂O₇), J: Junitoite (CaZn₂Si₂O₈H₂), Cl: Clinohedrite (CaZnSiO₅H₂), Pc: Pectolite (Ca₂NaHSi₃O₉).

Figure III.12-b. Diagrammes DRX des phases C₂S dopées par 5% Zn activées par NaOH.

La Figure (III.12-c) rassemble les diagrammes DRX de la bélite dopée par 5% de zinc et activée par KOH. Nous constatons que les pics correspondant à la phase C₂S ont disparu et qu'il y a apparition de la phase contenant de la Rhodésite potassique (KCa₂(Si₈O₁₈(OH)₆H₂O) et des

phases contenant l'élément Zn $\text{CaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_2$, $\text{CaZnSiO}_5\text{H}_2$ et $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. Ces phases confirment la pénétration de K^+ dans la phase C_2S hydratée. Les résultats DRX montrent la disparition des phases C_2S anhydres tandis que la quantité de phases contenant du zinc C-Z-S-H, les phases C-S-H, C-N-S-H et C-K-S-H augmente avec le temps de durcissement. Ceci est dû à la réaction établie entre le zinc, le sodium, le potassium et les phases hydratées de la bélite. Par conséquent, un dopage de 5 % entraîne la croissance de phases contenant du zinc C-(Z)-S-H et d'autres phases avec une structure C-(N)-S-H et C-(K)-S-H. On peut conclure que l'augmentation du pourcentage de zinc conduit à une croissance des phases C-Z-S-H, C-N-S-H et C-K-S-H. Ce phénomène est normal puisque le zinc s'hydrate facilement dans les phases C-(N)-S-H et C-(K)-S-H. Divers travaux ont indiqué que les cations de métaux lourds, dont Zn^{2+} , peuvent remplacer Ca^{2+} et être introduits dans le gel C-S-H [38], certains ont suggéré que le zinc se lie plus fortement au gel de C-S-H [42]. Cependant, plus récemment, le rôle du gel de C-S-H a été de plus en plus reconnu comme le moyen le plus probable de liaison, en particulier lors du dopage de Zn^{2+} dans la couche intermédiaire de C-S-H [36-43].



H: Hardystonite ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$), J: Junitoite ($\text{CaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_2$), Cl: Clinohedrite ($\text{CaZnSiO}_5\text{H}_2$),

Rh: Rhodesite ($\text{KCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$).

Figure III.12-c. Diagrammes DRX des phases C_2S dopées par 5% Zn activées par KOH.

La Figure III. 13 présente une analyse semi-quantitative des phases C_2S activées et dopées par 3 et 5 % de zinc, confirme les résultats obtenus et montre clairement que l'activation et le dopage conduisent à la formation des phases C-S-H, C-Z-S-H, C-N-S-H et C-K-S-H.

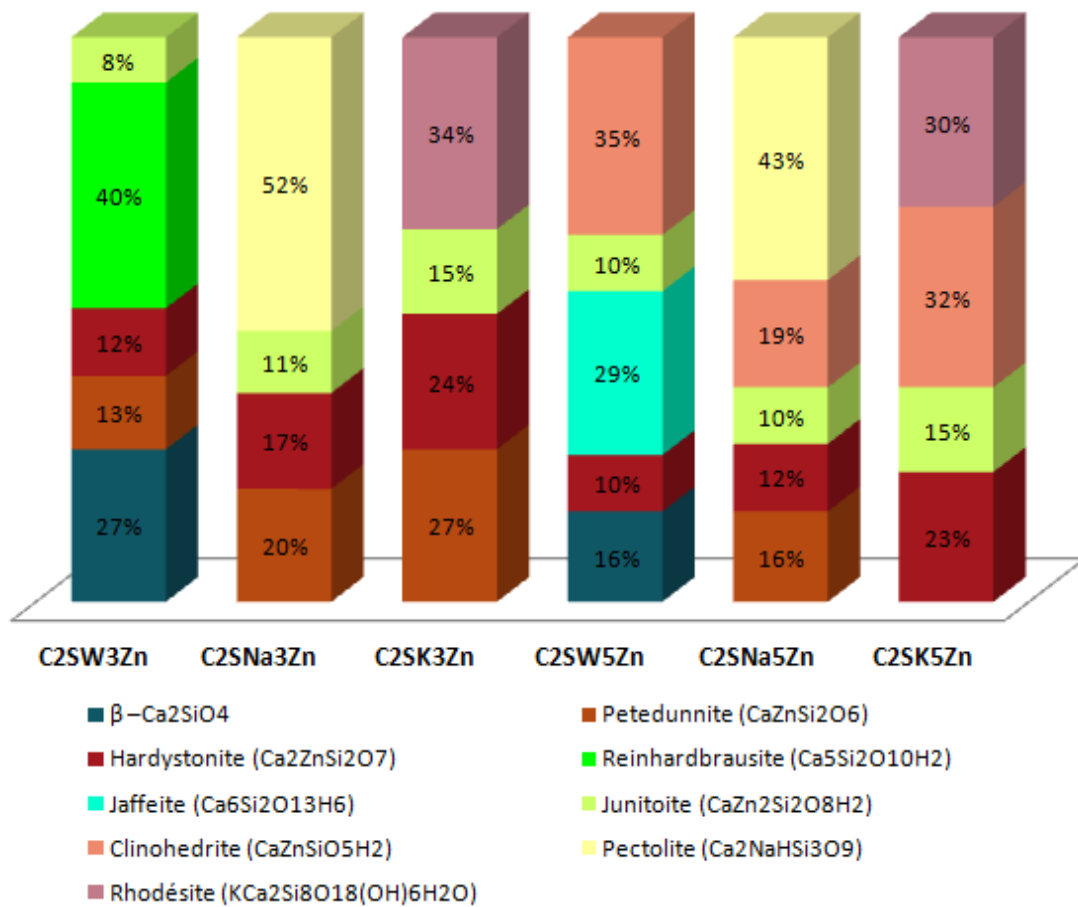


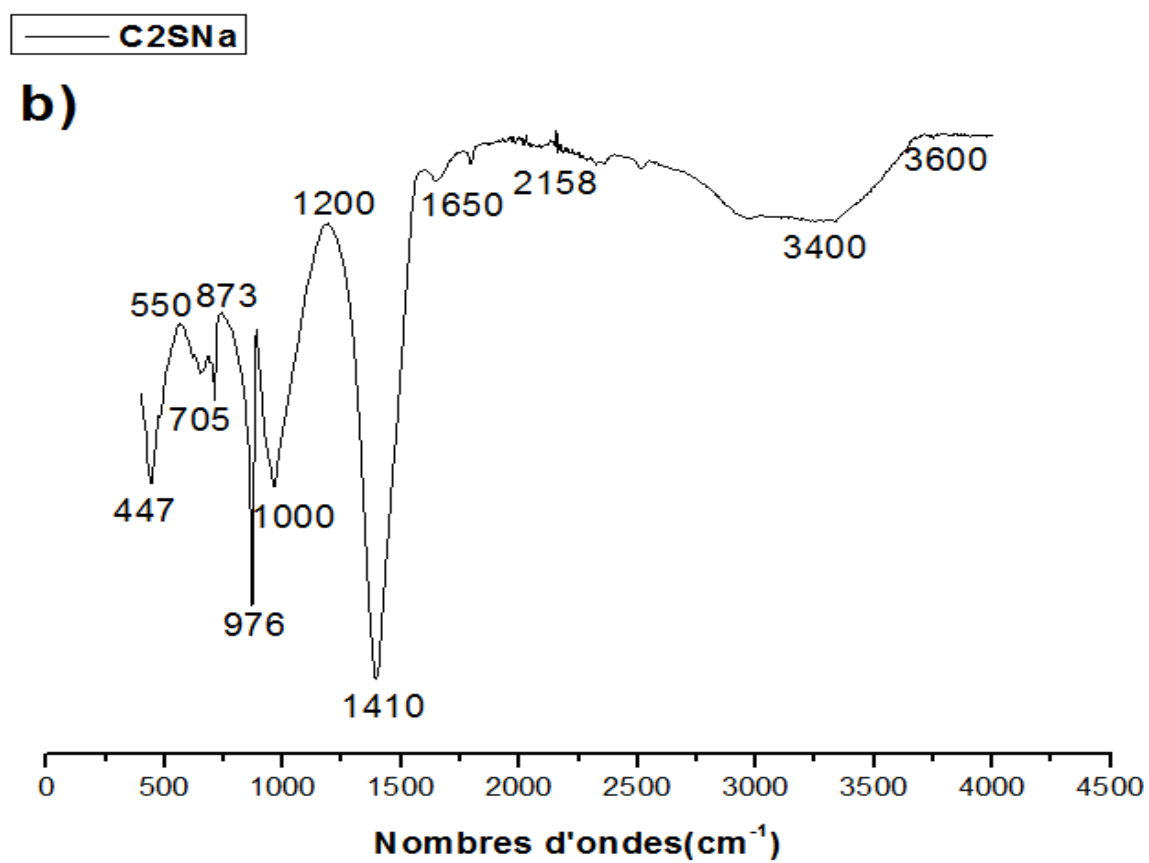
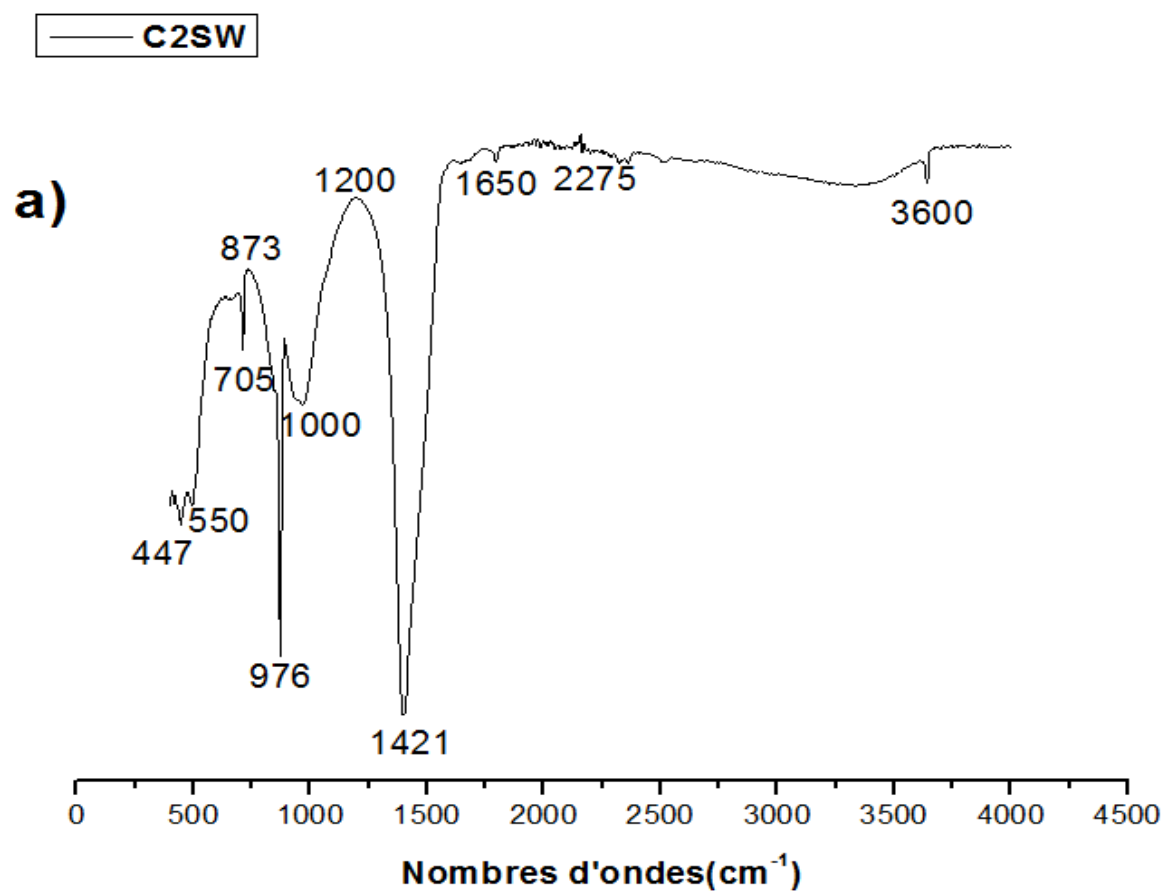
Figure III.13. Analyse semi-quantitative des phases C_2S dopées activées par les alcalins après 90 jours (%).

III.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

III.5.2.1. Les silicates bicalciques non-dopés

L'analyse FTIR étant un test qualitatif, lorsque l'hydratation et l'activation ont été effectuées à

7, 28 et 90 jours, nous avons trouvé le même spectre pour chaque série. La Figure III.14 rassemble les spectres FTIR des échantillons après hydratation (C2SW) et activation alcaline avec NaOH (C2SNa) et KOH (C2SK). Les bandes principales sont situées dans trois régions: $3600-1600\text{ cm}^{-1}$, $1600-1200\text{ cm}^{-1}$ et $1200-447\text{ cm}^{-1}$. Pour les échantillons hydratés avec l'eau (Figure III. 14-a)), l'intensité de la bande de 3600 cm^{-1} , générée par la vibration d'étirement de la liaison O-H, associée aux molécules d'eau dans le gel C-S-H est faible par rapport aux échantillons activés avec NaOH et KOH (Figure III.14 (b-c)). La bande très large autour de 3400 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement OH de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cette région contient des signaux de toutes les vibrations d'étirement OH dans le silicate de calcium hydraté synthétisé, entre les couches et à la surface (Si-OH, Ca-OH et H_2O) [144]. Par conséquent, une légère augmentation de la bande de 3400 cm^{-1} a été observée au cours de l'hydratation et l'activation, ce qui est lié à la présence de produits hydratés. La bande à environ 705 cm^{-1} est caractéristique de l'étirement de H_2O . Les bandes à 447 et 550 cm^{-1} sont attribuables aux deux silicates de calcium. La bande autour de $1410-1421\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration des ions carbonates libres [118]. Nous pouvons également observer dans tous les échantillons hydratés une bande d'absorption située à environ 1650 cm^{-1} due à la flexion H-O-H des molécules d'eau attribuée à la formation du gel C-S-H. Les pics de la bande Si-O apparaissant à 873 et 1000 cm^{-1} sont générés par des vibrations d'étirement Si-O asymétriques dans les groupes SiO_4 [152], attribuées à des signaux d'épaulement liés à la bélite. Les pics situés autour de $976-1200\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques de la phase C-S-H de la Tobermorite et des C-S-H (Clinotobermorite, Rosenhahnite, Dellaite, Afwilite, Jaffeite et Reinharbraunsite), l'intensité de ces pics augmentant avec le temps entre 7 et 90 jours. Les pics situés autour de $2158 - 2275\text{ cm}^{-1}$ peuvent être liés à la présence de carbonate de calcium, la diminution de la quantité de carbonate de calcium indique que l'hydratation progresse [153]. Le spectre FTIR montre que l'intensité des bandes d'absorption du C_2S diminue avec le temps. En d'autres termes, les bandes d'absorption caractéristiques du C_2S anhydre sont remplacées par celles des produits d'hydratation.



