جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم والتقنيات فاس
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE FÈS

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre 68 /2021

THESE DE DOCTORAT

Dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah & l'Université de Limoges-France

Présentée par

Mr : EL KHOMSI Anass

Spécialité : Sciences Et Génie des Matériaux et des procédés

Sujet de la thèse : Préparation de géopolymères à partir de quelques types d'argiles Marocaines, étude, faisabilité et tests de revêtements

Thèse présentée et soutenue le 03/09/2021 devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
LAMCHARFI Taj-dine	P.E.S	Faculté des Sciences et Techniques - Fès	Président
BRENDLE Jocelyne	Professeur des Universités	Institut de Science des Matériaux de Mulhouse	Rapporteur
OUAMMOU Mohamed	P.E.S	Faculté des Sciences et Techniques - Mohammedia	Rapporteur
EL GHADRAOUI El Houcine	P.E.S	Faculté des Sciences et Techniques - Fès	Rapporteur
FOUCHAL Fazia	Maître de Conférence	IUT - Limoges	Examinateur
ROSSSIGNOL Sylvie	Professeur des Universités	Institut de Recherche sur les Céramiques - Limoges	Directrice & Directeurs de thèse
IDRISSI KANDRI Noureddine	P.E.S	Faculté des Sciences et Techniques - Fès	
ZEROUALE Abdelaziz	P.E.S		

Laboratoires d'accueil :

Laboratoire des Procédés, Matériaux et Environnement- Facultés des Sciences et Techniques de Fès

Institut de Recherche sur les Céramiques- Limoges France

Dédicace

Je dédie ce travail aux êtres qui me sont le plus chers, je pense d'abord à mes parents sans qui cette thèse n'aurait pas eu lieu, je les remercie pour leur confiance et leur soutient irremplaçables qui m'ont permis de surmonter toutes les épreuves que j'ai pu confronter.

Je dédie aussi ce travail à mes deux petits frères, ainsi qu'à mes grands-parents ainsi qu'à mes oncles, mes tantes et mes amis proches. Je les remercie pour leurs encouragements et leurs soutient tout au long de mes études.

Remerciements

J’adresse d’abord mes remerciements aux directeurs des écoles doctorales M. Mestafa El Hadrami et M. Alexandre Maitre pour leur appui administratif, ainsi qu’au directeur du laboratoire IRCER, M. Philippe Thomas pour son accueil au sein de son laboratoire. Je remercie également le professeur Lamcharfi Taj-dine pour avoir accepté de présider ce jury, et les professeurs Brendlé Jocelyne, El Houcine El Ghadraoui et Ouammou Mohamed d’avoir accepté de rapporter ce travail en tant que rapporteur, ainsi que le professeur Fouchal Fazia d’avoir accepté d’examiner mon travail.

Je remercie particulièrement ma directrice de thèse, Pr. Sylvie Rossignol pour son encadrement judicieux, pour sa disponibilité et son exigence qui m’ont permis d’aller plus loin. Je remercie très chaleureusement mes encadrants Pr. Idrissi Kandri Noureddine et Pr. Zerouale Abdelaziz pour leur contribution à réaliser ce mémoire.

Je remercier également le personnel du laboratoire IRCER qui m’ont aidé au cours de mon séjour. Je pense à Patrice Duport pour les observations MEB, Yann Launay pour la découpe des échantillons et à Eloïse Hyvernaud pour la microscopie optique et Simon Goutier pour le prêt du rugosimètre. Un grand merci à Jean-Michel Reigue pour l’installation de la sortie d’air comprimé pendant un samedi. Je remercie également Julie cornette, Richard Mayet, Guillaume Babule, Sandra Blachet, Michael Lacroix, Marion Vandenhende, Nicolas le sauce, Geoffroy Rivaud et Marina Soustre.

Je remercie très spécialement l’équipe des géopolymères pour l’ambiance agréable crée au sein du laboratoire. Je pense à Julien, Svetlana, Rémi, Ameni, Colin, Lila, Marie, Hélène, Dylan, Ioana, Nancy, Virginie, Nadia, Claudio, Eva et Guillaume. Je remercie aussi mes collègues du Maroc Omar, Meriem, Hafes, Ismail, Houcine, Essam, Mohammed, Zineb, Imane, Hafsa, et oussama.

Merci au corps administratif pour leur aide précieuse lors des achats et des congrès auxquels j’ai participé, je pense à Pamela Bathias, Hélène Memy et Nadine Tchefranoff.

Sommaire général

INTRODUCTIO GENERALE……...1
CHAPITRE I……..……7
I. INTRODUCTION 8
II. MATIERES PREMIERES ARGILEUSES.....8
1. Définition d'un matériau argileux..... 8
2. Argiles marocaines 9
3. Données structurales et physicochimiques 10
III. LIANTS GEOPOLYMERES.....11
1. Définition 11
2. Matières premières et synthèse des géopolymères 13
a. Solutions d'activation et métakaolin 13
b. Synthèse des géopolymères 13
3. Impact de la formulation sur les réactions de polycondensation 14
a. Source aluminosilicate..... 14
b. Rôle du calcium 14
4. Caractérisations structurales et propriétés d'usage 15
a. Données structurales et microstructures des géopolymères 15
b. Propriétés d'usage..... 15
IV. MATERIAUX DE RESTAURATION DES MONUMENTS HISTORIQUES.....16
1. Définitions de types de revêtement..... 16
2. Données de la littérature 16
3. Critères de compatibilité des mortiers et enduits de restaurations..... 17
4. Contrôle de l'interface 18
a. Définition de l'interface..... 19
b. Types de mécanisme à l'interface 19

c. Techniques d'évaluation du substrat 20

5. Evaluation des revêtements 21

a. Différentes techniques d'évaluation des revêtements 21
b. Données de la literature sur l'adhérence des revetements minéraux. 22
c. Adhérence des liants mineraux dans la restauration 23
d. Données microstructurales de l'interface 24

V. OBJECTIF DE L'ETUDE 26
VI. BIBLIOGRAPHIE 27
CHAPITRE II..... 37
I. INTRODUCTION 36
II. MATIERES PREMIERES UTILISEES 36
1. Solution alcaline d'activation 36
2. Sources aluminosilicates et additifs 37

III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 38
1. Conditionnement des argiles et traitement thermique 38
2. Protocole opératoire de synthèse des matériaux consolidés 39
3. Protocole de coulage et de projection des liants géopolymères 39
4. Protocoles de traitement thermique des échantillons consolidés 40
5. Nomenclature des matériaux consolidés 40

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION 41
1. Caractérisation physicochimique 41

a. Fluorescence X 41
b. Granulométrie laser 41
c. Surface spécifique (S_{BET}) 41
d. Mesure des valeurs de pH 42
e. Demande en eau (ou Mouillabilité) 42
f. Mesure de la viscosité 42
g. Angle de mouillage 43
h. Potentiel Zeta 44

i. Rugosité 44

2. Caractérisations structurales et microstructurales 45

a. Spectroscopie Infrarouge 45
b. Diffraction des rayons X 46
c. Microscope optique 46
d. Microscopie électronique à balayage 46

3. Analyses thermiques 47

a. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATD/ATG) 47
b. Mesures de dilatomètrie 47

4. Evaluation des propriétés mécaniques 48

a. Test de compression 48
b. Test d'arrachement 48

V. BIBLIOGRAPHIE 49

CHAPITRE III 54

I. INTRODUCTION 53

II. RESUME DES PUBLICATIONS 53

III. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES 54

1. Caractérisation physicochimique 54
2. Caractérisation structurale 56

IV. FAISABILITE DES GEOPOLYMERES 57

1. Détermination des domaines de faisabilité des géopolymères. 57
2. Données structurales 58
3. Propriétés d'usage 60

a. Tests de compression 60

V. APPLICATION DES REVETEMENTS GEOPOLYMERES 63

1. Caractérisation des supports 63

2. Sélection des formulations géopolymères adaptées au procédé de projection 64
3. Détermination des conditions opératoires de projection..... 65

a. Optimisation de la projection 65
b. Contrôle du séchage..... 66
c. Evaluation des revêtements 68

VI. BIBLIOGRAPHIE 70

CHAPITRE IV…….…….72
I. Article 1…..……..……..... 73
II. Article 2..……..……..... 81
III. Article 3…….……..... 91
IV. Chapitre d'ouvrage…….……...……...……..... 105
ANNEXES CHAPITRE III…….……133
CONCLUSION GENERALE……...……..……137

INTRODUCTION GENERALE

Dans un contexte de préservation du patrimoine historique Marocain, de développement durable et de respect de l'environnement, la recherche de nouveaux matériaux écologiques et économiques, en remplacement aux matériaux conventionnels de construction est d'une importance cruciale. Au cours du 20ème siècle plusieurs travaux ont mis en évidence les avantages multiples des matériaux géopolymères, en effet leur préparation permet la réduction des émissions de CO_2, leurs propriétés d'usage permettent leur application dans différents domaines dont la construction, la dépollution des eaux ou bien dans l'encapsulation de déchets radioactifs. Ces matériaux résultent de l'activation alcaline d'une source aluminosilicate par une solution basique du silicate de métal alcalin. La source aluminosilicate peut être soit du métakaolin pur et réactif en milieu basique ou bien d'autres sources beaucoup moins onéreuses et abondantes comme les argiles naturelles.

Cette possibilité d'utiliser des argiles naturelles dans la synthèse des géopolymères peut être très avantageuse dans le domaine de conservation du patrimoine historique, cela ouvre l'opportunité de sauvegarder l'authenticité des monuments, et d'assurer la compatibilité de ce matériau de restauration avec les matériaux originaux. Au Maroc, la ville de Fès est connue pour son ancienne médina, âgée de plus de 1200 ans et ses monuments qui ont été bâtis en utilisant des argiles et des sables calcaires locaux. De nos jours, ces argiles sont essentiellement utilisées dans la poterie traditionnelle et dans la fabrication de briques en terre cuite. Plus récemment, des utilisations plus innovantes de ces argiles ont vu le jour, notamment, dans l'adsorption des métaux lourds ou la fabrication de membranes de filtration à faible coût.

Ce travail consiste en l'élaboration de liants géopolymères à base de trois argiles et deux sables Marocains, destinés à la restauration des anciens monuments. Ce revêtement de restauration devrait répondre aux critères de compatibilité avec l'ancien bâti tout en limitant le coût et l'impact écologique.

Les formulations géopolymères à base d'argiles et de sables marocains présentant des propriétés rhéologiques, à savoir la viscosité et le temps de prise, adaptées à une application comme revêtement par projection ont été étudiées. Trois formulations géopolymères ont été projetés sur cinq types de substrats, caractérisés auparavant par des mesures de rugosité, de mouillabilité, de capillarité et de porosité afin de mieux comprendre les interactions à l'interface revêtement-substrat. Une étude de l'interface revêtement-substrat a été réalisée pour mettre en évidence la qualité de l'adhérence des formulations élaborées.

Ce rapport est réparti en quatre chapitres. Le premier chapitre concerne une étude bibliographique sur les argiles, sur la synthèse de géopolymères et sur les matériaux de

restauration. Le deuxième chapitre énumère les matières premières, les solutions d'activation, les additifs utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisations employées. Le troisième chapitre est une synthèse des différents travaux qui ont été effectués, englobant la caractérisation des matières premières marocaines, l'étude de la faisabilité des géopolymères à partir de ces matières premières et enfin l'application de ces formulations comme revêtement de restauration sur différents types de substrat. L'ensemble des différents travaux publiés (3 articles et 1 chapitre) sont regroupés dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Sommaire

I. INTRODUCTION 8
II. MATIERES PREMIERES ARGILEUSES 8
1. Définition d'un matériau argileux 8
2. Argiles marocaines 9
3. Données structurales et physicochimiques 10

III. LIANTS GEOPOLYMERES 11
1. Définition 11
2. Matières premières et synthèse des géopolymères 13
a. Solutions d'activation et métakaolin 13
b. Synthèse des géopolymères 13
3. Impact de la formulation sur les réactions de polycondensation 14
a. Source aluminosilicate 14
b. Rôle du calcium 14
4. Caractérisations structurales et propriétés d'usage 15
a. Données structurales et microstructures des géopolymères 15
b. Propriétés d'usage 15

IV. MATERIAUX DE RESTAURATION DES MONUMENTS HISTORIQUES 16
1. Définitions de types de revêtement 16
2. Données de la littérature 16
3. Critères de compatibilité des mortiers et enduits de restaurations 17
4. Contrôle de l'interface 18
a. Définition de l'interface 19
b. Types de mécanisme à l'interface 19
c. Techniques d'évaluation du substrat 20

5. Evaluation des revêtements 21

a. Différentes techniques d'évaluation des revêtements 21
b. Données de la literature sur l'adhérence des revetements minéraux. 22
c. Adhérence des liants mineraux dans la restauration 23
d. Données microstructurales de l'interface 24

V. OBJECTIF DE L'ETUDE 26
VI. BIBLIOGRAPHIE 27

I. INTRODUCTION

Actuellement de nombreux travaux portent sur la restauration des monuments anciens à partir d'éco matériaux. Ainsi, dans un contexte de développement durable, la recherche de revêtements à partir de matières premières locales, minérales, limitant ainsi l'impact sur l'environnement est un défi permanent. Pour y répondre, la première partie de ce chapitre est dédiée aux matières premières argileuses. Dans une seconde partie, une étude bibliographique se focalise sur les matériaux pour la restauration. Pour finir, une synthèse sur les géopolymères et leurs caractéristiques est proposée.

II. MATIERES PREMIERES ARGILEUSES

1. Définition d'un matériau argileux

Les argiles sont des minéraux issus de l'altération de n'importe quel type de roches, qui se forment à la surface de la croute terrestre. Les roches argileuses se composent d'au moins 50 % de minéraux silico-alumineux, la plupart du temps plusieurs minéraux non argileux viennent s'incorporer dans leur composition, tels que les sables siliceux, les carbonates ou bien les oxydes et les hydroxydes métalliques. Ces roches sont tendres et fragiles à l'état sec et sont plastiques en présence d'eau.

La structure cristalline des argiles est constituée de deux entités de base qui sont les sites tétraédriques [T] d'atomes de silicium et les sites octaédriques [O] d'atomes d'aluminium. L'empilement d'un ou de plusieurs types de couches forme un feuillet. Les espaces entre les feuillets sont appelés espaces interfoliaires, occupés soit par des cations ou bien par des groupements hydroxyles qui compensent les charges négatives. Cette famille de minéraux est appelée phyllosilicates [1].

La manière dont s'alternent les couches [T] et [O], définit le type de structure des feuillets [2]:

- ✓ Structure de type T/O : cette structure est formée de feuillets, composés d'une couche octaédrique liée à une couche tétraédrique, l'épaisseur du feuillet est de 7 Å. Parmi les minéraux ayant cette structure, il peut être cité la kaolinite de formule $Si_2Al_2O_5(OH)_4$.
- ✓ Structure de type T/O/T : ces minéraux contiennent une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, les espaces interfoliaires sont occupés

par des molécules d'eau et l'épaisseur du feuillet est de 10 Å. L'illite et la montmorillonite font parties des minéraux ayant cette structure.

2. Argiles marocaines

La géographie du Maroc est très variée en termes de reliefs du nord au sud comme le montre la carte géographique (***Figure 1***).

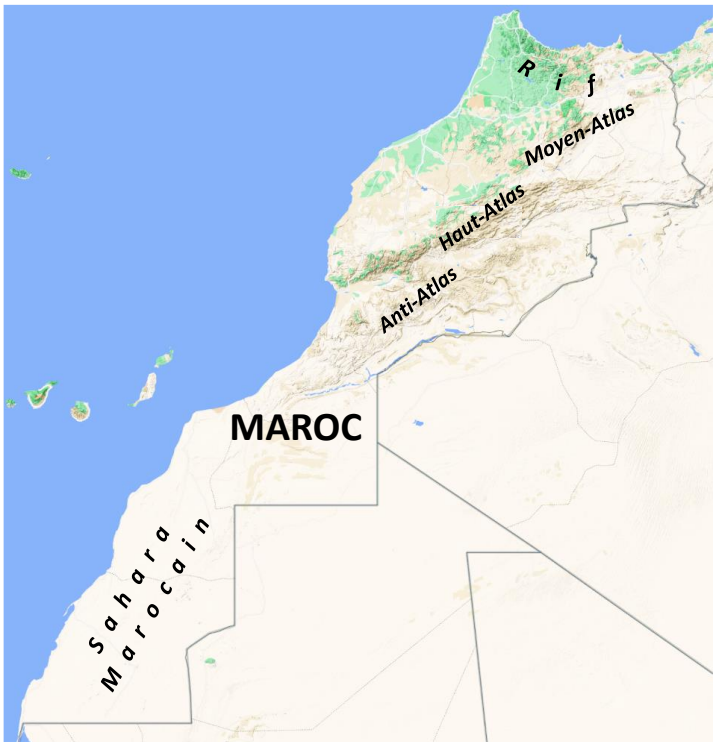


Figure 1 *: carte géographique du Maroc.*

Les régions du nord comprennent des chaines montagneuses allant du Rif jusqu'au Anti-Atlas. L'extrême sud du territoire comporte le désert du Sahara [3]. Cette hétérogénéité des reliefs inclue une large diversité de ressources argileuses. Les minerais du nord sont composés d'un assemblage minéralogique composé d'argile, de quartz et de composés carbonatés [4]. Au centre, (Fès, Meknès et Safi) la proportion argileuse est plus importante, tandis que celles du quartz et de calcite le sont moins [5]. Ces régions sont aussi caractérisés par la présence de marnes calcaires du miocène composées essentiellement d'illite, de kaolinite et de calcite dans la région de Fès [6]. Les différents types d'argile marocaine sont utilisés dans plusieurs domaines, du fait de leur fraction argileuse importante (kaolinite, illite).

3. Données structurales et physicochimiques

Les compositions minéralogiques des argiles marocaines selon les régions sont reportées sur la (***Figure 2***). Pour les zones situées au nord (Tanger et Tétouan), il est observé une proportion argileuse de 36 à 37 % et un taux de quartz variant entre 33 et 41 %. Cette quantité est plus élevée pour celles des régions sud. Pour celles du centre (Fès, Meknès), les pourcentages des différentes phases sont presque identiques [4]. Cette caractéristique est intéressante pour des applications variées puisqu'elles contiennent à la fois des argiles, des carbonates et du quartz.

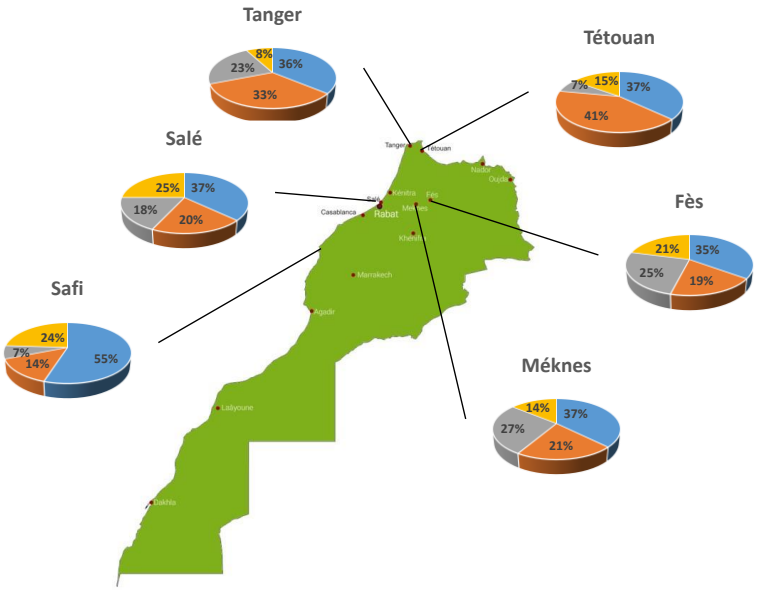


Figure 2 *: composition minéralogique moyenne des argiles selon les carrières de chaque régions. Avec (■ : fraction argileuse, ■ : quartz, ■ : composés carbonatés, ■ : autres minéraux).*

En fonction de l'assemblage minéralogique, certaines argiles du nord sont utilisées dans la fabrication des briques, ou bien dans la céramique traditionnelle [7]. Les argiles situées dans les régions de Fès, Meknès et Safi [8] sont utilisées dans des produits artisanaux traditionnels compte tenu de leur coloration. Au voisinage des carrières de calcaire et d'argile qui sont réparties sur plusieurs régions comme, Tanger, Meknès, Oujda ou bien Fès sont implantées de nombreuses cimenteries [9]. Par ailleurs, certaines argiles sont utilisées en cosmétique comme le Rhassoul [10].

Y. Bentahar et al [11] ont mené une étude sur les argiles du nord marocain pour l'adsorption de l'arsénique et des colorants cationiques. Cette étude a montré que les argiles riches en oxyde de fer et d'aluminium présentent le taux d'adsorption le plus satisfaisant. Une autre étude menée

par H. Ouaddari [12] sur la synthèse des alcènes, a permis de démontrer les propriétés catalytiques des argiles de Fès et de Missour.

Selon la région, les valeurs des tailles des particules d'argiles indiquent la présence simultanée de trois catégories :

D_{50} < 2 μm pour la fraction argileuse.

D_{50} compris entre 2 et 20 μm pour le limon.

D_{50} > 20 μm pour le sable.

La fraction de chaque catégorie ainsi que les valeurs de surface S_{BET} varient d'une région à l'autre. Les valeurs de S_{BET} sont comprises entre 25 et 35 m^2/g (***Figure 3***) [13], [14] et [15].

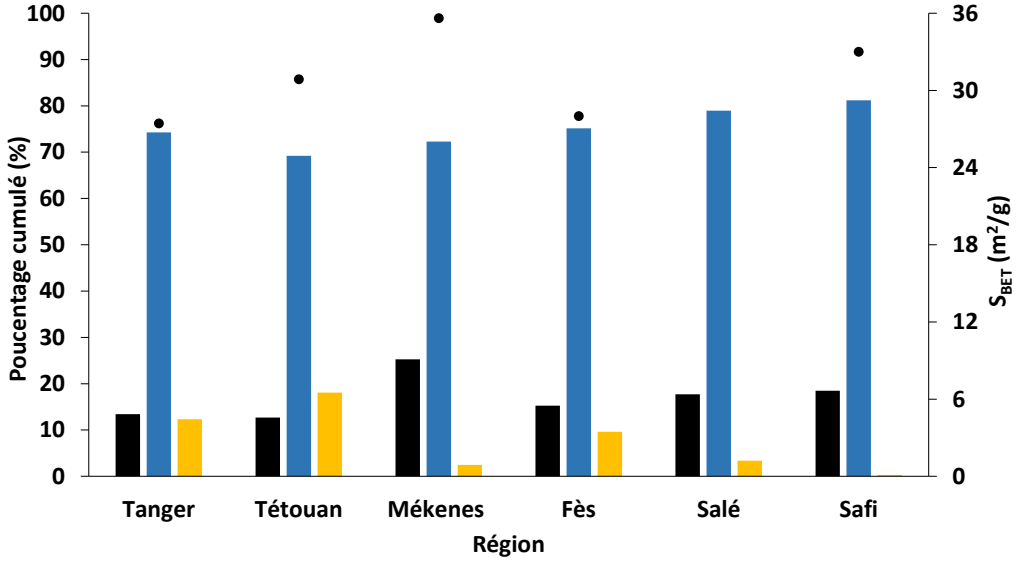


Figure 3 : *distribution moyenne des tailles des grains d'argiles selon les régions ((■ : Ø < 2 µm, : ■ 2< Ø <20 µm, ■ : Ø > 20 µm) et (●) et valeurs de S_{BET} [13], [14].*

III. LIANTS GEOPOLYMERES

1. Définition

Les géopolymères sont des matériaux consolidés à une température inférieure à 100°C, résultant de l'activation d'une source aluminosilicate par une solution alcaline, donnant un réseau tridimensionnel amorphe similaire aux polymères organiques [16].

Une des première synthèses d'un matériau activé alcalinement dans la littérature remonte à 1940, elle a été effectuée par Purdon [17], en utilisant un laitier de haut fourneau comme source aluminosilicate, auquel a été ajoutée de la soude. Cette expérience mène à la consolidation rapide de ce mélange réactionnel et à une dureté importante du matériau consolidé. En 1959 Glukhovsky en Ukraine [18] [19], développa un ciment appelé « soil silicate concret » destiné

à la construction de bâtiments et utilisant le même principe que Purdon. En 1978 Davidovits introduit pour la première fois le terme géopolymère, désignant les matériaux consolidés à froid et résultant de l'activation alcaline d'une source aluminosilicate [20].

La nomenclature proposée par J. Davidovits est inspirée de celle d'un polymère organique [21], elle se base sur le caractère amorphe et sur le type de coordinence des tétraèdres. Les oligomères qui constituent le réseau géopolymère sont appelés polysialates, leur formule empirique est $\mathbf{M^{+n}\{(SiO_2)_z, AlO_2\}_n, wH_2O}$ avec n correspond au degré de polymérisation, z au rapport molaire (Si/Al)), M^+ au cation monovalent et w le degré d'hydratation.

Le mécanisme de formation du réseau géopolymère n'est pas complétement élucidé, du fait de l'importante vitesse de réaction, rendant compliqué le suivi des différentes étapes. En 1950, Gluhovsky [22] a proposé un modèle de mécanisme, pour l'activation alcaline en trois étapes : (1) destruction-coagulation, (2) coagulation-condensation, (3) condensation-cristallisation. Plus récemment, Duxson et al [23] ont complété la théorie de Glukhovsky, en utilisant les connaissances acquises de la synthèse des zéolites. La (***Figure 4***) résume le mécanisme réactionnel proposé.

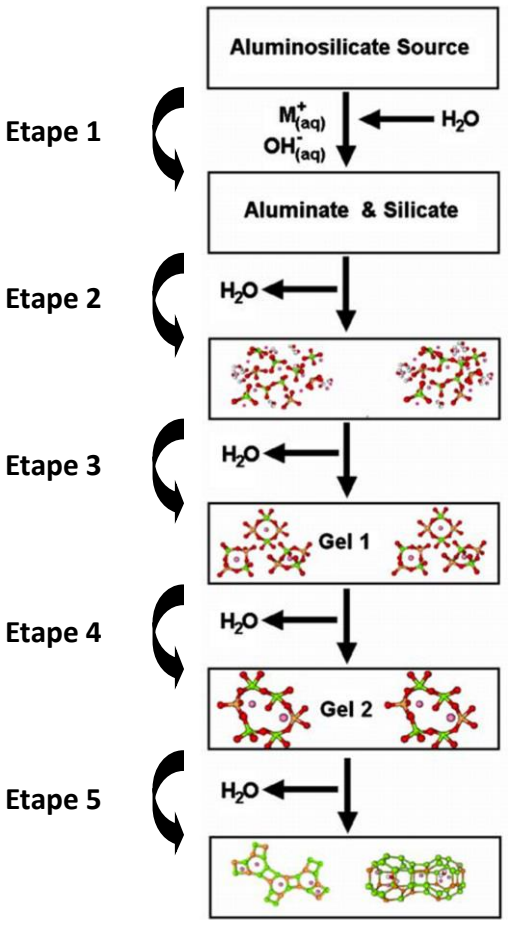


Figure 4 : *mécanisme de geopolymérisation proposé par Duxson et al.*

La source aluminosilicate est dissoute par hydrolyse dans la solution d'activation, cette réaction entraine une consommation d'eau (étape 1). Les espèces libérées sont les aluminates et les silicates qui s'ajoutent aux espèces silicatées déjà présentes dans la solution d'activation, formant un mélange complexe (étape 2). La valeur de pH élevée de la solution permet une dissolution rapide de la phase aluminosilicate, engendrant la saturation du milieu et la condensation des espèces présentes pour former un gel constitué d'oligomères, cette réaction s'accompagne de la libération de l'eau consommée lors de la première étape (étape 3). Les oligomères formés, se réorganisent entre eux et polymérisent formant ainsi des polysialates (étapes 4 et 5).

2. Matières premières et synthèse des géopolymères

a. Solutions d'activation et métakaolin

Les solutions alcalines de silicate sont obtenues par la solubilisation du sable siliceux pur dans des solutions fortement alcalines en autoclave ou par la fusion d'un mélange de silice amorphe et de carbonate de sodium ou de potassium [24] [25]. Les principales caractéristiques de ces solutions sont leur teneur en eau, le type de cation alcalin M^+ (M^+=Na^+ ou K^+) et le rapport molaire SiO_2/M_2O. Les solutions utilisées pour la synthèse des géopolymères ou des matériaux alcalinement activés, sont fortement alcalines avec des rapports SiO_2/M_2O relativement faibles de 0,5 à 0,8, favorisant la dissolution des sources aluminosilicates [26].

Le métakaolin est largement utilisée dans la synthèse de géopolymères compte tenu de sa réactivité importante vis-à-vis des solutions d'activation [27]. Il est obtenu par déshydroxylation de la kaolinite pure par activation thermique à des températures supérieures à 550 °C [28].

b. Synthèse des géopolymères

Il existe principalement deux voies de synthèse des géopolymères, une voie basique et l'autre acide [21]. La synthèse en milieu basique consiste à la dissolution de la source aluminosilicate dans une solution d'activation de silicate alcalin. La formation d'un gel composé d'espèces siliceuses et alumineuses par des réactions de polycondensation conduit à un réseau tridimensionnel amorphe caractéristique des géopolymères. La voie acide consiste à dissoudre la source aluminosilicate dans l'acide phosphorique et la formation du réseau géopolymère se fait par la création de liaisons Al-O-P [29].

3. Impact de la formulation sur les réactions de polycondensation

a. Source aluminosilicate

La synthèse de matériaux géopolymères se base sur diverses sources aluminosilicates. Le métakaolin pur est le plus utilisé, il peut y avoir aussi d'autres matériaux moins onéreux et abondants tels que les argiles naturelles [30] et [31] et certains déchets industriels comme les cendres volantes et le laitier de haut fourneaux. Cependant ces sources aluminosilicates peuvent contenir des minéraux associés tel que le quartz, l'hématite, la calcite et la dolomite. Dans le cas où ces impuretés sont réactives en milieu alcalin, elles peuvent engendrer des réactions secondaires en parallèle à la réaction de geopolymérisation [32] conduisant à la formation de plusieurs réseaux. Quand les impuretés sont inertes vis-à-vis du milieu alcalin, elles jouent plutôt le rôle de renfort minéral dans la matrice géopolymère. Un exemple d'argiles naturelles pouvant servir à la synthèse des géopolymères est celui de l'illite et la smectite après activation thermique à 900 °C [33].

b. Rôle du calcium

Le calcium se retrouve dans les argiles sous plusieurs formes, le plus souvent cristallisé en calcite $CaCO_3$, ou bien combiné au magnésium dans la dolomite $CaMg(CO_3)_2$. En fonction de sa forme cristalline, il peut réagir en milieu alcalin comme c'est le cas pour CaO et $Ca(OH)_2$, ou bien rester inerte quand il s'agit de $CaCO_3$ [34]. Lors de l'activation thermique des argiles contenant des carbonates, des décompositions partielles ou totales de ces minéraux pourront avoir lieu en fonction de la température et du mode de calcination [35]. Par conséquent il y aura plus ou moins de calcium réactif.