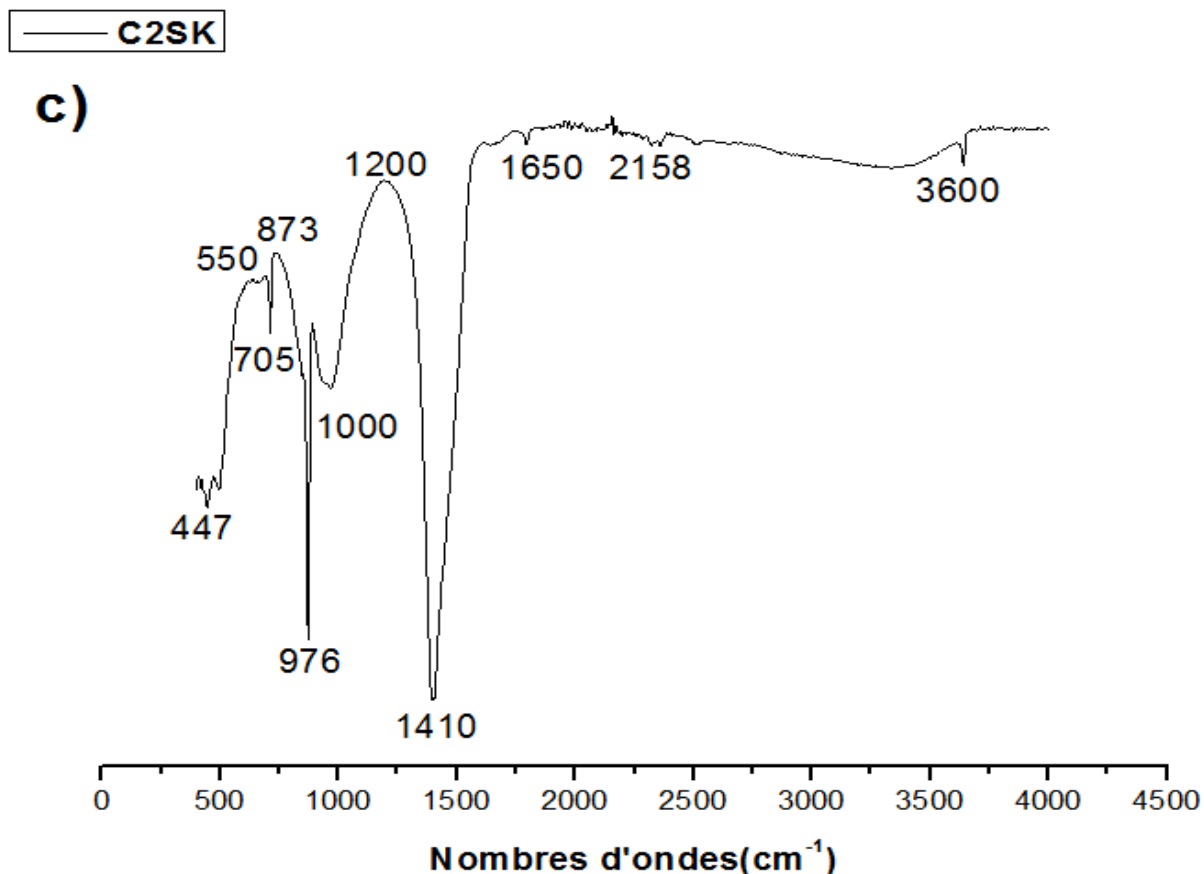


Figure III.14. Spectres FTIR des phases C₂S hydratées avec (a) de l'eau, (b) du NaOH et (c) du KOH.

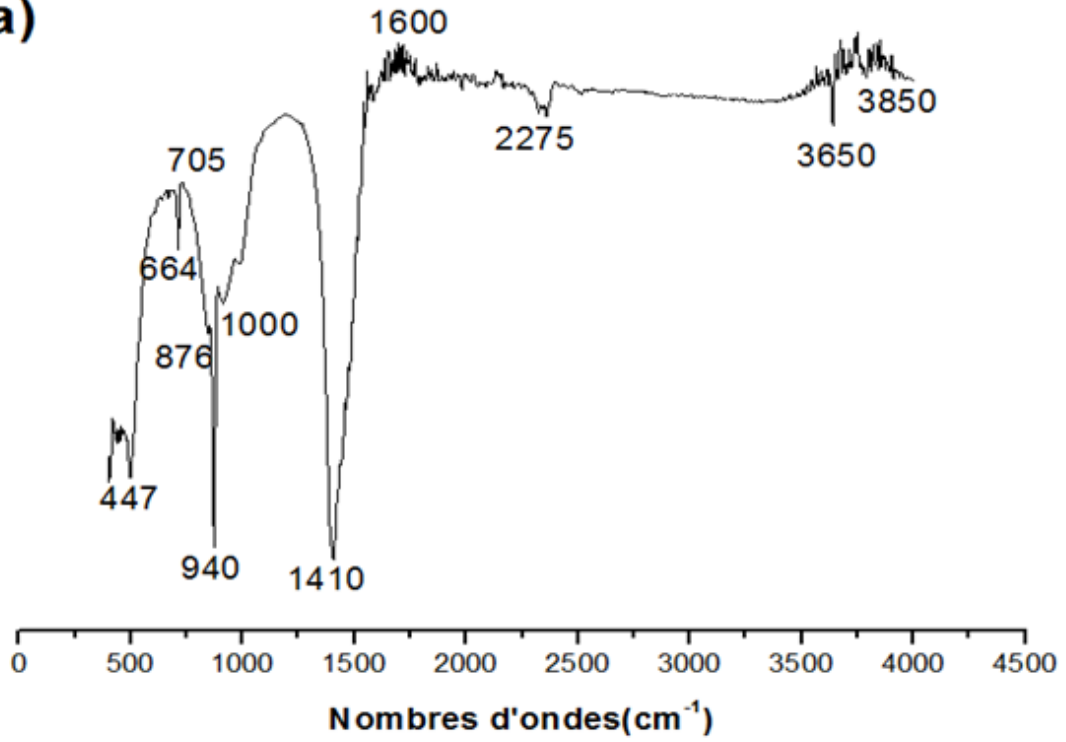
III.5.2.2. Les silicates bicalciques dopés

Cette analyse est un test qualitatif, donc lorsque l'activation et le dopage par 3 et 5% de zinc ont été effectués à 7, 28 et 90 jours, nous avons trouvé le même spectre pour chaque série. La Figure III.15 rassemble les spectres FTIR des échantillons activés et dopés par 3 et 5% de Zn ; hydratés avec de l'eau (C2SW3-5Zn) et activés par NaOH (C2SNa3-5Zn) et KOH (C2SK3-5Zn). La bande très large autour de 3400 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirement OH de la Portlandite Ca(OH)₂ résultant de l'hydratation du C₂S. Cette partie du spectre est indicative des interactions impliquant les groupes O-H, les molécules H₂O et les anions intercalés [145]. Nous notons une légère augmentation de l'intensité de la bande de l'eau à environ 3400 cm⁻¹ pendant les jours d'hydratation liée à la présence de produits hydratés notamment lors de l'activation alcaline (NaOH-KOH). L'intensité du pic de ces bandes augmente avec le temps, surtout pendant l'activation, ce qui peut s'expliquer par le degré de dépolymérisation de la chaîne de silicium avec l'addition de NaOH et de KOH. Nous observons également une bande d'absorption située

à environ 1600 cm^{-1} due à la flexion H-O-H des molécules d'eau attribuée à la formation du gel C-S-H. La bande autour de $1410 - 1480\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration des ions carbonates libres [118]. Lors du dopage par 3 et 5 % de zinc, l'apparition d'une certaine bande autour de $3650 - 3850\text{ cm}^{-1}$ est due à la formation de phases contenant du zinc [118, 141]. Les pics apparaissant à 447 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} sont générés par des vibrations d'étirement Si-O asymétriques attribuées à C_2S [144, 152, 153]. Lors de l'activation alcaline, un pic à 962 cm^{-1} est apparu ; le pic à 962 cm^{-1} est lié à l'étirement Si-O correspondant à la formation de C-S-H. L'intensité des bandes à 940 et 876 cm^{-1} du gel C-S-H diminue lors de l'activation avec KOH et NaOH. Les pics à environ $960 - 1000\text{ cm}^{-1}$ qui sont apparus dans toutes les séries sont caractéristiques de la phase C-S-H de la Tobermorite et des phases C-S-H, l'intensité de ces pics s'est avérée augmenter avec le temps de 7 jours à 90 jours. Le pic à environ 664 cm^{-1} est attribué aux modes de flexion Si-O-Si de l'eau que l'on peut trouver dans la Clinotobermorite. L'activation alcaline par KOH et NaOH augmente le degré de carbonatation. En effet, le pic à 890 cm^{-1} , qui apparaît avec le silicate de calcium hydraté, diminue en intensité lors de l'activation par NaOH et KOH en raison de l'augmentation de la polymérisation et de la réduction des phases non réagies, en particulier $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les pics situés à $2275 - 2450\text{ cm}^{-1}$ peuvent être liés à la présence de carbonate de calcium. Le spectre FTIR montre que l'intensité des bandes d'absorption du C_2S diminue avec l'augmentation du temps ; les bandes d'absorption caractéristiques du C_2S anhydre sont remplacées par celles des produits d'hydratation, en particulier lors du dopage avec du Zn et lors de l'activation avec NaOH ou KOH. L'analyse FTIR confirme donc la présence des phases détectées par l'analyse XRD.

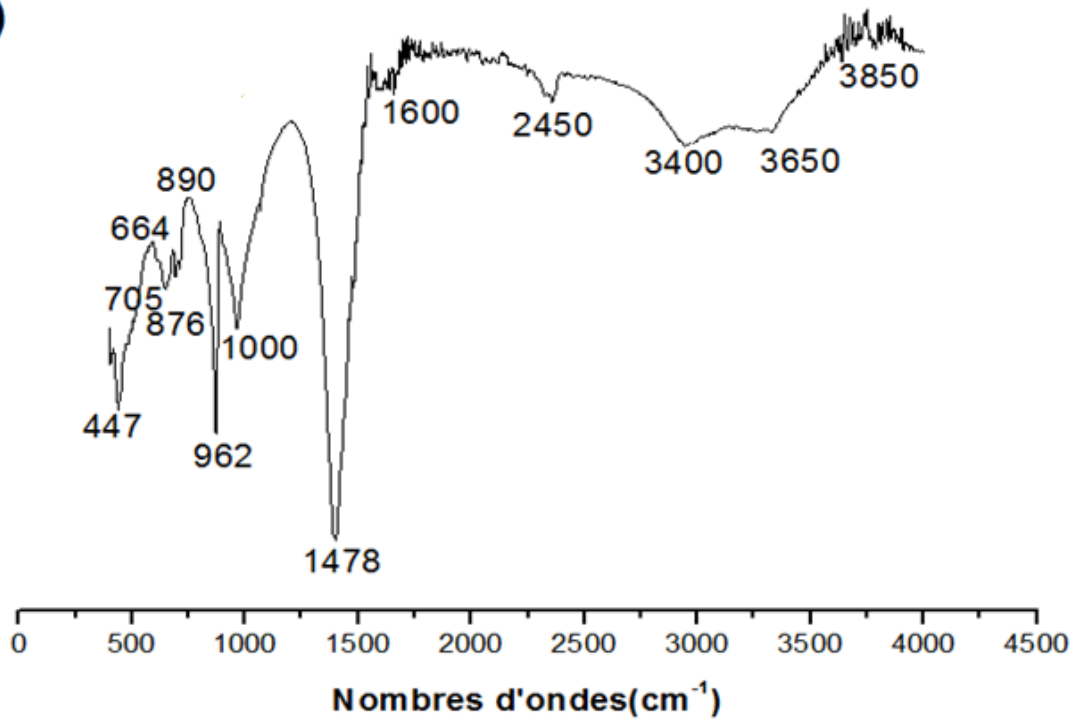
— C2SW3-5Zn

a)



— C2SNa3-5Zn

b)



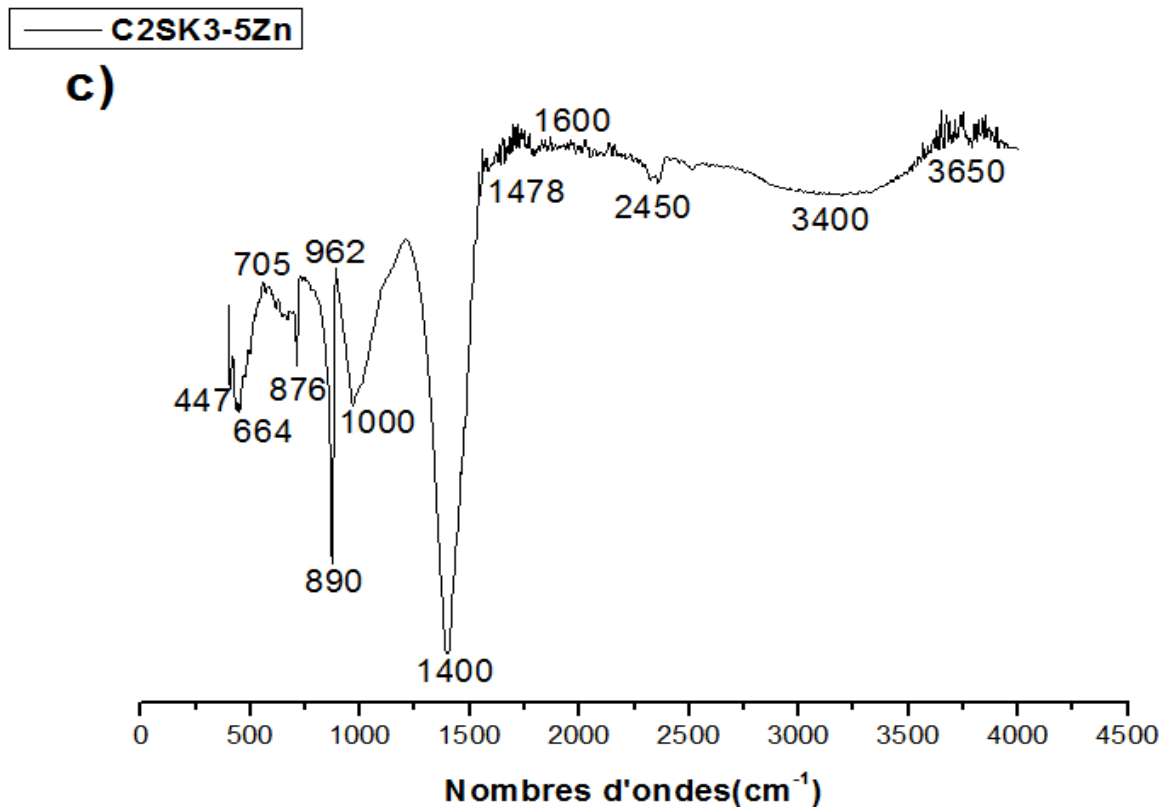


Figure III.15. Spectres FTIR des phases C_2S dopées par Zn hydratées avec (a) de l'eau, (b) du NaOH et (c) du KOH.

III.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons examiné les possibilités offertes par l'utilisation de poudres de verre et de coquillage dans la synthèse de clinker bélitique et de silicate dicalcique, tout en examinant l'incorporation du zinc dans ce dernier. Dans le chapitre antérieur, nous avons démontré que la synthèse de la phase bélitique a été réalisée avec succès à une température relativement basse de 1000 °C, confirmée par différentes techniques d'analyse telles que la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique. De plus, l'analyse chimique qualitative a corroboré nos résultats, suggérant que l'utilisation de déchets industriels et naturels peut être une voie appropriée pour la synthèse de matériaux cimentaires écologiques.

Dans le chapitre actuel, nous avons étudié la synthèse du silicate dicalcique dopé au zinc et activé par NaOH-KOH en utilisant des poudres de verre et de coquillage. Nous avons caractérisé les échantillons par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée

de Fourier et microscopie électronique à balayage, en comparant les silicates bicalciques dopés et non-dopés. Les résultats ont indiqué que l'incorporation de zinc a entraîné une augmentation significative de la formation de phases hydratées, notamment des phases C-Z-S-H contenant du zinc, des phases contenant du sodium C-N-S-H et du potassium C-K-S-H. Ces résultats sont prometteurs pour le développement de matériaux cimentaires écologiques et durables pour l'industrie de la construction. Toutefois, Des investigations supplémentaires sont requises pour perfectionner les paramètres de synthèse et évaluer avec précision les propriétés mécaniques du C₂S synthétisé à partir de ce mélange de matériaux naturels et industriels.

En somme, cette étude crée une opportunité pour de nouvelles explorations dans le domaine des matériaux de construction écologiques et durables, en montrant comment les déchets industriels et naturels peuvent être valorisés pour produire des matériaux écologiques avec des propriétés hydrauliques et structurales adéquates pour la construction.

***Chapitre IV : Elaboration de mortiers par des
clinkers béliques***

IV.1. Introduction

Après avoir étudié l'hydratation et l'activation chimique des silicates bicalciques dopés avec du zinc dans le chapitre précédent, nous allons maintenant passer à l'étape suivante de notre recherche, qui consiste à élaborer de mortiers à base de ces clinkers belitiques. Dans ce chapitre, nous allons explorer la préparation de ces mortiers ainsi que leur résistance à la compression. Nous commencerons une section consacrée à la préparation des mortiers. Ensuite, nous examinerons la résistance à la compression des mortiers belitiques non-dopés et dopés avec du zinc, qu'ils soient hydratés ou activés. Nous poursuivrons avec l'étude de la résistance à la compression des mélanges de mortier belitiques dopés, hydratés ou activés. Ces résultats sont importants pour examiner les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires obtenus à partir de matériaux naturels et industriels, et ainsi contribuer à la recherche de solutions plus durables pour l'industrie de la construction.

IV.2. Préparation des mortiers

Pour l'élaboration des mortiers, nous avons préparé trois mélanges de ciments belitiques mentionnés dans le Tableau IV.1, en utilisant : la phase C_2S synthétisée comme clinker, la poudre de coquillage utilisée comme calcaire est située dans la fraction granulométrique ($40 < g < 100 \mu m$) et le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Nous avons bien homogénéisé ces constituants. Ensuite, le mélange obtenu est tamisé pour s'assurer que les ciments résultants ont une granulométrie inférieure à $100 \mu m$.