Le carbonate de calcium commence à se décomposer vers 700 °C, donnant lieu à de l'oxyde de calcium et du dioxyde de carbone [36], tandis que la dolomite se décompose en deux étapes, la première à partir de 500 °C pour former de l'oxyde de magnésium MgO et la deuxième à partir de 700 °C conduisant à la formation d'oxyde de calcium [37]. Ces températures peuvent varier en fonction du degré de cristallisation des carbonates [38]. A titre d'exemple les carbonates contenus dans une argilite calcinée à 600 °C sont partiellement décomposés alors qu'à 750 °C la décomposition est totale [39]. Des travaux de Aboulayt et al [40], ont montré que la présence du carbonate de calcium n'affecte pas la réaction de polycondensation. En effet les diffractogrammes des géopolymères élaborés à partir de kaolin calciné à 750 °C, montrent des pics de la calcite indiquant que cette dernière n'a pas réagi en milieu basique (***Figure 5***). D'autres travaux menés par A. Gharzouni et al [41], sur des sources aluminosilicates calcinées

à 750 °C, contenant de la calcite ainsi que de l'oxyde de calcium ont révélé une compétition entre plusieurs réseaux amorphes (Si-O-Al et Si-O-Ca).

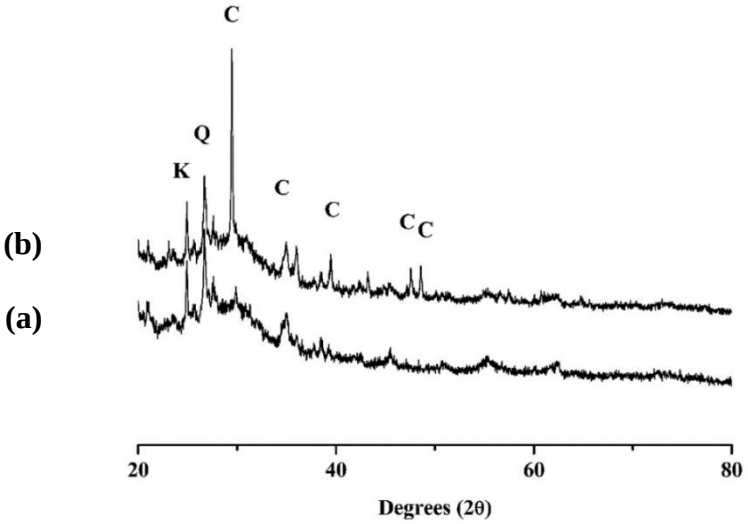


Figure 5 : e*ffet de l'incorporation de la calcite sur un géopolymère à base de metakaolin, avec (a) 0 % et (b) 12 % de calcite ajoutée, avec C : calcite et K : kaolinite et Q : quartz. [40].*

4. Caractérisations structurales et propriétés d'usage

a. Données structurales et microstructures des géopolymères

Les géopolymères sont constitués d'entités siliceuses (SiO_4) et alumineuses ($MAlO_4$) avec (M= cation alcalin), arrangées d'une façon aléatoire formant un réseau amorphe. Le diffractogramme d'un géopolymère se caractérise par la présence d'un dôme centré autour de 30° en (2θ) ***Figure 5***. Il est aussi observé, les raies de diffraction de minéraux n'ayant pas réagi tels que le quartz et la calcite ou des minéraux peu solubles en milieu alcalin.

Le suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) du déplacement de la bande Si-O-M (M=Si ou Al) permet d'étudier la réorganisation structurale lors de la réaction de geopolymérisation. Les valeurs de ce déplacement traduisent la formation d'un réseau géopolymère ou bien la formation de plusieurs réseaux simultanément lorsque des impuretés telles que le calcium sont présentes [42].

b. Propriétés d'usage

Les propriétés mécaniques peuvent atteindre des valeurs supérieures à celles des ciments standards en fonction de leur formulation, c'est-à-dire, de la source aluminosilicate (métakaolin pur ou argiles naturelles), du cation alcalin (K^+ ou Na^+), ainsi que des rapports (Solide/Liquide) et (Si/Al). Des auteurs comme Autef et al [43], ont étudié l'influence de la pureté et de la

réactivité du métakaolin sur les propriétés mécaniques des géopolymères. Il a été observé que la réactivité variait en fonction du rapport molaire (Si/Al) du metakaolin et de son taux de déshydroxylation. De plus, la présence d'impuretés peut augmenter leurs propriétés mécaniques en jouant le rôle de renforts.

IV. MATERIAUX DE RESTAURATION DES MONUMENTS HISTORIQUES

1. Définitions de types de revêtement

Les matériaux utilisés en maçonnerie sont de façon générale :

- ✓ ***Le ciment*** est un liant hydraulique, qui rentre dans la préparation du béton, des mortiers et des enduits. Ce liant est issu de la réaction endothermique du calcaire et de l'argile à haute température (1450 °C), le résultat de cette calcination donne lieu au clinker [44] qui, au contact de l'eau, durcit suite à la réaction d'hydratation des différents oxydes de calcium et de silicium.
- ✓ ***Le mortier*** est un mélange composé de sable, d'agrégats de petites tailles auxquels est ajouté un liant qui peut être soit du ciment ou bien de la chaux ou bien les deux en même temps [45]. Les mortiers sont utilisés en maçonnerie pour assurer l'adhésion entre les briques lors du montage d'un mur ainsi que pour sceller les éléments.
- ✓ ***L'enduit*** est une préparation à base de liant (le plus souvent de la chaux) et de granulats (sables, calcaire et poussières de roches), de consistance relativement fluide permettant l'application d'une couche fine de texture homogène sur les murs [46]. Cette couche agit comme une protection contre les contraintes extérieures généralement climatiques.

2. Données de la littérature

Depuis l'antiquité, la construction des bâtisses était effectuée en utilisant des mortiers et des enduits, à base de chaux aérienne ou hydraulique quand le calcaire est argileux. Les monuments historiques témoignent des techniques et des matériaux utilisés à chaque époque. Le (***Tableau 1***), regroupe des exemples de monuments historiques restaurés avec des matériaux choisis en fonction de leur compatibilité avec les différents composants originaux de ces anciennes constructions. Il est observé que tous ces travaux de réparation sont effectués avec des mortiers et des enduits à base de chaux, peu importe le lieu ou bien l'époque de leur construction. Il est

aussi noté que la nature des substrats utilisés dépend très étroitement de la nature des roches et de la terre avoisinant les sites de construction [47]. A titre d'exemple, des roches volcaniques caractéristiques de la région de Sarno en Italie ont été retrouvées dans les murs des monuments historiques de cette région. Dans le cadre du respect de l'authenticité de ces monuments, les mortiers et enduits choisis pour leur restauration ont été élaborés à partir de matières premières similaires à celle d'origine [48].

Tableau 1 : *exemples de matériaux utilisés pour la restauration de certains monuments historiques ainsi que la nature des substrats rencontrés*.

Type de matériau	**Substrat**	**Réf**
Enduit de chaux	Briques de terres cuites	[48]
Mortier de chaux	Pierres volcaniques	[49]
Enduit de chaux	Pierres argileuses	[50]
Mortier de chaux	Brique de terres cuites	[21]
Mortier de chaux	Pierre naturelles	[51]
Mortiers de chaux + Metakaolin	Briques en terre cuite Pierres fossilifères	[52]

En Afrique, plus précisément en Ethiopie, la restauration de certains monuments de l'époque des Jésuites a été entreprise en utilisant un mortier mélangé à de la terre de diatomée riche en silice (locale) pour améliorer son hydraulicité et par conséquent ses propriétés mécaniques [53]. Au Maroc, les ruines romaines de Volubilis ont fait l'objet d'une étude menée par Aalil et al [54], concernant l'élaboration d'un mortier compatible à leur restauration. La caractérisation des pierres et du mortier ancien a montré que ces pierres étaient de nature calcaire et le mortier à base de chaux. Afin d'assurer la compatibilité du mortier de restauration avec l'ancienne maçonnerie, des matières locales (chaux, sable dolomitique et déchet de brique) ont été utilisées. Le mortier formulé présente une résistance à la compression inférieure à celle des pierres tout en étant assez résistante pour assurer la cohésion entre les différents éléments de la maçonnerie [55]. La restauration de la muraille Bab Chaâfa de la Medina de Salé [56] a été effectuée avec un mortier de chaux dolomitique compatible avec la pierre de la maçonnerie.

3. Critères de compatibilité des mortiers et enduits de restaurations

Les mortiers et les enduits de restauration doivent assurer une réparation durable dans le temps et doivent résister aux intempéries et aux risques naturels, tout en gardant l'authenticité

des monuments [57]. Afin de remplir toutes ces fonctions, la conformité à certains critères de compatibilité chimique, physique et esthétique doit être requise.

La compatibilité chimique consiste à ce que le mortier de restauration n'induise pas de dégâts liés aux interactions chimiques entre les différents éléments de la maçonnerie et les matériaux de restauration. Cela inclut les éléments qui peuvent migrer en présence d'humidité, tel que les sels (sulfates de calcium et sels de sodium). Ces espèces pénètrent par capillarité dans les pores des pierres de maçonnerie et cristallisent, causant ainsi des dégâts irréversibles [58]. Selon K. Beck et al [59], le mortier de restauration des monuments bâtis avec de la pierre calcaire (tuffeaux blancs) composé de chaux et de poudre de pierre conduit à une compatibilité chimique.

L'ancrage physique englobe la porosité du matériau de restauration ainsi que ses propriétés hydriques et mécaniques. En effet le matériau doit posséder des données hydriques et mécaniques les plus proches de celles de la pierre afin de favoriser les différents échanges. Plus particulièrement, la diffusion de l'eau ne doit pas être inhibée, sinon il y a une rigidification et un décollement du matériau de réparation [60]. En plus de ce paramètre, la résistance mécanique du matériau de réparation ne doit pas être supérieure à celle de la pierre et doit présenter une plasticité suffisante afin d'assurer la déformation [61-62]. Pour assurer l'efficacité et la durabilité de la restauration, l'ancrage du mortier ou enduit au substrat est nécessaire. En effet, une répartition équilibrée des contraintes existantes dans les structures permet de prévenir les décollements et d'éviter la création d'espaces vides susceptibles de fragiliser la structure.

L'aspect extérieur des monuments, comportant la couleur et la texture des matériaux, doit préserver le caractère symbolique des anciennes constructions [57] et [63]. La compatibilité des couleurs peut être estimée par des mesures colorimétriques des enduits et des mortiers de restauration. L'utilisation de matières premières locales conduit généralement à des couleurs similaires à celles d'origine [63].

4. Contrôle de l'interface

Afin d'élaborer un revêtement répondant aux différents critères énoncés précédemment, il est nécessaire de connaître les propriétés physico-chimiques et structurales aussi bien du substrat que du revêtement. Ces caractéristiques influent sur les interactions à l'interface qui s'établissent entre le matériau de restauration et le substrat.

a. Définition de l'interface

L'interface est la zone intermédiaire entre deux phases solides. La formation de cette interface est due à plusieurs mécanismes comme la formation de liaisons chimiques et ou physiques entre les différents matériaux [64-65], due à l'état de surface du substrat. La durabilité et la fiabilité du revêtement dépend des caractéristiques de cette interface [66].

b. Types de mécanisme à l'interface

L'adhérence résulte des forces d'adhésion créées à l'interface [67] et elle est définie comme étant la force nécessaire à appliquer pour rompre la cohésion entre un corps A et un corps B [68]. L'adhésion est le résultat d'un ensemble d'interactions physiques et/ou chimiques qui ont lieu à l'interface substrat-revêtement qui permettent la cohésion entre les surfaces en contact [69] (***Figure 6***).

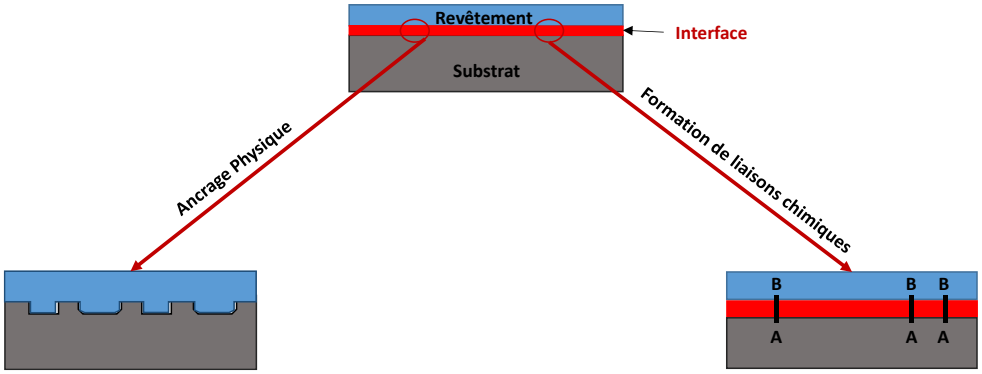


Figure 6 : *schéma des interactions au niveau de l'interface.*

L'adhésion chimique est due à la formation de liaisons soit de type, hydrogènes, Van-der-Waals, ioniques ou bien covalentes, entre le revêtement et la surface du substrat. En fonction de la nature des liaisons, les forces adhésives sont plus au moins importantes. En effet, l'énergie de liaison créée par les liaisons hydrogènes et de Van-der-Waals est plus faible que celle des liaisons ioniques et covalentes.

L'adhésion physique ou ancrage mécanique est lié à l'état de surface du solide, c'est-à-dire à sa topographie exprimée par la rugosité moyenne (Ra). L'adhésion est assurée par l'infiltration du revêtement dans les irrégularités et les pores du substrat avant sa consolidation [70] (***Figure 6***). Plus la rugosité est importante, plus l'adhésion du revêtement est meilleure [71].

c. Techniques d'évaluation du substrat

La mesure de la rugosité de surface d'un substrat rend compte des aspérités et des irrégularités (creux, bosses) [72] situées à sa surface. Il s'agit d'un paramètre statistique qui ne peut être défini par une seule mesure, il est habituellement représenté à l'aide de paramètres géométriques moyens tels que Ra (moyenne arithmétique), Rt (rugosité totale) ou Rz (rugosité maximale).

La mesure de l'angle de contact permet d'évaluer la capacité d'une surface à accepter des interactions avec le milieu extérieur [73]. Plus l'angle de contact (θ) est faible plus l'énergie de surface du solide est importante, selon les principes émis par Young en 1805 [74]. L'énergie libre (γ) va caractériser les surfaces qui dévoileront leur caractère hydrophile (θ <90°), hydrophobe (θ>90°), voire super-hydrophile (θ <30°) ou super-hydrophobe (θ >150°), (***Figure 7-A, Équation 1***).

La tension de surface ou l'énergie de surface peut être déterminée à partir de la méthode de la goutte pendante, le principe de cette méthode repose sur l'analyse de la forme d'une goutte liquide pendante ou montante, qui dépend d'un équilibre établit entre la gravité et la capillarité (***Figure 7-B***) [75].

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta \qquad \textbf{\textit{Équation 1}}$$

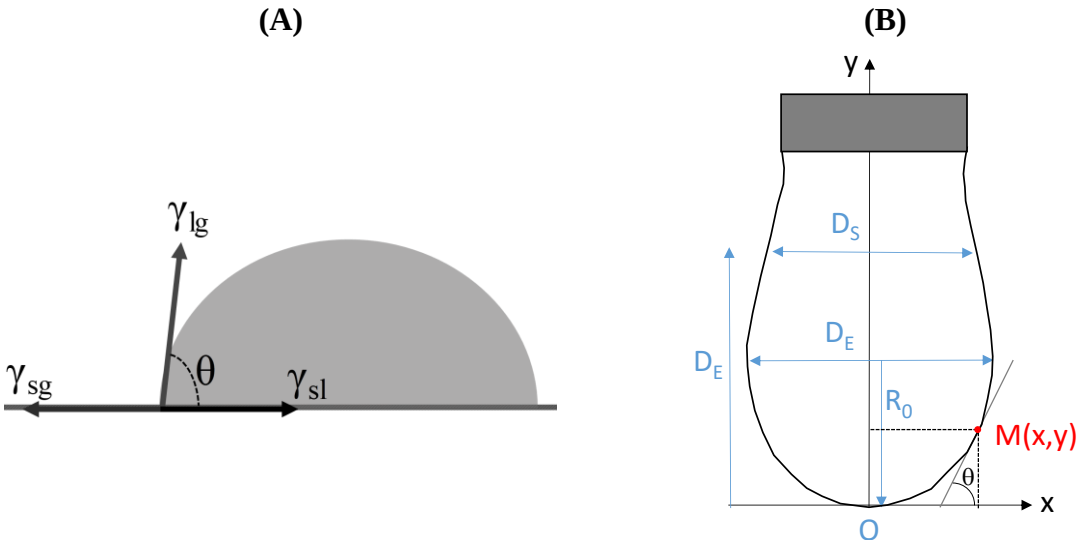


Figure 7 : *schéma (a) de l'angle de mouillage d'une goute (b) d'une goutte pendante [75][76].*

Avec :

γ_{sl} est la tension superficielle du liquide.

γ_{sg} est l'énergie de surface du solide.

γ_{lg} est l'énergie de surface du gaz enveloppant le liquide.

y représente l'ordonnée du point M, l'origine étant prise au sommet O de la goutte.

R_0 est le rayon de courbure au sommet O de la goutte.

De est le diamètre équatorial.

Ds le diamètre mesuré à une distance de l'apex.

5. Evaluation des revêtements

a. Différentes techniques d'évaluation des revêtements

La performance des revêtements (enduits ou mortiers) est évaluée en utilisant différentes techniques telles que l'essai de quadrillage, l'essai de pelage, le test d'arrachement et la flexion 4 points **(*Figure 8*).**

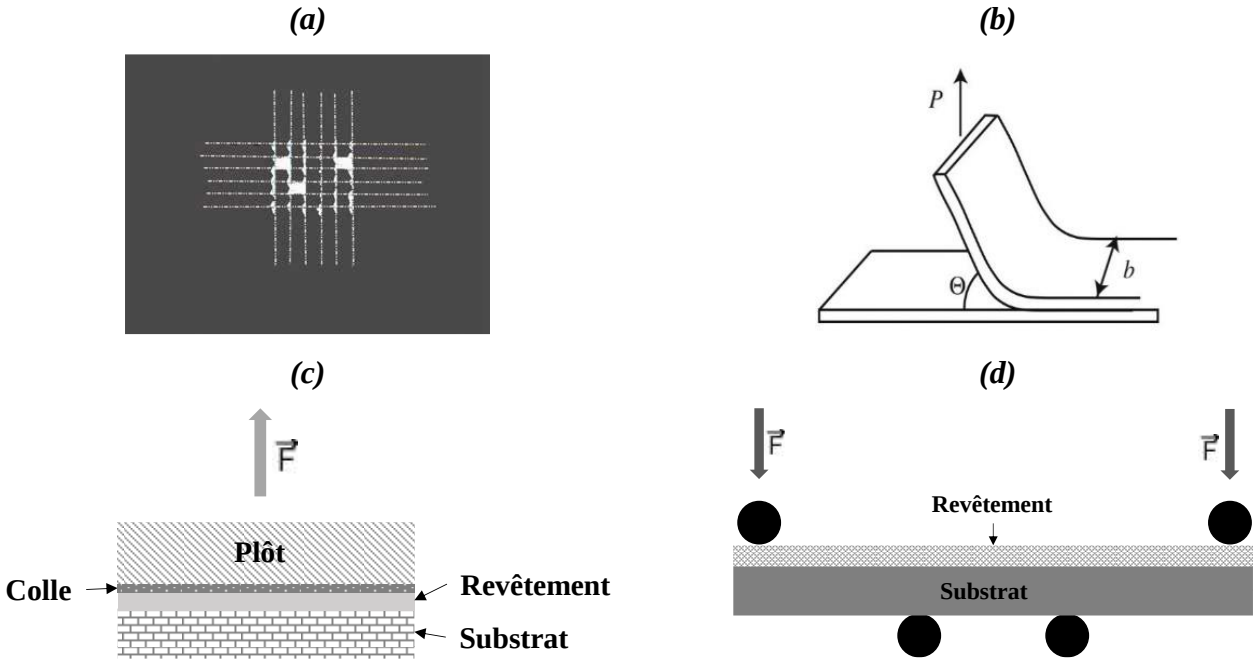


Figure 8 : *(a) essai de quadrillage, (b) essai de pelage [77], (c) essai d'arrachement et (d) essai de flexion quatre points [78]***.**

- ✓ Le test de quadrillage permet d'évaluer la résistance du revêtement en gravant à l'aide d'un peigne à lames tranchantes un motif sous forme de treillis au travers du revêtement jusqu'au substrat (***Figure 8a***).

- ✓ Le test de pelage consiste à coller une bande de ruban adhésif de largeur b sur le revêtement, puis l'arracher sous l'effet d'une force P, sous un angle Θ appelé angle de pelage (***Figure 8b*****).**
- ✓ Le test d'arrachement consiste à déterminer la force minimale nécessaire pour rompre la liaison entre le substrat et le revêtement en appliquant une force perpendiculaire à la surface (***Figure 8c*****).**
- ✓ Le test de flexion quatre points permet de tester l'endommagement du revêtement par l'apparition de fissurations ou un décollement (***Figure 8d*****)**.

b. Données de la literature sur l'adhérence des revetements minéraux.

Plusieurs travaux sur l'adhérence des revêtements de type géopolymère ou alcali-activés ont été réalisés.

Un premier exemple est celui d'un revêtement minéral géopolymère à base de cendres volantes à faible teneur en calcium (classe F), appliqué sur des plaques en acier [78]. Deux procédés de synthèse ont été adopté, le premier consiste au pré-broyage simultané des précurseurs solides (cendres volantes + méta silicate de sodium + NaOH + $Ca_3(PO_4)_2$) et le deuxième consiste à mélanger les cendres volantes à la solution alcaline d'activation. Les valeurs d'adhérence enregistrées sont respectivement de l'ordre de 3,5 pour le procédé par pré-broyage et de 0,5 MPa et pour le procédé classique. Cette différence est due à l'augmentation de la surface spécifique et à l'amorphisation de la source aluminosilicate qui améliorent la réactivité.

Le deuxième exemple concerne la détermination de l'adhérence des revêtements minéraux par la combinaison de deux techniques qui sont le test de rayure et des mesures acoustiques. L'apparition de fissures ou de décollement causés par le test de rayure se manifeste par l'émission d'une onde sonore que la mesure acoustique permet de détecter. Cette technique a été utilisée pour évaluer l'adhérence d'un revêtement géopolymère consolidé à différentes températures 40, 80 et 150 °C sur des plaques en aluminium [79]. L'augmentation de la température entraine l'apparition de l'onde sonore plus rapidement, en effet à 80 et à 150 °C, un comportement fragile du matériau est observé.

Le troisième exemple montre l'impact de la formulation sur l'adhérence de revêtements géopolymères à base de cendres volantes de classe F [80]. L'augmentation du rapport méta-silicate de sodium (SMS)/NaOH de la solution d'activation conduit une amélioration de l'adhérence, 0,5 MPa pour un rapport de 0,5 et 1,5 MPa pour un rapport de 2,5. L'amélioration

de l'adhérence serait due à une dissolution plus importante de la source aluminosilicate en milieu fortement concentré en silicates représentée par un rapport (SMS/NaOH) élevé [81].

c. Adhérence des liants mineraux dans la restauration

Dans la littérature plusieurs travaux portant sur l'adhérence des revêtements ou mortiers de joints ont été réalisés visant à vérifier la fiabilité de ces réparations. La (***Figure 9***) illustre des exemples de revêtements appliqués pour la réparation de différents types de substrat.

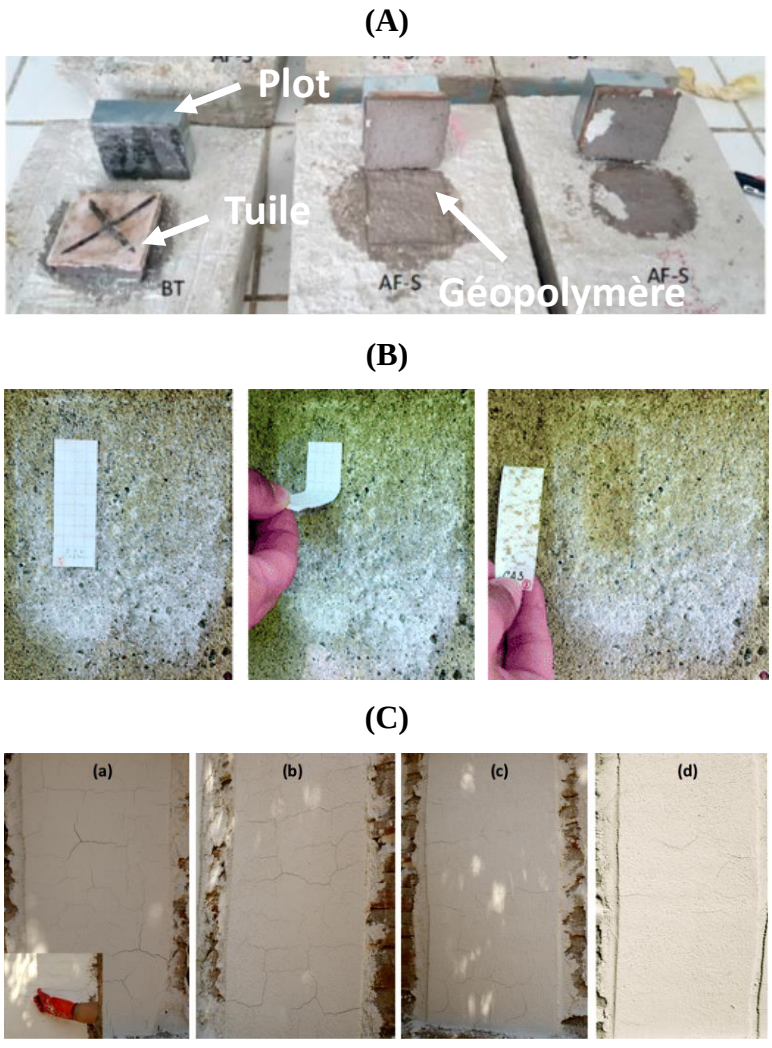


Figure 9 : *(A) essais d'arrachement d'un revêtement géopolymère sur des tuiles [82], (B) tests de pelage sur un mortier réparé avec une suspension de chaux [83], (C) exemples de mortiers de chaux contenant différents pourcentages d'eau, appliqués sur un mur en brique, avec (a) 28%, (b) 26.5%, (c) 21.5% et (d) 20% eau [84].*

L'exemple de la (***Figure 9-A***), montre les essais d'arrachement entre des tuiles et un revêtement de liant alcali-activé formulé à partir de cendres volantes et de déchets de découpe de pierres calcaire (calcite). L'adhérence atteinte est de 9 MPa et est caractérisée par un type de rupture adhésive [82] puisque la tuile et le liant restent collés. Le deuxième exemple est celui d'un ancien mortier fragilisé, auquel une suspension contenant de la chaux a été appliquée. La pénétration et l'hydratation de cette dernière au sein du mur va permettre de renforcer la structure, ce test de pelage montre une faible cohésion entre les agrégats et la matrice [83] ***(Figure 9-B***). Le troisième exemple est celui d'un mur en brique sur lequel différents mortiers de restauration à base de chaux ont été testés. Ces mortiers montrent des comportements différents en fonction des quantités d'agrégats et d'eau incorporées ***(Figure 9-C***). Des fissures apparaissent après quatre heures sur les mortiers contenant le plus d'eau et le moins d'agrégats (***Figure 9-C image a***), tandis que ceux contenant plus d'agrégats et moins d'eau présentent moins de fissures, suite à la limitation des retraits ***(Figure 9-C image d***).

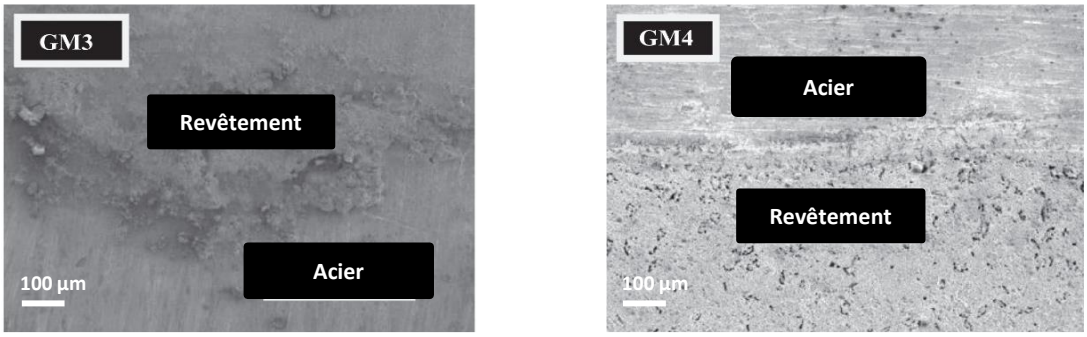
Egalement il a été montré que l'incorporation de certains additifs minéraux influence les propriétés finales du revêtement. Des mortiers de chaux hydratée et de métakaolin appliqués sur des pierres calcaires présentent des propriétés mécaniques en flexion quatre points, de l'ordre de 1 MPa [85]. Après incorporation de TiO_2 la résistance en flexion augmente légèrement de 1 à 1,5 MPa. Cette légère hausse des propriétés mécaniques serait due à la réduction des retraits [86].

Le traitement préalable de la surface du substrat affecte l'adhésion des revêtements, en effet une surface rugueuse permet un meilleur ancrage. Un liant alcali-activé de cendres volantes et de laitier de hauts fourneaux, appliqué sur des surfaces en béton traitées et non traitées, montre des différences au niveau de l'adhérence. En effet, une adhérence de l'ordre de 2MPa est enregistrée pour une surface non traitée tandis qu'une surface brossée et bien lavée sous pression, montre une résistance supérieure de l'ordre de 3MPa [87].

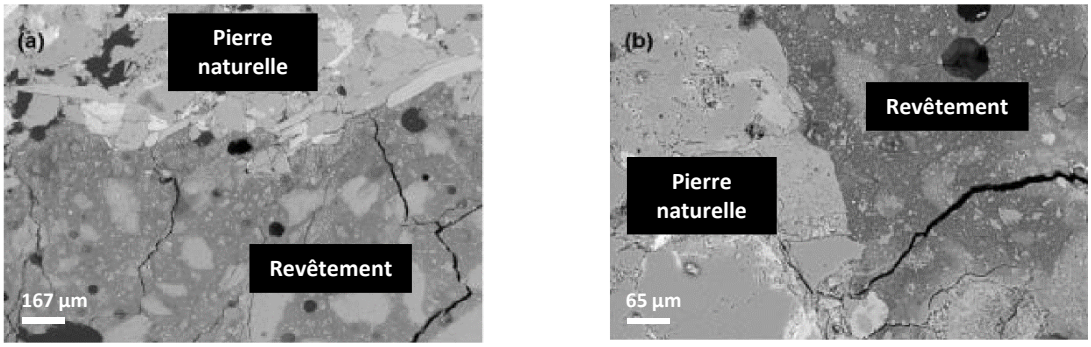
d. Données microstructurales de l'interface

La ***Figure 10*** illustre des exemples d'images MEB de revêtements géopolymères et de chaux, appliqués sur des substrats en acier ou sur des pierres.

(A)



(B)



(C)

(a) (b)

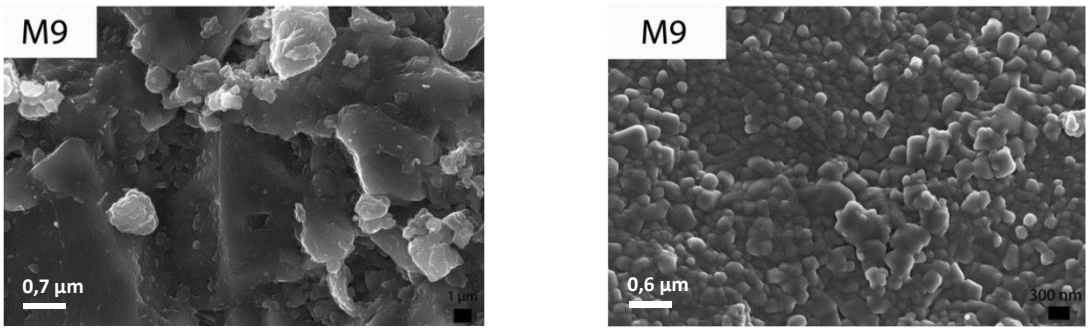


Figure 10 *: Photos MEB d'un revêtement géopolymère appliqué sur de l'acier (A) [80] , des pierres naturelles (B) [88] et d'un mortier de chaux (C-a) consolidé au laboratoire et à l'air libre (C-b) [84].*

L'exemple de (la ***Figure 10 A***), illustre une interface géopolymère-acier sans discontinuité indiquant une bonne adhésion. Le même constat est fait pour un revêtement géopolymère appliqué sur des pierres naturelles (***Figure 10 B***), les fissures observées sont attribuées à la découpe des échantillons [88]. Les micrographies MEB de la (***Figure 10 C-a***) représente**n**t un mortier de chaux consolidé à l'air libre, tandis que celle de la (***Figure 10 C-b***) représente un mortier de chaux consolidé dans des conditions de laboratoire à T=25 °C et une humidité relative HR de 50%. Le mortier à l'air libre est constitué d'une matrice compacte de cristaux

de calcite (interaction avec le CO_2 atmosphérique), alors que celui consolidé au laboratoire est plus homogène. Ceci s'explique par des compétitions entre des réactions d'hydratation et de carbonatation.

Une adhésion est gouvernée par les interactions chimiques et/ou physiques entre le revêtement et le substrat. Pour éviter l'apparition de fissures et avoir une continuité entre le revêtement et le substrat, il faut travailler à des températures modérées et à humidité contrôlée de l'ordre de 50 %. L'utilisation de matériaux de même nature que le substrat favorise les interactions chimiques et assure une meilleure compatibilité avec le substrat. Afin d'améliorer l'adhésion, il est nécessaire d'avoir une rugosité du substrat permettant l'accroche du liant.

V. OBJECTIF DE L'ETUDE

Le thème de cette thèse est la valorisation des argiles marocaines pour la restauration des monuments historiques et l'obtention de revêtements faiblement énergétiques et durables.

Pour répondre à cette problématique, le contrôle de la réactivité des matières premières, leur potentialité dans la synthèse des géopolymères ainsi que le rôle des minéraux associés doivent être maitrisés. Par conséquent, l'objectif de cette étude est la formulation de liants géopolymères à base d'argiles marocaines et la compréhension de l'interface entre les substrats et les différents liants et / ou mortiers.

Afin de répondre au cahier des charges d'un revêtement idéal, les axes d'études ont été de :

- **i.** Identifier les réactivés des différentes argiles et le rôle des impuretés.
- **ii.** Sélectionner les domaines de faisabilité des géopolymères et leurs caractéristiques.
- **iii.** Contrôler les interfaces entre les substrats et les différents revêtements.

VI. BIBLIOGRAPHIE

[1] S.W. Bailey, « summary of recommendations of aipea nomenclature committee », vol. 15, p. 85-93, 1980.

[2] Alain Meunier, *Argiles*, Springer, 2005, 472 p. (ISBN 978-3-540-21667-4).

[3] P. Billaux Et G. Bryssine, « les sols du maroc », les cahiers de la recherche agronomique, 1967.

[4] M. El Ouahabi, L. Daoudi, Et N. Fagel, « preliminary mineralogical and geotechnical characterization of clays from morocco: application to ceramic industry », Clay Miner. vol. 49, p. 35-51, 2014.

[5] M. El Ouahabi, « valorisation industrielle et artisanale des argiles du maroc », Université De Liège, Liège, Belgique, 2013.

[6] M. Laila, A. Chahboun, T. Lamcharfi, A. Elbasset, Et A. Jabrane, « characterization of miocene marl of fez regions of morocco after doping with mno 2 », Clay Res., vol. 31, p. 79-83, 2012.

[7] M. El Ouahabi, L. Daoudi, F. Vleeschouwer, R. Bindler, Et N. Fagel, « potentiality of clay raw materials from northern morocco in ceramic industry: tetouan and meknes areas », J. Miner. Mater. Charact. Eng., vol. 02, 2014.

[8] F. Bouyahyaoui, « étude géologique, minéralogique et technologique des marnes du miocène supérieur au pliocène inférieur de la région de fès-meknès et de rabat-salé », Université Mohammed V-Agdal, Faculté Des Sciences, Rabat, 1996.

[9] S. Fellaou Et T. Bounahmidi, « evaluation of energy efficiency opportunities of a typical moroccan cement plant: part i. energy analysis », Appl. Therm. Eng., vol. 115, p. 1161-1172, 2017.

[10] J. Tokarský, « ghassoul – moroccan clay with excellent adsorption properties », Mater. Today Proc, vol. 5, p. s78-s87, janv. 2018.

[11] Y. Bentahar, « caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », thèse de doctorat, Université Côte D'azur ; Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan), 2016.

[12] H. Ouaddari Et Al., « natural moroccan clays: comparative study of their application as recyclable catalysts in knoevenagel condensation », Sustain. Chem. Pharm., vol. 10, p. 1-8, 2018.

[13] R. Elmoubarki Et Al., « adsorption of textile dyes on raw and decanted moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics », Water Resour. Ind., vol. 9, p. 16-29, 2015.

[14] Z. Hicham, Z. Bencheqroun, E. Imane, M. Kachabi, M. Nawdali, Et I. Neves, « removal of basic dyes from aqueous solutions by adsorption onto moroccan clay (fez city) », Mediterr. J. Chem., vol. 8, p. 158, 2019.

[15] Ferrari S, Gualtieri Af. « the use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics ». Appl Clay Sci, 32(1-2):73-81, 2006.

[16] Davidovits, J., (1991), « Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials », J. Thermal Analysis, 37, 1633–1656.

[17] Purdon, A. (1940) The action of alkalis on blast furnace slag Journal of the Society of Chemical Industry. 59, 191–202.

[18] Glukhovsky, V.D. (1957) Soil silicate-based products and structures. Gosstroiizdat Publish. Kiev, USSR.

[19] . Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, et A. Fernández-Jiménez, « a review on alkaline activation: new analytical perspectives », Mater. Constr., Vol. 64, no 315, p. 022, sept. 2014.

[20] F. Škvára, « alkali activated materials or geopolymers? ». Cer Sil. 51. 173-177, (2007).

[21] J. Davidovits, « geopolymer: chemistry and applications », st-quentin, France.

[22] Glukhovsky, V. (1994) Ancient, Modern and Future Concretes. *First Inter. Conf. Alkaline Cements and Concretes.* 1, 1–8 (Kiev, Ukraine).

[23] Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L. « Geopolymer technology: the current state of the art ». J Mater Sci 42, 2917–2933 (2007).

[24] A. Paul, « chemistry of glasses », chapman and hall, New York, USA, (1982).

[25] S.S. Kouassi, « étude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2011.

[26] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz & S. Rossignol, « the effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers », J Sol-Gel Sci Technol, vol. 73, no 1, p. 250-259, janv. 2015.

[27] H. Wang, H. Li, F. Yan, « synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer », Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects. 268 (2005) 1-6.

[28] E. Gasparini, S. C. Tarantino, P. Ghigna, M. Pia Riccardi, E.I. Cedillo-González, C.Siligardi, M. Zema,., « Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions », Appl. Clay Sci, vol. 80-81, p. 417-425, 2013.

[29] M. Lassinantti Gualtieri, M. Romagnoli, et A. F. Gualtieri, « preparation of phosphoric acid-based geopolymer foams using limestone as pore forming agent – thermal properties by in situ xrpd and rietveld refinements », J Of Eur Cer Soc, vol. 35, no 11, p. 3167-3178, 2015.

[30] S. Mabroum, A. Aboulayt, Y. Taha, M. Benzaazoua, N. Semlal, et R. Hakkou, « elaboration of geopolymers based on clays by-products from phosphate mines for construction applications », J Clean Prod, vol. 261, 2020.

[31] R. Abbas, M. A. Khereby, H. Y. Ghorab, et N. Elkhoshkhany, « preparation of geopolymer concrete using egyptian kaolin clay and the study of its environmental effects and economic cost », Clean Technol Envir, vol. 22, no 3, p. 669-687, 2020.

[32] S. Lucas, M.T. Tognonvi, J.L. Gelet, J. Soro, S. Rossignol, « interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation process », J. Non- Cryst. Solids 357 (4) 1310–1318, 2011.

[33] A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, et E. Brendler, « the suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders », App Clay Sci, vol. 46, no 3, p. 300-304, 2009.

[34] S. Aghajanian, H. Nieminen, et T. Koiranen, « precipitation of calcium carbonate in highly alkaline solution through carbonated water », School of Engineering Science, 2019.

[35] C. Biellmann, « stabilité et réactivité des carbonates à très hautes pression et température, implications pour le stockage du carbone dans le manteau terrestre », thèse de doctorat, Université Rennes 1, 1993.

[36] K. S. P. Karunadasa, C. H. Manoratne, H. M. T. G. A. Pitawala, et R. M. G. Rajapakse, « thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature x-ray powder diffraction », J Phys Chem Sol, vol. 134, p. 21-28, 2019.

[37] M. Olszak-Humienik et M. Jablonski, « thermal behavior of natural dolomite », J Therm Anal Calorim, vol. 119, no 3, p. 2239-2248, 2015.

[38] C. Cheng et E. Specht, « reaction rate coefficients in decomposition of lumpy limestone of different origin », *Thermochimica Acta*, vol. 449, no 1, p. 8-15, 2006.

[39] A.Gharzouni, C. Dupuy, I. Sobrados, E. Joussein, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, « the effect of furnace and flash heating on cox argillite for the synthesis of alkali-activated binders », Journal Of Cleaner Production, vol. 156, p. 670-678, 2017.

[40] A. Aboulayt, M. Riahi, M. Ouazzani Touhami, H. Hannache, M. Gomina, et R. Moussa, « properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate », Advanced Powder Technology, vol. 28, no 9, p. 2393-2401, 2017.

[41] A. Gharzouni, L. Ouamara, I. Sobrados, et S. Rossignol, « Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability », Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 484, p. 14-25, 2018,

[42] A. Autef, E. Prud'homme, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, S. Rossignol, « Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin ». Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 67, p.543-544, 2013.

[43] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, « influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks », Journal Of Colloid And Interface Science, vol. 408, p. 43-53, 2013.

[44] Callebaut K., Elsen J., Van Balen K., Viaene W.Historical and scientific study of hydraulic mortars from the 19th. Century In RILEM TC-167COM International Workshop, University of Paisley, May 1999.

[45] H. Zhang, Éd., « 6 - Building Mortar », Building Materials In Civil Engineering, Woodhead Publishing, p. 150-423, 2011.

[46] Y. Li et S. Ren, Éd., « 6 - Building Decorative Concrete and Mortar », in *Building Decorative Materials*, Woodhead Publishing, p. 92-109, 2011.

[47] A. M. S. Loureiro, S. P. A. D. Paz, M. D. R. Veiga, et R. S. Angélica, « investigation of historical mortars from belém do pará, northern brazil », Constr. Build. Mater, vol. 233, 2020

[48] R. Piovesan *et al.*, « stones of the façade of the sarno baths, pompeii: a mindful construction choice », j. cult. Herit, vol. 40, p. 255-264, 2019.

[49] M. Secco *et al.*, « mineralogical clustering of the structural mortars from the sarno baths, pompeii: a tool to interpret construction techniques and relative chronologies », j. cult. herit., vol. 40, p. 265-273, 2019.

[50] J. A. Durán-Suárez et M. P. Sáez-Pérez, « Characterization of Classical Construction Materials used in Ethiopian Architecture for the Restoration of their Historic and Artistic Heritage », Int. J. Archit. Herit, vol. 13, no 6, p. 855-869, 2019.

[51] T. S. Bozkurt, B. Sayin, C. Akcay, B. Yildizlar, et N. Karacay, « Restoration of the historical masonry structures based on laboratory experiments », J. Build. Eng., vol. 7, p. 343-360, 2016.

[52] M, Apostolopoulou, E, Aggelakopoulou, L, Siouta, A, Bakolas, M, Douvika, P, G. Asteris, A, Moropoulou, « A methodological approach for the selection of compatible and performable restoration mortars in seismic hazard areas », Constr. Build. Mater, vol. 155, p. 1-14, 2017,

[53] J. A. Durán-Suárez & Mª Paz Sáez-Pérez « Characterization of Classical Construction Materials used in Ethiopian Architecture for the Restoration of their Historic and Artistic Heritage », International Journal of Architectural Heritage, 13:6, 855-869, 2019.

[54] A. Issam, B. Kevin, B. Xavier, B. Dalal, C. Khalid, C. Ali, A. Muzahim, « restoration mortars for the volubilis calcarenite stone », Procedia Struct. Integr., vol. 5, p. 1123-1128, 2017

[55] Snethlage, R, « Leitfaden Steinkonservierung ». Fraunhofer IRB, Stuttgar, 2005.

[56] F. Allali 1, M. Monsif , N. Idrissi kandri, A. Zerouale. « Caractérisation Physico-Chimique des Enduits Anciens et de Restauration de la Muraille (Al Moahades) Bab Chaâfa de la Médina de Salé : Etude Comparative ». J. Mater. Environ. Sci. 5 (S1) ,2205- 2211, 2014.

[57] The Venice Charter. International charter for the conservation and restoration of monuments and sites. In: Second International Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments. Venice, Italy; 1964

[58] Ventola L, Vendrell M, Giraldez P, Merino L. « traditional organic additives improve lime mortars: new old materials for restoration and building natural stone fabric ». Constr Build Mater. 2011;25:3313–8

[59] K. Beck, K., Al-Mukhtar, M. « formulation and characterization of an appropriate lime-based mortar for use with a porous limestone ». Environ Geol 56, 715–727 2008.

[60] O'Brien P.F., Bell E., Pavia Santamaria S., Boyland P., Cooper T.P., « role of mortars in the decay of granite », Sci Tot Envir, vol. 167, pp. 103-110, 1995.

[61] Siddique R, Klaus J. « Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review ». Appl Clay Sci, 43:392–400, 2009.

[62] Moropoulou A, Aggelakopoulou E, Bakolas A. « Earthquakes and monuments the role of materials in the earthquake protection of monuments ». In: Lourenço PB, Roca P, Modena C, Agrawal S, editors. 5th International Conference on Structural Analysis of Historical Constructions, vol. 3, New Delhi, India; p. 1625–1631, 2006.

[63] Schueremans L, Cizer Ö, Janssens E, Serré G, Balen KV. « characterization of repair mortars for the assessment of their compatibility in restoration projects: research and practice ». Constr Build Mater.;25(12):4338–50, 2011.

[64] Possart W. « Adhesion: Current Research and Applications ». Wiley-VCH, 2005

[65] L. H. Sharpe, « Interfaces, Interphases and "Adhesion": A Perspective », in The Interfacial Interactions in Polymeric Composites, G. Akovali, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, p. 1-20, 1993.

[66] M. R. Tchoquessi-Diodjo, « Amélioration de l'adhésion de revêtements épais sur acier : étude expérimentale et numérique », thèse de doctorat, Université de Toulon, 2013.

[67] J.-A. Petit, Y. Baziard, V. Nassiet, Et B. Hassoune-Rhabbour, « Durabilité des assemblages collés - Étude », *Ref : TIP570WEB - « Corrosion Vieillissement »*, oct. 10 Techniques de L'ingenieur, 2005.

[68] Sharpe, Louis H., Schonhorn, Harold, Surface Energetics, « Adhesion and Adhesive Joints », Ad in Chem, 43, 189, 1964.

[69] BROWN, S. D.. « adherence failure and measurement: some troubling questions ». K. L. Mittal (Ed.), Adhesion Measurement Of Films And Coatings. Vsp, Utrecht, p. 15-39, 1995.

[70] Sargent JP. « Adherent surface morphology and its influence on the peel strength of adhesive joints bonded with modified phenolic and epoxy structural adhesives ». Int J of Adhes and Adhes, , 14, 21-30, 1994.

[71] Q. blochet, « influence de la rugosité de surface du substrat sur l'adhérence de revêtements à base d'aluminium élaborés par projection dynamique par gaz froid ("cold spray") », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Paris, 2015.

[72] P. Bouchareine, « Métrologie des surfaces », Ref : TIP574WEB - Frottement, usure et lubrification, 10, 1999

[73] I. Damasceno da Conceição, L. Rafael Carneiro da Silva, T. Soares Alves Heurison de Sousa, S. Renata Barbosa, R. Magalhães de Sousa « investigation of the wettability using contact angle measurements of green polyethylene flat films and expanded vermiculite clay treated by plasma », Mater. Res., vol. 22, 2019.

[74] S. Benayoun et J.-J. Hantzpergue, « Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces : une synthèse bibliographique », Matér. Tech., vol. 92, janv. 2004.

[75] P-M. Gassin, « Interfaces Liquides/Liquides Actives : Apport de l'optique non linéaire de la tensiometrie », Université Claude Bernard – Lyon I, 2013.

[76] KRUSS, Wilhelmy plate method, http://www.kruss.de/services/ education-theory/glossary/wilhelmy-plate-method/.

[77] E. Darque-Ceretti, E. Felder, B. Monasse « adhésion et adhérence des films », Techniques de l'Ingénieur.

[78] P. Bhardwaj, R. Gupta, D. Mishra, S. K. Sanghi, S. Verma, et S. S. Amritphale, « corrosion and fire protective behavior of advanced phosphatic geopolymeric coating on mild steel substrate », Silicon, vol. 12, no 3, p. 487-500, 2020.

[79] Mao, Y., Biasetto, L. & Colombo, P. « metakaolin-based geopolymer coatings on metals by airbrush spray deposition ». J Coat Technol Res, 2020.

[80] K. Deshmukh *et al.*, « Studies on fly ash based geopolymeric material for coating on mild steel by paint brush technique », Inte J of Adh and Adhe, vol. 75, p. 139-144, 2017.

[81] Skvara F, Kopecky L, Nimeeek J, Bittnar Z. « Microstructure of geopolymer materials based on fly ash ». Ceram Silik 50:208–15, 2006.

[82] G. Kürklü et G. Görhan, « investigation of usability of quarry dust waste in fly ash-based geopolymer adhesive mortar production », Const and Build Mat. vol. 217, p. 498-506, 2019.

[83] K. Kroftová, M. Šmidtová, D. Škoda, I. Kuřitka, et J. Witzany, « comparison of the degree of consolidation of historic plaster layers by means of lime hydrate nanosuspensions », Struc An of Hist Constr, Cham, p. 413-420, 2019.

[84] A. Arizzi, E. Molina, et G. Cultrone, « repair rendering mortars for the restoration of the vargas palace in granada (spain): a comparative study of the mortar behaviour in the laboratory and on site », Geo Soc, London, Special Publications, vol. 416, no 1, p. 253-273, 2016.

[85] P. Maravelaki-Kalaitzaki, Z. Agioutantis, E. Lionakis, M. Stavroulaki, et V. Perdikatsis, « physico-chemical and mechanical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications », Cem and Conc Comp, vol. 36, p. 33-41, 2013.

[86] Karatasios I, Katsiotis MS, Likodimos V, Kontos AI, Papavassiliou G, Falaras P,et al. « Photo-induced carbonation of lime-TiO2 mortar ». Appl Catal B –; 95:78–86, 2010.

[87] A. Sicakova, « the influence of different pre-treatments of concrete surface on the bond strength of geopolymer-type coating layer », Sustainability, vol. 10, no 11, p. 1-11, 2018.

[88] M. Clausi, L. L. Magnani, R. Occhipinti, M. P. Riccardi, M. Zema, et S. C. Tarantino, « interaction of metakaolin-based geopolymers with natural and artificial stones and implications on their use in cultural heritage », Inter J of Con Sci, vol. 7, no Specialissue2, p. 871-884, 2016.

CHAPITRE II

Matières premières, Protocoles expérimentaux et Techniques de caractérisation

Sommaire

I. INTRODUCTION 36
II. MATIERES PREMIERES UTILISEES.....36
1. Solution alcaline d'activation 36
2. Sources aluminosilicates et additifs 37

III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 38
1. Conditionnement des argiles et traitement thermique 38
2. Protocole de coulage et de projection des liants géopolymères..... 39
3. Protocoles de traitement thermique des échantillons consolidés..... 40
4. Nomenclature des matériaux consolidés..... 40

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION 41
1. Caractérisation physicochimique..... 41

a. Fluorescence X 41
b. Granulométrie laser 41
c. Surface spécifique (S_{BET})..... 41
d. Mesure des valeurs de pH..... 42
e. Demande en eau (ou Mouillabilité) 42
f. Mesure de la viscosité..... 42
g. Angle de mouillage..... 43
h. Potentiel Zeta..... 44
i. Rugosité 44

2. Caractérisations structurales et microstructurales..... 45

a. Spectroscopie Infrarouge..... 45
b. Diffraction des rayons X..... 46
c. Microscope optique 46
d. Microscopie électronique à balayage 46

3. Analyses thermiques..... 47

a. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATD/ATG) 47
b. Mesures de dilatomètrie..... 47

4. Evaluation des propriétés mécaniques 48

a. Test de compression 48
b. Test d'arrachement 48

V. BIBLIOGRAPHIE.....49

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre les différentes matières premières utilisées au cours de ce travail ainsi que les protocoles de synthèse de matériaux géopolymères et des revêtements. Les différentes techniques de caractérisation, physico-chimiques, structurales et microstructurales, ainsi que les méthodes d'évaluation des propriétés mécaniques sont présentées.

II. MATIERES PREMIERES UTILISEES

1. Solution alcaline d'activation

Deux solutions d'activation ont été utilisées pour les différentes synthèses, la première notée (S) a été préparée par la dissolution d'hydroxyde de potassium dans une solution de silicate de potassium commerciale (S1), et la deuxième notée (S_{Na}) est obtenue par la dissolution d'une poudre de silicate de sodium (SiNa) dans une solution d'hydroxyde potassium. Le rapport molaire Si/M (M= K ou Na) final de ces deux solutions d'activation est de 0,58. Le ***Tableau*** regroupe les caractéristiques de chacun des produits.

Tableau 1: *caractéristiques des solutions d'activation de silicate de potassium et des hydroxydes alcalins.*

Type du produit	**Nom**	**Fournisseur**	**Si/M (M=K, Na)**	**ρ (g/cm^3)**	**Composition (%)**
Solution de silicate de potassium	S1	Woellner[i]	1,7	1,18	SiO_2 : 14,30 K_2O : 6,40 H_2O : 76,00
Poudre de silicate de sodium	S_{Na}	Woellner[i]	2,1	-	SiO_2 : 53,00 Na_2O : 26,00 H_2O : 20,00
Hydroxyde de potassium	KOH	Sigma-Aldrich[ii]	-	-	KOH: 85,20

[i] Woellner GmbH, Wöllnerstraße 26, D-67065 Ludwigshafen, Germany
[ii] Sigma-Aldrich, Saint-Louis, Missouri, USA.

2. Sources aluminosilicates et additifs

Les précurseurs aluminosilicates utilisés dans cette étude sont trois types d'argile Marocaine de la région de Fès, notées A1, A3 et A5, une argilite (A^{750}) et des sédiments (SE^{750}) provenant de France, ainsi que deux métakaolins commerciaux notés M1 et M5. Le ***Tableau 2*** regroupe les caractéristiques de chacune de ces matières premières.

Tableau 2: *caractéristiques des sources aluminosilicates.*

Nom	**Abréviation**	**Provenance/ Fournisseur**	**Diamètre D_{50} (µm)**	**S_{BET} (m^2/g)**	**Composition (%massique)**
Argile 1	A1	Maroc (village Bhalil)	16	46	SiO_2 : 39,23 Al_2O_3 :10,98
Argile 2	A3	Maroc (carrière de Benjellik)	9	33	SiO_2 : 40,75 Al_2O_3 : 13,07
Argile 3	A5	Maroc (Route de Séfrou)	37	59	SiO_2 : 13,32 Al_2O_3 : 6,11
Argilite du Callovo-	A	Andra[iii]	17	38	SiO2 : 57,1 Al_2O_3 : 15,7
Sédiments	SE	EDF[iv]	16	9	SiO_2 : 44,8 Al_2O_3 : 12,0
Metakaolin M1	M1	Imerys[v]	6	17	SiO_2 : 55,0 Al_2O_3 : 40,0
Metakaolin M5	M5	Argeco[vi]	20	18	SiO_2 : 59,9 Al_2O_3 : 35,3

Les additifs minéraux utilisés sont deux sables calcaires du Maroc, Sb1 et Sb2, provenant aussi de la région de Fès, en plus d'additifs minéraux commerciaux qui sont, un sable de quartz (Sb), du carbonate de calcium (CA), de la dolomite (Do) et de la wollastonite (W). Le ***Tableau 3*** regroupe les caractéristiques de chacun de ces additifs.

Tableau 3 : *caractéristiques des additifs minéraux.*

[iii] Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, 92298 Châtenay-Malabry, France.
[iv]
[v] Imerys AGS, F-17270 Clérac, France.
[vi] Argeco Développement, 47500 Fumel, France

Nom	Abréviation	Provenance/ Fournisseur	Diamètre D_{50} (µm)	S_{BET} (m^2/g)	Composition (%massique)
Sable* calcaire 1	Sb1	Maroc (village Bhalil)	16	6	CaO : 51,38 MgO : 0,50
Sable* calcaire 2	Sb2	Maroc(Carrière Bhalil)	47	2	CaO : 27,98 MgO : 20,11
$CaCO_3$	CA	Ceradel	2	2	CaO : - MgO : -
$CaMg(CO_3)_2$	Do	Ceradel	14	1	CaO : - MgO : -
Sablon (quartz)	Sb	Argeco[vi]	190	6	SiO_2 : 95,70 Al_2O_3 : -traces
Wollastonite ($CaSiO_3$)	W	Imerys[v]	15	-	SiO_2 : 51,6 CaO : 46,40

(*) SiO_2 présent sous forme de traces

III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1. Conditionnement des argiles et traitement thermique

Les argiles marocaines utilisées ont été concassées puis séchées à 40 °C, avant d'être broyées à l'aide d'un broyeur à percussion de marque Retsch équipé d'un tamis de 500 µm. Afin d'obtenir une granulométrie fine de l'ordre de 100 µm, un broyage dans des jarres en porcelaine utilisant différents diamètres de billes (Ø = 4; 2 et 1 cm) a été effectué pendant 3h à une vitesse de 34 tr/min. Les argiles broyées ont été calcinées à 700 °C dans un four rotatif de marque Carbolite, équipé d'une cellule cylindrique en quartz qui effectue une rotation de 320 ° pour brasser la poudre (***Figure 11***). La calcination dure 1h 30min sous un flux d'air constant afin d'évacuer les gaz formés.

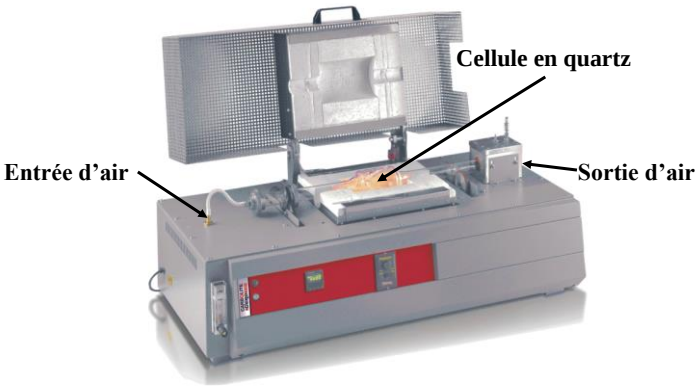


Figure 11 : *four rotatif Carbolite Gero HTR.*

2. Protocole opératoire de synthèse des matériaux consolidés

L'activation alcaline des différentes sources aluminosilicates a été effectuée selon le protocole décrit sur la ***Figure 12***. Les sources aluminosilicates et les additifs sont mélangés à la solution d'activation puis malaxés pour obtenir un mélange réactif, qui est ensuite coulé dans des moules étanches en polystyrène pour consolider à une température de 20 °C. Ces géopolymères sont ensuite démoulés après 7 ou 28 jours.

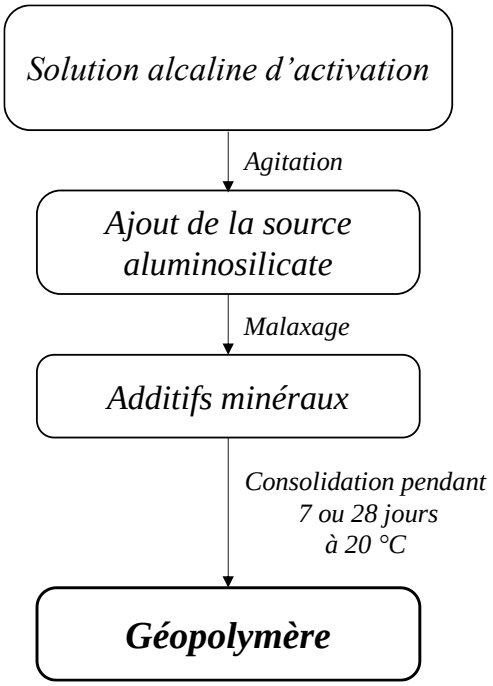


Figure 12: *protocole de synthèse de géopolymères par la voie basique.*

3. Protocole de coulage et de projection des liants géopolymères

L'application des revêtements géopolymères est effectuée par projection à l'aide d'un pistolet à crépir de marque Willtech (***Figure 13***). Le mélange réactionnel est projeté avec une pression d'air de 3 Bar, à travers une buse de 4,7 mm de diamètre et à une distance de 40 cm du substrat.



Figure 13 : p*istolet à crépir utilisé.*

4. Protocoles de traitement thermique des échantillons consolidés

Les échantillons géopolymères synthétisés ont été traités thermiquement à une température de 800 °C afin d'étudier l'évolution de leur résistance mécanique et de leur propriétés structurales suite à ce traitement. La montée en température se fait à une vitesse de 1°C/min, suivie d'un palier d'une heure à une température de 800 °C et d'un refroidissement de 10 °C/min.

5. Nomenclature des matériaux consolidés

La nomenclature utilisée pour les solutions d'activation, les sources aluminosilicate, les additifs et pour les matériaux consolidés sont reportés sur le ***Tableau 4***.

Tableau 4: *nomenclature utilisée pour désigner les différents types d'échantillon.*

Echantillonnage	**Nomenclature**
Solution alcaline avec ajout d'hydroxyde de potassium	**S**
Solution de silicate mixte de potassium et de sodium	**SNa**
Source aluminosilicate	**Ax, A^{750}, SE^{750} et M1**
Additifs minéraux	**Sb1, Sb2, W et Sb**
Matériaux geopolymères	**S Ax^{Tcal}_{1-w-v} $M1_w$ $(Additif)_v$**

Signification des différents symboles de la nomenclature utilisée :

- S désigne la solution d'activation utilisée S ou SNa

- Ax désigne l'argile d'origine marocaine, avec x désigne soit l'argile A1, A3 ou A5
- w est le taux de substitution de A(x) par M1
- v est taux de substitution de A(x) par les additifs minéraux
- Tcal est la température de calcination

Par exemple l'échantillon $SA3_{50}^{700}M1_{50}Sb1_0$, correspond au mélange réactionnel élaboré à partir de la solution d'activation (S) de silicate de potassium, mélangé à 50 % en masse de l'argile $A3^{700}$ et de 50 % en masse du métakaolin M1.