Les mortiers ont été préparés avec les ciments (BMC1, BMC2 et BMC3) et du sable normalisé (1:3 en poids). Le rapport eau/solide était de 0,4 et pour l'activation alcaline avec NaOH ou KOH on a utilisée des solutions de 6 M.

Tableau IV.1. Composition des mélanges préparés.

Composition (%) Échantillons	C₂S	Poudre de coquillage	Gypse
BMC1	56	41	3
BMC2	62	35	3
BMC3	72	25	3

Les ciments préparés et l'eau ou bien NaOH ou KOH ont été mélangés pendant quelques secondes pour obtenir une bonne homogénéité. Le sable a ensuite été ajouté à la pâte et mélangé pendant 3 minutes à vitesse lente (140 tour / min) et pendant 2 minutes à vitesse rapide (280 tour/ min). Les mortiers ont été versés dans des moules huilés ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) et conditionnés avec 15 chocs pour éliminer l'air emprisonné. À la fin du coulage, les échantillons sont transférés dans la chambre humide ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 96 % HR) et après 24 heures, les échantillons sont ensuite démoulés et durcis sous l'eau, NaOH ou KOH jusqu'au jour de l'essai (28, 65 et 90 jours). Les mortiers élaborés avec les ciments BMC1, BMC2 et BMC3 sont présentés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Notation des mortiers élaborés.

Mortiers élaborés	Mortiers hydratés par H₂O	Mortiers activés par NaOH	Mortiers activés par KOH	Mortiers dopés (5%Zn) hydratés (H₂O)	Mortiers dopés (5%Zn) activés (NaOH)	Mortiers dopés (5%Zn) activés (KOH)
Notation	BMC1H BMC2H BMC3H	BMC1N BMC2N BMC3N	BMC1K BMC2K BMC3K	BMC1ZH BMC2ZH BMC3ZH	BMC1ZN BMC2ZN BMC3ZN	BMC1ZK BMC2ZK BMC3ZK

Les résistances à la compression des échantillons durcis ont été déterminée conformément à la norme ASTM C109 [154] à 28, 65 et 90 jours.

IV.3. Résistance à la compression des mortiers bélitiques non-dopés

IV.3.1. Mortiers non-dopés hydratés (H₂O)

La Figure IV.1 montre les valeurs des résistances à la compression des mortiers BMC1H, BMC2H et BMC3H à 28, à 65 et à 90 jours, hydratés avec de l'eau désionisée. D'après les résultats obtenus, il est observé que la résistance de tous les échantillons augmente au fil du temps de 28, 65 à 90 jours. Pour BMC1H, les résultats pour 28, 65 et 90 jours étaient respectivement de 12,73 MPa, 18,8 MPa et 30,05 MPa, comme indiqué dans le Tableau IV.3. Pour le BMC2H, les résultats ont atteint 14,4 MPa, 21,15 MPa et 26,33 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Les résistances des mortiers BMC3 ont atteint 11,23 MPa, 16,63 MPa et 28,1 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Nous constatons que les éprouvettes préparées avec le ciment BMC2 présentent les valeurs de résistance à la compression les plus élevées

après 28 et 65 jours de cure, tandis que celles préparées avec le ciment BMC3 présentent les résistances les plus faibles. Après 90 jours, l'échantillon préparé avec le ciment BMC1 présente la valeur de résistance la plus élevée, suivi par ceux préparés avec le ciment BMC3 et le ciment BMC2 respectivement. Après 28 et 65 jours, nous remarquons que la meilleure résistance est obtenue avec 35 % de calcaire (poudre de coquillage). Alors qu'après 90 jours, la bonne résistance est obtenue avec 41 % de poudre de coquillage. L'effet du calcaire (poudre de coquillage) dépend donc de sa concentration dans le mélange et du temps de durcissement. Pour le mélange contenant 25 % de calcaire, nous obtenons des valeurs faibles à 28 et 65 jours et des valeurs moyennes à 90 jours. On peut dire que l'effet du calcaire pour cette concentration n'est pas significatif et que c'est le pourcentage important de la phase C₂S (72 %) qui contribue à la résistance à 90 jours. En général, le calcaire augmente l'eau effective disponible pour l'hydratation et donc l'espace pour la croissance des hydrates, il fournit également des sites de nucléation pendant l'hydratation [155]. Certaines études ont rapporté que l'ajout de calcaire améliore la résistance à la compression, surtout à des âges plus jeunes [156]. Cependant, il existe une concentration optimale pour laquelle la résistance est maximale [157]. En revanche, une étude a révélé que la concentration optimale de gypse contribue également au développement de la résistance à la compression en favorisant l'hydratation de la bélite [155]. Bouregba et al [111] ont trouvé que la résistance du C₂S synthétisé par valorisation de poudres de verre et de coquillages a une valeur de 7,695 MPa à 72 jours. Ainsi, nous constatons que l'ajout de calcaire et de gypse à des concentrations optimales améliore le comportement mécanique de la bélite.

Tableau IV.3. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers hydratés (MPa).

	BMC1H	BMC2H	BMC3H
28 Jours	12,73	14,4	11,23
65 Jours	18,80	21,15	16,63
90 Jours	30,05	26,33	28,10

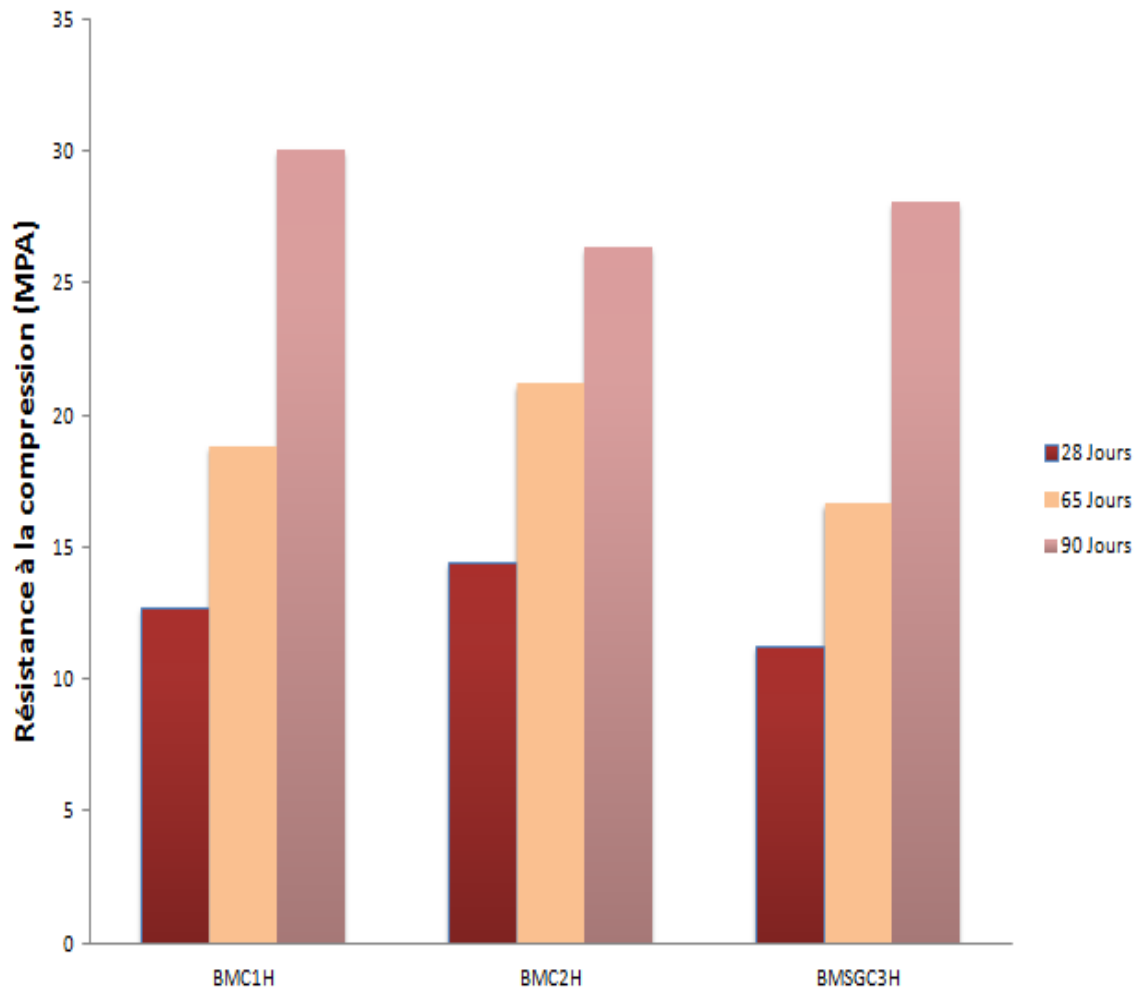


Figure IV.1. Evolution de la résistance à la compression des mortiers hydratés à 28, 65 et 90 jours.

IV.3.2. Mortiers non dopés activés par NaOH ou KOH

Les Figures IV.2 et IV.3 présentent les données relatives à la résistance à la compression des mortiers BMC1N, BMC2N et BMC3N et BMC1K, BMC2K et BMC3K activés par NaOH ou KOH, respectivement. Les résultats indiquent une augmentation de la résistance de tous les échantillons au fil du temps, passant de 28 jours à 90 jours. Les résultats de la résistance à la compression ont montré qu'après 28 jours, la résistance de l'échantillon de C₂S activée avec une solution de KOH était plus élevée que celle de l'échantillon de C₂S activée avec NaOH. Pour BMC1N, les résultats pour 28, 65 et 90 jours étaient respectivement de 14,35 MPa, 19,80 MPa et 30,30 MPa, comme indiqué dans le Tableau IV.4. Pour le BMC2N, les résultats ont atteint 15,40 MPa, 23,15 MPa et 29,93 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Les résistances des mortiers BMC3N ont atteint 13,23 MPa, 18,66 MPa et 28,90 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Nous constatons que les éprouvettes préparées avec le ciment BMC2N

présentent les valeurs de résistance à la compression les plus élevées après 28 et 65 jours, tandis que celles préparées avec le ciment BMC3N présentent les résistances les plus faibles. Après 90 jours, l'échantillon préparé avec le ciment BMC1N présente la valeur de résistance la plus élevée, suivi par ceux préparés avec le ciment BMC2N et le ciment BMC3 respectivement. Après 28 et 65 jours, nous remarquons que la meilleure résistance est obtenue avec 35 % de calcaire (poudre de coquillage). Alors qu'après 90 jours, la bonne résistance est obtenue avec 41 % de poudre de coquillage. Pour BMC1K, les résultats pour 28, 65 et 90 jours étaient respectivement de 15,35 MPa, 25,30 MPa et 43,10 MPa, comme indiqué dans le Tableau IV.5. Pour le BMC2K, les résultats ont atteint 16,30 MPa, 24,16 MPa et 34,33 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Les résistances des mortiers BMC3K ont atteint 14,33 MPa, 27,10 MPa et 36,13 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Nous constatons que les éprouvettes préparées avec le ciment BMC1K présentent les valeurs de résistance à la compression les plus élevées après 28, 65 et 90 jours de cure, suivies par celles préparées avec le ciment BMC3K et pour les BMC2K présentent les résistances les plus faibles. On peut conclure que la bonne résistance est obtenue avec 41 % de poudre de coquillage, le calcaire (poudre de coquillage) augmente l'eau effective disponible pour l'hydratation et donc l'espace pour la croissance des hydrates. Il est établi que la formation de C-S-H est responsable du développement de la résistance mécanique. L'hydratation du C₂S est généralement lente aux premiers stades, mais elle contribue principalement à la résistance aux âges plus avancés. Nous avons observé un développement partiel de la résistance à 28 jours, avec une amélioration notable à 65 et 90 jours, en particulier pour le C₂S avec KOH (43,10 MPa) par rapport à la phase hydratée avec de l'eau ou du NaOH uniquement. Cette observation peut être attribuée à la position du potassium dans la structure C-(K)-S-H. Le potassium est logé dans les tunnels de la structure C-(K)-S-H, renforçant ainsi la microstructure du système, contrairement au sodium qui se trouve entre les couches du C-(N)-S-H. Par conséquent, les propriétés mécaniques sont améliorées.

Tableau IV.4. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers activés par NaOH (MPa).

	BMC1N	BMC2N	BMC3N
28 Jours	14,35	15,40	13,23
65 Jours	19,80	23,15	18,66
90 Jours	30,30	29,93	28,90

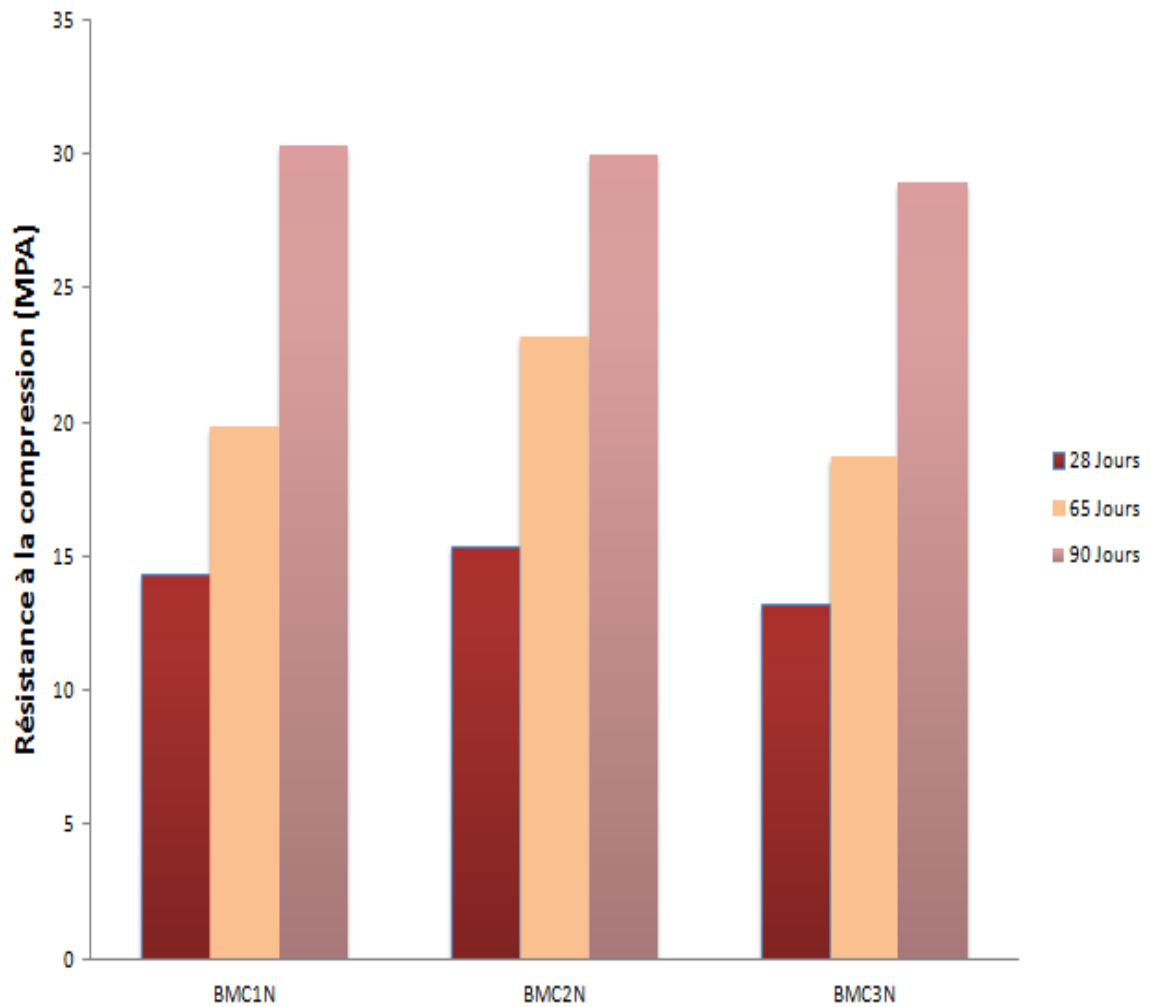


Figure IV.2. Evolution de la résistance à la compression des mortiers activés par NaOH à 28, 65 et 90 jours.

Tableau IV.5. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers activés par KOH (MPa).