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Caractérisation physicochimique

a. Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X permet d'identifier la nature et la quantité des atomes présents dans l'échantillon à analyser. L'appareil utilisé est un PANALYTICAL ZETIUM, avec un faisceau de photons de 1 KW. Les échantillons sous forme de poudre sont ajoutés d'une fraction de 10% à un mélange fondant (99,5% $Li_2B_4O_7$ et de 0,5% LiI). Le mélange est ensuite porté à fusion dans un four à 1065 °C, puis coulé dans un moule en platine pour mettre en forme la perle.

b. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique permettant d'analyser la distribution des tailles des particules d'une poudre. Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un granulométre par diffraction laser Horiba en voie humide. Une suspension d'eau et de poudre est préparée en mélangeant 0,2g d'argile à 50ml d'eau, cette suspension est introduite dans l'appareil puis mise en circulation dans une cellule en verre aux surfaces parallèles, traversée par un faisceau laser. L'analyse est réalisée sous ultrasons afin d'éviter l'agglomération des particules.

c. Surface spécifique (S_{BET})

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) [1] et [2] permet de déterminer la surface effective d'un matériau poreux ou d'une poudre par unité de masse (m^2/g). La surface spécifique d'une poudre est l'aire correspondant à la totalité des interfaces solide/gaz exprimée par unité de masse. La détermination de cette surface repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. Cette méthode consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules d'azote gazeux adsorbées sur la surface à analyser. La surface de la monocouche est

égale à celle du solide, et connaissant le volume adsorbé d'azote, la surface spécifique de l'échantillon peut être déduite de ***l'équation 1*** :

$$S = (Vm*Na*s) / (VM*m) \qquad \textit{Equation 1}$$

où S est la surface spécifique (m^2/g), Vm le volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche (cm^3/mol), Na est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), s est la surface occupée par une molécule de gaz soit $16,2*10^{-20}$ m^2 pour l'azote, VM est le volume molaire de l'azote (cm^3) et m la masse de l'échantillon en (g).

La manipulation consiste à dégazer une masse de 1g de poudre durant 12h à une température de 200 °C et mesurer le volume de la monocouche d'azote adsorbée. La surface de l'azote adsorbée permet de remonter à la surface spécifique. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil Micrometrics Tristar II 3020.

d. Mesure des valeurs de pH

Les valeurs de pH des échantillons sont mesurées après sept jours de consolidation, par immersion des échantillons durant sept jours dans une masse d'eau deux fois supérieure à celle de l'échantillon utilisé. Les mesures des valeurs de pH ont été réalisées à l'aide d'un appareil WTW 3310 équipé d'une électrode pour pH basique à 25 °C. Afin de suivre la variation de la valeur de pH au cours de la réaction de geopolymérisation, les échantillons ont été placés dans des tubes (Ø : 35 mm et H : 70 mm) et recouverts d'eau en conservant les rapports masse de géopolymère sur masse d'eau ($m_{géopolymère}/m_{eau}$ = 0,08 [1]) pour chaque mesure

e. Demande en eau (ou Mouillabilité)

La demande en eau d'une poudre est représentée par le volume d'eau nécessaire pour atteindre la saturation, elle est exprimée en µl/g. Cette saturation résulte du comblement des pores intrinsèques et inter particulaire par l'eau. Cette grandeur est directement liée à la granulométrie, la surface spécifique et à la morphologie de la poudre à analyser, et permet donc d'évaluer sa réactivité vis-à-vis du liquide utilisé. Cette mesure est effectuée en disposant un gramme de poudre sur une coupelle en verre, l'eau est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une micropipette jusqu'à la saturation visuelle.

f. Mesure de la viscosité

La mesure de la viscosité permet d'évaluer les propriétés d'écoulement des mélanges réactifs en fonction du temps jusqu'à leur consolidation. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre DV2T (Brookfield), ou la contrainte de cisaillement induite par la rotation

d'un mobile LV-4 (64) immergé dans le mélange réactif permet de déduire la viscosité du liquide (***Figure 14***). Pour effectuer des suivis de viscosité en fonction du temps, des mesures ponctuelles sont faites à des intervalles de 30 minutes jusqu'à consolidation du mélange. Pour préserver l'homogénéité de ces mélanges les flacons sont disposés sur un mélangeur à rouleau (60 tr/min). Au fur et à mesure que la viscosité du mélange évolue au cours du temps, la vitesse de rotation du mobile est ajustée pour permettre de mesurer des viscosités allant de 6 à 6000 Pa.s.

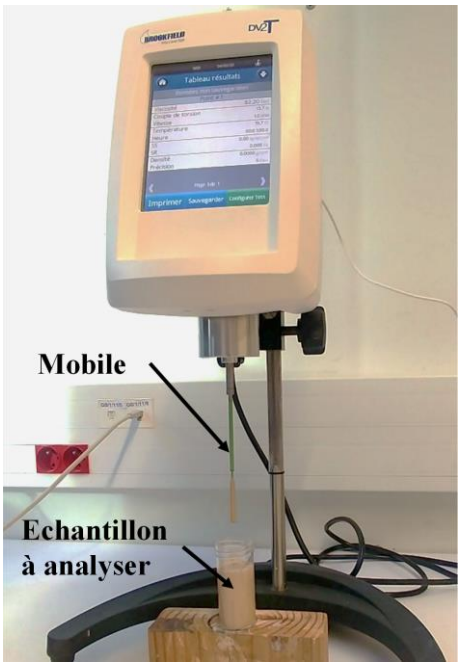


Figure 14 : *photo du viscosimètre utilisé avec les différents composants.*

g. Angle de mouillage

La mesure est effectuée par le dépôt d'une goutte d'un volume de 60 µl sur la surface d'un substrat à l'aide d'une seringue pendant qu'une caméra enregistre le dépôt de goutte a une fréquence d'enregistrement de 50 images/s (***Figure 15***). A l'aide du logiciel Visiodrop, l'image prise au moment du contact de la goutte avec la surface est extraite de la séquence vidéo, l'angle de contact est ainsi déterminé à partir de cette image.

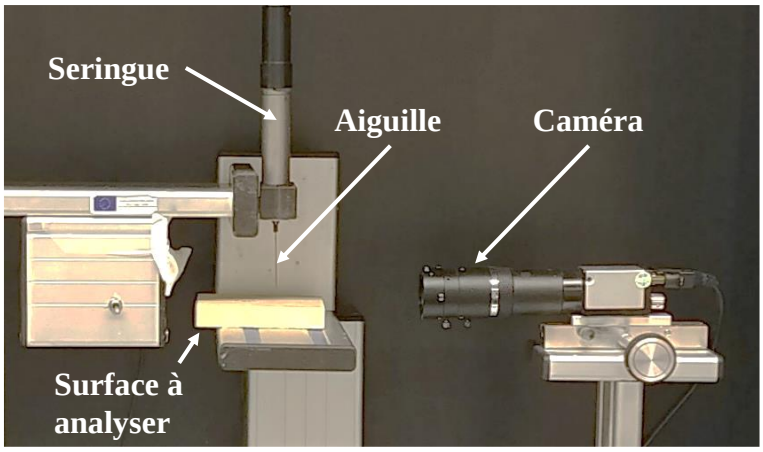


Figure 15 : *dispositif de mesure de l'angle de contact.*

h. Potentiel Zeta

La détermination des charges de surface a été effectuée en mesurant le potentiel Zêta à l'aide d'un appareil de marque Olloidal Dynamics model Acoustosizer IIS. Cette mesure est effectuée sur une suspension argile-eau dans la gamme de pH allant de 2 à 11. L'amplitude du potentiel zêta indique la répulsion électrostatique entre des particules voisines chargées de manière similaire, avec un potentiel zêta élevé en valeur absolue indique une meilleure stabilité de la suspension et moins d'agrégation et de précipitation.

i. Rugosité

La mesure de la rugosité a été réalisée à l'aide d'un appareil ACCRETCH HANDYSURF E-35A. l'appareil est équipé d'un palpeur qui permet d'enregistrer les irrégularités de surface en se déplaçant sur une section linéaire de cinq millimètres (***Figure 16***). La rugosité moyenne Ra est obtenue en effectuant dix mesures pour chaque échantillon.

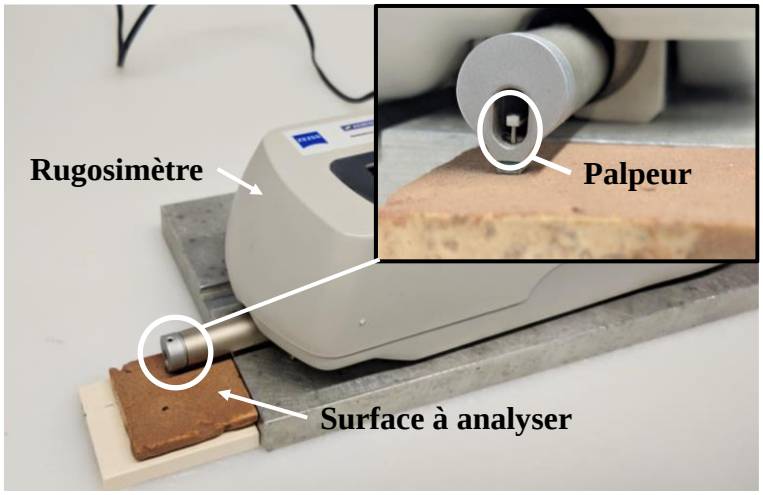


Figure 16 : *photo montrant les différents éléments du rugosimètre utilisé.*

2. Caractérisations structurales et microstructurales

a. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode de caractérisation structurale, permettant d'étudier le phénomène d'absorption se produisant lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse un liquide ou un solide. L'adsorption de ce rayonnement est effectuée sélectivement selon les vibrations excitées dans l'échantillon. Chaque molécule présente un niveau de vibration associé à une énergie spécifique. Le spectre d'absorption ainsi obtenu permet donc d'identifier les différents groupements moléculaires présents dans le matériau.

L'appareil utilisé pour ces mesures est un Thermo Ficher Scientific Nicolet 380 en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Les analyses sont effectuées entre 500 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 4 cm^{-1} et 64 acquisitions par spectre. Les résultats obtenus sont traités avec le logiciel OMNIC (Nicolet Instrument), afin d'éliminer la contribution du CO_2 de l'air, de corriger la ligne de base et de normaliser les spectres pour pouvoir comparer les résultats. Pour l'analyse des poudres d'argiles et de géopolymères, le spectromètre est utilisé en mode transmission.

Pour suivre les réactions de polycondensation, une goutte de mélange réactif est déposée sur le diamant du spectromètre et des acquisitions sont effectuées chaque dix minutes pendant 13 heures. Cette technique permet de suivre le déplacement de la bande relative aux liaisons Si-O-M (avec M= Si ou Al), relative à la création du réseau géopolymère [3] (***Figure 17***).

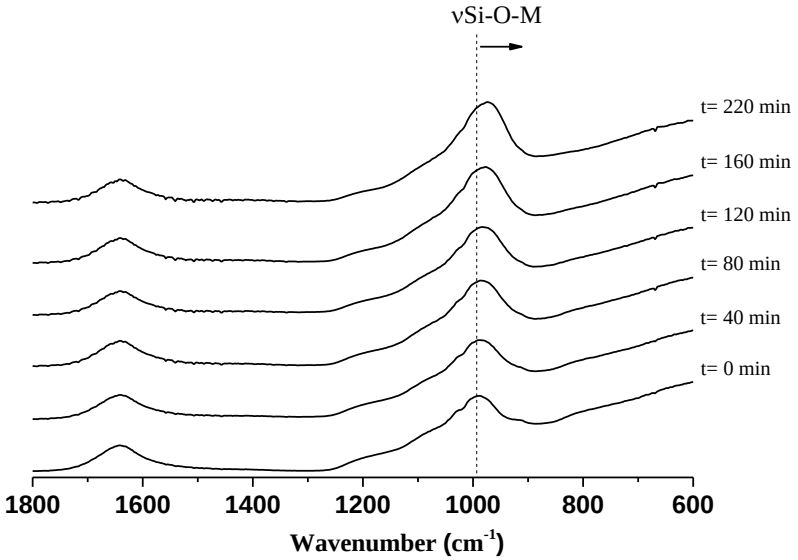


Figure 17: s*uivi IRTF de la bande Si-O-M du mélange réactionnel géopolymère à base de métakaolin entre (t=0 min) à (t= 220 min) dans la gamme de fréquence (1800-600 cm^{-1}).*

b. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation structurale fondée sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et un échantillon solide. Quand la longueur d'onde, est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (d) des cristaux constituant le solide, la diffraction du faisceau par les plans cristallins est régit par la loi de Bragg (***Equation 2***). Cette loi permet de calculer la distance inter-réticulaire entre deux plans atomiques (hkl) grâce à l'angle de diffraction (θ) et la longueur d'onde du rayonnement X (λ). Il est ainsi possible d'identifier des phases cristallines, de déterminer les paramètres de mailles d'une structure, de quantifier la cristallinité d'un composé et même de quantifier les phases présentes dans un échantillon.

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \qquad \textit{Equation 2}$$

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un appareil Brucker D8, avec une anode en cuivre (CuKα=1,54060) et d'un monochromateur arrière en graphite. Les échantillons sont préalablement broyés, puis disposés sur le porte échantillon. Le pas utilisé est de 0,01° en 2θ avec un temps d'acquisition de 57 minutes, la gamme d'analyse est comprise entre 2 et 55° en 2θ. Les phases cristallines présentent dans le matériau sont identifiées à l'aide du logiciel (EVA Brucker), utilisant les fiches standards PDF (Powder Diffraction Files) du ICDD (International Center for Diffraction Data).

c. Microscope optique

Un microscope optique ZEISS a été utilisé afin d'évaluer la cohésion entre les revêtements géopolymères et les substrats et aussi pour calculer l'épaisseur de la couche de revêtement, avec des agrandissements de ×5 et de ×20 ont été effectués.

d. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation permettant d'observer la morphologie de surface d'un matériau à l'échelle nanométrique. Celle-ci s'effectue par l'exposition de l'échantillon à un faisceau électronique conduisant, grâce aux interactions rayonnement-matière, à l'émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés. L'étude de ces derniers donne des informations sur le contraste morphologique (électrons secondaires) ou élémentaire (électrons rétrodiffusés).

Avant de procéder à l'analyse, les échantillons sont métallisés avec des dépôts de platine, afin d'éviter l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon et minimiser la profondeur de pénétration du faisceau pour améliorer la qualité de l'image. Les observations ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage JEOL IT-300.

3. Analyses thermiques

a. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATD/ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température et l'analyse thermodifférentielle met en évidence les changements d'états physico-chimiques se manifestant par des phénomènes endothermique ou exothermique. La mesure de la différence de température entre l'échantillon et une référence (creuset vide) permet de mesurer le flux de chaleur lié aux évolutions de l'échantillon par différence. Les pertes de masses mesurées renseignent sur les quantités d'eau ou bien sur la décomposition de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un SDT Q600 TA Instruments et les paramètres de mesures sont (flux d'air = 100 cm^3/min, rampe = 5 °C/min, T_{max} = 800 – 1000 °C). Les données sont ensuite traitées grâce au logiciel TA Universal Analysis.

b. Mesures de dilatomètrie

Les analyses de dilatomètrie permettent de suive l'évolution des dimensions d'un échantillon en fonction de la température. Ces mesures ont été effectuées sous air à l'aide d'un dilatomètre à contact vertical (TMA Setsys Evolution Setaram), les échantillons à analyser sont de forme cylindrique d'environ 7 mm de hauteur et 5 mm de diamètre. Avant chaque mesure, deux feuilles de platine sont placées sur les extrémités de l'échantillon pour éviter les phénomènes de diffusion à haute température avec l'alumine qui compose les éléments de l'appareil. Un cycle d'étalonnage (sans échantillon) est réalisé et enregistré pour ensuite être soustrait de la mesure faite avec l'échantillon, cette opération permet d'éliminer la contribution de dilatation du support en alumine de l'appareil. Le cycle thermique utilisé commence à 25 °C et se termine à 1000 °C avec une rampe de montée et de descente de la température de 5 °C/min.

4. Evaluation des propriétés mécaniques

a. Test de compression

Les tests de compression mécaniques permettent d'évaluer les propriétés d'usage des matériaux élaborés. Ces essais ont été effectués à l'aide d'un appareil (INSTRON 5969), permettant d'appliquer une force unidirectionnelle de manière normale à la surface de l'échantillon jusqu'à sa rupture, la contrainte maximale à la rupture σ_{max} est alors déterminée. Les échantillons sont préalablement rectifiés (Φ / H = 0,5) [4] après 7 ou 28 jours de consolidation. Pour chaque composition les essais sont répétés dix fois.

b. Test d'arrachement

L'adhérence des revêtements géopolymère a été évaluée avec des tests d'arrachement à l'aide d'un appareil Elcometer 510 selon la norme ASTM D4541.

La manipulation est effectuée en collant un plot en aluminium de 20 mm de diamètre sur le revêtement à l'aide d'une colle époxy de marque Araldite. Après 24 heures de séchage, les tests sont effectués en fixant le plot à la jauge hydraulique qui permet d'appliquer une force de traction sur le plot jusqu'à la rupture. La contrainte maximale est enregistrée sur l'appareil et chaque essai est effectué sur trois échantillons différents avec au minimum quatre plots.

V. BIBLIOGRAPHIE

[1] S. Brunauer, P.H. Emmett, « the use of low temperature Van Der Waals adsorption isotherms in determining the surface areas of various adsorbents », J Am Chem Soc, 59 2682-2689, 1937.

[2] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, « on a theory of the Van Der Waals adsorption of gases », J Am Chem Soc, 62, 1723-1732, 1940.

[3] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, Journal of Non-Crystalline Solids, 357 (2011) 1270-1278.

[4] ASTM D1633 – 00. Standard Test Methods for Compressive Strength of Molded Soil Cement Cylinders. 2007.

CHAPITRE III

Synthèse des résultats expérimentaux issus des publications

Sommaire

I. INTRODUCTION 53
II. RESUME DES PUBLICATIONS 53
III. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES 54
1. Caractérisation physicochimique 54
2. Caractérisation structurale 56

IV. FAISABILITE DES GEOPOLYMERES 57
1. Détermination des domaines de faisabilité des géopolymères. 57
2. Données structurales 58
3. Propriétés d'usage 60

a. Tests de compression 60

V. APPLICATION DES REVETEMENTS GEOPOLYMERES 63
1. Caractérisation des supports 63
2. Sélection des formulations géopolymères adaptées au procédé de projection 64
3. Détermination des conditions opératoires de projection 65

a. Optimisation de la projection 65
b. Contrôle du séchage 66
c. Evaluation des revêtements 68

VI. BIBLIOGRAPHIE 70

I. INTRODUCTION

Au cours de cette étude, des liants géopolymères ont été élaborés à partir de mélanges de sources aluminosilicates afin de les valoriser comme ressources naturelles dans des revêtements de monuments historiques.

Dans un premier temps, il va être présenté un résumé des trois publications parues puis des données complémentaires seront présentées dans la seconde partie avec notamment des informations sur d'autres matières premières ainsi que différents liants et la méthodologie utilisée pour obtenir les revêtements.

II. RESUME DES PUBLICATIONS

ACL1. **Properties of geopolymer composites from two different Moroccan clays**

Trois argiles marocaines, dénommées A1, A3 et A5, prélevées dans la région de Fès ont été sélectionnées. Toutes les argiles avant et après traitement thermique à 700 °C ont eté analysées afin de déterminer leur réactivité. Il a été montré que les trois argiles contiennent de la kaolinite dans des proportions différentes en plus de certains minéraux associés, tels que le quartz, l'hématite, la calcite et la dolomite. Le traitement thermique induit une amorphisation de la kaolinite, qui est essentielle pour la géopolymérisation. D'autres changements ont été observés dans les minéraux associés, en particulier les carbonates, qui sont partiellement ou totalement décomposés selon l'argile, tandis que les autres minéraux restent en tant qu'impuretés.

ACL2. **Moroccan clays for potential use as aluminosilicate precursors for geopolymer synthesis**

Cette article fait état de l'activation par un silicate alcalin de différents mélanges aluminosilicates avec des métakaolins. Les matériaux consolidés ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Il a pu être démontré que ces liants étaient composés comme les géopolymères de différents réseaux à l'échelle locale. Ces matériaux à base d'argiles marocaines présentent une gamme de résistance mécanique allant de 8 à 50 MPa.

ACL3. **Geopolymer composite coatings based on Moroccan clay and sands for restoration application**

Il a été sélectionné quelques formulations géopolymères pour effectuer des revêtements sur différents substrats (calcaire, pierre naturelle, béton et plâtre). La caractérisation des substrats révèle des différences en termes de pH, de capillarité, d'angle de contact et de rugosité de

surface. Ces différences affectent l'épaisseur du revêtement, qui dépend également de la viscosité, du rapport liquide/solide et du squelette granulaire du revêtement géopolymère. Des forces d'adhésion respectivement de 9 et 3 MPa ont été mesurées sur les supports calcaire et de pierre de Fez. Ces données ont été confirmées quelles que soient les différentes conditions de stockage, confirmant l'adéquation des revêtements à base de métakaolin, d'argiles et de sables marocains pour les applications de restauration.

III. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES

1. Caractérisation physicochimique

Le ***Tableau 5*** regroupe les photos des trois argiles A1, A3 et A5, et celles des deux sables Sb1 et Sb2 ainsi que les données relatives à la granulométrie, la surface spécifique S_{BET}, la mouillabilité. Concernant les couleurs, l'argile $A1^{25}$ a une teinte rouge, l'argile $A3^{25}$ a une teinte marron foncée et l'argile $A5^{25}$ a une teinte grise claire. Pour la taille des particules, les argiles broyées $A1^{25}$, $A3^{25}$, et $A5^{25}$ présentent des tailles de grains de 37, 16 et 9 µm respectivement, ainsi que des valeurs respectives de mouillabilité de 531, 593 et 681 µL/g. Les valeurs de surface spécifique sont de 59, 47 et 34 m^2/g respectivement pour $A1^{25}$, $A3^{25}$, et $A5^{25}$ suggérant des différences au niveau des compositions minéralogiques de chaque argile. Concernant les deux sables, la couleur est beige avec des tailles de grains de 7 et de 47 µm, des surfaces spécifiques de 6 et de 2 m^2/g, et des mouillabilités de 364 et de 178 µl/g respectivement pour les sables Sb1 et Sb2.

Tableau 5: *caractéristiques physico-chimiques des matières premières marocaines.*

Matière première	Photo	D50 (µm) ±5	S_{BET} (m^2/g) ±5	Mouillabilité (µL/g) ±20
$A1^{25}$		37	59	531
$A3^{25}$		16	47	593
$A5^{25}$		9	34	681
Sb1		7	6	364
Sb2		47	2	178

Le traitement thermique des trois argiles A1, A3 et A5 à 700 °C, induit une diminution de la surface spécifique S_{BET} et des changements de couleur en fonction du taux de fer (**ACL-1**).

Le bilan des différentes pertes de masse déterminées par analyses thermiques et attribuées à la déshydroxylation de la kaolinite (450-700 °C) et des composés carbonatés des trois argiles brutes et calcinées, A1, A3 et A5, [1] sont reportés à la ***Figure 18***. L'argile brute A1[25] présente une perte de masse de 3% et une perte de 14 % relative à la décomposition des carbonates est de 14%. Suite à la calcination, la quasi-totalité de la kaolinite est deshydroxylée tandis que seulement 1% des composés carbonatés ont été décomposés. Les argiles A3 et A5 présentent un comportement similaire. Par conséquent, la calcination a permis l'activation thermique des trois argiles et la formation de métakaolin. Les thermogrammes des sables Sb1 et Sb2 (***Annexe A***), révèlent la présence de composés carbonatés.

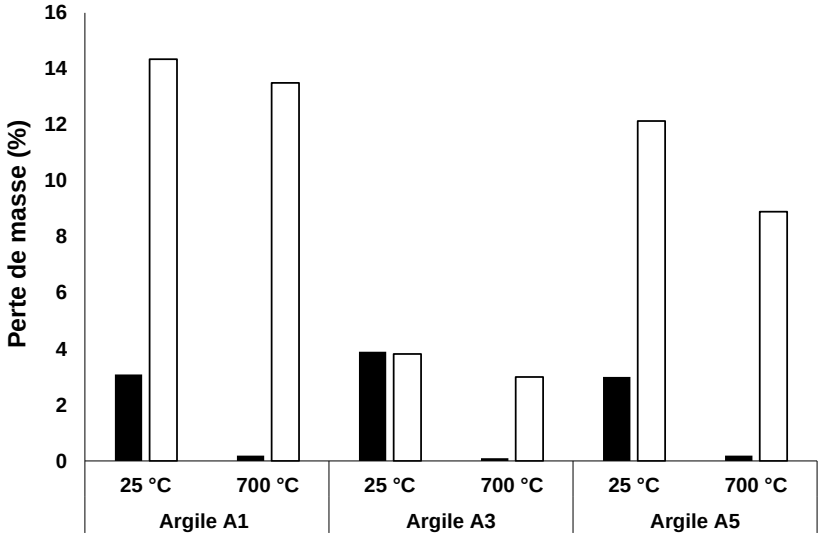


Figure 18 : *pertes de masse relatives à la déshydroxylation de la kaolinite (■) et à la décarbonatation des carbonates (□) avant et après la calcination à 700 °C.*

Les résultats des analyses thermiques ont permis d'estimer les pourcentages de kaolinite, de dolomite et de calcite dans chacune des matières premières marocaines A1, A3, A5, Sb1 et Sb2, les résultats sont regroupés sur la ***Figure 19***. Les argiles A1, A3 et A5 ont respectivement des teneurs en kaolinite de 27, 28 et de 22 %. De plus, les taux de dolomite et de calcite sont respectivement de 10-21, 3-5 et 6-6 pour les argiles A1, A3 et A5.

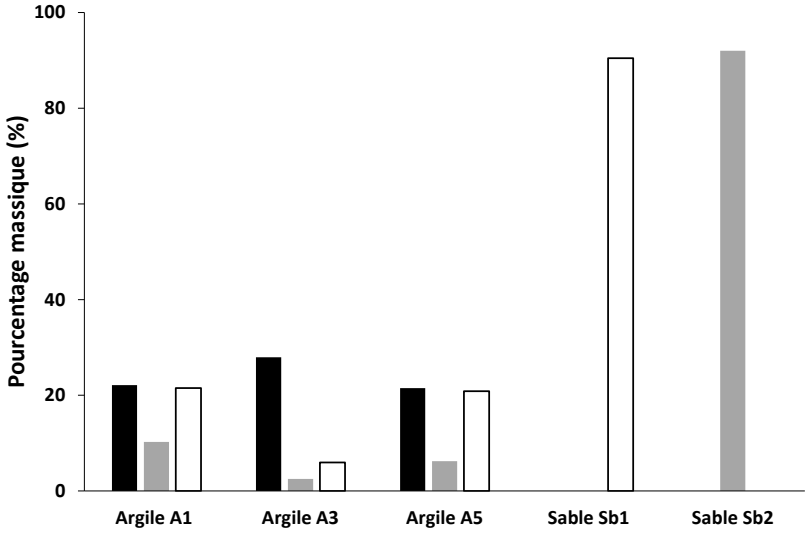


***Figure 19** : pourcentages massiques en kaolinite, en dolomite $CaMg(CO_3)_2$ et en calcite ($CaCO_3$) dans les trois argiles et les deux sables Marocains. Avec (■) kaolinite, (■) dolomite et (□) calcite.*

2. Caractérisation structurale

Le ***Tableau 6*** regroupe les phases minérales détectées par diffraction X comme la kaolinite, la dolomite, la calcite et le quartz. La pigeonite et l'hématite sont détectées pour les argiles A1 et A3, tandis que l'illite et la muscovite sont observées dans l'argile A5. Les sables, Sb1 et Sb2 contiennent de la calcite, de la dolomite et du quartz.

***Tableau 6** : phases minérales identifiées par analyse DRX des argiles A1, A3 et A5 ; des sables Sb1 et Sb2, avec (K: Kaolinite- I: illite- M: muscovite -Q: quartz - C: calcite- D: dolomite- Pi: Pigeonite- Fe: hématite.*

Matière première	Phase minérale							
	K	I	M	Q	C	D	Pi	Fe
A1	+	-	-	+	+	+	+	+
A3	+	-	-	+	+	+	+	+
A5	+	+	+	+	+	+	-	-
Sb1	-	-	-	+*	+	+*	-	-
Sb2	-	-	-	-	+*	+	-	-

(*) présent sous forme de traces.

Concernant les deux sables Sb1 et Sb2, les spectres IRTF (***Figure 20***) montrent essentiellement la présence des bandes relatives à des composés carbonatés. Pour le sable Sb1, les bandes à 2511, 1795, 1402, 869 et 712 cm^{-1}, indiquent la présence de la calcite $CaCO_3$,

tandis de celles vers 1027 cm^{-1}, de faible intensité, indiquent la présence des liaisons Si-O-Si du quartz. Pour le sable Sb2, les composés carbonatés sont de différentes natures que ceux observés pour Sb1, en effet les bandes observées à 2524, 1427, 875 et 728 cm^{-1} indiquent la présence de la dolomite $CaMg(CO_3)_2$, il est aussi noté la présence de la bande relative au quartz à 1023 cm^{-1}.

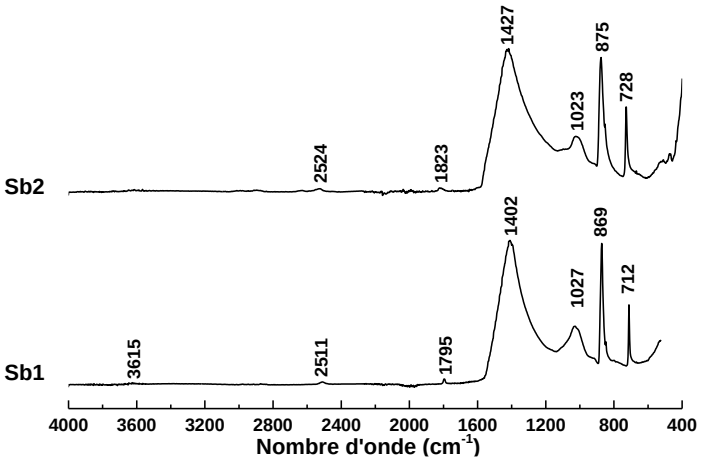


Figure 20: *spectres IRTF des sables Sb1 et Sb2 entre 400 et 4000 cm^{-1}.*

Ces caractérisations ont mis en évidence que les trois argiles contiennent des teneurs en kaolinite et en carbonates différentes. Le traitement thermique a permis l'activation des trois argiles avec un taux de kaolinite variant de 22 à 28%.

IV. FAISABILITE DES GEOPOLYMERES

1. Détermination des domaines de faisabilité des géopolymères.

Les essais de faisabilité à partir des trois argiles calcinées à 700 °C, du métakaolin M1 et des sables Sb1et Sb2 et d'une solution de silicate de potassium ont été faits pour différents ternaires. La ***Figure 21*** illustre le diagramme ternaire obtenu pour (**$A1^{700}$ M1 Sb1**), les données relatives aux deux autres argiles A3 et A5 sont reportées dans l'article (**ACL-2**). Le ternaire (**$A1^{700}$ $M1_w$ $Sb1_v$)** présente des zones de faisabilité n'incluant pas 100 % d'argile $A1^{700}$, en effet la consolidation est trop rapide. Les limites atteintes sont un minimum de 62,5 % de M1 et un maximum de 50 % du sable Sb1. Pour les deux autres ternaires (**$A3^{700}$ M1 Sb1**) et (**$A5^{700}$ M1 Sb2**), des matériaux consolidés à base de 100% d'argiles marocaines sont possibles. Les limites de substitutions pour le métakaolin M1 et le sable sont différentes en fonction de l'argile et du sable utilisé (**ACL-2**).

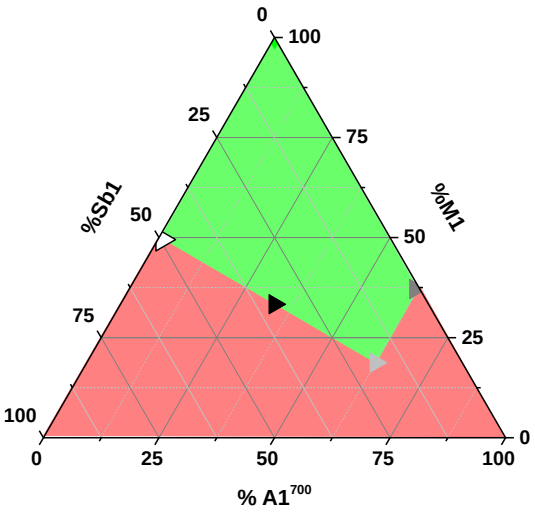


Figure 21 : *domaines d'existences de matériaux consolidés dans le ternaire* $A1^{700}$*A3-M1-Sb1, avec (—) zone de consolidation et (—) zone de non-consolidation, (▶)* $A1_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$*, (▶)* $SA1_{62,5}^{700}M1_{17,5}Sb1_{17,5}$*, (▷)* $SA1_{0}^{700}M1_{50}Sb1_{50}$ *et(▶)* $SA1_{62,5}^{700}M1_{37,5}Sb1_{0}$*.*

D'après ces résultats, le ternaire de l'argile A1 montre la zone de faisabilité la plus restreinte, tandis que pour les argiles A3 et A5 un plus large domaine de consolidation est notable. Ces variations sont en relation avec la réactivité des argiles marocaines, en effet la réactivité décroit de A3 à A5 puis A1. Dans les trois cas, les argiles peuvent être utilisées pour l'élaboration de liants géopolymères.

Pour la suite de l'étude, six formulations géopolymères à base de matières premières Marocaines ont été étudiées [$SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$, $SA3_{50}^{700}M1_{50}Sb1$, $SA3_{0}^{700}M1_{50}Sb1_{50}$, $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$, $SA5_{50}^{700}M1_{50}Sb2_{0}$, et $SA5_{0}^{700}$ $M1_{50}Sb2_{50}$].

2. Données structurales

Les mélanges réactionnels des six formulations à base de matières premières marocaines ont été caractérisées par des analyses in situ de spectroscopie infrarouge. La réaction de geopolymérisation conduit à un déplacement de la bande Si-O-M (M= Si ou Al) vers des nombres d'onde plus faibles suite à la substitution du silicium par de l'aluminium [2]. La ***Figure 22*** illustre le- déplacement de la bande Si-O-M en fonction de du rapport molaire $\frac{nSi}{nAl+nK}$ pour les six formulations à base d'argiles Marocaines. Il est observé une diminution de la valeur du déplacement en fonction du rapport molaire $\frac{nSi}{nAl+nK}$. Une valeur de déplacement élevé signifiant l'existence de différents réseaux [3] et [4] est obtenue pour un rapport $\frac{nSi}{nAl+nK}$ faible signifiant qu'il y a beaucoup de cations modificateurs (Al^{3+} et K^{+}). Ceci correspond aux échantillons contenant que du métakaolin avec du sable. A l'inverse les valeurs faibles de déplacement pour

des rapports élevés sont caractéristiques de réseau géopolymère favorisé et c'est le cas des échantillons à base de l'argile A3 plus réactive. Les échantillons à base de l'argile A5 se positionnent entre du fait d'une réactivité moindre de la source aluminosilicate.

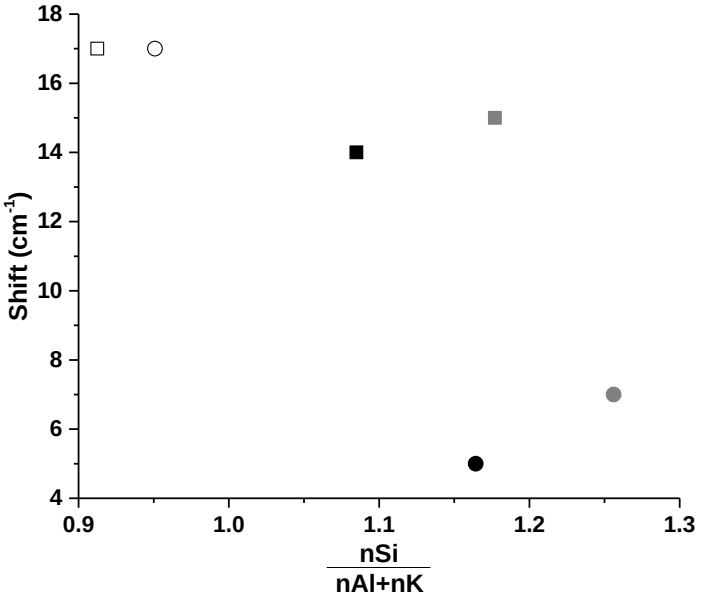


Figure 22 : *évolution du déplacement de la bande Si-O-M en fonction du rapport molaire* $\frac{nSi}{nAl+nK}$ *, avec: (●)* $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$*, (●)* $SA3_{50}^{700}M1_{50}Sb1$*, (○)* $SA3_{0}^{700}M1_{50}Sb1_{50}$*, (■)* $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$*, (■)* $SA5_{50}^{700}M1_{50}Sb2_{0}$*, et (□)* $SA5_{0}^{700}$ $M1_{50}Sb2_{50}$*.*

Les diffractogrammes des matériaux à base de l'argile $A3^{700}$ et $A5^{700}$ (***Figure 23***) présentent un dôme amorphe centré autour de 30° (2θ), indiquant la formation du réseau amorphe associé aux phases cristallines de quartz, de la calcite et de la dolomite. La présence de ces derniers minéraux révèle qu'ils n'ont pas réagi lors de l'activation alcaline, mais qu'ils agissent plutôt comme renfort dans la matrice géopolymère.

.

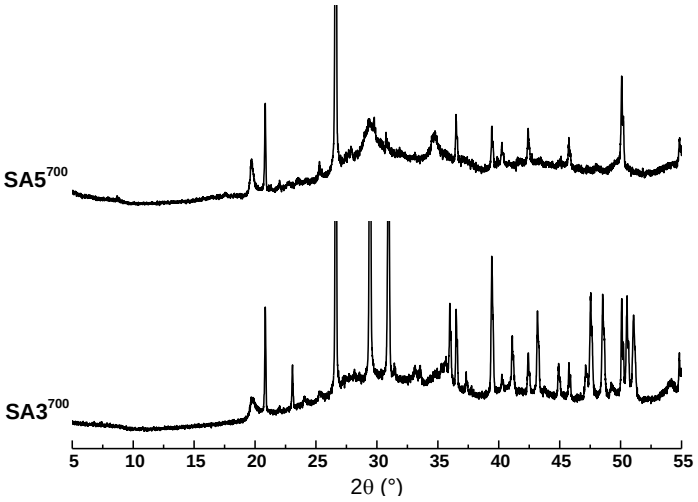


Figure 23 : *diffractogrammes des géopolymères* $SA3_{100}^{700}$ *et* $SA5_{100}^{700}$.

3. Propriétés d'usage

a. Tests de compression

Les six formulations géopolymères à base de matières premières marocaines, ont été comparés à des géopolymères de références élaborés à partir de metakaolin auquel des ajouts de calcite et de dolomite calcinés ont été effectués, le ternaire (***Figure 24***) regroupe tous les mélanges. Les études de ce ternaire (CaO, MgO et Al_2O_3-$2SiO_2$) ont pour but de comprendre le rôle des composés carbonatés. Les mélanges étudiés peuvent être divisés en trois familles, la première se situe au centre du ternaire, et est caractérisée par des proportions molaires presque égales en CaO, MgO et Al_2O_3-$2SiO_2$. La deuxième famille est caractérisée par une forte teneur en Al_2O_3-$2SiO_2$, ces mélanges contiennent une proportion de plus de 70% de précurseur aluminosilicate. La troisième famille est composée majoritairement de CaO et d'une quantité de Al_2O_3-$2SiO_2$ inférieure à 50%.

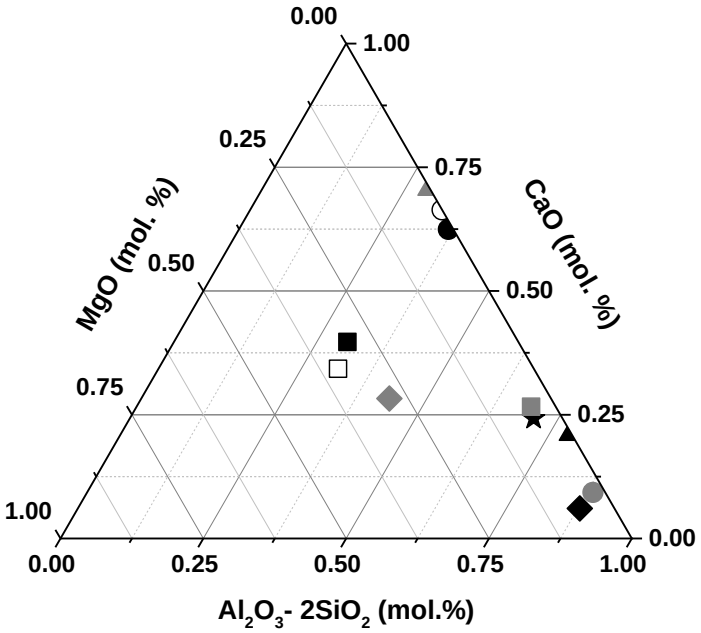


Figure 24 : *pourcentages molaires de CaO, MgO et SiO_2-Al_2O_3 dans les différents mélanges de matières premières. Avec: (◆) $SK5_{90}Do_{10}$, (◆) $SK5_{50}Do_{50}$, (◢) $SK5_{90}Ca_{10}$, (◢) $SK5_{50}Ca_{50}$, (★) $SK5_{68}Ca_{26}Do_6$, (■) $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$, (●) $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$.*

Les résultats des tests de compression des six formulations à base de matières premières marocaines et celles à base de kaolin K5 et de carbonates sont reportés (***Figure 25***) en fonction de la teneur en eau dans le matériau consolidé (perte de masse entre 30 et 250 °C obtenue par analyse thermique). De façon générale, la valeur de contrainte mécanique diminue avec le taux d'eau comme cela est observé pour les liants géopolymères. En effet, plus les matières

premières sont réactives meilleure est la valeur de compression et la teneur en eau finale dans le matériau est faible [5].

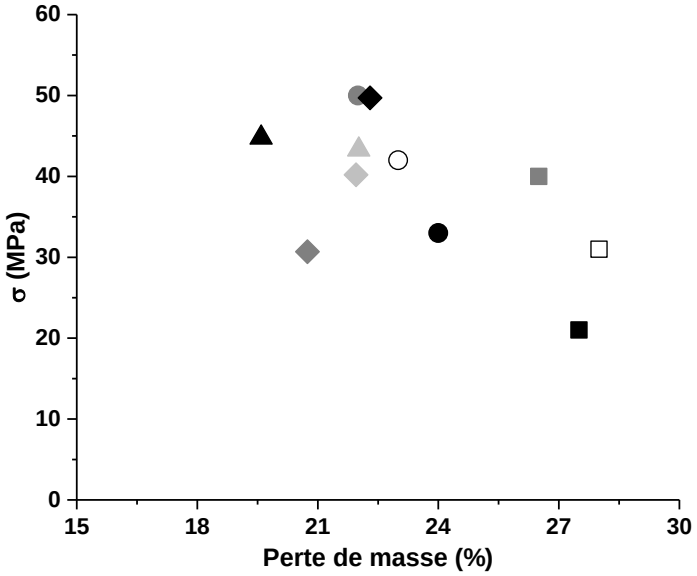


Figure 25 : *résistance mécanique en compression des matériaux consolidés en fonction de la perte de masse entre 30 et 250 °C avec: (◆) $SK5_{90}Do_{10}^{600}$, (◆) $SK5_{90}Do_{10}^{750}$, (◆) $SK5_{50}Do_{50}^{750}$, (◢) $SK5_{90}Ca_{10}^{600}$, (◢) $SK5_{90}Ca_{10}^{750}$, (◢) $SK5_{50}Ca_{50}^{750}$, (●) $\boldsymbol{SA3_{33}^{700}}M1_{33}Sb1_{33}$, (●) $\boldsymbol{SA3_{50}^{700}}M1_{50}Sb1$, (○) $\boldsymbol{SA3_{0}^{700}}M1_{50}Sb1_{50}$, (■) $\boldsymbol{SA5_{33}^{700}}M1_{33}Sb2_{33}$, (■) $\boldsymbol{SA5_{50}^{700}}M1_{50}Sb2_{0}$, et (□) $\boldsymbol{SA5_{0}^{700}}$ $M1_{50}Sb2_{50}$.*

Pour les géopolymères élaborés à partir des mélanges de la première famille (formulations $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$, $SA5_{0}^{700}$ $M1_{50}Sb2_{50}$ et $K5_{50}Do_{50}^{750}$, ayant des proportion égales en CaO, MgO et Al_2O_3-$2SiO_2$, les propriétés mécaniques sont les plus faibles variant de 20 à 33 MPa, avec des pertes de masses variant de 21 à 28%. La deuxième famille de matériaux $SA5_{50}^{700}M1_{50}Sb2_0$, $SA3_{50}^{700}M1_{50}Sb1$, $SK5_{90}Ca_{10}^{750}$, $SK5_{90}Ca_{10}^{600}$, $SK5_{90}Do_{10}^{750}$ et $SK5_{90}Do_{10}^{600}$, caractérisée par une forte teneur en Al_2O_3-$2SiO_2$, montre les résistances mécaniques le plus élevées atteignant 51 MPa et une perte de 22 %. La troisième famille de matériaux représentée par les échantillons $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ et $SA3_{0}^{700}M1_{50}Sb1_{50}$, ayant une teneur importante en CaO et moins de 50% de Al_2O_3-$2SiO_2$, sont caractérisés par des résistances mécaniques intermédiaires variant de 30 à 40 MPa, et par des pertes de masses aux alentours de 24%. Ces données permettent de classifier les échantillons en fonction de leur composition chimique

b. <u>Comportement en température</u>

La ***Figure 26*** regroupe les courbe de dilatation des échantillons $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$, $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$ et $SM1_{100}$. L'échantillon $SM1_{100}$, présente un retrait total de 17,5 % se produisant en deux étapes, le premier de 130 et 300 °C due à la teneur en eau du liant et le

second dû à la formation d'un flux visqueux à 980 °C, causant la fermeture des pores et une densification [6].

La substitution partielle du métakaolin M1 par l'argile marocaine A3 et le sable Sb1, dans l'échantillon $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$, conduit à un retrait total moins important d'une valeur de 9 % en trois étape. Le premier dû à l'évaporation de l'eau porale autour de 3 % et le second dû à la formation du flux visqueux à plus basse température que pour l'échantillon précèdent. Ceci s'explique par la présence de calcium apporté par la calcite. Enfin, le dernier retrait de 1 % est due à une quantité de silice non dissoute retardant le flux visqueux. Pour l'échantillon $SA5^{700}M1_{33}Sb2_{33}$ les mêmes phénomènes sont observés avec une température d'apparition du flux visqueux à 734 °C induite par le magnésium issu de la dolomite.

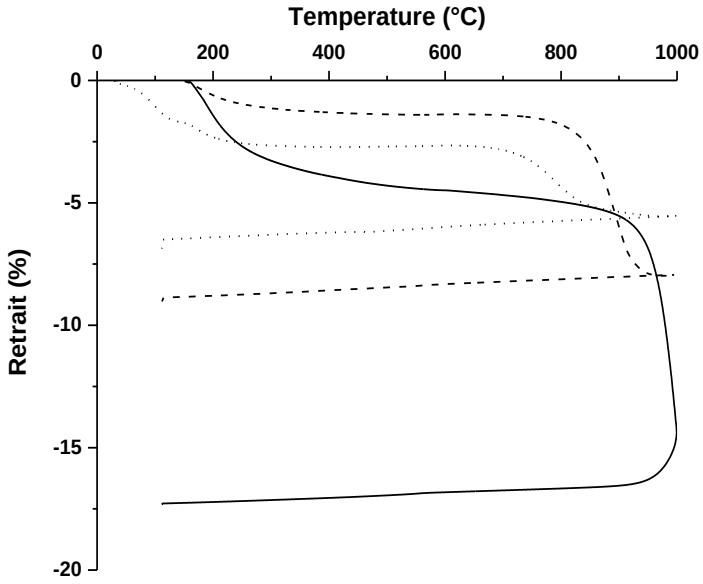


***Figure 26**: courbes de retrait, (—) $SM1_{100}$, (- -) $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ et (····) $SA5_{33}^{700}{}_{3}M1_{33}Sb2_{33}$.*

La ***Figure 27*** regroupe le retrait total des échantillons du ternaire (***Figure 24***) en fonction du rapport molaire ($nM^{2+}_{(réactif)}$ / $nM^{2+}_{(initiale)}$) avec (M^{2+}= Ca ou Mg), ($M^{2+}_{(réactif)}$ = M^{2+} résultant de la décomposition des carbonates lors de la calcination) et ($M^{2+}_{(initial)}$ = M^{2+} initialement présents dans les précurseurs solides). De façon générale, la valeur de retrait décroit avec le rapport des cations alcalino-terreux. $\frac{M^{2+}_{disponible}}{M^{2+}_{initiale}}$. Les valeurs de retrait les plus élevées, (12 à 16 %) correspondent à la seconde famille de faible teneur en CaO et MgO (< à 15 %) et de rapport molaire ($\frac{M^{2+}_{disponible}}{M^{2+}_{initiale}} < 0{,}15$). La combinaison des composés carbonatés (calcite et/ou dolomite)

avec les différents aluminosilicates (kaolin K5 ou argiles marocaines $A3^{700}$ et $A5^{700}$) permet de limiter la valeur de retrait entre 6 et 8% ; c'est le cas de la première et troisième famille de mélanges. Les éléments calcium ou magnésium réactifs améliorent donc le comportement en température de ces matériaux par la formation de phases in situ [7-8].

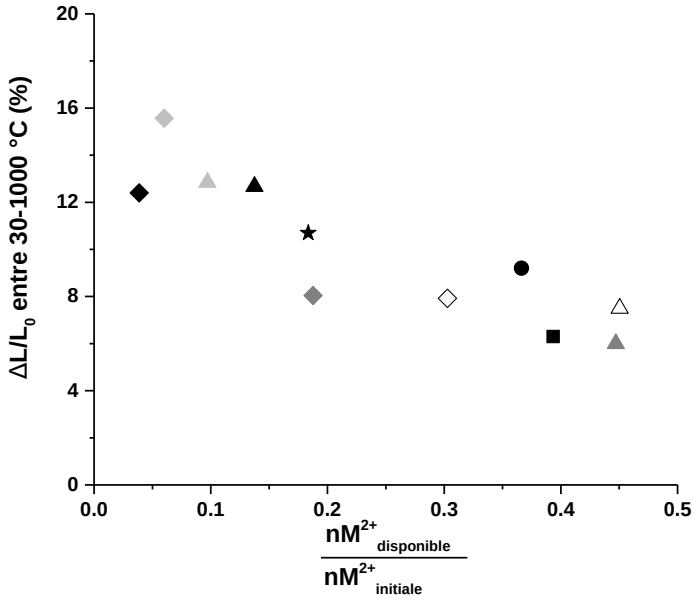


***Figure 27**: retrait entre 30 et 1000 °C en fonction du rapport molaire ($nM^{2+}_{(réactif)}/nM^{2+}_{(initiale)}$. Avec: (◆) $SK5_{90}Do_{10}^{600}$, (◆) $SK5_{90}Do_{10}^{750}$, (◆) $SK5_{50}Do_{50}^{750}$, (◇) $SK5_{50}Do_{50}^{600}$, (◢) $SK5_{90}Ca_{10}^{600}$, (◢) $SK5_{90}Ca_{10}^{750}$, (◢) $SK5_{50}Ca_{50}^{750}$, (◿) $SK5_{50}Ca_{50}^{600}$, (★) $SK5_{68}Ca_{26}Do_6$, (●) $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$, (■) $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$.*

Il y a donc un compromis à trouver pour avoir des matériaux développant des propriétés mécaniques et un retrait faible en température.

V. APPLICATION DES REVETEMENTS GEOPOLYMERES

Dans cette partie les cinq formulations retenues vont être appliquées sur différents substrats et des tests d'adhésion seront présentés.

1. Caractérisation des supports

Les données physicochimiques des différents substrats sont reportées dans le ***Tableau 7*** et les données structurales dans l'article (ACL-3). Deux types de substrats ont été utilisées, les pierres naturelles (calcaire blanc, calcaire bleu et pierres de Fès) et les matériaux artificiels (béton et plâtre). Ces deux types de matériaux ont des propriétés physicochimiques différentes, les pierres naturelles ont des valeurs de pH autour de 9 tandis que le béton et plâtre ont des

valeurs de pH supérieures à 10. Les valeurs de capillarité sont aussi plus élevées pour le béton et la plâtre (11,8 et de 51,8 g/m^2.s^{0,5}) alors qu'elles ne dépassent pas 4,7 g/m^2.s^{0,5} pour les pierres naturelles. Le même constat est observé pour la porosité, les pierres naturelles présentent des valeurs faibles qui ne dépassent pas 5,1 %, tandis que le béton et le plâtre sont caractérisés par des pourcentages de porosité de 13,6 et de 54 %. Les valeurs de rugosité présentent les mêmes variations à l'exception du plâtre. Cette dernière valeur est certainement à écarter.

Tableau 7 : *Valeurs de de pH, de capillarité, de porosité et de rugosité des supports*

Substrat	**Valeur de pH ± 0,1**	**Capillarité (g/m^2.s^{0,5})**	**Porosité (%) ± 0,1**	**Ra (µm) ± 0,1**
Calcaire blanc	9,2	4,7	4,2	2,7
Calcaire bleu	8,9	0,2	0,3	1,3
Pierre Fès	8,9	1,6	5,1	3,5
Béton	10,3	11,8	13,6	7,0
Plâtre	11,5	51,8	54,0	1,0

Les données structurales confirment que le calcaire bleu, le calcaire blanc et la pierre de Fès sont essentiellement composées de calcite avec des traces de quartz et que le béton et le plâtre sont constitués respectivement d'aluminosilicates et de gypse.

Ces différences entre les différents substrats, peuvent influencer la nature des interactions entre les revêtements géopolymères et ces derniers et donc impacter l'adhésion.

2. Sélection des formulations géopolymères adaptées au procédé de projection

Des suivis de viscosité dans le temps sur les cinq formulations ont permis de déterminer la viscosité initiale et le temps de prise (***Tableau 8***). Afin de réaliser des revêtements, il faut un temps de prise suffisant mais pas trop long et des viscosités inférieures à 1 Pa.s. Par conséquent, les mélanges réactionnels SA5^{700} et SA3^{700} ont été écartés de par leur temps de prise trop faible ou trop long.

Tableau 8: *viscosités initiales et temps de prise des mélanges réactionnels.*

Mélange réactionnel	**η à t = 10 min (Pa.s)**	**Temps de prise (min)**
$\mathbf{SM1_{100}}$	0,11	419
$\mathbf{SA3_{100}^{700}}$	0,02	776
$\mathbf{SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}}$	0,09	387
$\mathbf{SA5_{100}^{700}}$	0,08	5

$\mathbf{SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}}$	0,02	339

Les trois formulations ($SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$, $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ et $SM1_{100}$) de temps de prise autour de 400 minutes ont été retenues pour la suite des essais d'application des revêtements par projection sur les différents supports.

3. Détermination des conditions opératoires de projection

a. Optimisation de la projection

Des essais de projection ont été effectués afin de déterminer les paramètres optimaux de projection, à savoir la pression d'air et la distance entre la buse et le surface du substrat. Le diamètre de buse adapté à la gamme de viscosité des trois formulations est de 4 mm.

A titre d'exemple, sur la (

Figure 28), il est donné une photo du revêtement $SM1_{100}$ appliqué avec une pression de 1 et 5 Bars. En présence, d'une faible pression, l'impact du liquide est faible ne permettant pas d'adhérence et en présence d'une forte pression, l'impact induit une perte de matière au centre due au liquide qui est projeté vers l'extérieur. Afin de choisir la pression adéquate et la distance, la ***Figure 29*** regroupe les aspects des revêtements en fonction de la pression pour différentes distances entre le substrat et le pistolet. L'état du revêtement est évalué visuellement sur une échelle de 1 à 100 %, avec les valeurs de 10 et 90 % qui correspondent à un étalement hétérogène et homogène.

(a) **(b)**



Figure 28 : *revêtement $SM1_{100}$ appliqué avec une pression de (a) 1 et (b) 4 Bars.*

Pour une distance de 30 cm, l'état du revêtement augmente de façon linéaire mais le résultat n'est pas satisfaisant. En utilisant une distance de 40 cm, l'état du revêtement atteint une valeur optimale pour une pression de 3 Bar. Ces données peuvent être expliquées par une vitesse

d'impact suffisante pour engendrer des réactions de polymérisation. Il sera donc retenu une pression de 3 Bar et une distance de travail de 40 cm.

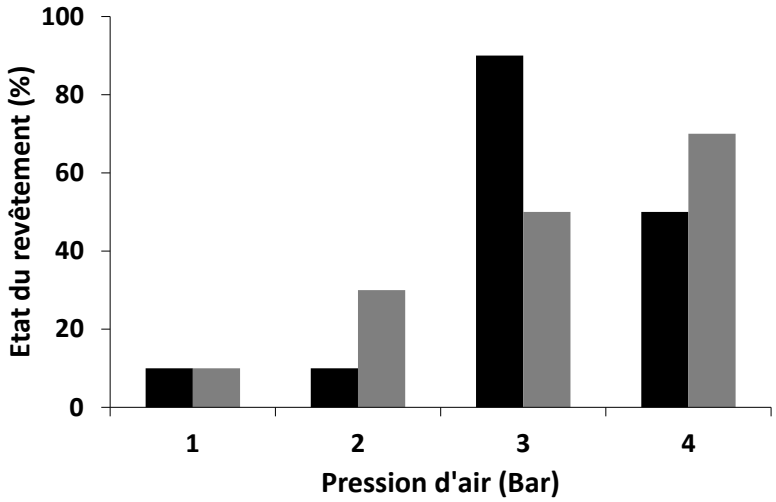


Figure 29 : *état du revêtement en fonction de la pression d'air pour différente distance de projection (▰) 30 cm et (▰) 40 cm.*

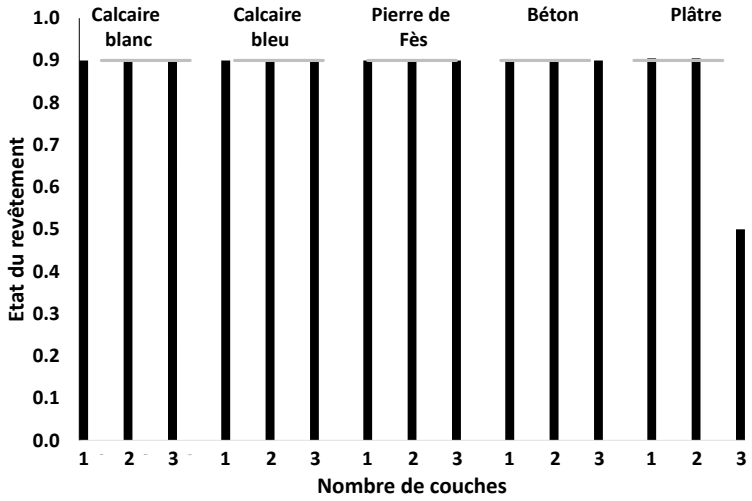
b. Contrôle du séchage

Des revêtements à partir des trois formulations ont été stockés à 20 °C à la fois à 50 et 85 % RH, afin d'évaluer l'effet des conditions de stockage et de déterminer le nombre de couches optimal pour la suite des essais. A titre d'exemple, la ***Figure 30***, regroupe le bilan des essais effectués, et les évaluations visuelles de l'état des revêtements sur une échelle de 0 à 0,9 pour la formulation ($SM1_{100}$). Les données relatives aux autres formulations sont regroupées à ***l'annexe B.*** Dans les conditions de température et d'humidité (T=20 °C et HR= 50 %), le revêtement $SM1_{100}$ appliqué en une couche ne montre pas de fissures quel que soit le support. Il en est de même pour les revêtements appliqués en deux couches avec un intervalle de 10 minutes. Avec un intervalle de 25 minutes des fissurations sont observées seulement pour le plâtre mais pas pour les autres supports. Le stockage à (T=20 °C et HR= 85 %) n'induit pas de changement pour une couche peu importe le support, tandis que pour deux couches et trois couches à nouveau, il est observé des fissures pour le support plâtre. Concernant les deux autres formulations des fissures sont principalement observées pour les conditions de stockage à 85 % HR pour les supports plâtre, le calcaire blanc et le béton.

Le ***Tableau 9*** regroupe les photos des trois revêtement appliqués sur le plâtre. Les fissures observées pour les échantillons $SM1_{100}$ sont dues aux retraits causés par la consolidation du liant. Pour les deux autres formulations $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ et $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$ la présence des

sables calcaires Sb1 et Sb2 jouant le rôle de renforts limite le retrait et donc la propagation des fissures.

(A)



(B)

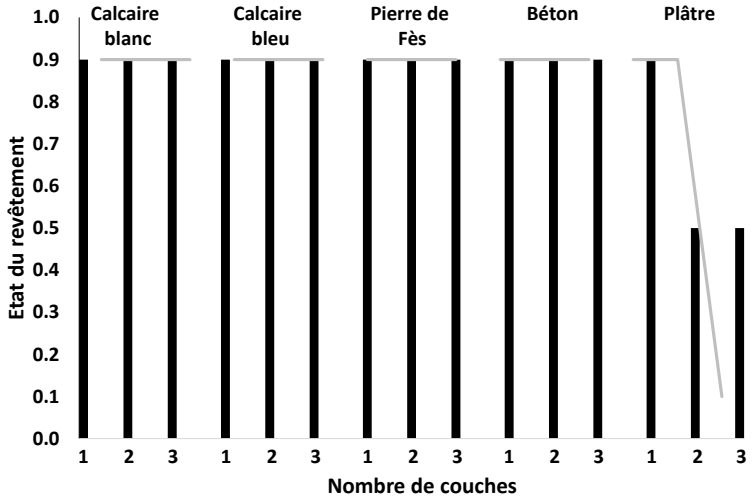


Figure 30 : *bilan des observations visuelles des essais de projection des revêtements $SM1_{100}$, à 10 minutes (A) et à 25 minutes d'intervalle (B), avec (■) stocké à 50% HR, et (■) à 85% HR.*

Tableau 9 : *photos des revêtements appliqués sur du plâtre en trois couches avec (a) $SM1_{100}$ 25 minutes d'intervalle, (b) $S\mathbf{A5}_{\mathbf{33}}^{\mathbf{700}}M1_{33}Sb2_{33}$ à 25 minutes d'intervalle, (c) $S\mathbf{A3}_{\mathbf{33}}^{\mathbf{700}}M1_{33}Sb1_{33}$ en deux couches à 10 minutes d'intervalle.*

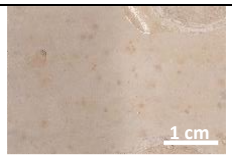
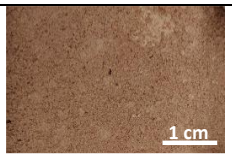
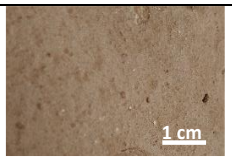
(a)	(b)	(c)
		

*Les revêtements à **deux couches** appliquées à **intervalle de dix minutes** semblent être la combinaison optimale quelle que soient les conditions de stockage.*

c. Evaluation des revêtements

Les photos des trois revêtements appliqués sont regroupées dans le ***Tableau 10***. La valeur de L* correspond à la luminosité exprimée en pourcentage, et la chrominance (couleur) est représenté par les paramètres a* et b. Le revêtement $SM1_{100}$ a un aspect homogène et une couleur beige claire avec (*a=2% et *b=11%), et des valeurs de luminosité de 79% pour le calcaire blanc, Le revêtement $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ a un aspect granuleux et une couleur rouge orange confirmés par le paramètre a* d'une valeur de 11%. Les différences de couleur entre les revêtements $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ et $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$ peuvent être dues à la teneur et à l'environnement du fer dans la matrice géopolymère.