	BMC1K	BMC2K	BMC3K
28 Jours	15,35	16,30	14,33
65 Jours	25,30	24,16	27,10
90 Jours	43,10	34,33	36,13

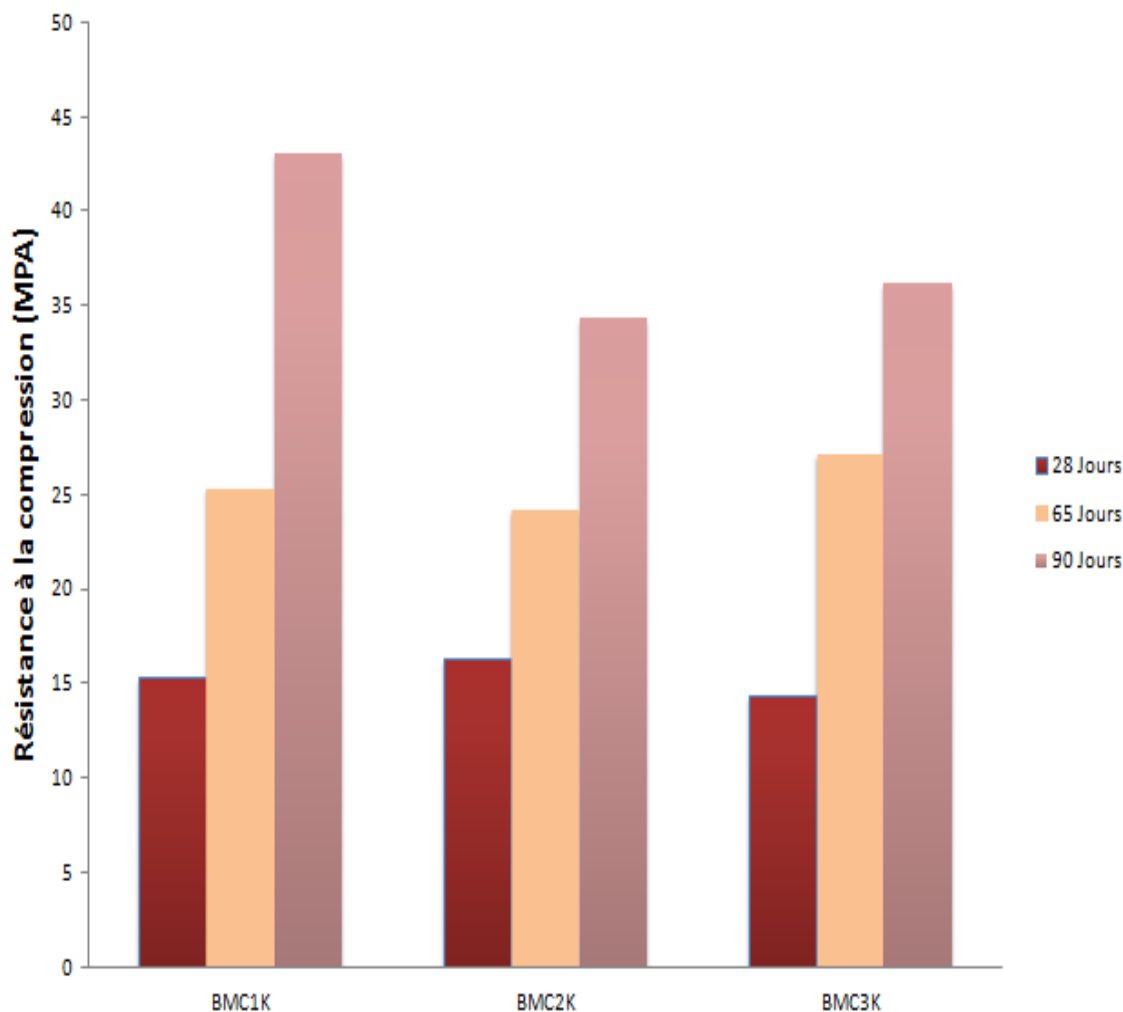


Figure IV.3. Evolution de la résistance à la compression des mortiers activés par KOH à 28, 65 et 90 jours.

IV.4. Résistance à la compression des mortiers bélitiques dopés au zinc

IV.4.1. Mortiers dopés hydratés (H₂O)

La Figure IV.4 illustre les valeurs de résistance à la compression des mortiers BMC1ZH, BMC2ZH et BMC3ZH à 28, à 65 et à 90 jours, dopés par le zinc, hydratés avec de l'eau désionisée. Les résultats indiquent une augmentation de la résistance de tous les échantillons au fil du temps, passant de 28 jours à 90 jours. Pour BMC1ZH, les résultats pour 28, 65 et 90 jours étaient respectivement de 13,33 MPa, 19,10 MPa et 31,10 MPa, comme indiqué dans le Tableau IV.6. En comparaison aux mortiers non dopés au zinc, nous observons une augmentation des valeurs de résistance à la compression suite à l'ajout de zinc. Pour le BMC2ZH, les résultats ont

atteint 15,80 MPa, 23,10 MPa et 28,13 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Les résistances des mortiers BMC3ZH ont atteint 13,33 MPa, 17,15 MPa et 29,30 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Nous constatons que les éprouvettes préparées avec le ciment BMC1ZH présentent les valeurs de résistance à la compression les plus élevées après 90 jours de cure, suivies par ceux préparés avec le ciment BMC3 (BMC3ZH), tandis que celles préparées avec le ciment BMC2 (BMC2ZH) présentent les résistances les plus faibles à 90 jours. Nous remarquons que la meilleure résistance après 90 jours est obtenue avec 41 % de calcaire (poudre de coquillage). L'effet du calcaire (poudre de coquillage) dépend donc de sa concentration dans le mélange et du temps de durcissement.

Tableau IV.6. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et hydratés par H₂O (MPa).

	BMC1ZH	BMC2ZH	BMC3ZH
28 Jours	13,33	15,80	13,33
65 Jours	19,10	23,10	17,15
90 Jours	31,10	28,13	29,30

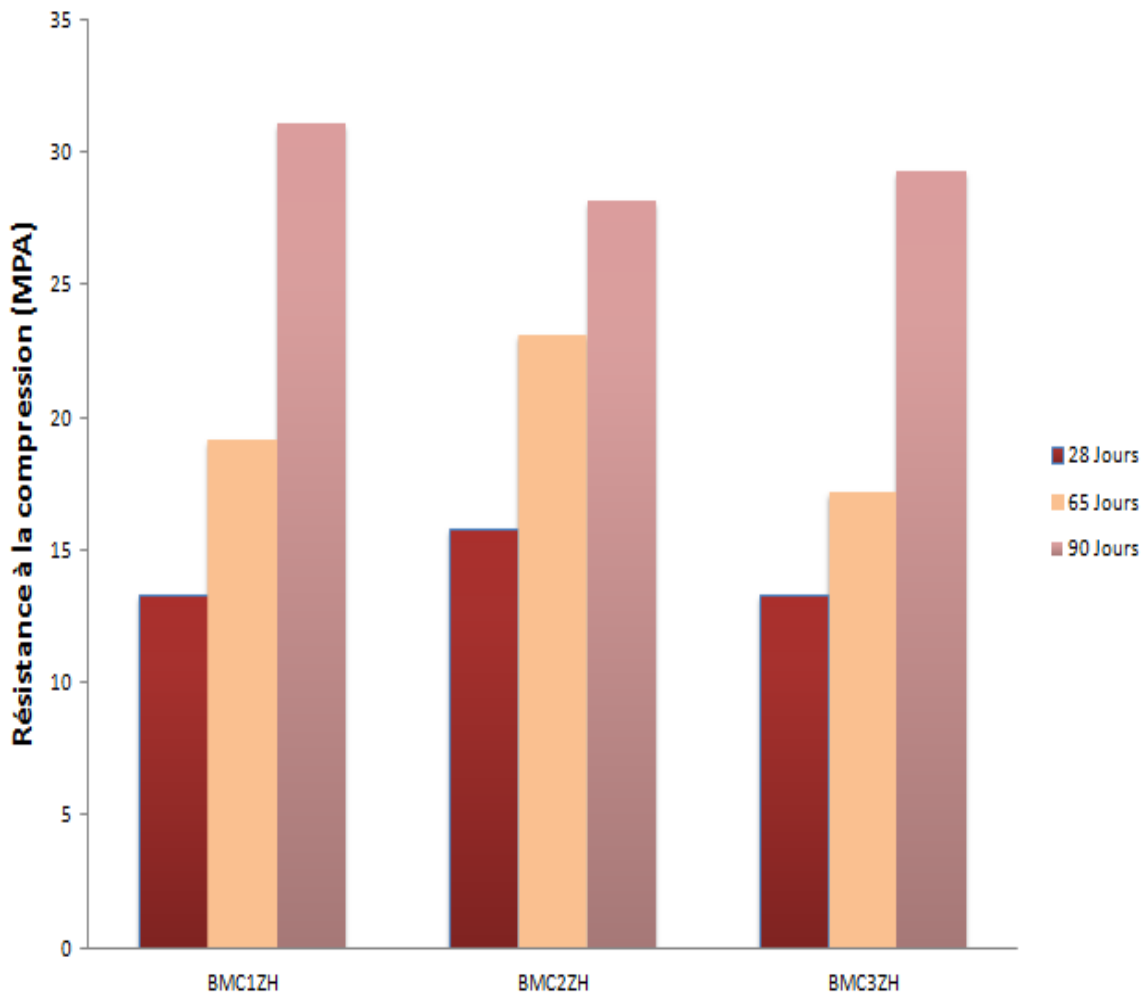


Figure IV.4. Evolution de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et hydratés par H₂O à 28, 65 et 90 jours.

IV.4.2. Mortiers dopés activés par NaOH ou KOH

Les Figures IV.5 et IV.6 montrent les valeurs de résistance à la compression des mortiers BMC1ZN, BMC2ZN et BMC3ZN et BMC1ZK, BMC2ZK et BMC3ZK dopés par le zinc et activés par NaOH ou KOH, respectivement. Les résultats indiquent une augmentation de la résistance de tous les échantillons au fil du temps, passant de 28 jours à 90 jours. Les résultats de la résistance à la compression ont révélé que la résistance de tous les échantillons dopés et activés était plus élevée que celle des échantillons hydratés et activés sans dopage. Pour BMC1ZN, les résultats pour 28, 65 et 90 jours étaient respectivement de 15,33 MPa, 20,15 MPa et 31,53 MPa, comme indiqué dans le Tableau IV.6. Pour le BMC2ZN, les résultats ont atteint 15,90 MPa, 25,10 MPa et 30,13 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Les résistances des mortiers BMC3ZN ont atteint 14,90 MPa, 19,95 MPa et 30,90 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Nous constatons que les éprouvettes préparées avec le ciment BMC1ZN

présentent les valeurs de résistance à la compression les plus élevées après 90 jours de cure, tandis que celles préparées avec le ciment BMC3ZN présentent les résistances les plus faibles. Après 28 et 65 jours, nous remarquons que la meilleure résistance est obtenue avec 35 % de calcaire (poudre de coquillage, BMC1ZN). Pour BMC1ZK, les résultats pour 28, 65 et 90 jours étaient respectivement de 16,33 MPa, 27,15 MPa et 44,53MPa, comme indiqué dans le Tableau IV.8. Pour le BMC2ZK, les résultats ont atteint 17,90 MPa, 26,10 MPa et 35,13 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Les résistances des mortiers BMC3ZK ont atteint 16,90 MPa, 28,15 MPa et 38,90 MPa à 28, 65 et 90 jours, respectivement. Nous constatons que les éprouvettes préparées avec le ciment BMC1ZK présentent les valeurs de résistance à la compression les plus élevées après 90 jours de cure, suivies par celles préparées avec le ciment BMC3ZK et pour BMC2ZK présentent les résistances les plus faibles. On peut conclure que la bonne résistance est obtenue avec l'incorporation du zinc et avec 41 % de poudre de coquillage, le calcaire (poudre de coquillage) augmente l'eau effective disponible pour l'hydratation et donc l'espace pour la croissance des hydrates. Nous avons observé un développement partiel de la résistance à 28 jours, avec une amélioration notable à 65 et 90 jours, en particulier pour le C₂S dopé et activé avec KOH (44,33MPa), par rapport à la phase hydratée avec de l'eau ou du NaOH uniquement. Les résultats indiquent qu'en incorporant du zinc, nous avons observé une augmentation significative de la formation de phases hydratées, notamment des phases C-Z-S-H contenant du zinc. De plus, des phases contenant du sodium C-N-S-H et du potassium C-K-S-H. Il est établi que la formation de C-S-H, C-Z-S-H, C-N-S-H et C-K-S-H est responsable du développement de la résistance mécanique.

Tableau IV.7. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et activés par NaOH (MPa).

	BMC1ZN	BMC2ZN	BMC3ZN
28 Jours	15,33	15,90	14,90
65 Jours	20,15	25,10	19,95
90 Jours	31,53	30,13	30,90

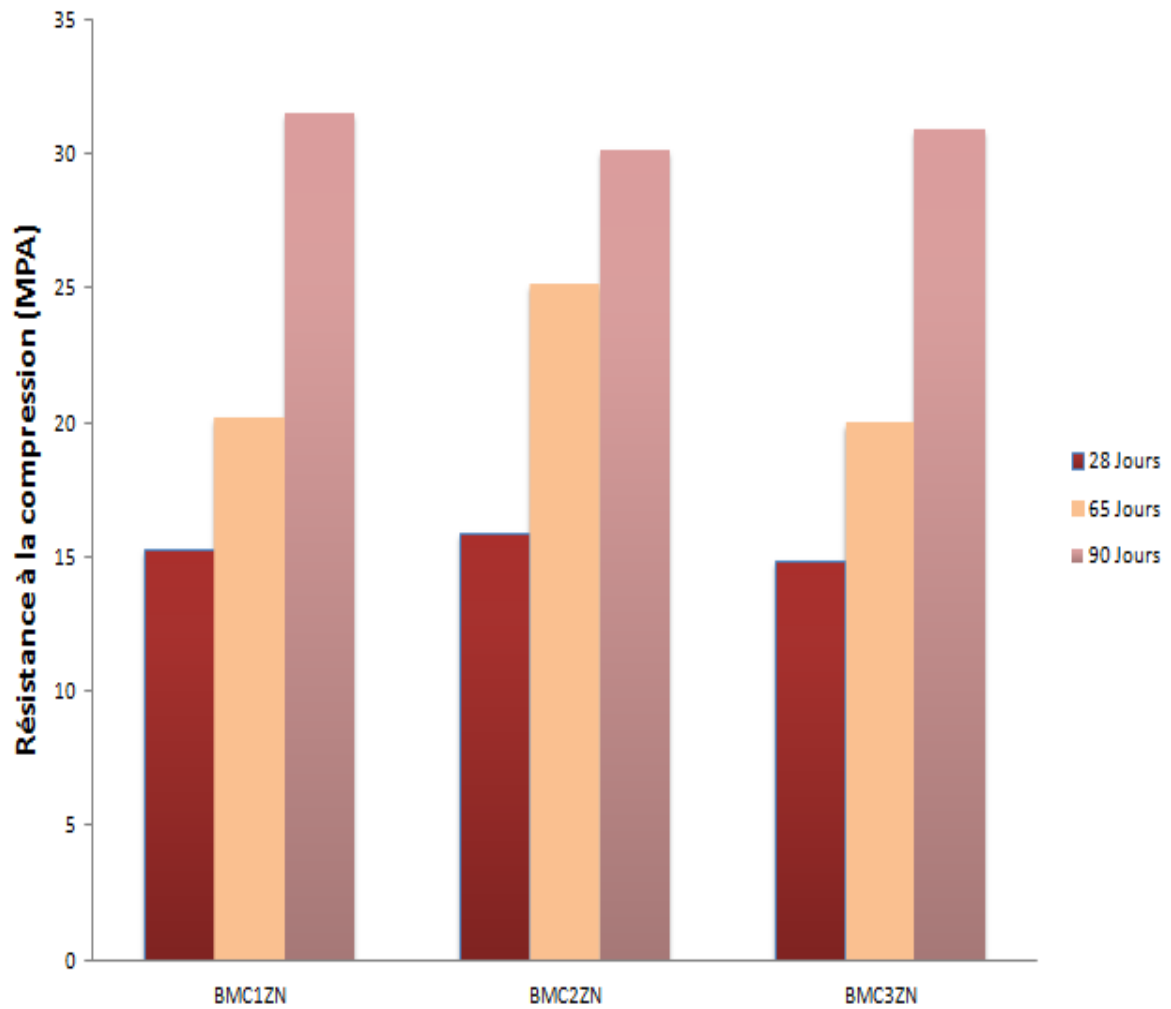


Figure IV.5. Evolution de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et activés par NaOH à 28, 65 et 90 jours.

Tableau IV.8. Valeurs de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et activés par KOH (MPa).