Tableau 10: *photos des revêtements $SM1_{100}$, $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ et $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$ appliqués en deux couches sur le calcaire blanc ainsi que les mesure d'albédo.*

Revêtement		
$SM1_{100}$	**$SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$**	**$SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$**
		
L *(79 %) a* (2%) ; b* (11%)	L (61%) a* (11%) ; b* (18%)	L (62 %) a* (9%) ; b* (17 %)

Un autre paramètre à prendre en compte pour l'évaluation des revêtements est la porosité des substrats utilisés. La ***Figure 31*** regroupe les données d'adhérence en fonction de la porosité pour trois substrats (calcaire, pierre de Fès et béton) et trois liants $SM1_{100}$, $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ et

$SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$. De manière générale l'adhérence décroit avec la porosité du support. Les revêtements appliqués sur le calcaire blanc, ayant le taux de porosité le plus faible, sont caractérisés par des adhérences élevées avec des valeurs de 9 MPa pour $SM1_{100}$ et de 6 MPa pour $SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ et $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$. L'utilisation de la pierre de Fès de porosité légèrement plus élevée entraine des valeurs d'adhérence plus faibles 3 MPa. Ce phénomène est amplifié dans le cas du béton avec une valeur ne dépassant pas 1,7 MPa pour une porosité de 16 %. Ceci confirme que l'adhérence est fonction du substrat comme la rugosité et la porosité.

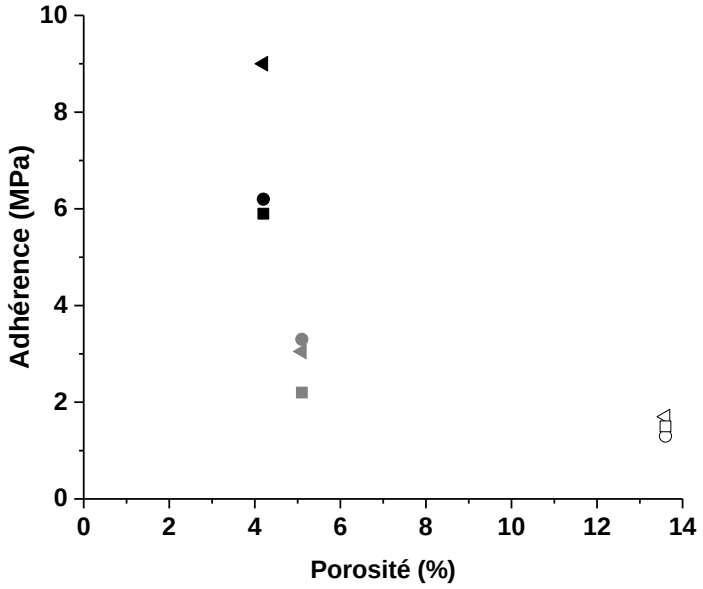


Figure 31 : *évolution de l'adhérence des revêtements (◀) $SM1_{100}$, (●) $\boldsymbol{SA3_{33}^{700}}M1_{33}Sb1_{33}$ et (■) $\boldsymbol{SA5_{33}^{700}}M1_{33}Sb2_{33}$, appliqués sur le calcaire blanc, sur la pierre de Fès (Gris) et sur le béton (symbole vide).*

La compréhension des mécanismes d'adhésion de ces liants doit être poursuivie.

VI. BIBLIOGRAPHIE

[1] A . El Khomsi, A. Ghaezouni, N. Idrissi kandri, A. Zerouale, S. Rossignol « moroccan clays for potential use as aluminosilicate precursors for geopolymer synthesis », E3S Web Conf. 240 03001, 2021.

[2] P. Duxson, J.L. Provis, « designing precursors for geopolymer cements », J. Am. Ceram. Soc., vol. 91, no 12, p. 3864- 3869, 2008.

[3] Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Bnhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, « optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder », Constr. Build. Mater. 37, 440-451, 2012.

[4] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, « influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks », J. Colloids and Interface Sci. 408, 43–53, 2013.

[5] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, « effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation », J. Non-Cryst. Solids, 410, p. 127-134, 2015.

[6] S. Gomes, L. Frezet, E. Petit, S. Petlickaia, S. Rossignol, N. Texier-Mandoki, G. Renaudin, « temperature stability of an argillite/k-geopolymer composite: impact of argillite filler on dimensional behavior », Open Ceramics, 2021.

[7] Yu Q., Sawayama K., Sugita S., Shoya M., Isojima Y. « The reaction between rice husk ash and Ca(OH)2 solution and the nature of its product », Cement. Concrete Res., 29, 37–43, 1999.

[7] T. Dambrauskas, K. Baltakys, A. Eisinas, R. Siauciunas, « a study on the thermal stability of kilchoanite synthesized under hydrothermal conditions ». J. Therm. Anal., Calorim., 127, 229–238, 2017.

[8] Kim, K. D. and Lee, S. H. « viscosity behavior and mixed alkali effect of alkali aluminosilicate glass melts ». J. Ceram. Soc. Jpn., 105(10), 827–832, 1997.

CHAPITRE IV

Publications

Sommaire

I. ARTICLE……..... 73
II. ARTICLE……..... 81
III. ARTICLE 3……..... 91
IV. CHAPITRE D'OUVRAGE……..…….... 105

Publication 1 (ACL-1)

A. El khomsi, A. Gharzouni, N. Idrissi Kandri, A. Zerouale and S. Rossignol

« Moroccan clays for potential use as aluminosilicate precursors for geopolymer synthesis »

E3S Web of Conferences 240, 03001 (2021)

Résumé

Trois argiles marocaines, notées A1, A3 et A5, ont été prélevées dans la région de Fès dans le but d'une utilisation potentielle comme précurseurs d'aluminosilicate pour la synthèse de géopolymères. Chaque argile a été soumise à une calcination à 700 ° C et analysée à l'aide de DTA / TG, de mesures de distribution granulométrique, de spectroscopie FTIR et XRD avant et après le traitement thermique. Les résultats ont montré que les trois argiles contiennent de la kaolinite dans des proportions différentes en plus de certains minéraux associés, tels que le quartz, l'hématite, la calcite et la dolomite. Les argiles ont été activé avec succès par le traitement thermique suite à l'amorphisation de la kaolinite, qui est essentielle pour la geopolymérisation. D'autres changements ont été observés dans les minéraux associés, notamment les carbonates, qui se décomposent partiellement ou totalement selon l'argile, tandis que d'autres minéraux restaient intacts. Les valeurs SBET et NBO sont conformes au degré de polymérisation.

E3S Web of Conferences **240**, 03001 (2021) https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124003001
JOE2

Moroccan clays for potential use as aluminosilicate precursors for geopolymer synthesis

Anass El Khomsi[1,2*], *Ameni* Ghaezouni[2], *Noureddine* Idrissi kandri[1], *Abdelaziz* Zerouale[1] and *Sylvie* Rossignol[2]

[1]Laboratoire Signaux Systèmes & Composants, Faculté des Sciences et Techniques B.P. 2202—Route d'Imouzzer, Fes, Morocco
[2]IRCER, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

Abstract. Three Moroccan clays, denoted A1, A3 and A5, were sampled from the Fez region with the aim of potential use as aluminosilicate precursors for geopolymer synthesis. Each clay was subjected to calcination at 700 °C and analyzed using DTA/TG, grain size distribution measurements, XRD, and FTIR spectroscopy before and after heat treatment. The results showed that the three clays contain kaolinite in different proportions in addition to some associated minerals, such as quartz, hematite, calcite and dolomite. Heat treatment successfully activated the clay by the amorphization of kaolinite, which is essential for geopolymerization. Some other changes were observed in the associated minerals, especially carbonates, which partially or totally decomposed depending on the clay, while other minerals remained intact. The S_{BET} and NBO values are in accordance with the degree of polymerization, and the obtention of consolidated materials is possible by alkali activation of the calcined clays.

1 Introduction

Morocco's natural mineral resources constitute an important part of the local economy and contribute to the development of the country [1]. Among these resources, clays are very abundant and have different compositions, which make them the raw material of choice for a large variety of uses.

The geographical distribution of these clay resources indicates a wide diversity and availability. For example, the quarries of the north are characterized by mineral assemblages containing various proportions of clay in addition to quartz and calcite, while those located in the center and the south (Fez, Meknes and Safi) are characterized by a dominant kaolinite content [2].

These latter clays have been widely used as the main raw material in many ceramic products, such as traditional pottery and bricks [3]. Recently, local research on these clay resources has led to ecological and innovative applications, such as the preparation of low-cost filtration membranes [4] and the removal by adsorption of heavy metals from wastewater [5-8].

More recently, the synthesis of new materials consolidated at room temperature, such as geopolymers, has been investigated [6,9-10]. These materials are three-dimensional amorphous aluminosilicate binders synthesized at room temperature by alkali activation of an aluminosilicate precursor such as metakaolin and/or calcined clay [11].

From an economic perspective, the use of natural impure clays minimizes the cost compared to that associated with metakaolin and valorizes an abundant natural resource [12]. All these characteristics have led to growing interest regarding geopolymer preparation from natural clays [13].

Natural clays contain, in addition to clayey minerals, some impurities, such as carbonates (calcite and dolomite), which are very common [14]. Thermal treatment induces transformations in several clay components, such as the dehydroxylation of kaolinite to metakaolin from 550 °C [15]. Impurities such as dolomite or calcite can also be affected by thermal activation of clays [16]. Calcite is transformed to calcium oxide from 650 °C, whereas dolomite decomposes at 500 °C to magnesium oxide and calcite, which will decompose at higher temperatures of approximately 700 °C.

Some works have investigated the use of calcite or dolomite in geopolymer binders. The work of Aboulayt et al [17] has shown that calcite and dolomite, which are unreactive in alkaline media, act as fillers. In other cases, when calcium and magnesium are in the form of oxides (CaO and MgO), they may react and be incorporated into the geopolymer network [18].

Some authors have investigated the possibility of using some Moroccan clays for geopolymer synthesis: S. Mabroum et al [19] successfully obtained alkali-activated materials from chlorite-rich waste rock from a phosphate mine after thermal activation at 900 °C due to

* Corresponding author: anass.elkhomsi@usmba.ac.ma

© The Authors, published by EDP Sciences. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0 (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

E3S Web of Conferences **240**, 03001 (2021) https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124003001
JOE2

the high dehydroxylation temperature of this mineral. The use of clays containing various carbonates or different clays may be an opportunity for new industrial and technological uses that are eco-friendly.

The aim of this work was to demonstrate the physicochemical and structural properties of selected clays and the effect of thermal treatment on these materials for potential use as aluminosilicate precursors for geopolymer synthesis. The raw clays were crushed and calcined at well-defined temperatures.

The main characterization techniques used in this study are particle size distribution analysis, specific surface area analysis, thermal analysis, X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.

2 Materials and methods

2.1 Raw materials

Three clays were selected from Fez city region. The first and second clays were sampled from areas surrounding Bhalil village, and the third clay was taken from a quarry called "Ben Jellik", which is widely exploited by artisans for traditional pottery and brickmaking.

The samples, marked A1, A3 and A5, were ground in two stages: first by an impact grinder to reduce the size of the grains to 500 µm and then by using porcelain jars to obtain a finer particle size of less than 125 µm.

The ground clays were calcined at 700 °C for four hours with a fixed heating rate of 5 °C/min in an open-air kiln. The samples thus treated are denoted AX^{Tcal}, where AX denotes the Moroccan clay and Tcal is the calcination temperature. For example, a sample called $A3^{700}$ denotes A3 clay calcined at 700 °C.

An activation solution was made of KOH pellets (85.2% purity supplied by VWR) previously dissolved in potassium silicate solution (Si/K= 1.7 supplied by ChemLab).

2.2 Characterization techniques

The chemical compositions of the samples were determined by X-ray fluorescence (XRF) using a Panalytical Zetium apparatus with a photon beam at 1 kW. Pellets for analysis were prepared by mixing 1 g of powder with 10 g of a mixture of 99.5% $Li_2B_4O_7$ and 0.5% LiI, melting the resulting mixture at a temperature of 1200 °C, and pouring the material into a platinum mold to obtain the pellet.

Measurements of the S_{BET} specific surface area were carried out using a Micromeritics ASAP 2020 under nitrogen gas at -195.85 °C. The analysis was preceded by vacuum degassing of 1 g of sample at 200 °C for 9 h. The particle size distribution was measured with a Horiba laser particle size analyzer. A laser beam passes through a glass cell with parallel surfaces, through which flows a suspension of water and powder. The analysis was carried out under ultrasound to avoid agglomeration of the particles to ensure accurate analysis.

The water demand (µL/g) corresponds to the quantity of water required to saturate one gram of powder.
XRD was carried out with a Bruker-D8 Advance with Bragg-Brentano geometry and a Cu Kα2 detector. The analytical range was between 10 and 50 (2Θ) with a resolution of 0.02 and a residence time of 1.5 s. Phases were identified with reference to Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS) cards.

FTIR spectra were acquired on a Thermo Fisher Scientific 380 (Nicolet) infrared spectrometer using the attenuated total reflectance (ATR) method.

The software was programmed to acquire spectra with 64 scans. In postprocessing, the contribution of CO_2 was removed by linear adjustment of the spectra between 2280 and 2400 cm^{-1}, and the baseline was corrected and normalized to allow comparison.

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed in a Pt crucible between 30 °C and 800 °C using an SDT-Q600 apparatus. The heating rate was 5 °C/min under a dry air flow of 100 mL/min.

3 Results and discussion

3.1 Physical, chemical and structural characterization of the raw samples

Table 1. Nomenclature and physical properties of the raw materials.

Raw Clay	color	S_{BET} (m^2/g) ±5	Wettability (µL/g) ±20
$A1^{25}$	Dark brown	59	552
$A3^{25}$	Red	46	593
$A5^{25}$	Light gray	33	665

Table 1 presents the results obtained for the three studied clays at 25 °C with respect to their visual appearance, specific surface area and wettability. Clay A1 has a slightly dark brown color, a specific surface area of 59 m^2/g and a wettability of approximately 552 µL/g.

Clay A3 has a slightly reddish color, a specific surface area of 46 m^2/g and a wettability of approximately 593 µL/g. Finally, clay A5 has a brittle texture, a light gray color, a specific surface area of 33 m^2/g and a wettability of approximately 665 µL/g. These data are in the same range as the results of other studies on clay minerals [20-22].

E3S Web of Conferences **240**, 03001 (2021) https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124003001
JOE2

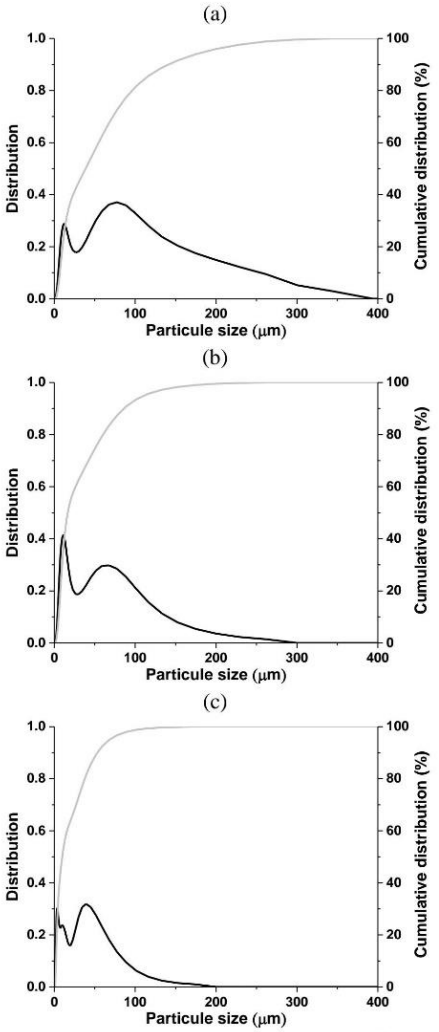


Fig. 1. Particles size distribution curves for, (a) $A1^{25}$, (b) $A3^{25}$, (**c**) $A5^{25}$, (— distribution) (— cumulative distribution).

The particle size distribution analysis of the three crushed clays reveals variable distribution curves (Figure 1). For sample $A1^{25}$, the distribution curve (Figure 1a) shows the existence of three populations of grain sizes, a first population smaller than 70 µm, a second centered at 77 µm and a third in the range of 150 to 380 µm.

The distribution curve of the $A3^{25}$ clay (Figure 1b) shows the existence of two populations of fine particles centered at 11 µm and between 50 and 200 µm. Clay $A5^{25}$ (Figure 1c) has a distribution characterized by two populations of grain sizes: fine particles are centered at 9 µm, and larger particles are centered at 42 µm.

These obtained values explain the measured wettability results; in fact, the two parameters are proportional: fine particles need a larger amount of water to be saturated than coarse grains.

Table 2. Chemical composition of the raw clays used.

Clay	Molar ratio		
	Si/Al	Ca/Al	Mg/Al
$A1^{25}$	1.84	4.39	2.15
$A3^{25}$	3.03	0.98	0.64
$A5^{25}$	2.61	0.99	0.32

The chemical compositions of the studied samples, obtained from XRF analysis, made it possible to deduce the values of the molar ratios (Si/Al, Ca/Al and Mg/Al) for each clay (Table 2). Clay A1 has a Si/Al molar ratio of 1.84, which indicates that silica is more abundant than aluminum, and therefore, the presence of 2:1-type clay minerals is possible [23]. The Ca/Al molar ratio is 4.39, indicating a high calcium content, and the Mg/Al molar ratio is 2.15, which is relatively high. Sample A3 is characterized by less aluminum than silica compared to the clay A1 (Si/Al = 3.03), also the calcium and magnesium contents are lower (Ca/Al = 0.98 and Mg/Al = 0.64). Sample A5 has the lowest molar ratio of Si/Al, with a value of 2.61, which may suggest the presence of 2:1-type clay minerals. The proportion of calcium in clay A5 (Ca/Al= 0.99) is closer to that of A3, while the molar ratio Mg/Al (= 0.32) is lower.

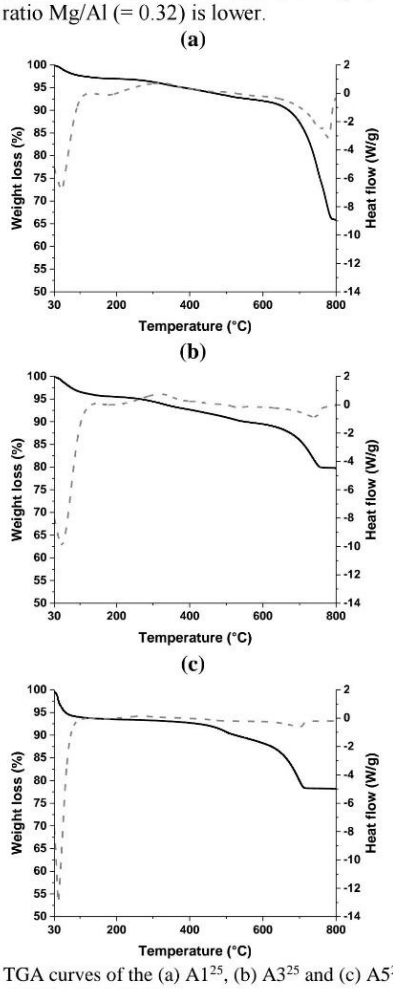


Fig. 2. TGA curves of the (a) $A1^{25}$, (b) $A3^{25}$ and (c) $A5^{25}$, (— weight loss) (--- heat flow).

E3S Web of Conferences **240**, 03001 (2021) https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124003001
JOE2

The TGA thermogram of clay A1 reveals (Figure 2a) a first weight loss of 3% between 30 and 200 °C attributed to physisorbed water [16], while the second weight loss of 2.2% from 200 to 400 °C could be caused by the loss of water due to the dehydration of FeOOH [24]. Then, an endothermic phenomenon between 400 and 600 °C, accompanied by a loss of 2.7%, can be attributed to the dehydroxylation of kaolinite [25]. The temperature range of 600 to 800 °C is marked by two endothermic phenomena, the first possibly being due to the decomposition of dolomite and the second to the decomposition of calcium carbonate [25]. For clay A3 (Figure 2b), the same weight losses are noted, but with slight differences in value: 4.5, 2.8, 3.1 and 9.7% losses are attributed to physisorbed water, dehydration of FeOOH, dehydroxylation of kaolinite and decomposition of carbonates, respectively. The same observation was made for clay A5 (Figure 2c), and the weight loss values are 6.5, 0.8, 4.5 and 10% for physisorbed water, dehydration of FeOOH, dehydroxylation of kaolinite and decomposition of carbonates, respectively.

Table 3. Kaolinite and carbonate amount calculated from the weight losses deduced from TGA analysis.

Clay	Kaolinite (Wt %)	Carbonates (Wt %)
$A1^{25}$	27	32
$A3^{25}$	28	9
$A5^{25}$	22	27

The TGA results made it possible to evaluate the percentages of carbonates and kaolinite contained in each clay (Table 3). Thus, clay A3 contains the highest kaolinite content with a percentage of 27.9%, while clays A1 and A5 contain 27.2 and 21.5%, respectively. On the other hand, clay A1 has a higher carbonate content (32%), while clay A3 has a low content of this mineral (8.5%).

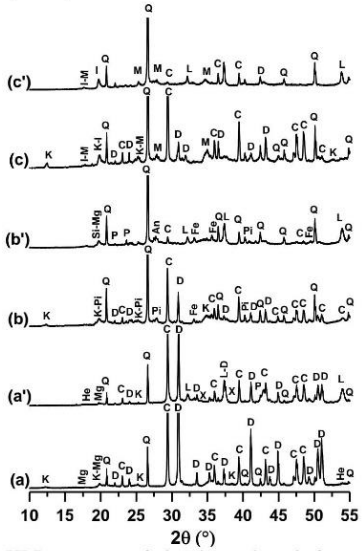


Fig. 3. XRD patterns of the three clays before and after calcination, with (a) $A1^{25}$, (a') $A1^{700}$, (b) $A3^{25}$, (b') $A3^{700}$, and (c) $A5^{25}$ and (c') $A5^{700}$. JCPDS files (**Q**: Quartz (01-089-1961) ; **K**: Kaolinite (00-006-0221); **I**: Illite (04-017-0523); **M**: Muscovite(00-034-0175); **Mg** : Magnesium oxyde hydroxide (04-014-8449); **Pi** : Pigeonite (01-076-2962); **C**: calcite (00-047-1743); **D**: Dolomite (04-011-9830); **Fe** : Hematite (01-077-9927) ; **L**: Lime (00-037-1497) ; **P** : Periclase (04-010-4039) ; **An** :Anorthite, sodian (00-018-1202) ; **SiMg**: potassium magnesium silicate (JCPDS 00-040-0021)).

To confirm and complete the TGA results, the structural properties of the studied clays were highlighted by the XRD and FTIR data (Figures 3 and 4). The diffractogram of sample $A1^{25}$ (Figure 2a) indicates the presence of kaolinite, hematite, quartz, calcite and dolomite. Clay $A3^{25}$ is also characterized by these same phases, as well as pigeonite. The third clay, $A5^{25}$ (Figure 3c), contains three clayey phases, kaolinite, illite and muscovite, in addition to associated minerals such as quartz, dolomite and calcite.

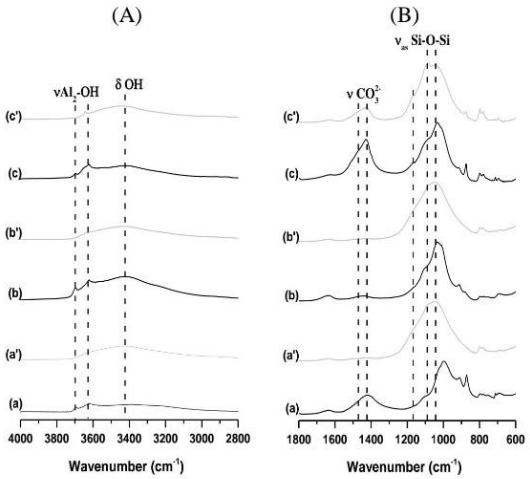


Fig. 4. FTIR spectra of the raw (black line) and calcined (grey line) of the three clay, (A) from 4000 to 2800 cm^{-1}, and (B) from 1800 to 600 cm^{-1}, with (a) $A1^{25}$, (a') $A1^{700}$, (b) $A3^{25}$, (b') $A3^{700}$, (c) $A5^{25}$ and (c') $A5^{700}$

The FTIR spectrum of clay $A1^{25}$ (Figure 4a) displays bands at 3697, 3672, 3649 and 3621 cm^{-1}, which are attributed to kaolinite [26]. In addition, the bands at 3660 and 3640 cm^{-1} are related to illite [27]. The bands located at 1106, 1026, and 1004 cm^{-1} are related to Si-O-Si bonds characteristic of the kaolinite phase. The bands at 911 and 933 cm-1 are related to Al-OH [28]. The same is true for quartz, with doublet positions at 797 and 778 cm^{-1} [29]. The band at 1620 cm^{-1} is attributed to water deformation [30]. The other contributions are due to carbonate species, such as calcite at 2500, 1416, 872 and 711 cm^{-1} [31]. The spectrum of sample $A3^{25}$ (Figure 4b) shows the same contributions of kaolinite, quartz and water. Other bands at 1800, 1435 and 730 cm^{-1} are due to carbonate species in dolomite [32], other bands at 873 and 711 cm^{-1} indicate the presence of calcite, while the weak band at cm^{-1} is related to dolomite. The spectrum of clay $A5^{25}$ (Figure 4c) reveals the same bands as those observed for $A1^{25}$, but the intensity of the carbonate bands at 1417 cm^{-1} is greater than that of $A3^{25}$. Based on this information, kaolinite, which is an

E3S Web of Conferences **240**, 03001 (2021) https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124003001
JOE2

essential compound for geopolymer synthesis is present in the three collected clays, which enables these clays to be used as precursors for geopolymer formation.

3.2 Effect of thermal treatment

The effect of thermal treatment at 700 °C on the three clays was investigated by XRD (Figure 3) and FTIR spectroscopy (Figure 4). The diffractogram of $A1^{700}$ (Figure 3 (a')) shows reflections associated with quartz (SiO_2), hematite (Fe_2O_3) and magnesium oxide hydroxide even after calcination, which means that the crystal structures of these minerals withstands the calcination temperature. The main difference is the disappearance of kaolinite peaks, indicating a transformation into amorphous metakaolin [33]. Indeed, the dehydroxylation of kaolinite begins at 450 °C, giving rise to the formation of amorphous metakaolin. New phases appear, such as lime and magnesium oxide, resulting from the decomposition of calcite and dolomite, although some reflections of calcite and dolomite are still visible, which indicates incomplete decomposition. However, their characteristics have changed, revealing a certain disorder in the structure [34]. The diffractogram of clay $A3^{700}$ (Figure 3 (b')) reveals similar changes to those observed for $A1^{700}$, in addition to the total disappearance of dolomite peaks, which indicates the total decomposition of the dolomite crystal structure. In fact, some studies have shown that the rate of decomposition of carbonate species is linked to their crystal size, and it has been observed that large crystals decompose more than small ones [35]. The diffractogram of clay $A5^{700}$ (Figure 3 (c')) is characterized by partial decomposition of calcite and dolomite, as observed for clay $A1^{700}$, while phases such as illite and muscovite withstood the calcination temperature. The obtained FTIR spectra (Figure 4) clearly reveal the effect of heat treatment on the compounds constituting the three studied clays. Sample $A1^{700}$ (Figure 4a') is characterized by the disappearance of kaolinite bands (3695 and 3617 cm^{-1}) caused by the transformation of kaolinite into metakaolin [36]. The intensities of the vibration bands of water at 1600 cm^{-1} and calcite at 1416 cm^{-1} decreased due to the departure of physical water and the partial decomposition of calcite, respectively [35]. The amorphization of kaolinite is indicated by the enlargement of the band at approximately 1045 cm^{-1}, which corresponds to the stretching of Si-O-Si and Si-O-Al bonds in the formed metakaolin network [37]. The spectrum of sample $A3^{700}$ (Figure 4b') shows similar changes, and the bands corresponding to kaolinite and to water either disappeared or decreased in intensity, as observed in the case of $A1^{700}$. The carbonate bands moved towards lower frequencies (1416 cm^{-1}), indicating the decomposition of dolomite and the persistence of calcite. The spectrum of clay $A5^{700}$ after treatment (Figure 4c') indicates the disappearance of the bands of kaolinite and water, and the vibration band of illite remains visible at 3640 cm^{-1}, which is logical; in fact, the calcination temperature of 700 °C does not allow dehydroxylation of illite. For the carbonate bands, a decrease in intensity is observed.

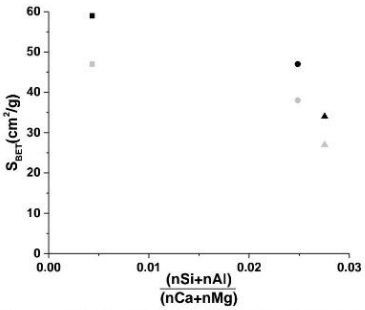


Fig. 5. S_{BET} evolution after the thermal treatment for the three clays, (!) A1, (,) A3 and (7) A5, (! raw) and *(! thermally treated).*

The specific surface areas of the three clays before and after heat treatment are reported as a function of the molar ratio $\frac{(nSi+nAl)}{(nCa+nMg)}$ (Figure 5).

The three clays studied present a decrease in specific surface area after calcination. The S_{BET} values evolved from 60 to 46 m^2/g for A1, from 46 to 35 m^2/g for A3 and from 33 to 26 m^2/g for A5. This general decrease in S_{BET} values could be explained by amorphization and transformation during thermal treatment [38]. On the other hand, when the amount of aluminum, calcium or magnesium increases, S_{BET} decreases due to the presence of kaolin and carbonates, characterized by a low specific surface area [39-40]. In addition, the contributions of the FTIR bands in the range of 1200-920 cm^{-1} (ν_sSi-O-Si; Q^n) permit the determination of the non-bridging oxygens (NBO) value (NBO = (3 × Q1+ 2*Q2+ Q3)/100), which provides information about the degree of depolymerization and degree of the amorphous phase [39]. The NBO values are 1.31, 1.30 and 0.81 for clays A1, A3 and A5, respectively. Consequently, the A5 clays appear to be less depolymerized, in agreement with its low S_{BET} values, whereas A1 and A3 are more polymerized.

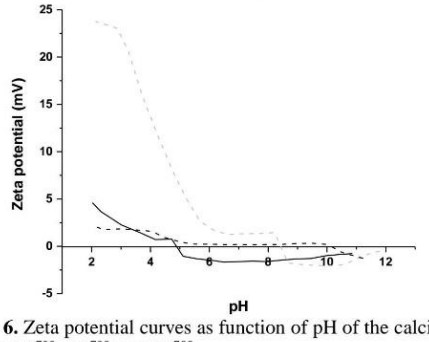


Fig. 6. Zeta potential curves as function of pH of the calcined clays $A1^{700}$, $A3^{700}$ and $A5^{700}$.