	BMC1ZK	BMC2ZK	BMC3ZK
28 Jours	16,33	17,90	16,90
65 Jours	27,15	26,10	28,15
90 Jours	44,53	35,13	38,90

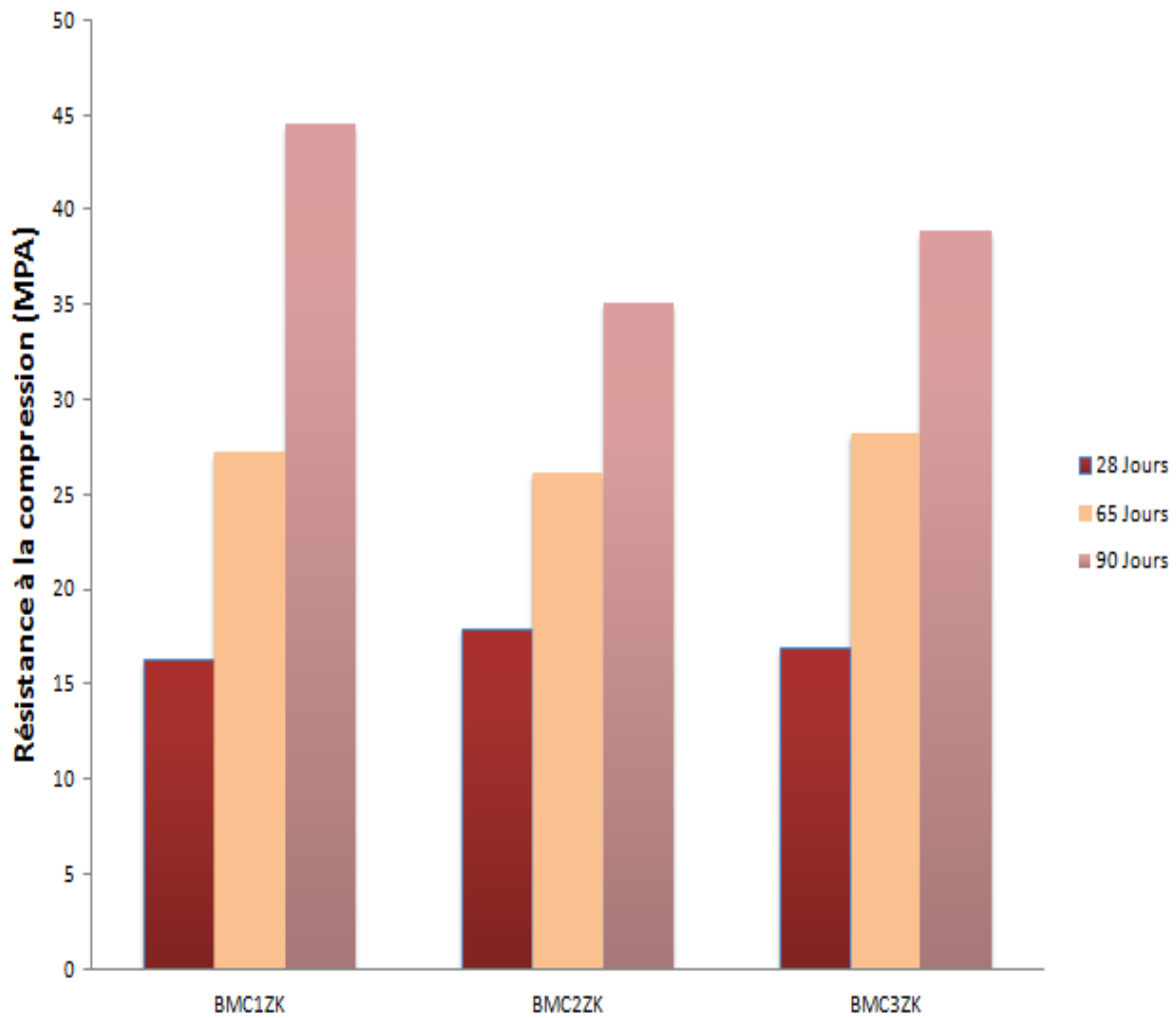


Figure IV.6. Evolution de la résistance à la compression des mortiers dopés par Zn et activés par KOH à 28, 65 et 90 jours.

IV.5. Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous avons étudié la préparation des mortiers à base de clinkers bélitiques non dopés et dopés avec du zinc. Nous avons évalué leur résistance à la compression, que ce soit pour les mortiers non-dopés hydratés ou activés, ainsi que pour les mortiers dopés, hydratés ou activés. Les résultats obtenus ont démontré l'influence significative de l'activation chimique sur la résistance à la compression des mortiers bélitiques. Les mortiers activés ont présenté des améliorations notables en termes de performances mécaniques par rapport aux mortiers hydratés, ce qui témoigne de l'efficacité de l'activation chimique avec des solutions de NaOH et KOH. De plus, les mortiers dopés ont présenté une résistance à la compression supérieure par rapport aux mortiers non-dopés. L'incorporation du zinc a favorisé la formation

de phases hydratées plus résistantes, ce qui a contribué à renforcer les propriétés mécaniques des mortiers. Ces résultats confirment la pertinence d'utiliser des clinkers bélitiques dopés avec du zinc et activés chimiquement dans la production de matériaux cimentaires durables et respectueux de l'environnement. En utilisant des matériaux naturels et industriels, nous ouvrons la voie à des alternatives plus écologiques pour l'industrie de la construction.

***Chapitre V : Elaboration d'une brique à base
de poudres de verre et cendres volantes
activées par NaOH***

V.1. Introduction

La recherche présentée dans ce chapitre constitue une contribution significative au domaine de l'industrie de la construction et à la fabrication de matériaux de construction novateurs dotés de propriétés liantes hydrauliques. Plus spécifiquement, ce chapitre se concentre sur le développement de briques non cuites, à la fois robustes et économiques, élaborées à partir de poudres de verre et de cendres volantes activées par NaOH. Il repose sur un procédé novateur de fabrication de briques, démarrant par la sélection minutieuse des matières premières, puis évoluant vers une activation mécanique mixte des composants. Cette activation mécanique prépare les matières premières pour la prochaine étape cruciale, à savoir l'activation chimique au moyen de l'activateur alcalin, l'hydroxyde de sodium. Après cette activation chimique, le processus se poursuit par les étapes de malaxage, moulage, démoulage, et enfin, le traitement en autoclave.

L'adoption de cette technologie novatrice ouvre la voie à la création de briques à la fois résistantes et durables, tout en minimisant l'empreinte énergétique généralement associée aux méthodes traditionnelles de production de briques. Ce chapitre détaille les différentes étapes de ce procédé de fabrication prometteur et présente les résultats de nos recherches visant à évaluer la performance et les propriétés de ces briques nouvellement élaborées. Notre objectif est de contribuer activement au secteur de la construction en proposant des solutions écologiques et économiques qui répondent aux besoins croissants de la société en matière de construction durable.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à la cimenterie ASMENT et au programme OMRANINNOV-CNRST (CNRST-HAO-UM5R, numéro : 573/2021) pour leur soutien indispensable tout au long de ce projet

V.2. Composition des matières premières

La composition complète des matières premières utilisées dans notre invention est détaillée dans le Tableau V.1. Les composants clés de cette composition comprennent des sables, des poudres de déchets de verre, des cendres volantes de centrales thermiques riches en quartz ou en silice, de la chaux à base d'oxyde de calcium (CaO), de la poudre d'aluminium, du gypse en tant qu'adjuvant de broyage, et une solution alcaline (NaOH) qui sert de base pour la réalisation de la pâte. Cette réalisation de la pâte se fait dans un milieu basique, permettant ainsi l'obtention d'une pâte consistante (Figure V.1).

Tableau V.1. Formulation de la composition de la brique.

Matériau	Sable	Poudre de Verre	Cendres	Chaux	Gypse
Pourcentage%	35	35	20	8	2



Figure V.1. La brique fabriquée.

V.3. Activation mécanique des matériaux

La phase d'activation mécanique constitue une étape cruciale du procédé de fabrication des briques. Elle repose sur un processus de broyage combiné, généralement effectué dans un broyeur spécialement conçu à cet effet. L'objectif principal de cette phase consiste à améliorer de manière optimale la réactivité entre les différents composants du système, en favorisant leur

interaction maximale.

Cette phase commence par le mélange soigneux des matières premières, notamment les sables, les poudres de déchets de verre, les cendres volantes riches en quartz ou silice, la chaux à base d'oxyde de calcium (CaO) et le gypse en tant qu'adjuvant de broyage. Ce mélange homogène garantit que les composants sont répartis de manière uniforme dans la matrice. Ensuite, le mélange est introduit dans le broyeur, où un broyage mécanique intensif est réalisé. Ce broyage vise à diminuer la dimension des particules de manière à favoriser la réactivité chimique entre les différents composants. La taille des particules peut varier en fonction des spécifications du processus, mais elle est généralement réduite à une échelle micrométrique.

L'activation mécanique permet de créer des conditions optimales pour la réaction ultérieure avec la solution alcaline. En fragmentant les particules et en favorisant leur dispersion, elle augmente la surface de contact entre les composants, ce qui favorise la réactivité chimique. Cette étape est essentielle pour garantir que la pâte à base de ces matières premières réagira de manière efficace avec la solution alcaline lors de l'étape suivante, contribuant ainsi à la solidité, le durcissement et la durabilité des briques produites.

V.4. Activation chimique en milieu basique

L'activation chimique en milieu basique représente une phase essentielle dans le processus de fabrication des briques. Cette phase consiste en l'hydratation du matériau composite anhydre dans un environnement basique. L'élément clé de cette étape est l'utilisation d'une base forte, nous avons utilisé comme base l'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 6M.

Le procédé débute par l'ajout de la solution de l'hydroxyde de sodium au matériau composite anhydre précédemment préparé. La quantité d'eau ajoutée est modulée de manière flexible afin d'atteindre la consistance souhaitée pour la pâte. Cette étape est essentielle pour deux raisons principales :

- ✚ Réactivité chimique : Lorsque l'hydroxyde de sodium entre en contact avec le matériau composite, elle initie des réactions chimiques complexes. Ces réactions sont essentielles pour que les constituants du matériau composite interagissent et forment des liaisons chimiques qui conféreront la solidité aux briques finales. L'ambiance basique est nécessaire pour activer ces réactions chimiques spécifiques.

- ✚ Formation de la pâte : L'ajout contrôlé d'eau lors de l'activation chimique permet d'obtenir la consistance désirée pour la pâte. Une pâte suffisamment consistante est nécessaire pour mouler les briques de manière efficace et obtenir des produits finaux de haute qualité. L'eau est ajustée avec précision pour garantir que la pâte est suffisamment plastique pour être moulée, mais pas trop liquide pour préserver l'intégrité structurale de la brique.

L'activation chimique en milieu basique, suivie de l'hydratation, marque le passage de la matière première à la forme finale des briques. Cette étape permet la consolidation des composants individuels en une structure solide et homogène. La maîtrise de cette phase est essentielle pour assurer la cohérence de la qualité des briques produites et leur résistance mécanique.

V.5. Etapes de fabrication des briques

Le procédé de fabrication des briques comprend plusieurs étapes clés, chacune jouant un rôle essentiel dans la création de produits finaux de haute qualité (FigureV.2):

- Collecte et stockage des matières premières : Tout d'abord, les matières premières nécessaires à la fabrication des briques sont collectées et stockées. Ces matières premières comprennent des sables, des poudres issues de déchets de verre, des cendres volantes, de la chaux, de la poudre d'aluminium, du gypse et une solution alcaline (NaOH). La qualité et la pureté de ces matières premières sont essentielles pour garantir la qualité des briques finales.
- Malaxage : Le malaxage s'effectue dans un malaxeur équipé de plusieurs bras. Cette étape a pour objectif principal d'homogénéiser la pâte tout en améliorant sa plasticité. Le mélange précis des composants est crucial pour assurer une répartition uniforme des matériaux et une qualité constante des briques.
- Moulage et auto-compressibilité : Le moulage se déroule dans un moule composé d'une partie fixe qui forme la base pour recevoir la pâte, et d'une partie mobile contenant l'empreinte désirée. Le moule permet de créer plusieurs exemplaires de la pièce modèle ou de multiples pièces de construction, telles que des briques. Dans cette étude, les briques sont coulées dans des moules huilés (FigureV.2). La pâte est moulée de manière à obtenir la forme souhaitée, et elle démontre une auto-compressibilité, améliorant la

densité et la résistance des briques.

- Démoulage et Traitement en Autoclave : Après une période de durcissement optimisée en fonction de chaque type de mélange, le démoulage intervient. Il s'effectue grâce à un système automatique de fermeture et d'ouverture du capot, actionné par un moteur intégré au montage du capot sur la base. Une fois le démoulage terminé, les pièces sont prêtes à passer à l'étape suivante du processus, à savoir le traitement en autoclave.
- Traitement en Autoclave : Le traitement en autoclave représente la phase finale et cruciale du processus de fabrication. Les pièces soigneusement démoulées sont transférées vers l'autoclave. À l'intérieur de l'autoclave, les pièces subissent un processus de durcissement sous des conditions contrôlées comprenant une température élevée et une pression appropriée. Cette phase permet d'achever le durcissement du matériau, renforçant ainsi sa résistance et sa durabilité pour qu'il soit prêt à être utilisé dans diverses applications de construction.

Ces étapes, combinées avec une formulation précise de matières premières de qualité et des normes de contrôle strictes assurent la production de briques résistantes, durables et respectueuses de l'environnement.

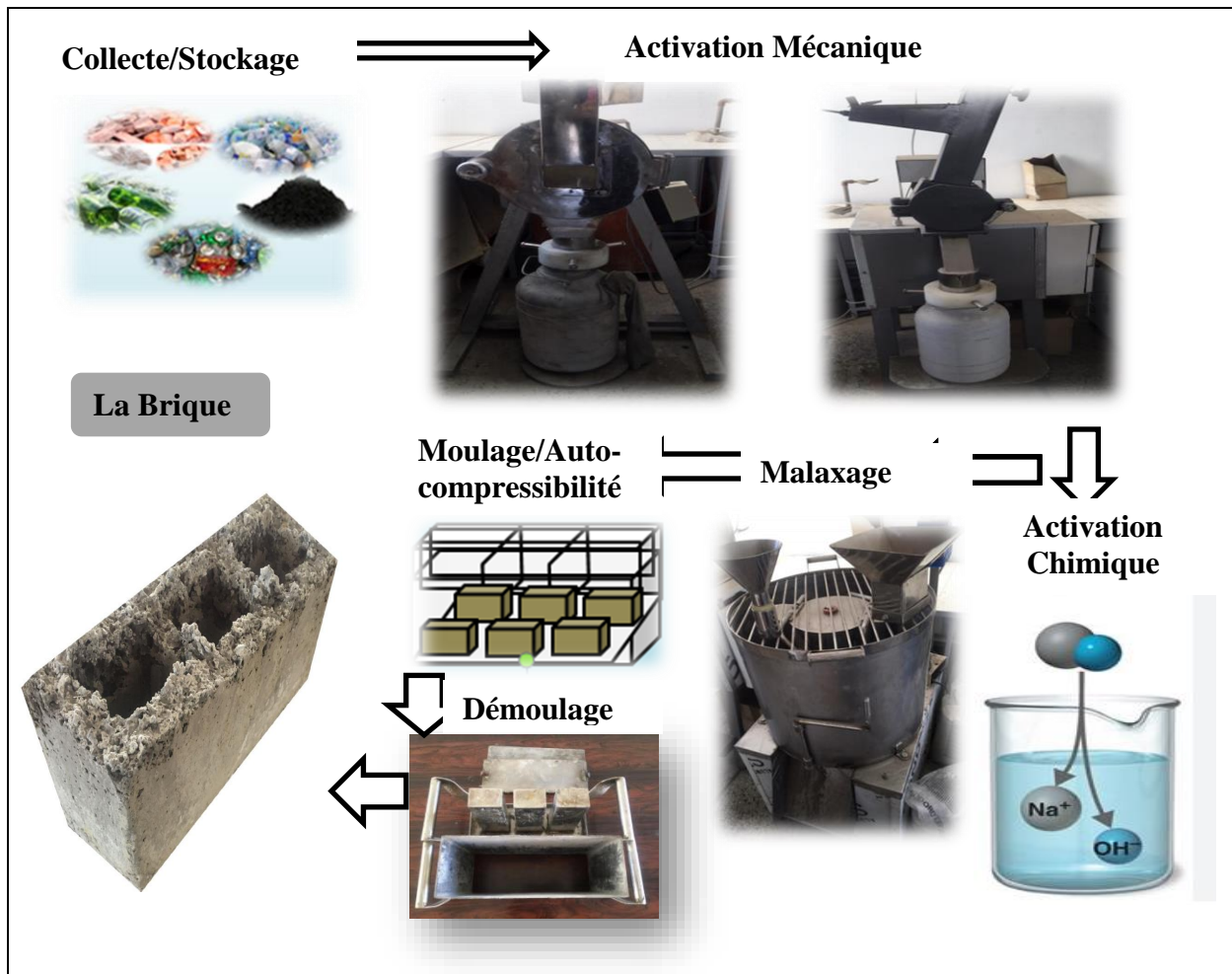


Figure V.2. Procédé de fabrication de la brique.