The behavior of the three calcined clays in aqueous solution is an important information that impacts the workability of the slurry made of this clays, the dispersion or agglomeration depends on the surface charges of particles [41]. To determine this parameter, Zeta potential measurement was performed on calcined clay-water suspension within the pH range (2-11). The

E3S Web of Conferences **240**, 03001 (2021) https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124003001
JOE2

magnitude of zeta potential indicates the electrostatic repulsion between neighboring, similarly charged particles, a higher zeta potential in absolute value indicates a better stability, and less aggregation and precipitation. The obtained curves of Zeta potential vs pH for the three calcined clays are plotted in (Figure 6). Regardless of the clay the zeta potential decrease disproportionately to the pH value; in acidic pH the zeta potential is positive and turn to negative values in basic pH. The calcined clay $A1^{700}$, shows the lowest zeta potential (2 mV) in acidic medium, and reach the point of zero charge (pzc) from pH=5 until pH=10.5 where a plateau is observed, above pH 10.5 the zeta potential turn to negative value and reach (-2mV) at pH 11. The second clay $A3^{700}$ shows the same tendency with different values of surface charges, in acidic pH, Zeta potential is higher than $A1^{700}$ (4.6 mV), the (pzc) is also reached at pH 5, and turns to negative values (-1.1 mV) above that pH. The clay $A5^{700}$ shows different zeta potential variation compared to $A1^{700}$ and $A3^{700}$, at pH 2 the surface charge value is (24 mV) which is the highest value of the three clays, than the (pzc) is reached at higher pH (8.2), after that, the surface charge become negative (-2 mV) and increase slightly to (-1.3 mV) at pH 11.

These results indicates that $A1^{700}$ and $A3^{700}$ both have low surface charge in absolute value whatever the pH, and therefore these clays will tend to agglomerate and precipitate. In the other hand $A5^{700}$ exhibits a high surface charge in acidic pH indicating a greater dispersion, while in basic pH, the surface charge is low indicating a weak stability of the suspension. The variation of zeta potential as function of pH can be explained by the heterogeneity in term of mineralogical composition. In fact, the three calcined clays contain phyllosilicates, metakaolin, quartz and carbonates in different proportions. It is well known in literature that the surface charge of phyllosilicate like illite and muscovite is negative in pH values above 2.5 [42-43]. On the other hand, metakaolin has a positive charge in acidic pH due to the positively charged aluminates groups, and after the (pzc) at pH (4-5) the negative charge is predominant due to hydroxyl groups that attach to aluminate dehydroxylated sites [44]. Moreover, for the calcium carbonates, the surface charge is positive [45]. The simultaneous presence of opposite charges from these minerals, results on a low or almost neutral Zeta potential values in basic pH. On the other side, the positive values in acidic medium are caused by the accumulation of the metakaolin [46] and carbonates positives charges. It was observed that the clay $A5^{700}$ exhibits the higher surface charge in basic medium; this could be explained by the high carbonate content (32%) in addition to metakaolin, and the presence of CaO resulting from the calcination that contribute to the increase of zeta potential into higher positive sign [46]. A slight increase in zeta potential after pH 11 for the three clays is also observed, which could be explained by alkali-activation of the metakaolin phase in basic medium [1]. These data indicate that the clays will agglomerate, especially in basic pH values, and therefore the addition of a dispersant or a negatively charged compound like metakaolin will reduce the zeta potential and lead to a better stability.

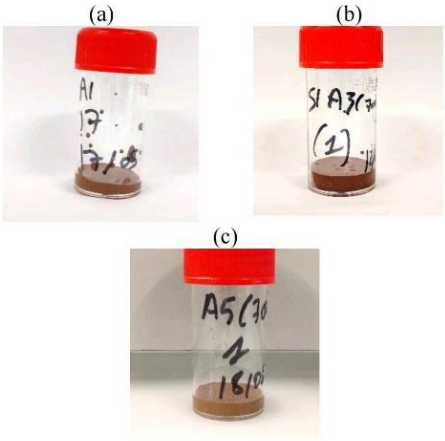


Fig. 7. Pictures of the consolidated materials aged of 24 hours based on (a) clay $A1^{700}$, (b) clay $A3^{700}$ and (c) clay $A5^{700}$.

To confirm the usability of the three calcined clay, an alkaline potassium silicate solution was added to each clay and a consolidation state was observed in the three cases after 24 hours (Figure 7), which shows that these clays are suitable for geopolymer synthesis, the study of these materials are reported in another publication [47].

4 Conclusion

The objective of this study was to elucidate the physicochemical and structural properties of three clays from the Fez region of Morocco. This analysis was conducted in view of the potential future use of these natural clays as raw materials in the synthesis of geopolymers. The obtained results reveal the presence of kaolinite in the three selected clays with varying contents. Other associated minerals, such as muscovite, illite, calcite and dolomite, are also present in small amounts. The calcination at 700 °C of these samples induced, in addition to a reduction in specific surface area and the transformation of kaolinite into metakaolin. On the other hand, the calcination process not or partially affected certain other minerals, such as illite, muscovite and carbonate compounds. The degree of polymerization deduced from the NBO data showed a correlation with the S_{BET} value [48]. The zeta potential measurements showed a neutral charge, which indicates a low stability of the slurry especially at alkaline pH where the metakaolin starts to dissolve due to the alkali-activation of this mineral.

The preliminary test showed that it is possible to obtain consolidated materials. From this perspective, it will be interesting to test these Moroccan clays for the preparation of geopolymers and study the impact of their compositions on the final properties of the resulting geopolymers.

E3S Web of Conferences **240**, 03001 (2021) https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124003001
JOE2

References

1. P. Billaux et G. Bryssine, *Cahiers de la recherche agronomique*, **1**, 59-101 (1967)
2. M. El Ouahabi, L. Daoudi, N. Fagel, Clay Miner, **49**, 35-51 (2014).
3. M. Monsif, R. Sylvie, F. Allali, A. Zerouale, N. Idrissi Kandri, J. Emmanuel, T. Sergio, B. Roberta, J. Mater. Environ. Sci, **8**, 2704-2721
4. A. Ismaili M'hamdi, N. Idrissi Kandri, A. Zerouale, J. Mater. Environ. Sci. **8**, 2816-2831 (2017)
5. H. Ouaddari, A.Karim, B. Achiou, S. Saja, A. Aaddane, J. Bennazha, I. El Amrani El Hassani, M. Ouammou, A. Albizane, J. Environ. Chem. Eng. **7**, 103-268 (2019)
6. H. Es-sahbany, M.Berradi, S. Nkhili, R. Hsissou, M. Allaoui, M. Loutfi, D. Bassir, M. Belfaquir, M. S. El Youbi, Mater. Today:. Proc. **13**, 866-875, (2019)
7. R.K. Preethi, B.V. Venkatarama Reddy, Constr. Build. Mater., **257**, 119563 (2020)
8. N. Kamoun, F. Jamoussi, M.A. Rodriguez, Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio, **59**, 25-30 (2020)
9. N. El Baraka, A. Laknifli, N. Saffaj, M. Addich, A. Ait Taleb, R. Mamouni, A. Fatni et M. Ait Baih, E3S Web of Conferences, **150**, 01007 (2020)
10. O. Biel, P. Rozek, P. Florek, W. Mozgawa et M. Krol, Crystals, **10**, 268 (2020)
11. S. Mkaouar, W. Maherzi, P. Pizette, H. Zaitan et M. Benzina, J. Afric. E. Sci, **160**, 103620, (2019)
12. J. Davidovits, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France, (**5th Ed**), 1-38 (2008)
13. P. Choeycharo, W. Sornlar, W. Shongkittikul, et A. Wannagon, chiang mai j. sci, **46**, 1234-1248 (2019)
14. C. Shi, L. Chong, X. Hu, et X. Liu, indian concr. J, **89**, 49-57 (2015)
15. A. Marsh, A. Heath, P. Patureau, P. Evernden, et P. Walker, Constr. build. Mater, **229** (2019)
16. E. Gasparini, S. C.Tarantino, P. Ghigna, M. PiaRiccardi, E. I.Cedillo-González, C. Siligardi, M. Zema, appl. clay sci, **80-81**, 417-425 (2013)
17. P. Engler, M. W. Santana, M. L. Mittleman, D. Balazs, cheminform, **20**, 3-8 (1989)
18. A. Aboulayt, M. Riahi, M. Ouazzani Touhami, H. Hannache, M. Gomina, et R. Moussa, Adv. Pow. Tech, **28**, 2393-2401 (2017)
19. A. Gharzouni, L. Ouamara, I. Sobrados, et S. Rossignol, J. of Non-Cryst. Sol, **484**, 14-25 (2018)
20. S. Mabroum, A. Aboulayt, Y. Taha, M. Benzaazoua, N. Semlal, et R. Hakkou, J of clea. Prod, **261** (2020)
21. J. Peyne, A. Gharzouni, I. Sobrados, et S. Rossignol, appl. clay sci, **160**, 290-298 (2018)
22. M.U. Shafiq, H.K. Ben Mahmud, M.K. Zahoor, A.S.A. Shahid, R. Rezaee et M. Arif, J. of Pet. Exp and Prod. Tech, **9**, 2793-2809 (2019)
23. D. Al Mahrouq, J. Vinogradov, M.D. Jackson, Adv. Colloid Interface Sci., **240**, 60-76 (2017)
24. S. W. Bailey, Clay Miner., **15**, 85-93 (1980)
25. S. Xiaowei and J. Boily, J.of Phy Chem, **120**, 6249-6257 (2016)
26. C. Biellmann, Thesis, Université Rennes 1, (1993)
27. H.VanOlphen, J.J. Fripiat**,** Pergamon Press. Oxford, **49**, 243-284 (1979)
28. J. Madéjova, vib. Spectrosc, **31**, 1-10 (2003)
29. A.M. Qtaitat, N.I. Al-Trawneh, Spectrochimica Acta Part A, **61**, 1519-1523 (2005)
30. S. Kramar, J. Lux, MTAEC9 49, **503,** (2015)
31. S.M. Francis, W.E. Stephens, N.V. Richardson, Environmental Health, **8,** (2009)
32. S. Gunasekara, G. Anbalagan, et S. Pandi, J.Raman Spectrosc, **37**, 892-899 (2006)
33. C.K Huang, P. F. Kerr, Am. Mineral, **45**, 11-324 (1960)
34. M. Glid , I. Sobrados, H.B. Rhaiem, J. Sanz, et A.B. H. Amara, Ceram. Int, **43**, 12641-12650 (2017)
35. C.Ionescu, V. Hoeck, C. Gruian, V. Simo, Appl. Clay Sci, **97-98**, 138-145 (2014)
36. O. Sivrikaya, Ironmaking & Steelmaking, **45**, (2017)
37. A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo, Constr. Build. Mater., **25**, 2805-2812 (2011)
38. A. Sathonsaow, P. Chindaprasirt and K. Pimraksa, j. hazard. mater, **168**, 44-50 (2009)
39. Q. Weia, D. Wang, S. Zhang et C. Chen, J. Alloys Compd., **325**, 223-229 (2001)
40. W.J. Malfait, W.E. Halter, Y. Morizet, B.H. Meier, R. Verel, Geochim. Cosmochim. Ac, **71**, 6002-6018 (2007)
41. E.C Ruvolo Jr., H.L. Bellinetti, M.A. Aegerter, J. Non-Cryst. Solids, **121**, 244-249 (1990)
42. Wei Chen, Qiu Li, Zhonghe Shui and Bo Yuan, Front. Mater., **60** (2019)
43. S.A. Hussain, S. Ahignde Demigrcig, Gu. Lhan O Zbayog Lu, J. Colloid Interface Sci., **184**, 535-541 (1996)
44. R. Sposito, N. Beuntner, K.C. Thienel, Cem. Concr. Compos., **110**, 103594 (2020)
45. N. Mladenović, L. Kljajević, S. Nenadović, M. Ivanović, B. Čalija, J. Gulicovski, K. Trivunac, J. Inorg. Organomet. Polym Mater., **30**, 554-563 (2020)
46. M. Mahmoudpour, P. Pourafshary, J. Pet. Sci. Eng., **196**, 107662 (2021)
47. W. Ruikun, L. Jianzhong, Y. Yujie, Z. Junhu, C. Kefa, Sci. Total Environ., **456–457**, 9–16 (2013)
48. A. El Khomsi, A. Gharzouni, N. Idrissi Kandri, A. Zeouale, S. Rossignol, Cer. Modren. Tech, **2** (2020)
49. C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, Cem. Concr. Res., **25**, 1691–1702 (1995)

Publication 2

A. El khomsi, A. Gharzouni, N. Idrissi Kandri, A. Zerouale and S. Rossignol

« Properties of Geopolymer Composites from two Different Moroccan Clays »

CMT - Ceramics in Modern Technologies, 2 (2020)

Résumé

L'objectif de cette étude est de valoriser les argiles de la région de Fès au Maroc en les utilisant comme précurseurs aluminosilicate pour la synthèse de géopolymères. En plus des argiles, l'utilisation de calcite et de dolomite comme additifs minéraux a également été étudiée. Dans un premier temps, les argiles marocaines ont été activées thermiquement par calcination à 700 ° C, puis activée alcalinement à l'aide d'une solution de silicate de potassium. Les échantillons ont été synthétisés en combinant de l'argile, du métakaolin et un additif minéral dans des proportions variaables. Des matériaux consolidés ont été obtenus avec succès et la réaction de geopolymérisation a été suivie in-situ par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), qui a révélé la formation de plusieurs réseaux. Les résultats ont démontré que les composites géopolymères élaborés présentent une résistance mécanique allant de 8 à 50 MPa.

CMT - Ceramics in Modern Technologies, 2 (2020) 62-69

CMT Ceramics in Modern Technologies TECHNA GROUP srl

Copyright © Techna Group S.r.l., Faenza, Italy

Properties of Geopolymer Composites from two Different Moroccan Clays

A. El Khomsi[a,b], A. Gharzouni[a], N. Idrissi Kandri[b], A. Zerouale[b] and S. Rossignol[a]*
[a]IRCER, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Limoges Cedex, France; [b]Laboratoire de la Chimie Appliquée, Faculté des Sciences et Techniques, Fes, Morocco

The aim of this study is to valorise clays from the Fez region in Morocco as aluminosilicate precursors for geopolymer synthesis. In addition to the clays, the use of calcite and dolomite as mineral additives was also investigated. At first, the Moroccan clays were thermally activated by calcining at 700 °C, and then, a potassium alkaline silicate solution was used for alkali activation. Samples were synthetized by combining clay, metakaolin and mineral additive in several ratios. Consolidated materials were successfully obtained, and geopolymerization reaction was monitored by in situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), which revealed several networks. The results demonstrated that composite geopolymers with a mechanical resistance range from 8 to 50 MPa could be obtained from Moroccan clays.

Keywords: Geopolymer, Moroccan clays, Additives, Composite, Mechanical properties.

1. Introduction

Morocco has a wide range of natural resources; among these resources, the clays are particularly diverse and abundant [1]. The extracted clays have been used for years in traditional pottery and bricks and more recently in the manufacture of Portland cement [2]. The main inconveniences of these exploitations are high energy consumption and CO_2 emissions [3]. In recent decades, the international community has shown great concern [4] regarding climate change and environmental pollution, setting aims to eliminate or diminish pollution factors. The Moroccan government has been one of the responsible states that have decided to manage this problem by declaring new laws and restrictions [5]. Recently, local studies have led to innovative applications for clay resources, such as producing low-cost clay-based ultrafiltration membranes [6], removing heavy metals from wastewater by natural clay adsorption, and producing restoration mortar [7] for historical monuments using metakaolin and traditional restoration materials. Most historical monuments were built using lime mortars [8], and this material was used until the First World War. In 1990, a large restoration campaign was undertaken in Europe aiming to conserve historical monuments [9]. After four years, serious deteriorations [9] have been observed, mainly caused by the incompatibility of the restoration materials with the original materials of the old walls; indeed, salt crystallization [10] occurs during the winter in the presence of climatic humidity. Additionally, the utilization of conventional consolidation treatments using synthetic polymers or alkoxysilanes [11] leads to a total failure due to aesthetic, chemical or physico-mechanical incompatibility [12]. Indeed, the penetration of the applied product into the original material is not sufficient; only superficial consolidation occurs, which typically detaches and falls off. The restoration works in Morocco have been carried out using a mixture composed of Portland cement, lime and natural clay taken from nearby monuments to reduce the problems of compatibility. However, the above process is still not sufficient, and some delamination of the new coatings have been observed. Among the materials synthetized at low temperature, alkali-activated and geopolymer materials should be mentioned. These last materials are a new class of binders resulting from the polymerization of aluminium and silicon species in alkaline solution. In 1978, J. Davidovits [13] was the first to introduce the term geopolymers, which result from the dissolution of pure metakaolin in an alkali metal silicate solution. Natural clays containing kaolinite can also be used after thermal activation, which transforms kaolinite to metakaolin. A polymerization of the released aluminium and silicon species forms a three-dimensional amorphous network composed of SiO_4 and AlO_4 tetrahedrons linked by corner-shared oxygen atoms. These materials present many advanced properties, such as good nonflammability [14] and acid resistance [15]; additionally, they have a setting time that can be controlled by the formulation, and are easily shaped [16]. All these characteristics allow numerous industrial applications [17], such as in building materials, nuclear waste holders or military operations [18]. An aluminosilicate source has been the subject of many studies, and it has been demonstrated that raw materials other than metakaolin and natural clays can be used for geopolymer synthesis [19]. In fact, natural clays are heterogeneous; they contain other non-clay-like minerals such as quartz, haematite and carbonates, which can affect the final properties of the geopolymers. Christina K Yip et al [20] highlighted the beneficial effect of a calcite and dolomite addition on the mechanical properties of alkali-activated materials.

The aim of this work is to valorize natural Moroccan clays for potential application with restoration works and for building purposes by using them as aluminosilicate precursors for geopolymer synthesis. To achieve this objective, several

* *Corresponding author*
E-mail address: sylvie.rossignol@unilim.fr

https://doi.org/10.29272/cmt.2020.0001
Received January 3, 2020; Received in revised form February 12, 2020; Accepted February 27, 2020

aluminosilicate precursors and natural Moroccan additives "calcite and dolomite" were used. The obtained consolidated materials were analysed by compressive mechanical tests, TGA analysis and were monitored by in situ FTIR.

2. Experimental Part

2.1. Raw materials and samples preparation

The aluminosilicate precursors used in this work are two Moroccan clays named A1 and A2, in addition to a metakaolin from France called M1. For the additives, calcite and dolomite from Morocco, respectively named CA and DA were used. The clays was grinded at a particle size under 100 μm, using at first a percussion grinder to minimize the grain size to a diameter under 500 μm, then porcelain jars were used to obtain a finer grain size under 100 μm. The grinded clays were calcined at 700 °C for one hour and a half using a heating rate of 28 °C/min in a rotary furnace. The samples preparation was carried out by mixing the calcined clay with KOH pellets (85.2% purity supplied by VWR) previously dissolved in potassium silicate solution (Si/K= 1.7 supplied by ChemLab). Then the reactive mixture was poured into a sealable polystyrene molds, and placed at room temperature (25 °C) to consolidate for seven days, the Figure 1 summarizes the synthesis protocol. The samples are denoted as $A(1 \text{ or } 2)_xM1_yDA(\text{or } CA)_z$, where (A) refers to the calcined Moroccan clay, (M1) to the metakaolin, (CA or DA) to the additives and (x, y and z) to the percentage of each component. For example a sample called $A2_{0.5}M1_{0.5}DA_0$, is composed of 50% of the clay A2, 50% of metakaolin M1 and 0% of the additive DA.

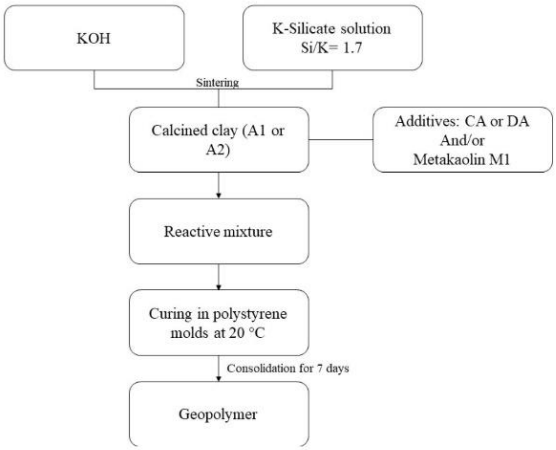


Figure 1. Experimental procedure for the preparation of samples based on the liquid silicate solution and Moroccan raw materials.

2.2. Characterization technics

The chemical composition of the different raw materials was determined by X fluorescence (XRF) using Pnalytical Zetium apparatus, with a photons beam at 1 KW. Acquisitions proceeded from prepared pellets. The preparation was carried out by mixing 1g of the powder to analyze with 10g of (99.5% $Li_2B_4O_7$, 0.5% LiI) then, the mixture were melted at temperature of 1200 °C, and poured in a platinum mold to obtain the pellet.
The specific surface SBET measurements were operated using Micrometric Asap 2020, under N_2 gas at -195.85 °C. The analysis is preceded by the degas of 1g of sample at 200 °C for 9h under vacuum, to ensure that no gas is adsorbed on the surface before the analysis. Then the analysis is operated by adsorption of N_2 gas on the degased sample.
The particle size distribution was measured with a Horiba apparatus, using a laser particle size analyzer. A laser beam cross a glass cell with parallel surfaces, where a suspension of water and the powder is flowing. The analysis is proceeded under ultrasound, to avoid the agglomeration of the particles, to ensure a precise analysis.
The water demand (μL/g) corresponds to the sufficient quantity of water that saturates one gram of powder.
FTIR spectra acquisition were performed on Thermo Fisher Scientific 380 infrared spectrometer (Nicolet), using the attenuated total reflectance (ATR) method. The analysis recording were started at 400 and finished at 4000 cm^{-1}, with a resolution of 4 cm^{-1}. To monitor the geopolymerisation reaction, the software was programed to acquire a spectrum (64 scans) every 10 min for 13 hours. In the post-treatment of the obtained spectra, the CO_2 contribution was removed by a straight-line fit between 2400 and 2280 cm^{-1}, and the baseline were corrected and normalized to permit the comparison.
X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a Brucker-D8 Advance with a Bragg-Brentano geometry and a Cu $K\alpha_2$ detector. The analytical range is between 10_ and 50_ (1 h) with a resolution of 0.02_ (1h) and a dwell time of 1.5 s. Phase identification was performed with reference to a Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS). Before analysis, the samples were ground to obtain the powder.
Thermogravitric analysis (TGA) and thermodifferencial analysis (DSC) were performed in Pt crucible between 30 °C and 900 °C using a SDT-Q600. The used ramp is 5 °C/min under a dry airflow of 100 mL/min.
The compressive strength of synthetized materials was evaluated using Instron 5969 testing machine with a crosshead speed of (0.1 mm/min). The samples were aged of 7 days; each composition was tested ten times to obtain an average value. The size of the testing tubes was adjusted to reach a ratio (H/Ø = 2) before the test, using a diamond wheel to obtain a perfect parallel surfaces. The experimental error is obtained from the average of standard deviation.

3. Results and Discussion

3.1. Raw material characterization

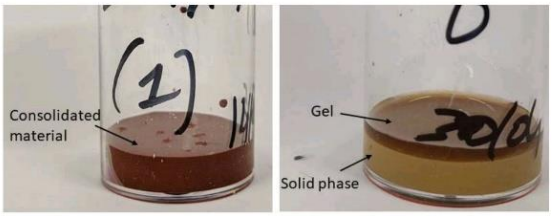
The mineralogical composition of the Moroccan raw materials was obtained by XRD analysis; the Table 1 summarizes the obtained results. The clay (A1) is characterized by the presence of kaolinite, quartz, calcite and dolomite, and the second one (A2) is characterized by the same phases in addition to muscovite. On the other hand, the additive CA is essentially composed of calcite,

Table 1. Mineralogical composition of the raw materials A1, A2, CA and DA with the JCPDS files. (K: Kaolinite $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ (00-006-0221)- Q: quartz $[SiO_2]$ (JCPDS 01-089-1961) - C: calcite $[CaCO_3]$ (00-047-1743) - D: dolomite $[CaMg(CO_3)_2]$ (04-011-9830) - M: muscovite $[K_{0.9}Na_{0.1}Mg_{0.2}Ti_{0.03}Fe_{0.2}Al_{2.4}Si_{3.7}O_{10}(OH)_2]$ (04-011-9830) - I: illite $[K_{0.78}Mg_{0.18}Ti_{0.01}Al_{2.46}Si_{3.36}O_{10}(OH)_2]$ (04-017-0523).

Raw materials	Main mineralogical phases							
	K	I	M	Q	C	D	Pi	Fe
A1	x	-	-	x	x	x	x	X
A2	x	x	x	x	x	x	-	-
CA	-	-	-	x	x	x	-	-
DA	-	-	-	-	x	x	-	-

Table 2. Chemical and physical characteristics of the aluminosilicate sources used.

Physical and chemical characteristics	Aluminosilicate source		Filler	
	A1	A2	CA	DA
Al/Si (molar ratio)	0.33	0.86	0.29	-
Al (mol%)	5.8	6.9	0.6	-
Ca/Si (molar ratio)	0.32	0.38	10	-
D_{50} (μm)	16	9	16	47
S_{bet} (cm^3/g)	46	33	6	2
Water demand ($\mu L/g$)	593	665	364	178



(a) (b)

Figure 2. Photos of the (a) consolidated and (b) unconsolidated materials.

in addition to dolomite and quartz, while the second one DA is essentially composed of dolomite.

The chemical and physical characterizations of each raw material are summarized in the Table 2. The molar ratios for Al/Si are 0.33 and 0.86 for A1 and A2, respectively. However, the molar ratios for Ca/Si are 0.32 for A1 and 0.38 for A2. Consequently, these samples contain a majority of calcium, aluminium and silicon in their composition. The D_{50} values are equal to 16 and 9 μm for the A1 and A2 samples, respectively. The S_{BET} values are equal to 46 and 33 m^2/g for A1 and A2, respectively. Finally, the wettability values are approximately 600 $\mu L/g$ for both samples. The used additives present particle sizes of 16 and 46 μm for CA and DA, respectively. The weak SBET values (6 and 2 m^2/g) are in agreement with a water demand of 364 and 178 $\mu L/g$ for CA and DA, respectively.

Commercial metakaolin M1 presents a molar ratio for Al/Si of 0.86 with a specific surface area SBET value of 17 m^2/g [21].

3.2. Feasibility tests

The feasibility of geopolymers based on a mixture of Moroccan clays (denoted A1 or A2), commercial metakaolin (denoted M1), and additives (denoted CA or DA) is investigated. The samples preparation protocol is illustrated in Figure 1; two kinds of morphologies are obtained after 24 hours. One morphology consolidates in a homogeneous state, as shown in Figure 2 (a). The other morphology does not consolidate; instead, it shows two stratified macroscopic phases, which can be observed as a solid precipitate and a floating viscous liquid Figure 2 (b). The ternary diagram A1-M1-CA, as shown in Figure 3 (a), shows two zones corresponding to the consolidated materials (green colour) and unconsolidated materials (red colour). First, it is possible to obtain consolidated material with an (M1-A1) binary. In the presence of A1 clay (A1-CA), the limit of consolidated material reaches 60% Wt of that of A1 calcined clay, up to this value no consolidation occurs, the presence of a gel on the surface of the final material is observed, indicating an excess of siliceous species in the activation solution and a lack of reactive aluminum species from the aluminosilicate source. The same behaviour is

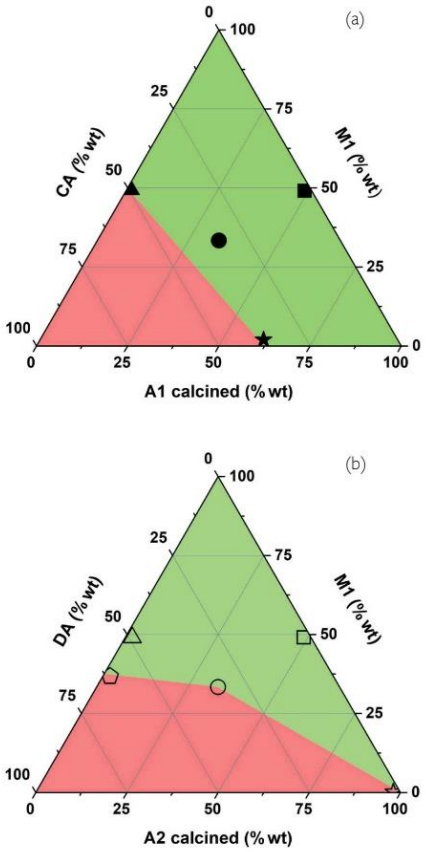


Figure 3. Geopolymer existence domains (a) in the A1-M1-CA ternary zone and (b) in the A2-M1-DA ternary zone, with (—) consolidation zones and (—) unconsolidation zones: (▲) $A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$; (•) $A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$; (■) $A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$; (★) $A1_{0.63}M1_{0.2}CA_{0.37}$; (Δ) $(A2_1M1_{0.5}DA_{0.5})$; (○) $A2_{0.33}M1_{0.33}DA_{0.33}$; (□) $A2_{0.5}M1_{0.5}DA_0$; (☆) $A2_1M1_0DA_0$ and (○) $A2_0M1_{0.37}DA_{0.63}$.

observed in an M1-CA binary, where the limit is 50%. Above this value, no consolidation occurs; indeed, this domain is essentially composed of carbonates that are not reactive, and therefore, induces heterogeneity in the final material. All these limits allow us to determine the domain of existence in the ternary. The changes in the clay and the additive induce different behaviours, for instance, A2-M1-DA, as shown in Figure 3 (b). It is always possible to obtain consolidated materials in (A2-M1) and DA-M1 binaries, however for the last one the limit (60 % Wt) is slightly superior compared to (CA-M1). In (A2-DA) binary consolidation occurs only when A2 clay is used alone, but the addition of CA do not allow consolidation. Indeed, this clay contains few kaolinite affecting the available aluminium species able to react and conduct to geopolymerisation reaction. In addition to that, the other minerals such as muscovite and illite do not react with the activation solution, which can explain the low reactivity of this clay.

It is important to mention that the quantity of raw materials used in the first ternary A1-M1-CA is superior to that used in A2-M1-DA with respect to the water demand of the raw materials, as cited in Table 3. These results indicate that the studied Moroccan clays allow the formation of consolidated material, either in its calcined pure form, which is the case of A1 and A2, or in a mixed form with the additives and metakaolin. The different behaviours observed in the ternaries are directly linked with the nature of

Moroccan clays. But improving the content of metakaolin appears as a way to use these clays in another domains.
The following steps of this work will focus on three formulations based on A1-M1-CA [$A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$; $A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$ and $A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$] and three other formulations based on A2-M1-DA [$A2_0M1_{0.5}DA_{0.5}$; $A2_{0.33}M1_{0.33}DA_{0.33}$ and $A2_{0.5}M1_{0.5}DA0$], with the aim of understanding the different parameters that govern geopolymerization.

Table 3. Weight loss values obtained from the TGA curves of the studied samples after ageing for 7 days.