V.6. Application industrielle

L'application industrielle de cette invention peut être vaste et diversifiée, avec des avantages potentiels dans le domaine de la construction et au-delà. Voici quelques-unes des applications industrielles possibles de la fabrication de briques à base de poudres de verre et de cendres volantes activées par NaOH :

- Construction durable : Les briques ainsi fabriquées peuvent être utilisées dans la construction résidentielle, commerciale et industrielle pour ériger des bâtiments durables. Leur composition écologique réduit l'empreinte carbone tout en maintenant des niveaux de résistance adéquats.
- Isolation thermique : Les briques peuvent être conçues pour offrir d'excellentes propriétés d'isolation thermique, ce qui en fait un choix idéal pour la construction de

bâtiments à haute efficacité énergétique.

- Construction modulaire : La facilité de moulage permet de créer des briques de différentes formes et tailles, ce qui ouvre la voie à des applications dans la construction modulaire, où les briques peuvent être assemblées rapidement pour construire des structures diverses.
- Revêtements de sol : Les briques peuvent être adaptées pour être utilisées comme revêtements de sol résistants et durables dans les espaces intérieurs et extérieurs, notamment les terrasses, les allées et les trottoirs.
- Construction de routes : Les briques peuvent également trouver une utilisation dans la construction de routes, offrant une alternative plus durable et écologique aux matériaux traditionnels.
- Recyclage des déchets : Cette technologie peut contribuer à la gestion des déchets en utilisant des poudres de verre recyclées et des cendres volantes comme matières premières, ce qui réduit la quantité de déchets envoyés en décharge.

En résumé, l'application industrielle de cette invention s'étend à divers secteurs de la construction et de l'aménagement, mettant l'accent sur la durabilité, l'efficacité énergétique et la réduction de l'impact environnemental. Elle offre un potentiel considérable pour répondre aux besoins croissants de construction durable dans le monde entier.

V.7. Conclusion

Ce chapitre a exploré une méthode innovante pour la fabrication de briques non cuites, résistantes et économiques, élaborées à partir de poudres de verre et de cendres volantes activées par NaOH. Ce procédé novateur comprend plusieurs étapes, allant de la collecte des matières premières à la fabrication des briques et à leur traitement en autoclave.

La composition des matières premières, comprenant du sable, des poudres de déchets de verre, des cendres volantes riches en quartz, de la chaux, de la poudre d'aluminium, du gypse et une solution alcaline, a été soigneusement détaillée. Le processus d'activation mécanique mixte, visant à maximiser l'interaction entre les composants, a été expliqué en détail, tout comme l'activation chimique en milieu basique, utilisant NaOH pour obtenir une pâte consistante. Les étapes de fabrication des briques, de la collecte des matières premières au traitement en autoclave, ont été décrites avec précision, mettant en lumière la faisabilité de cette méthode de production novatrice. Enfin, les applications industrielles potentielles de ces briques ont été discutées, notamment dans la construction durable, l'isolation thermique, la construction modulaire, les revêtements de sol, la construction de routes et la gestion des déchets. L'accent a été mis sur les avantages environnementaux et la durabilité de ces briques dans divers domaines de la construction.

En somme, ce chapitre démontre que la fabrication de briques à partir de poudres de verre et de cendres volantes activées par NaOH représente une avancée significative dans la construction durable. Cette technologie offre des opportunités prometteuses pour répondre aux besoins croissants de matériaux de construction respectueux de l'environnement, tout en offrant des avantages diversifiés dans l'industrie de la construction.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse consiste à examiner les propriétés d'activation chimique des silicates bicalciques et les propriétés mécaniques des ciments bélitiques synthétisés. L'étude porte sur l'influence des comportements chimiques et hydrauliques sur les propriétés mécaniques des ciments élaborés. Ainsi, cette thèse s'intéresse à la possibilité de synthétiser des matériaux cimentaires écologiques et durables en utilisant des déchets ou des sous-produits, tels que les poudres de verre et de coquillage, comme sources de silice et de calcium. Le travail est divisé en cinq chapitres couvrant les différentes étapes de la recherche.

Le premier chapitre rapporte une revue de la littérature sur les matériaux cimentaires traditionnels et écologiques, en mettant l'accent sur les propriétés, les avantages, et les inconvénients de chaque type de ciment.

Le deuxième chapitre se concentre sur la caractérisation des poudres de verre et de coquillage, notamment leur composition chimique et minéralogique, leur morphologie, leur surface spécifique et leur taille de particules. Les résultats montrent que ces poudres peuvent être utilisées comme sources de silice et de calcium pour la synthèse de matériaux cimentaires, notamment les ciments bélitiques.

Dans le troisième chapitre de cette thèse, nous examinons en détail la synthèse des silicates bicalciques à partir de poudres de verre et de coquillage, en utilisant la méthode de synthèse par réaction à l'état solide. Les résultats démontrent clairement que la méthode de réaction à l'état solide est considérablement plus efficace pour la production de ces silicates. Les clinkers bélitiques sont synthétisés à basse température, allant de 300 °C à 1000 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, suivie d'une trempe à l'air, ce qui permet d'obtenir la phase C₂S, en utilisant des mélanges de matières naturelles et industrielles comme sources de calcium et de silice. Tous les clinkers bélitiques synthétisés se caractérisent par une forte présence de la phase β-C₂S, majoritaire par rapport à la phase α-C₂S.

Cette section explore l'hydratation et l'activation alcaline de la phase bélite contenant différentes proportions de zinc, notamment 3 % et 5 %, sur des périodes allant de 7 à 90 jours. Les observations démontrent une augmentation significative de la formation des phases C-S-H identifiées au fil du temps d'hydratation et d'activation, tandis que la quantité de la phase Portlandite Ca(OH)₂ reste faible, ce qui correspond aux caractéristiques bien connues de la

phase C_2S , caractérisée par une hydratation lente mais contribuant essentiellement à la résistance à long terme. L'étude de l'hydratation de ces phases à l'aide d'activateurs alcalins, tels que NaOH ou KOH, est réalisée en utilisant des techniques telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les résultats révèlent que les activateurs alcalins influencent positivement les propriétés à la fois fraîches et durcies des phases hydratées. En présence de ces activateurs, les caractéristiques liantes des silicates bicalciques sont modifiées, ce qui a un impact sur les propriétés mécaniques du matériau. L'incorporation du zinc est également identifiée comme un facteur déterminant dans l'augmentation significative de la formation de phases hydratées, notamment des phases C-Z-S-H contenant du zinc, ainsi que des phases contenant du sodium C-N-S-H et du potassium C-K-S-H. En résumé, l'activation chimique avec des solutions de NaOH et KOH améliore considérablement l'hydratation des échantillons, tandis que l'incorporation du zinc a un effet significatif sur la formation de phases hydratées.

Le quatrième chapitre de cette thèse se focalise sur l'élaboration de mortiers à base de clinkers bélitiques, en utilisant les silicates bicalciques synthétisés comme source de liant. Les résultats montrent que les mortiers à base de clinkers bélitiques affichent une résistance à la compression élevée, comparable à celle des mortiers à base de ciments Portland. Les essais de résistance à la compression effectués sur les mortiers élaborés à partir des ciments bélitiques synthétisés valident leur réactivité hydraulique élevée. Bien que les résistances à un âge précoce présentent des valeurs relativement modestes, le durcissement des mortiers à base de ces ciments progresse rapidement au fil du temps. De plus, l'élaboration des mortiers à base de clinkers bélitiques dopés présente des performances mécaniques améliorées, en particulier pour les mortiers activés chimiquement. L'incorporation de zinc permet de renforcer les propriétés mécaniques des mortiers, avec des valeurs atteignant jusqu'à 44,53 MPa.

Enfin, le cinquième chapitre rapporte un procédé innovant d'élaboration de briques à base de poudres de verre et de cendres volantes activées par NaOH. Cette section de la thèse se concentre sur le développement de briques non cuites, robustes et économiques. Ce procédé novateur de fabrication commence par la collecte et le stockage des matières premières, suivi d'une activation mécanique mixte des composants pour optimiser leur réactivité. Ensuite, l'activation chimique dans un milieu basique, utilisant une solution alcaline de NaOH, est réalisée pour créer une pâte consistante. Ce chapitre aborde les applications industrielles de cette technologie, soulignant son potentiel dans la construction durable, l'isolation thermique,

la construction modulaire, les revêtements de sol, la construction routière et la gestion des déchets.

Cette recherche constitue une contribution à l'avancement des connaissances dans le domaine des matériaux cimentaires durables et ouvre la voie à de nouvelles possibilités pour l'industrie de la construction. Les résultats obtenus offrent des perspectives prometteuses afin de diminuer l'impact environnemental de l'industrie du ciment, tout en maintenant des performances mécaniques adéquates. En conclusion, cette thèse a apporté des contributions significatives à la recherche sur les matériaux cimentaires écologiques. Elle encourage l'exploration de nouvelles approches pour la production de ciments durables, en utilisant des matériaux naturels et industriels, tout en maintenant des normes élevées en termes de performance et de durabilité.

Références bibliographiques

- [1] G. Djohar Geryville, “Mémoire pour l’obtention du diplôme de magister. 'Etude et amelioration de l’activite pouzzolanique de certains materiaux silicates pour une substitution partielle du clinker dans le ciment Portland', Université des sciences et de la technologie d'Oran-mohamed boudiaf, Chimie Industrielle.2016.
- [2] J. Kleib. These dans le cadre d’une cotutelle entre IMT Lille Douai et L’Université Libanaise Présentée en vu d’obtenir le grade de Docteur en Génie Civil . 'Ecoconception des ciments : synthèse , hydratation et durabilité Thèse: Génie Civil par Joelle Kleib', 2020.
- [3] H. G. Van Oss and A. C. Padovani, “Cement Manufacture and the Environment Part II: Environmental Challenges and Opportunities Keywords alternative fuels carbon dioxide clinker greenhouse gases (GHG) industrial symbiosis portland cement,” *J. Ind. Ecol.*, vol. 7, no. 1, pp. 93–126, 2003, <https://doi.org/10.1162/108819803766729212>.
- [4] Mazouzi. Wafa. Thèse de Doctorat en sciences. “Synthese d’un nouveau ciment beletique fortement reactif a partir de melanges de dechets industriels et etude de ses proprietes hydrauliques, ” Université des Sciences et de la Technologie d’Oran, Physicochimie des Matériaux Minéraux, 2016.
- [5] M. Merouane. Abdellah. Memoire de Magister 'Synthese Et Caracterisation D’Un Ciment Belitique Riche En 'Al-C2S Et De Haute Reactivite Hydraulique', Université des Sciences et de la Technologie d’Oran, Physicochimie des Matériaux Minéraux, p. 108, 2010.
- [6] S. Bouregaya, 'Synthèse d’un ciment alitique à moindre impact environnemental à partir de vase de barrage et utilisant le sulfate de zinc comme minéralisateur', Génie civil. INSA de Toulouse, p. 145, 2018, <https://tel.archives-ouvertes.fr>.
- [7] Idrissi Meryem. Thèse de doctorat 'Etude de l’inclusion du Fer dans les ciments Sulfo-alumineux et valorisation du caoutchouc dans leurs mortiers', Université Mohammed V-Agdal. 2012.
- [8] T. Vulic, M. Hadnadjev-Kostic, O. Rudic, M. Radeka, R. Marinkovic-Neducin, and J. Ranogajec, 'Improvement of cement-based mortars by application of photocatalytic active Ti-Zn-Al nanocomposites', *Cem. Concr. Compos*, vol 36, no 1, pp 121–127, 2013,

doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.07.005.

- [9] Amor Fouad. Thèse de Doctorat en sciences 'Propriétés hydrauliques, photocatalytiques et structurales de phases cimentaires incorporant des nanocomposites dérivés d'hydroxydes doubles lamellaires' Sciences des matériaux, 2019.
- [10] Adil bouregba. Thèse de Doctorat 'Contribution à l'étude des propriétés liantes des silicates et phosphates de calcium Ca_2SiO_4 et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ '. Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, 2020.
- [11] Stéphane. Berger. Thèse de Doctorat 'Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc De l'hydratation à la durabilité'. Université des Sciences et Technologie de Lille," 2009.
- [12] A. K. Chatterjee. 'High belite cements - present status and future technological options: Part I', Cem. Concr. Res, vol 26, no 8, pp 1213–1225, 1996, doi: 10.1016/0008-8846(96)00099-3.
- [13] H. Ez-zaki, A. Diouri, S. Kamali-Bernard, O. Sassi. Composite cement mortars based on marine sediments and oyster shell powder. *Materialesde Construcción*, vol 66, Issue 321, January–March 2016, pp 465–2746, 2016, <https://doi.org/10.3989/mc.2016.01915>.
- [14] H Ez-Zaki, B El Gharbi, A Diouri, Development of eco-friendly mortars incorporating glass and shell powders. *Construction and Building Materials*, vol 159, pp 198-204, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.125>.
- [15] S Chhaiba, María Teresa Blanco-Varela, A Diouri, S Bougarrani. Characterization and hydration of cements and pastes obtained from raw mix containing Moroccan oil shale and coal waste as a raw material, vol 189, pp 539-549, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.014>.
- [16] S Chhaiba, MT Blanco-Varela, A Diouri, A Boukhari. Experimental study of raw material from Moroccan oil shale and coal waste and their reuse in cement industry, *J. Mater. Environ*, vol 9, Issue 4, pp 1128-1139, 2018, <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.4.124>.
- [17] Diouri, A; Khachani, N; Talbi, MA. Valorization of the crushed sand and of the desert sand in the composition of the self compacting concrete, *Journal Article 2nd International Seminar on Innovation and Valorization in Civil Engineering and Construction Materials (INVACO)*, 2012, 10.1051/mateconf/20120201001.
- [18] My.Y. Benarchid, J. Rogez, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride. Formation and hydraulic behavior of chromium–phosphorus doped calcium sulfoaluminate cement,

- Thermochimica Acta, vol 433, Issues 1–2, 1, pp 183-186, August 2005, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.03.004>.
- [20] My.Y. Benarchid, J. Rogez, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride. Formation and hydraulic behavior of chromium–phosphorus doped calcium sulfoaluminate cement, *Thermochimica Acta*, vol 433, Issues 1–2, pp 183-186, August 2005, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.03.004>.
- [21] A. Diouri , A. Boukhari, J. Aride, F. Puertas, T. Vázquez. Elaboration of a α' - C₂S form of belite in phosphatic clinker. Study of hydraulic activity, *Materiales de construcción*, vol. 48, n° 249, 1998, <https://doi.org/10.3989/mc.1998.v48.i249.484>.
- [22] M. S. Bouglada. Thèse de Doctorat 'Caractérisation physico-chimique et microstructurale des ajouts minéraux , Université Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd Faculté de Technologie Algérienne, Faculté de Technologie Département de Génie civil, 2019.
- [23] R. Trauchessec. Thèse de Doctorat 'Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland', Université de Lorraine, 2013.
- [24] H. Ez-zaki. Thèse de Doctorat 'Valorisation De Sous Produits Marins Dans L'Elaboration De Mortiers Composites a Base De Sediments Et Poudres De Coquillage', Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat, 2016.
- [25] J.-L. Vignes, M. Moranville, and J.-P. Bournazel. 'Une vie de ciment. Expériences de chimie sur la mise en œuvre et les propriétés d'un matériau', *Bulletin l'union des physiciens*, vol. 90, pp. 57–80, 1996.
- [26] Philippines Lalan. Thèse de Doctorat ' Influence d'une température de 70 °C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton / argile : expérimentations en laboratoire, in situ et modélisation ', Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University, 2016.
- [27] C. Nalet. Thèse de Doctorat 'Influence de la stéréochimie et de la fonctionnalité de molécules organiques sur l'hydratation de composés cimentaires', Université de Bourgogne, UFR Sciences et Techniques, Ecole Doctorale Carnot - Pasteur, 2015.
- [28] M. Antoun. Thèse de Doctorat ' Vers une meilleure compatibilité ciment/mâchefer (MIDND) dans la formulation de matériaux cimentaires intégrant un ciment sulfoalumineux', Université de Lille, 2019.
- [29] Chatterjee, TChatterjee, AGhosh S. 'Clinkering reactions in portland cement manufacture, a review of sequence and kinetics', *Silicates Industriels*, vol 45, pp 81-87,

1980.

- [30] Jihane Moudar, Nisrine ElFami, Abdeljebbar Diouri, M'hamed Taibi. Eco-friendly belite cement elaborated from shell and glass powder, *Materials Today: Proceedings*, Volume, 16 July 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.092>.
- [31] N. El Fami. Thèse de Doctorat ' Activation chimique et mécanique de ciments ternaires: Clinker Portland-Filler calcaire-Cendres volantes', Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat, 2022.
- [32] Marie-Noëlle de Noirfontaine. Thèse de Doctorat ' Etude structurale et cristallographie des composés du ciment anhydre: Le Silicate Tricalcique', Matériaux. Ecole Polytechnique , France, 2010.
- [33] J. Moudar, H. Agourrame, N. El Fami, A. Diouri, and M. Taibi, 'Stabilization and characterization of dicalcium silicate belite phase by metallic zinc', *Mater. Today Proc*, vol 58, pp 1442–1446, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.466.
- [34] S. Udagawa, K. Urabe, M. Natsume, and T. Yano, 'Refinement of the crystal structure of γ -Ca₂SiO₄', *Cem. Concr. Res*, vol 10, no 2, pp 139–144, 1980, doi: 10.1016/0008-8846(80)90070-8.
- [35] Z. Gou and J. Chang, 'Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders', *J. Eur. Ceram. Soc*, vol 24, no 1, pp 93–99, 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00320-0.
- [36] A. Bouregba and A. Diouri, 'Potential formation of hydroxyapatite in total blood and dicalcium silicate elaborated from shell and glass powders', *Mater. Lett*, vol 183, pp 405–407, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.07.153.
- [38] D. Hajar. Thèse de Doctorat 'Réactivité de deux variétés cristallines de la phase aluminate tricalcique C₃A du ciment en présence ou non de superplastifiant', Université de lorraine, 2011.
- [39] P.C. Aïtcin, '*3 - Portland cement*', *Science and Technology of Concrete Admixtures*, pp 27-51, Université de Sherbrooke, QC, Canada, 2016. doi: 10.1016/B978-0-08-100693-1.00003-5.
- [40] Andre Nonat. 'The structure and stoichiometry of C-S-H', *Cement and Concrete Research*, vol 34, pp 1521–1528, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.04.035.
- [41] J. Beaudoin and I. Odler. 'Hydration , Setting and Hardening of Portland Cement', *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5 Edition, pp 157-250 2019. doi: 10.1016/B978-0-

08-100773-0.00005-8.

- [42] D. Marchon and R. J. Flatt. '8 - Mechanisms of cement hydration'. *Science and Technology of Concrete Admixtures*, pp 129-145, 2016. doi: 10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4.
- [43] H. F. W. Taylor. book 'Cement chemistry' 2nd edition, Emeritus Professor of Inorganic Chemistry University of Aberdeen 'ThomasTelford', 1997.
- [44] M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon, and R. Kondo. 'Mechanisms and kinetics of C4AF hydration with gypsum', *Cem. Concr. Res*, vol 11, no 3, pp 407–414, 1981, doi: 10.1016/0008-8846(81)90112-5.
- [45] W. Mazouzi, L. Kacimi, M. Cyr, and P. Clastres. 'Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method', *Cem. Concr. Compos*, vol 53, pp 170–177, 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.001.
- [46] C. D. Popescu, M. Muntean, and J. H. Sharp. 'Industrial trial production of low energy belite cement', *Cem. Concr. Compos*, vol 25, pp 689–693, 2003, doi: 10.1016/S0958-9465(02)00097-5.
- [47] Deborah N. Huntzinger, Thomas D. Eatmon. 'A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies', *Journal of Cleaner Production*, vol 17, pp 668-675. 2009. doi:10.1016/j.jclepro.2008.04.007.
- [48] A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, and F. Puertas. 'Research of the lime rich portions of the CaO - SiO₂ - P₂O₅ system', *Mater. Construcción*, vol 45, no 237, pp 3–13, 1995. <https://doi.org/10.3989/mc.1995.v45.i237.563>.
- [49] A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, F. Puertas, and T. Vázquez. 'Elaboration of α' -L-C₂S form of belite in phosphatic clinker. Study of hydraulic activity', *Mater. Constr*, vol 48, no 249, pp 23–32, 1998. <https://doi.org/10.3989/mc.1998.v48.i249.484>.
- [50] L. Elkhadiri, A. Diouri, A. Boukhari, F. Puertas, and T. Vázquez. 'Obtaining sulphoaluminate belite cements from industrial wastes', *Materiales de Construcción*, vol 53, no 270. pp 57–70, 2003. doi: 10.3989/mc.2003.v53.i270.278.
- [51] K. Ben Addi, A. Diouri, N. Khachani, and A. Boukhari. 'Mineralogical stabilization of Ternesite in Belite Sulfo-Aluminate Clinker elaborated from limestone, shale and phosphogypsum', *MATEC Web Conf*, vol 149, pp 1–7, 2018, doi: 10.1051/mateconf/201714901073.
- [52] I. M. Martínez, P. A. Velásquez, and P. N. De Aza. 'Synthesis and stability of α -

- tricalcium phosphate doped with dicalcium silicate in the system $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ', *Mater. Charact.*, vol 61, no 7, pp 761–767, 2010, doi: 10.1016/j.matchar.2010.04.010.
- [53] C. Navalón, P. Mazón, and P. N. De Aza. 'Eutectoid dicalcium silicate-Nurse's A ceramic scaffold: Processing and in vitro bioactivity', *Ceram. Int.*, vol 45, no 17, pp 21716–21724, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.172.
- [54] K. Yanagisawa, X. Hu, A. Onda, and K. Kajiyoshi. 'Hydration of β -dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions', *Cem. Concr. Res.*, vol 36, no 5, pp 810–816, 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.12.009.
- [55] F. A. Rodrigues. 'Synthesis of chemically and structurally modified dicalcium silicate', *Cem. Concr. Res.*, vol 33, no 6, pp 823–827, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)01065-7.
- [56] J. S. Romano, F. A. Rodrigues, L. T. Bernardi, J. A. Rodrigues, and N. Segre. 'Calcium silicate cements obtained from rice hull ash: A comparative study', *J. Mater. Sci.*, vol 41, no 6, pp 1775–1779, 2006, doi: 10.1007/s10853-006-2922-2.
- [57] S. Maheswaran, S. Kalaiselvam, S. K. S. Saravana Karthikeyan, C. Kokila, and G. S. Palani. ' β -Belite cements (β -dicalcium silicate) obtained from calcined lime sludge and silica fume', *Cem. Concr. Compos.*, vol 66, pp 57–65, 2016, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.11.008.
- [58] J. S. Romano and F. A. Rodrigues. 'Cements obtained from rice hull: Encapsulation of heavy metals', *J. Hazard. Mater.*, vol 154, no 1–3, pp 1075–1080, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.051.
- [59] Kamal, N. L.M, Beddu, S, Syamsir, A, Mohammad, D, Itam, Z, Hamid, Z. A.A, Manan, T. S.A. 'Immobilization of heavy metals for building materials in the construction industry - An overview', *Mater. Today Proc.*, vol 17, pp 787–791, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.363.
- [60] J. Beretka, B. de Vito, L. Santoro, N. Sherman, and G. L. Valenti. 'Utilisation of industrial wastes and by-products for the synthesis of special cements', *Resour. Conserv. Recycl.*, vol 9, no 3, pp 179–190, 1993, doi: 10.1016/0921-3449(93)90002-W.
- [61] C. A. Hendriks, E. Worrell, D. De Jager, K. Blok, and P. Riemer. 'Emission Reduction of Greenhouse Gases from the Cement Industry', *Greenh. gas Control Technol. Conf.*, pp 1–11, 2003.
- [62] J. Brown, Book 'Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks', This is a

reproduction of a library book that was digitized by Google, Biol. Cent, vol 2, pp v–413, 2004.

- [63] B. Afkhami, B. Akbarian, N. Beheshti A., A. H. Kakaee, and B. Shabani. 'Energy consumption assessment in a cement production plant', *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol 10, pp 84–89, 2015, doi: 10.1016/j.seta.2015.03.003.
- [64] J R Taylor and A. T. Dinsdale. 'Thermodynamic and phase diagram data for the CaO-SiO₂ system', *Calphad*, vol 14, no 1, pp 71–88, 1990. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(90\)90041-W](https://doi.org/10.1016/0364-5916(90)90041-W).
- [65] A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, and T. Vázquez. 'Formation d'hydroxyapatite, Ca₅(PO₄)₃ OH, en milieu silicate", *Mater. Construcción*, vol 44, n 236, pp 5–13, 1994, <http://hdl.handle.net/10261/55878>.
- [66] M. Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, J. Rogez, and R. Castanet. 'Elaboration and thermal study of iron-phosphorus-substituted dicalcium silicate phase', *Cem. Concr. Res*, vol 34, no 10, pp 1873–1879, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.030.
- [67] M. Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, and I. Elkhadiri. 'Hydration of iron-phosphorus doped dicalcium silicate phase', *Mater. Chem. Phys*, vol 94, no 2–3, pp 190–194, 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.04.047.
- [68] A. Bouregba, H. Ez, A. Diouri, O.Sassi. 'Dicalcium silicate hydration behavior in the presence of - Na₂CO₃ and water glass', *Asian J. Civ. Eng*, vol 20, no 6, pp 857–867, 2019, doi: 10.1007/s42107-019-00150-0.
- [69] L. Kacimi, M. Cyr, and P. Clastres. 'Synthesis of α'L-C2S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure', *J. Hazard. Mater*, vol 181, no 1–3, pp 593–601, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.054.
- [70] D. K. Smith, A. Majumdar, and F. Ordway. 'The crystal structure of γ-dicalcium silicate', *Acta Crystallogr*, vol 18, no 4, pp 787–795, 1965, doi: 10.1107/s0365110x65001780.
- [71] Dietmar Stephan, Patrick Wilhelm. 'Synthesis of pure cementitious phases by sol-gel process as precursor', *Z. Anorg. Allg. Chem*, vol 630, no10, pp 1477–1483, 2004, doi: 10.1002/zaac.200400090.
- [72] L. Kacimi, A. Simon-masseron, S. Salem, A. Ghomari, and Z. Derriche. 'Cement and Concrete Research Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity', *Cem. Concr. Res*, vol 39, no 7, pp 559–565, 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.02.004.

- [73] Ian Nettleship, James L. Shull, Jr. & Waltraud M. Kriven. 'Chemical Preparation and Phase Stability of Ca_2SiO_4 and Sr_2SiO_4 Powders', *Journal of the European Ceramic Society*, vol 11, pp 291–298, 1993. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(93\)90028-P](https://doi.org/10.1016/0955-2219(93)90028-P).
- [74] W. Mazouzi, L. Kacimi, M. Cyr, and P. Clastres. 'Etude de la réactivité hydraulique d'un ciment bélitique synthétisé à basse température par la méthode sèche en utilisant un minéralisateur', *MATEC Web Conf*, vol 11, pp 3–7, 2014, doi: 10.1051/mateconf/20141101021.
- [75] G.W. Groves. 'Portland cement clinker viewed by transmission electron microscopy', vol. 16, pp. 1063–1070, 1981. <https://doi.org/10.1007/BF00542753>.
- [76] G.W. Groves and H. F. W. Taylor. 'Twinning in beta-dicalcium silicate', *Cement and concrete research*, vol 12, pp 619–624, 1982.
- [77] G. W. Groves. 'Phase transformations in dicalcium silicate', *Journal of Materials Science*, vol 18, pp 1615–1624, 1983. <https://doi.org/10.1007/BF00542054>.
- [78] K. Fukuda, I. Maki, and S. Ito. 'Remelting Reaction within Belite Crystals during Cooling', *J. Am. Ceram. Soc*, vol 75, no 10, pp 2896–2898, 1992, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05528.x.
- [79] K. Fukuda, I. Maki, S. Ikeda, and S. Ito. 'Microtextures Formed by the Remelting Reaction in Belite Crystals', *J. Am. Ceram. Soc*, vol 76, no 11, pp 2942–2944, 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb04046.x.
- [80] K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, H. Yoshida, and C. Kato. 'Effect of Al/Fe Ratio in Belite on the Microtexture Induced by the Remelting Reaction', *J. Am. Ceram. Soc*, vol 77, no 11, pp 3027–3029, 1994, doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04541.x.
- [81] K. Fukuda and I. Maki. 'Orientation of $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ solid solution lamellae formed in the host α -phase', *Cem. Concr. Res*, vol 19, no 6, pp 913–918, 1989, doi: 10.1016/0008-8846(89)90104-X.
- [82] Koichiro Fukuda and Iwao Maki. 'Orientation of coherent interphase boundaries formed by the α to α' phase transition in belite crystals', *Cement and concrete research*, vol 23, no 6, pp 599–602, 1993. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90010-7).
- [83] R. Czaya. 'Refinement of the structure of $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ', *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*, vol 27, no 4, pp 848–849, 1971, doi: 10.1107/s0567740871003030.
- [84] C. M. Midgley. 'The crystal structure of β dicalcium silicate', *Acta Crystallogr*, vol 5, no

- 3, pp 307–312, 1952, doi: 10.1107/s0365110x52000964.
- [85] K. H. Jost, B. Ziemer, and R. Seydel. 'Redetermination of the structure of β -dicalcium silicate', *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol 33, no 6, pp 1696–1700, 1977, doi: 10.1107/s0567740877006918.
- [85] P. Barnes, C. H. Fentiman, and J. W. Jeffery. 'Structurally related dicalcium silicate phases', *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol 36, no 3, pp 353–356, 1980, doi: 10.1107/S0567739480000812.
- [86] I. Jelenić and A. Bezjak. 'Electron diffraction evidence for superstructures in α' -modification of dicalcium silicate', *Cem. Concr. Res*, vol 12, no 6, pp 785–788, 1982, doi: 10.1016/0008-8846(82)90043-6.
- [87] C. Remy, D. Andrault, and M. Madon. 'High-temperature, high-pressure X-ray investigation of dicalcium silicate', *J. Am. Ceram. Soc*, vol 80, no 4, pp 851–860, 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02914.x.
- [88] M. A. BREDIG. 'Polymorphism of Calcium Orthosilicate', *J. Am. Ceram. Soc*, vol 33, no 6, pp 188–192, 1950, doi: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb12789.x.
- [89] W. Eysel and T. Hahn. 'Polymorphism and solid solution of Ca_2GeO_4 and Ca_2SiO_4 *', *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. vol 131, pp 137–139, 1970.
- [90] Y. J. Kim, I. Nettleship, and W. M. Kriven. 'Phase Transformations in Dicalcium Silicate: II, TEM Studies of Crystallography, Microstructure, and Mechanisms', *J. Am. Ceram. Soc*, vol 75, no 9, pp 2407–2419, 1992, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05593.x.
- [91] Y. Kim and S. Hong. 'Influence of Minor Ions on the Stability and Hydration Rates of β -Dicalcium Silicate', *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 87, pp. 900–905, 2004. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00900.x>.
- [92] S. N. Ghosh, P. B. Rao, A. K. Paul, and K. Raina. 'The chemistry of dicalcium silicate mineral', *J. Mater. Sci.*, vol 14, no 7, pp 1554–1566, 1979, doi: 10.1007/BF00569274.
- [93] I. Jelenic, A. BezJak and M. BuJan. 'Hydration of B_2O_3 -stabilized α' and β modifications of dicalcium silicate, *Cement and Concrete Research*, vol 8, pp 173–180, 1978. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90006-6).
- [94] D. L. Kantro and C. H. Weise. 'Hydration of Various β -Dicalcium Silicate Preparations', *Journal Of the American ceramic society*, Vol 62, pp 621-626. 1979, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb12746.x>.

- [95] A. Bezjak, I. Jelenić. 'On the hydration kinetics of α '- and β - modifications of dicalcium silicate', *Cement and Concrete Research*, Vol 11, pp 467–471, 1981. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90118-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90118-6).
- [96] Koichiro Fukuda, Iwao Maki, Suketoshi Ito and Kazuhiro Toyoda. 'Kinetics of Remelting Reaction in Ca_2SiO_4 Solid Solutions', *Journal of the Ceramic Society of Japan* 103, vol 103, pp 444–448, 1995.
- [97] A. Gabrisová, J. Havlica, and S. Sahu. 'Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values', *Cem. Concr. Res*, vol 21, no 6, pp 1023–1027, 1991, doi: 10.1016/0008-8846(91)90062-M.
- [98] J. Davidovits. 'Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries', *World Resour. Rev*, vol 6, no 2, pp 263–278, 1994, http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=6593603.
- [99] P. Ballester, I. Mármol, J. Morales, and L. Sánchez. 'Use of limestone obtained from waste of the mussel cannery industry for the production of mortars', *Cement and Concrete Research*, vol 37, pp 559–564, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.01.004.
- [100] Yoon, G.-L, Kim, B.T, Kim, B.O, Han, S.H. 'Chemical – mechanical characteristics of crushed oyster-shell', *Waste Management*, vol 23, pp 825–834, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00159-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00159-9).
- [101] Her-Yung Wang, Wen-Ten Kuo, Chih-Chung Lin, Chen Po-Yo. 'Study of the material properties of fly ash added to oyster cement mortar', *Constr. Build. Mater*, vol 41, pp 532–537, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.021.
- [102] E. Yang, S. Yi, and Y. Leem. 'Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I . Fundamental properties', *Cement and Concrete Research*, vol 35, pp 2175–2182, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.03.016.
- [103] P. Lertwattanaruk, N. Makul, and C. Siripattaraprat. 'Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering', *J. Environ. Manage*, vol 111, pp 133–141, 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.06.032.
- [104] F. Amor, H. Ez-zaki, M. El Alouani, O. Sassi, and A. Diouri. 'Synthesis and Photocatalytic Performance of Calcined Zn–Al–Ti-Lamellar Double Hydroxides for Building Material Applications', *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol 31, no 7, pp 3137–3153, 2021, doi: 10.1007/s10904-021-01952-z.
- [105] E. Yang, M. Kim, H. Park, and S. Yi. 'Effect of partial replacement of sand with dry

- oyster shell on the long-term performance of concrete', *Constr. Build. Mater.*, vol 24, no 5, pp 758–765, 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.10.032.
- [106] H. Yoon, S. Park, K. Lee, and J. Park. 'Oyster Shell as Substitute for Aggregate in Mortar', *Waste Management & Research*, Vol 22, 2004, doi: 10.1177/0734242X04042456.
- [107] A. Jun, H. Shariffuddin, M. Ian, J. Darrell, and A. Patterson. 'Greener photocatalysts: Hydroxyapatite derived from waste mussel shells for the photocatalytic degradation of a model azo dye wastewater', *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol 91, pp 1693-1704, 2013, doi: 10.1016/j.cherd.2013.04.018.
- [108] J. A. Currie, N. R. Harrison, L. Wang, M. I. Jones, and M. S. Brooks. 'A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control', *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, vol 2, pp 460–467, 2007, <https://doi.org/10.1002/apj.82>.
- [109] N. Schwarz and N. Neithalath. 'Influence of a fine glass powder on cement hydration : Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration', *Cement and Concrete Research*, vol 38, pp 429–436, 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.12.001.
- [110] Y. Jani and W. Hogland. 'Waste glass in the production of cement and concrete -A review', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol 3437, no 14, 2014. doi: 10.1016/j.jece.2014.03.016.
- [111] A. Bouregba, A. Diouri, F. Amor, H. Ez-Zaki, and O. Sassi. 'Valorization of glass and shell powders in the synthesis of Belitic clinker', *MATEC Web Conf*, vol 149, pp 1–4, 2018, doi: 10.1051/matecconf/201714901021.
- [112] O. M. Jensen, P. F. Hansen, E. E. Lachowski, and F. P. Glasser. 'Clinker mineral hydration at reduced relative humidities', *Cement and Concrete Research*, vol 29, pp 1505–1512, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00132-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00132-5).
- [113] R. G. Patel, D. C. Killoh, L. J. Parrott, W. Gutteridge. 'Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in Portland cement paste', *Materials and Structures s/Materiaux et Constructions*, Vol 21, pp 192–197, 1988. <https://doi.org/10.1007/BF02473055>.
- [114] A. Nonat. 'Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate*', *Materials and Structures*, pp Vol 27, pp 187–195, 1994. <https://doi.org/10.1007/BF02473032>.
- [115] Fabien Frohard. 'Mémoire de thèse Durabilité des éco-bétons : impact des additions

- cimentaires alternatives sur la corrosion des armatures dans les bétons armés', à Paris Est en cotutelle avec l'Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2015.
- [116] O. Troconis de Rincón, O. Pérez, E. Paredes, Y. Caldera, C. Urdaneta, and I. Sandoval. 'Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor', *Cem. Concr. Compos.*, vol 24, no 1, pp 79–87, 2002, doi: 10.1016/S0958-9465(01)00029-4.
- [117] F. R. D. Andrade, V. Maringolo, and Y. Kihara. 'Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker', *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 63–71, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00928-6.
- [118] M. Yousuf, A. Mollah, T. R Hess, Y. N. Tsai, and D. L. Cocke. 'An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-Portland type V with zinc', *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, no. 4, pp. 773–784, 1993, doi: 10.1016/0008-8846(93)90031-4.
- [119] K. Raina and L. K. Janakiraman. 'Use of Mineralizer in Black Meal Process for Improved', *Cem. Concr. Res.*, vol 28, no 8, pp 1093–1099, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00082-9).
- [120] Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid, and H. Wang. 'Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction', *Constr. Build. Mater.*, vol 56, pp 113–127, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.081.
- [121] F. Pacheco-Torgal. 'Introduction to Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes', University of Minho, Guimarães, Portugal, pp 1-16. 2015. doi: 10.1533/9781782422884.1.
- [122] A. Buchwald, Ch. Kaps, and M. Hohmann. 'Alkali-Activated Binders and Pozzolan Cement Binders – Compete Binder Reaction or Two Sides of the Same Story', 11th Int. Congr. Chem. Cem, pp 1238–1247, 2003, <http://www.uni-weimar.de/Bauing/bauchemie/Downloads/Bu-Ka-Ho-Manuscript-ICCC.pdf>.
- [123] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker. 'Advances in alternative cementitious binders', *Cem. Concr. Res.*, vol 41, no 12, pp 1232–1243, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.
- [124] M. Taylor, C. Tam, and D. Gielen. 'Energy Efficiency and CO₂ Emissions from the Global Cement Industry', *Energy Efficiency and CO₂ Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry*, IEA, Paris, 4-5 September 2006.
- [125] F. N. Okoye. 'Geopolymer binder: A veritable alternative to Portland cement', *Mater.*

- Today Proc, vol 4, no 4, pp 5599–5604, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.06.017.
- [126] P. Paiste, M. Liira, I. Heinmaa, S. Vahur, and K. Kirsimäe. 'Alkali activated construction materials: Assessing the alternative use for oil shale processing solid wastes', *Constr. Build. Mater*, vol 122, pp 458–464, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.06.073.
- [127] L. Zehighi, B. Mezghiche, and A. Merzoughi. 'L 'influence de l'activation des laitiers sur le comportement mécanique des bétons', *Leban. Sci. J*, vol 8, no 2, pp 105–113, 2007.
- [128] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, and E. Gartner. 'Cement and carbon emissions', *Mater. Struct. Constr*, vol 47, no 6, pp 1055–1065, 2014, doi: 10.1617/s11527-013-0114-5.
- [129] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, and A. Bahadori. 'Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry', *J. Clean. Prod*, vol 51, pp 142–161, 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.10.049.
- [130] Li-Na Niu, Kai Jiao, Tian-da Wang, Wei Zhang, Josette Camilleri, Brian E. Bergeron, Hai-lan Feng, Jing Mao, Ji-hua Chen, David H. Pashley, Franklin R. Tay. 'A review of the bioactivity of hydraulic calcium silicate cements', *J. Dent*, vol 42, no 5, pp 517–533, 2014, doi: 10.1016/j.jdent.2013.12.015.
- [131] J. Moudar, N. El Fami, A. Diouri, and M. Taibi. 'Characterization of belitic cement mortars elaborated from shell and glass powders, microstructure and mechanical properties', *Constr. Build. Mater*, vol 379, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131189.
- [132] F. Farcas and P. Touzé. 'La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)', *Bull. Des Lab. Des Ponts Chaussées*, vol 230, no 4350, pp 77–88, 2001.
- [133] S. Rujitanapanich, P. Kumpapan, and P. Wanjanoi, "Synthesis of hydroxyapatite from oyster shell via precipitation," *Energy Procedia*, vol. 56, no. C, pp. 112–117, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.07.138.
- [134] A. Stumm, K. Garbev, G. Beuchle, L. Black, P. Stemmermann, and R. Nüesch. 'Incorporation of zinc into calcium silicate hydrates, Part I: Formation of C-S-H(I) with C/S=2/3 and its isochemical counterpart gyrolite', *Cem. Concr. Res*, vol 35, no 9, pp 1665–1675, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.11.007.
- [135] E. Anastasiou, K. O. Lorentz, G. J. Stein, and P. D. Mitchell. 'Prehistoric schistosomiasis parasite found in the Middle East', *Lancet Infect. Dis*, vol 14, no 7, pp 553–554, 2014, doi: 10.1016/S1473-3099(14)70794-7.
- [136] F. Puertas and F. Triviño. 'Examinations by infra-red spectroscopy for the polymorphs

- of dicalcium silicate', *Cem. Concr. Res*, vol 15, no 1, pp 127–133, 1985, doi: 10.1016/0008-8846(85)90017-1.
- [137] M. Y. A. Mollah, Y. N. Tsai, T. R. Hess, and D. L. Cocke. 'An FTIR, SEM and EDS investigation of solidification/ stabilization of chromium using portland cement Type V and Type IP', *J. Hazard. Mater*, vol 30, no 3, pp 273–283, 1992, doi: 10.1016/0304-3894(92)87004-Y.
- [138] H. Agourrame, J. Moudar, N. Khachani, M. Taibi, and A. Diouri. 'Mineralogical stabilization and morphology of hardystonite Petedunnite-Dicalcium silicate ternary mixtures', *Mater. Today Proc*, vol 58, pp 1515–1519, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.03.066.
- [139] J. S. Romano, M. S. Miranda, M. B. R. Oliveira, and F. A. Rodrigues. 'Biogenic cements and encapsulation of zinc', *J. Clean. Prod*, vol 19, no 11, pp 1224–1228, 2011, doi: 10.1016/j.jclepro.2011.03.005.
- [140] F. Amor, A. Diouri, and A. Boukhari. 'Mineralogy of C-S-H belite hydrates incorporating Zn-Al-Ti layered double hydroxides', *MATEC Web Conf*, vol 149, pp 01020, 2018, doi: 10.1051/mateconf/201814901020.
- [141] M. Yousuf, A. Mollah, Y. N. Tsai, and D. L. Cocke. 'An Ftir Investigation of Cement Based Solidification/Stabilization Systems Doped with Cadmium', *J. Environ. Sci. Heal. Part A Environ. Sci. Eng. Toxicol*, vol 27, no 5, pp 1213–1227, 1992, doi: 10.1080/10934529209375792.
- [142] C. A. Johnson and M. Kersten. 'Solubility of Zn(II) in association with calcium silicate hydrates in alkaline solutions', *Environ. Sci. Technol*, vol 33, no 13, pp 2296–2298, 1999, doi: 10.1021/es9808651.
- [143] F. Ziegler, R. Gieré, and C. A. Johnson. 'Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: Sorption and microscopic investigations', *Environ. Sci. Technol*, vol 35, no 22, pp 4556–4561, 2001, doi: 10.1021/es001768m.
- [144] C. Branca, G. D'Angelo, C. Crupi, K. Khouzami, S. Rifici, G. Ruello, U. Wanderlingh. 'Role of the OH and NH vibrational groups in polysaccharide-nanocomposite interactions: A FTIR-ATR study on chitosan and chitosan/clay films', *Polymer (Guildf)*, vol 99, pp 614–622, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.07.086.
- [145] S. Merlino, E. Bonaccorsi, and T. Armbruster. 'The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9 Å: OD character, polytypes, and structural relationships', *Eur. J.*

- Mineral, vol 12, no 2, pp 411–429, 2000, doi: 10.1127/0935-1221/2000/0012-0411.
- [146] M. J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo. 'C₃S and C₂S hydration in the presence of Na₂CO₃ and Na₂SO₄', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol 100, no 7, pp 3188–3198, 2017, doi: 10.1111/jace.14855.
- [147] N. El fami, H. Ez-zaki, A. Diouri, O. Sassi, and A. Boukhari. 'Improvement of hydraulic and mechanical properties of dicalcium silicate by alkaline activation', *Constr. Build. Mater.*, vol 247, pp 118589, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118589.
- [148] T.T.H. Bach, E. Chabas, I. Pochard, C. Cau Dit Coumes, J. Haas, F. Frizon, A. Nonat. 'Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na⁺/K⁺ selectivity', *Cem. Concr. Res.*, vol 51, pp 14–21, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.04.010.
- [149] K.-F. Hesse, F. Liebau, S. Merlino. 'Crystal structure of rhodesite, HK_{1-x}Na_{x+2y}Ca_{2-y} {1B, 3,2²_∞} [Si₈O₁₉](6-z)H₂O, from three localities and its relation to other silicates with dreier double layers', *Z. Kristallogr.*, vol 199, pp 25–48, 1992. 10.1524/zkri.1992.199.14.25.
- [150] H. Toraya and S. Yamazaki. 'Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca₂SiO₄ and the mechanism of structural changes from α-dicalcium silicate hydrate to αL'-dicalcium silicate via the new phase', *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol 58, no 4, pp 613–621, 2002, doi: 10.1107/S0108768102005189.
- [151] L. Wang, H. Zhang, and Y. Gao. 'Effect of TiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of cement at low temperatures', *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol 2018, pp 1-12, 2018, doi: 10.1155/2018/8934689.
- [152] F. Puertas, I. García-Díaz, M. Palacios, M. F. Gazulla, M. P. Gómez, and M. Orduña. 'Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies', *Cem. Concr. Compos.*, vol 32, no 3, pp 175–186, 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.11.011.
- [153] R. Ylmén, U. Jäglid, B. M. Steenari, and I. Panas. 'Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques', *Cem. Concr. Res.*, vol 39, no 5, pp 433–439, 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.01.017.
- [154] N. El Fami, H. Ez-Zaki, A. Boukhari, and A. Diouri. 'Rheological behaviour and mechanical properties of Moroccan ternary binder's Portland clinker-fly ash-limestone', *Constr. Build. Mater.*, vol 279, pp 122513, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122513.

- [155] S. Adu-amankwah, M. Zajac, C. Stabler, B. Lothenbach, and L. Black. ' Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements', *Cem. Concr. Res*, vol 100, pp 96–109, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.05.013.
- [156] I. Soroka and N. Stern and D. M. Roy. 'Calcareous fillers and the compressive strength of portland cement', *Cem. Concr. Res*, vol 6, pp 367–376, 1975.
- [157] D. Damidot, B. Lothenbach, D. Herfort, and F. P. Glasser; ' Thermodynamics and cement science ', *Cem. Concr. Res*, vol 41, no 7, pp 679–695, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.018.

Résumé

Cette thèse a exploré la synthèse de matériaux cimentaires écologiques et durables en utilisant des poudres de verre et de coquillage comme sources respectives de silice et de calcium. Les cinq chapitres ont abordé divers aspects de la recherche. Le premier chapitre a réalisé une revue de la littérature sur les ciments traditionnels et écologiques. Le deuxième a porté sur la caractérisation des poudres de verre et de coquillage, montrant leur potentiel en tant que sources pour la synthèse de matériaux cimentaires. Le troisième a été consacré à la synthèse des silicates bicalciques à partir de ces poudres par réaction à l'état solide, se concentrant sur leur hydratation et leur activation chimique, notamment l'incorporation du zinc. Le quatrième a exploité ces silicates comme liants pour élaborer des mortiers bélitiques, démontrant une résistance élevée à la compression. Enfin, le cinquième a exploré la fabrication de briques à partir de poudres de verre et de cendres volantes activées par NaOH, ouvrant ainsi des perspectives novatrices pour des briques résistantes, écologiques et économiques. En somme, la synthèse efficace des silicates bicalciques, leur activation chimique, l'utilisation dans les mortiers et la fabrication de briques ont ouvert des voies prometteuses pour une construction durable et respectueuse de l'environnement.

Mots-clefs (5) : Poudre de coquillage, Poudre de verre, Silicates dicalciques, Clinkers bélitiques, Ciments.

Abstract

This thesis explored the synthesis of environmentally friendly and sustainable cementitious materials using glass and shell powders as sources of silica and calcium respectively. The five chapters covered various aspects of the research. The first chapter reviewed the literature on traditional and ecological cements. The second looked at the characterisation of glass and shellfish powders, showing their potential as sources for the synthesis of cementitious materials. The third was devoted to the synthesis of dicalcium silicates from these powders by solid-state reaction, focusing on their hydration and chemical activation, in particular the incorporation of zinc. The fourth exploited these silicates as binders to produce belitic mortars, demonstrating high compressive strength. Finally, the fifth explored the manufacture of bricks from glass powders and fly ash activated by NaOH, opening up new prospects for resistant, environmentally-friendly and economical bricks. In short, the efficient synthesis of dicalcium silicates, their chemical activation, their use in mortars and the manufacture of bricks have opened up promising avenues for sustainable, environmentally-friendly construction.

Keywords (5) : Shell powder, Glass powder, Dicalcium silicates, Belitic clinkers, Cements.