	Sample	Wt. loss (%wt) 30-250 °C	Wt. loss (%wt) 250-600 °C	Wt. loss (%wt) 600-900 °C
A1	$A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$	23	2	12
	$A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$	24	2	8
	$A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$	22	1.5	1
A2	$A2_0M1_{0.5}DA_{0.5}$	28	2	12
	$A2_{0.33}M1_{0.33}DA_{0.33}$	27.5	2.5	9
	$A2_{0.5}M1_{0.5}DA_0$	26.5	2	3

3.3. Effect of A1 and A2 clay on the polycondensation reaction

An FTIR analysis was performed on the six studied formulations based on A1 clay ($A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$; $A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$ and $A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$) and on A2 clay ($A2_0M1_{0.5}DA_{0.5}$; $A2_{0.3}3M1_{0.33}DA_{0.33}$ and $A2_{0.5}M1_{0.5}DA_0$). The FTIR spectra obtained at t = 0 min and t = 400 min are reported in Figure 4.
Sample $A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$ shows the presence of a large peak at approximately 3400 cm^{-1} at the beginning of the reaction, which is associated with -OH stretching, and a sharp peak at 1620 cm^{-1}, which can be attributed to the –OH bending of water [22]. Carbonate species are observable at approximately 1430 cm^{-1}

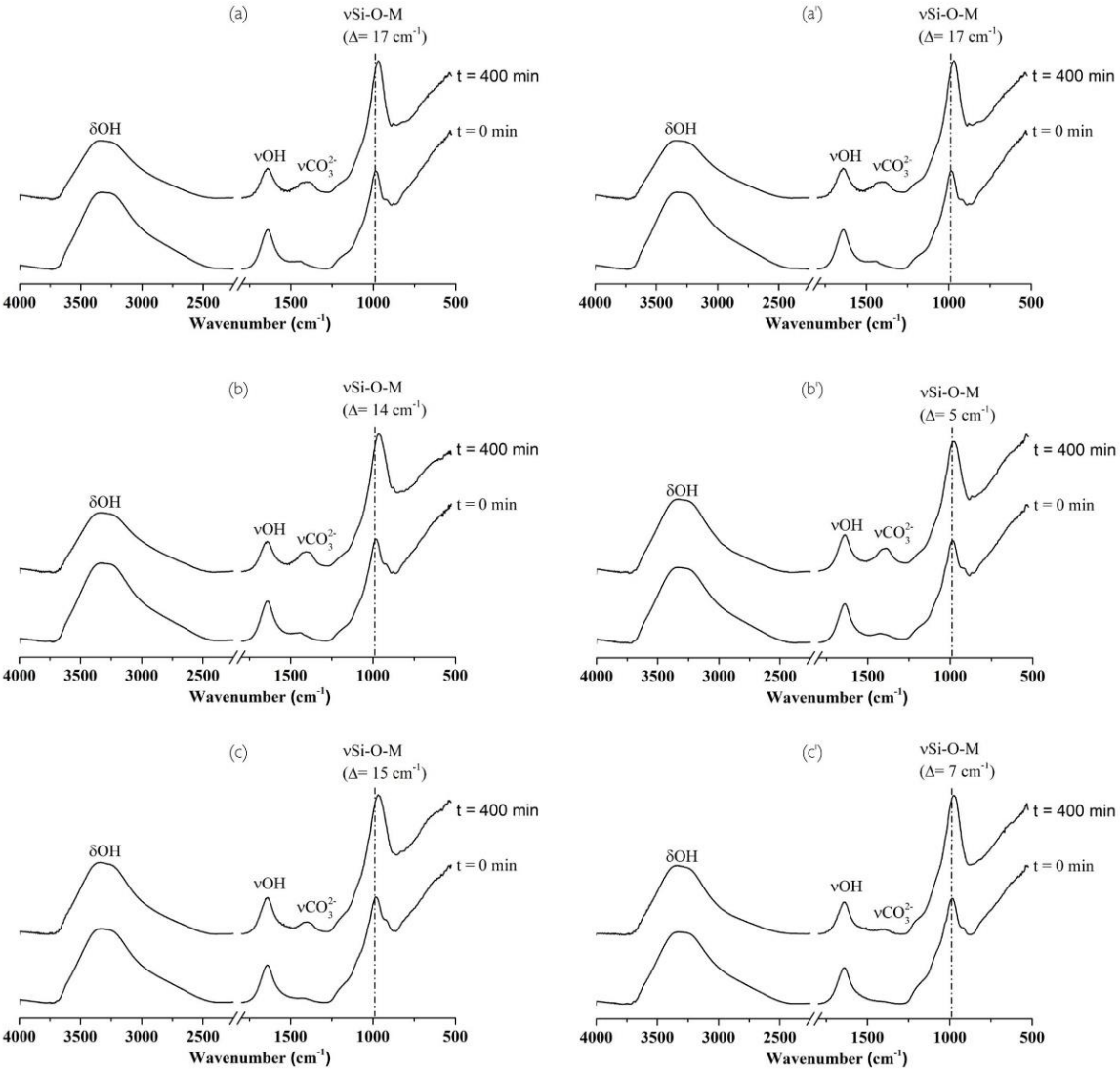


Figure 4. In situ FTIR spectra obtained at t = 0 and after 400 min for the (a) $A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$; (b) $A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$; (c) $A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$; (a') $A2_0M1_{0.5}DA_{0.5}$; (b') $A2_{0.33}M1_{0.33}DA_{0.33}$ and (c') $A2_{0.5}M1_{0.5}DA_0$ samples (Δ= Shift of the Si-O-M band).

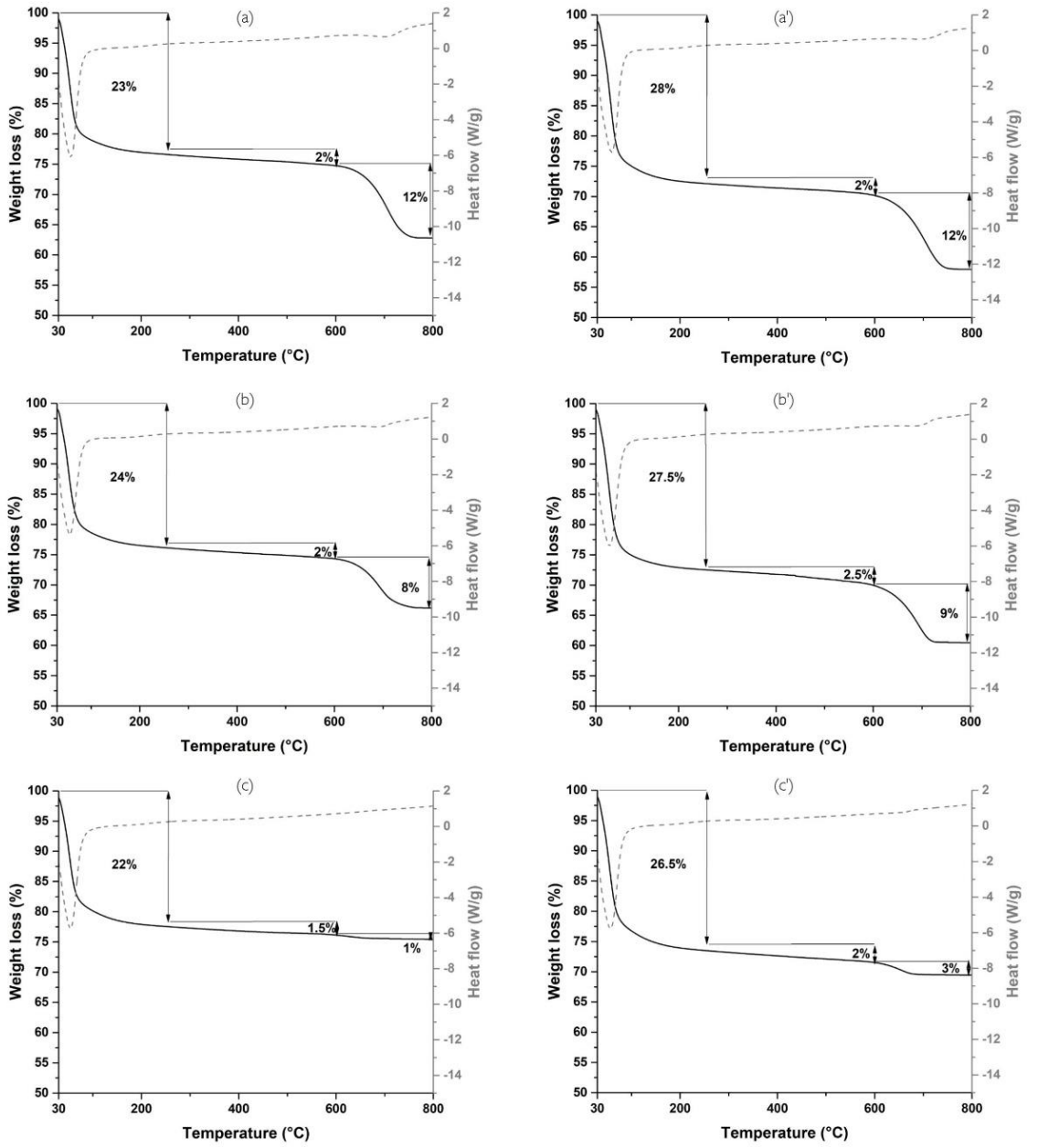


Figure 5. Thermal analysis curves of (a) $A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$; (b) $A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$; (c) $A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$; (a') $A2_0M1_{0.5}DA_{0.5}$; (b') $A2_{0.33}M1_{0.33}DA_{0.33}$ and (c') $A2_{0.5}M1_{0.5}DA_0$ samples.

[23]. At approximately 980 cm^{-1}, an intense and large bond is observed, which is attributed to Si-O-M (M = Si, Al...) [24]. After 400 min, several structural changes are noted. The intensity of the water peaks at 3400 and 1620 cm^{-1} diminish, indicating the consumption of water by a polycondensation reaction. The carbonate peak intensity increases, in addition to a slight change in their position (1387 cm^{-1}), which is caused by the formation of potassium carbonates (K_2CO_3) [25]. A shift to lower wavenumbers is observed for the Si-O-M bond (Δ=17 cm^{-1}), which is induced by the substitution of silicon atoms with aluminium atoms, indicating that a polycondensation reaction occurs, which has been previously evidenced by several authors [26,27]. The addition of A1 clay ($A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$ and $A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$), as shown in Figure 4 (a) and Figure 4 (b), induces a decrease in the shift, with values of 5 and 7 cm^{-1}, respectively. This may be due to the change in the aluminosilicate source. In this case, the available aluminium content changes, and consequently, the formed networks are different [28]. The formulations containing A2 clay display the same shift values of approximately 15 cm^{-1}. All these data demonstrate that some polycondensation occurs in these consolidated materials, and an explanation will be given in the discussion section.

To evaluate the water content in these consolidated materials, thermal analysis was performed. Figure 5 regroups the obtained

thermogravimetric curves for each studied formulation. The weight loss values are gathered in Table 3. Similar behaviour is obtained. As an example, for the $A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$ sample Figure 5 a, the first endothermic peak shows a weight loss of 23% from 30-250 °C, which is associated with the departure of the free and adsorbed water [29]. A slight weight loss of 2% between 250 and 600 °C may be due to some hydroxyl groups of residual kaolinite remaining from the calcination process [30]. After 600 °C, a weight loss of 12% is caused by the decomposition of the carbonate species in CA. For the $A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$ and $A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$ samples, the same behaviour is observed with a small weight loss in the range of 600-900 °C due to a minor amount of carbonates. The same phenomenon occurs for the A2 clay samples. This observation confirms that a calcination temperature of 700 °C does not totally decompose the carbonates that are present in the clays. However, the water content due to the polycondensation remains higher for A2 (28%) clays in comparison to A1 clays, which can be attributed to the weak reactivity of the A2 system.

Compressive tests were carried out on the six studied samples, which permitted us to evaluate their mechanical resistance (Figure 7, Table 4). The curves related to the $A1_0M1_{0,5}CA_{0,5}$ sample present the behaviour of a fragile material with a maximum

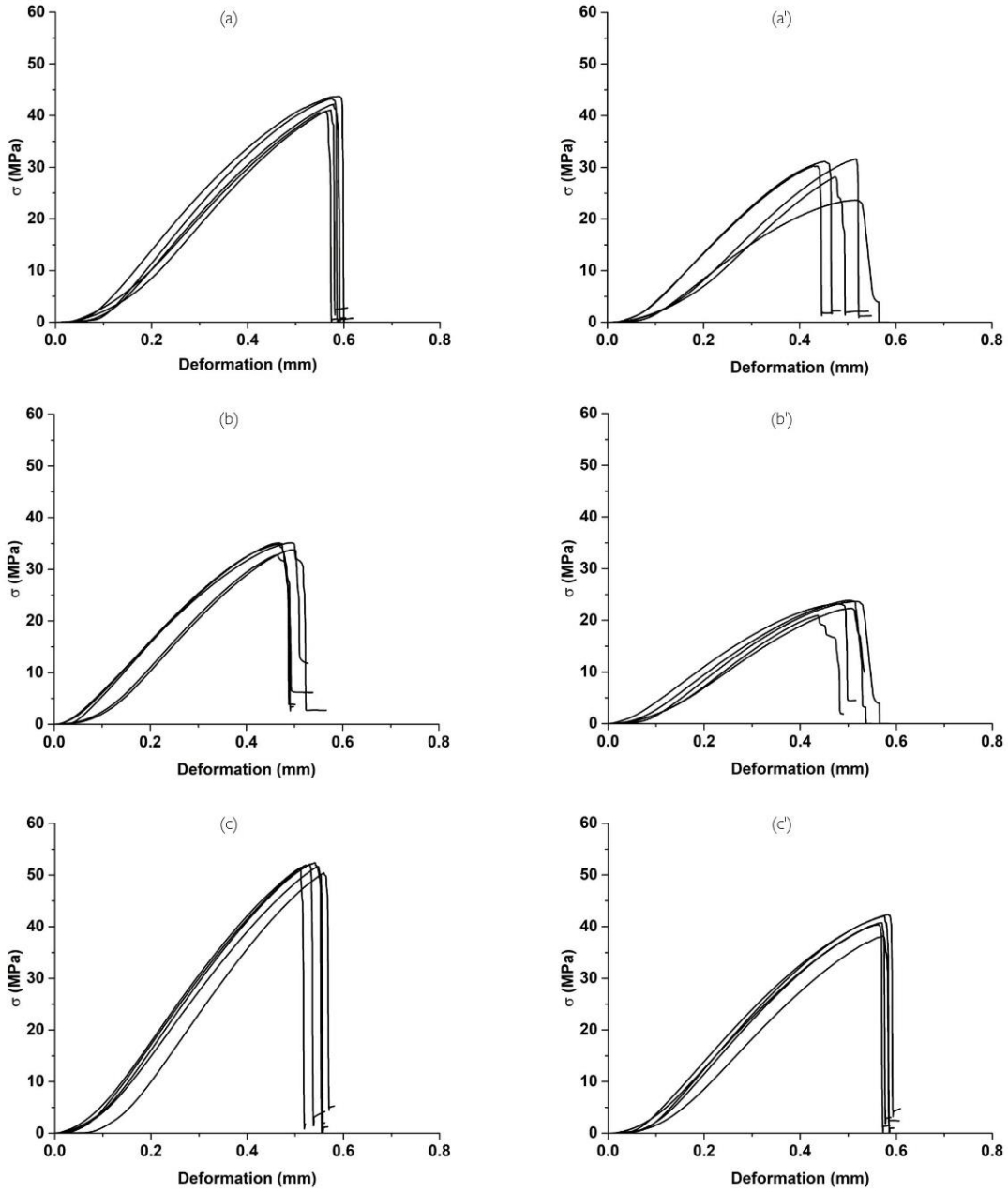


Figure 6. Compressive strength curves of the (a) $A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$; (b) $A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$; (c) $A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$; (a') $A2_0M1_{0.5}DA_{0.5}$; (b') $A2_{0.33}M1_{0.33}DA_{0.33}$ and (c') $A2_{0.5}M1_{0.5}DA_0$ samples.

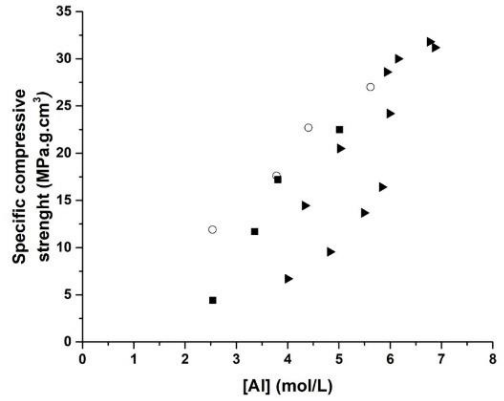


Figure 7. Compressive strength plotted as a function of the aluminium concentration: (○) A1-based materials, (■) A2-based materials (▶), and M1- or argillite-based materials.

Table 4. Average values of compressive strength and physicochemical properties of the studied consolidated materials.

	Formula	σ (±2 MPa)	Si/Al	[Al] (mol/L)
A1	$A1_0M1_{0.5}CA_{0.5}$	42	1.52	4.4
	$A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$	33	1.98	3.8
	$A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$	50	1.84	5.6
A2	$A2_0M1_{0.5}DA_{0.5}$	31	1.63	3.8
	$A2_{0.33}M1_{0.33}DA_{0.33}$	21	2.05	3.4
	$A2_{0.5}M1_{0.5}DA_0$	40	1.87	5.0

resistance of 42 MPa. The addition of A1 clay ($A1_{0.33}M1_{0.33}CA_{0.33}$) induces a decrease to 33 MPa. Without additive ($A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$), a maximum compressive strength is reached with the same behaviour. A change from A1 clay to A2 clay induces a decrease in the compressive strength values, and the behaviour becomes similar to that of a composite. This can be explained by the difference in the clay mineralogy between the A1 and A2 samples discussed in the following section.

4. Discussion

The synthetized samples show various behaviours depending on the formulation, especially when considering the type of clay and the metakaolin content. The observed shifts depend on the raw material that is used; indeed, the highest shift values are registered for samples based on A2 clay. This fact indicates the presence of several networks resulting from the dissolved metakaolin phase and the impurities released from the natural clay. In contrast, the use of A1 clay induces low shifts, suggesting the presence of less impurities in the clay and a more developed geopolymer network in the final material. To validate this behaviour, the water content values (TGA analysis) are gathered in Table 3. The data reveal that A1-based samples exhibit less water content than A2-based samples. Gharzouni et al [31] demonstrated that a low water content indicated good reactivity based on "water consumption during the polycondensation reaction" and a well-developed geopolymer network. These observations corroborate with the FTIR results, where it is evidenced that the A1 clay (low shift) is more reactive than the A2 clay. It should be taken into consideration that A1-based materials contain a higher quantity of solid precursors compared to that of A2-based samples, which also contributes to water consumption (availability of more reactive species). Based on this information, the reactivity of the A1 clay seems to be higher than that of A2. Moreover, it is important to take into consideration the fact that A1-based samples contain a notable amount of aluminosilicate precursor, which provides more reactive aluminium.

Since all the compositions studied are based on metakaolin, clay and additive, the compressive strength values are plotted as a function of the aluminium concentration in Figure 8. For comparison, data corresponding to materials based on metakaolin with and without additives [32] and coproduct-based materials [33] are added. As a reference for comparison, pure metakaolin-based materials exhibit a proportional variation of the mechanical strength versus the aluminium concentration; thus, samples that are rich in aluminium present a high resistance (σ_{max} = 32 MPa.cm³/g). The addition of mineral filler leads to similar mechanical properties as the pure metakaolin-based samples. On the other hand, the use of natural coproducts results in low mechanical strength, unless the aluminium concentration is high. The Moroccan clay-based materials follow the same trend as the reference samples; however, the mechanical resistances are weaker. It is well known in the literature that the availability of dissolved aluminium species allows the formation of a geopolymer network that provides high mechanical strength[33]. Indeed, the samples poor in aluminium, such as the $A2_1M1_0DA_0$ sample, show a low compressive strength (5 MPa.cm³/g), while mixed formulations containing metakaolin and Moroccan clay exhibit resistance similar to those of the reference samples, such as $A1_{0.5}M1_{0.5}CA_0$ (27 MPa.cm³/g). Moreover, the Moroccan clays contain associated minerals such as quartz, illite and smectites, which means that a part of the aluminium contained in natural clays is unreactive. Consequently, these materials can be similar to composite geopolymers since the clays act as both reactive and unreactive clays. These data highlight the relationship between the chemical composition of the clays and the final properties of the geopolymers.

5. Conclusion

The aim of this work is to use Moroccan raw materials such as clay and mineral additives for formulating geopolymers. The main results are as follows:

- Formulations based on Moroccan raw materials calcined at 700 °C allow us to obtain geopolymer materials, which are evidenced by FTIR data displaying the formation of several networks.
- The obtained materials exhibit satisfying mechanical strength values, varying from 8 to 50 MPa, depending on the type and amount of clay, metakaolin and additive used in the formulation.
- In addition, the relationship between the chemical composition and final mechanical properties of the consolidated samples show that these materials behave as several geopolymers and composites, correlating that the various impurities are able to produce geopolymer composites.

From this perspective, the suitability of the developed materials for historical monument restoration will be tested to evaluate the compatibility between the original stones and the restoration mortar.

References

[1] P. Billaux, G. Bryssine, Les sols du Maroc. In : Congrès de pédologie méditerranéenne : excursion au Maroc. Cahiers de la Recherche Agronomique, 1 (24), 59-101. Congrès de Pédologie Méditerranéenne, Madrid (ES), 1966.

[2] S. Fellaou, T. Bounahmidi, Evaluation of energy efficiency opportunities of a typical Moroccan cement plant: Part I.

Energy analysis, Appl. Therm. Eng., vol. 115, p. 1161- 1172, 2017.
[3] Y. Li, al., Environmental impact analysis of blast furnace slag applied to ordinary Portland cement production, J. Clean. Prod., vol. 120, p. 221- 230, 2016.
[4] J. Véron, III. La communauté internationale, l'environnement, le développement et la population, In Jacques Véron (eds.), Démographie et écologie. La Découverte, p. 43- 52, 2013.
[5] S. Idllalène, La Charte marocaine de l'Environnement et du Développement durable sera-t-elle une loi fondamentale ?, VertigO - Rev. Électronique En Sci. Environ., 2010.
[6] H. Ouaddari, A. Karima, B. Achioua, S. Sajaa, A. addanea, J. Bennazha, I. El Amrani El Hassani, M. Ouammou, A. Albizane, New low-cost ultrafiltration membrane made from purified natural clays for direct Red 80 dyeremoval, J. Environ. Chem. Eng., vol. 7, no 4, p. 103268, 2019.
[7] F. Allali, E. Joussein, N. I. Kandri, S. Rossignol, The influence of calcium content on the performance of metakaolin-based geomaterials applied in mortars restoration, Mater. Des., vol. 103, p. 1- 9, 2016.
[8] S.-H. Kang, S.-O. Lee, S.-G. Hong, Y.-H. Kwon, Historical and scientific investigations into the use of hydraulic lime in Korea and preventive conservation of historic masonry structures, Sustain. Switz., 11, no 19.
[9] P. De Brandois, F. Babics, Manuel de sensibilisation à la restauration de la maçonnerie. Ministère de la culture et de la communication, Direction de l'architecture et du patrimoine, 2006.
[10] A. Klisinska-Kopacz, R. Tišlova, The Effect of Composition of Roman Cement Repair Mortars on Their Salt Crystallization Resistance and Adhesion, Procedia Eng., vol. 57, p. 565-571. 2013.
[11] K. Elert, E.S. Pardo, C. Rodriguez-Navarro, Alkaline activation as an alternative method for the consolidation of earthen architecture, J. Cult. Herit., vol. 16, no 4, p. 461- 469, 2015.
[12] R. Snethlage, K. Sterflinger, Stone Conservation, in Stone in Architecture: Properties, Durability, S. Siegesmund, R. Snethlage, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, p. 411- 544.
[13] J. Davidovits, Geopolymers and geopolymeric materials, J. Therm. Anal., vol. 35, no 2, p. 429- 441, 1989.
[14] S. K. Saxena, M. Kumar, N. B. Singh, Fire Resistant Properties of Alumino Silicate Geopolymer cement Mortars, Mater. Today Proc., vol. 4, no 4, Part E, p. 5605- 5612, 2017.
[15] T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, Cem. Concr. Res., vol. 35, no 4, p. 658- 670. 2005.
[16] Y.-S. Wang, Y. Alrefaei, J.-G. Dai, Silico-Aluminophosphate and Alkali-Aluminosilicate Geopolymers: A Comparative Review, Front. Mater., 6, 2019.
[17] H. Xu, J. S. J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, Int. J. Miner. Process., vol. 59, no 3, p. 247- 266, 2000.
[18] P.G. Malone, T. Kirkpatrick, C.A. Randall, Potential applications of alkali-activated alumino-silicate binders in military operations, Report WES/MP/GL-85-15, US Army, Corps of Engineers, Vicksburg, MS, 1986.
[19] H. Xu, J. S. J. Van Deventer, Geopolymerisation of multiple minerals, Miner. Eng., vol. 15, no 12, p. 1131- 1139, 2002.
[20] K. Yip Christina, J. L. Provis, G.C.L. Jannie, J.S.J. Van Deventer, Carbonate mineral addition to metakaolinbased geopolymers. Cement&Concrete Composites, 2008, 30, p.979-985.
[21] A. Gharzouni (2016), Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines. Thesis, dept. ceramic proceeding and surface treatment; Limoges university, France.
[22] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, George Socrates John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001.
[23] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, J. Raman Spectrosc., 37, no 9, p. 892- 899, 2006.
[24] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, J. Non-Cryst. Solids, vol. 357, no 4, p. 1270- 1278, 2011.
[25] C.K. Huang, P. F. Kerr, Infrared study of the carbonate minerals, Am. Mineral., vol. 45, no 3- 4, p. 311- 324, 1960.
[26] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, J. Non-Cryst. Solids, 410, p. 127-134, 2015.
[27] P. Duxson, J.L. Provis, Designing Precursors for Geopolymer Cements, J. Am. Ceram. Soc., vol. 91, no 12, p. 3864- 3869, 2008.
[28] N. Belmokhtar, H. El Ayadi, M. Ammari, L. Ben Allal, Effect of structural and textural properties of a ceramic industrial sludge and kaolin on the hardened geopolymer properties, Appl. Clay Sci., 162, p. 1-9, 2018
[29] D.S. Perera, E. R.Vance, K.S. Finnie, M.G. Blackford, J.V. Hanna, D.J. Cassidy,C.L. Nicholson, Disposition of water in metakaolinite-based geopolymers, Ceram.Trans. 185 (2005) 225-236.
[30] E. Gasparini, E. Serena, C. Tarantino, P. Ghigna, M. Pia Riccardi, E. Cedillo-González c, C. Siligardi, M. Zema, Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions, Appl. Clay Sci., vol. 80- 81, p. 417- 425, 2013
[31] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, J. Non-Cryst. Solids, 410, p. 127-134, 2015.
[32] A. Gharzouni, L. Vidal, N. Essaidi, E. Joussein, S. Rossignol, Recycling of geopolymer waste: Influence on geopolymer formation and mechanical properties, Mater. Des., 94, p. 221- 229, 2016.
[33] C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Alkali-activated materials based on callovo-oxfordian argillite: Formation, structure and mechanical properties, J. Ceram. Sci. Technol., 9, no 2, p. 127- 140, 2018.

Publication 3

S. Rossignol, A. Gharzouni, A. El khomsi, R. Farges, N. Idrissi Kandri, P. duport and A. Zerouale

« Geopolymer composite coatings based on moroccan clay and sands for restoration application »

Front. Chem. Eng. | doi: 10.3389/fceng.2021.667982 (2021)

Résumé

Cette étude vise à élaborer un liant géopolymère et des mortiers à base d'argiles et de sables marocains locaux, pour une utilisation comme revêtements dans la restauration de monuments historiques au Maroc. Pour cela, cinq substrats, un liant géopolymère et deux mortiers géopolymères ont été étudiés. La caractérisation des substrats a révèlé des différences en terme de valeur de ph, de capillarité, d'angle de contact et de rugosité de surface. Ces différences affectent l'épaisseur du revêtement, qui dépend également de la viscosité, du rapport (liquide / solide) et du squelette granulaire du revêtement géopolymère. Un pouvoir adhésif élevé (jusqu'à 9 Mpa) a été atteint sur les substrats calcaires, cependant, ces valeurs diminuent avec l'augmentation de l'humidité relative. Dans le cas des pierres provenant de Fès, une valeur de force adhésive stable de l'ordre de (3 MPa) a été mise en évidence pour toutes les formulations de revêtement et peu importe les conditions de stockage confirmant l'adéquation du revêtement à base de métakaolin, d'argiles marocaines et de sables pour les applications de restauration.

frontiers in Chemical Engineering

ORIGINAL RESEARCH
published: 31 May 2021
doi: 10.3389/fceng.2021.667982

Geopolymer Composite Coatings Based on Moroccan Clay and Sands for Restoration Application

*Anass El Khomsi[1,2], Ameni Gharzouni[1], Remi Farges[1], Patrice Duport[1], Nourredine Idrissi Kandri[2], A. Zerouale[2] and Sylvie Rossignol[1]**

[1] IRCER: Institut de Recherche sur les Céramiques (UMR7315), Limoges, France, [2] Laboratoire Signaux Systèmes & Composants, Faculté des Sciences et Techniques, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah –Fès, Fes, Morocco

This study aims to explore geopolymer binders and mortars based on local Moroccan clays and sands as coatings for the restoration of historical monuments in Morocco. For this, five substrates, one geopolymer binder, and two geopolymer mortars were investigated. The characterization of substrates reveals differences in terms of pH value, capillarity, contact angle, and surface roughness. These differences affect the coating thickness, which also depends on the viscosity, liquid to solid ratio, and granular skeleton of the geopolymer coating. High adhesive strength values (up to 9 MPa) were obtained on limestones. However, these values decreased with the increase of relative humidity. In the case of Fez stone, a stable adhesive strength value (3 MPa) was evidenced for all the coating formulations and at different storage conditions confirming the suitability of coating based on metakaolin, Moroccan clays, and sands for restoration applications.

Keywords: coatings, mortar, binder, geopolymer, Moroccan clays

OPEN ACCESS

Edited by:
Dong-Kyun Seo,
Arizona State University, United States

Reviewed by:
Haitao Wang,
Nankai University, China
Jadambaa Temuujin,
Mongolian Academy of Sciences (MAS), Mongolia

***Correspondence:**
Sylvie Rossignol
sylvie.rossignol@unilim.fr

Specialty section:
This article was submitted to Environmental Chemical Engineering, a section of the journal Frontiers in Chemical Engineering

Received: *15 February 2021*
Accepted: *09 April 2021*
Published: *31 May 2021*

Citation:
El Khomsi A, Gharzouni A, Farges R, Duport P, Idrissi Kandri N, Zerouale A and Rossignol S (2021) Geopolymer Composite Coatings Based on Moroccan Clay and Sands for Restoration Application. Front. Chem. Eng. 3:667982. doi: 10.3389/fceng.2021.667982

INTRODUCTION

Since antiquity, the construction of buildings was carried out using mortars and coatings based on air or hydraulic lime, historical monuments testify to the techniques and materials used. Often repair work is carried out with lime-based mortars and coatings, regardless of the place or time these monuments were built (Bozkurt and Yilmaz Demirkale, 2020). The nature of the substrates used depends very closely on the nature of the rocks and soil surrounding the construction sites (Loureiro et al., 2020). An example of this are the monuments of Sarno in Italy, where volcanic rocks characteristic of the region are found in the walls of different structures (Piovesan et al., 2019; Secco et al., 2019). With respect to the authenticity of these monuments, the mortars and plasters chosen for their restoration have been elaborated from raw materials similar to the original ones.

Restoration mortars and coatings must ensure a durable repair over time, and must resist weathering and natural hazards such as earthquakes, while keeping the authenticity of the monuments intact (Moropoulou et al., 1998, 2006). In order to fulfill all these functions, compliance with certain criteria for chemical, physical, and visual compatibility are required (Moropoulou et al., 2005; Ventola et al., 2011). As an example, in cement coatings, species penetrate by capillarity into the pores of masonry stones, and crystallize causing intrinsic stresses leading to irreversible damage (Benharbit, 2017). Concerning visual aspects, the external appearance of the monuments, including the color and texture of the materials, must preserve the symbolic character of the old constructions (ICOMOS, 2004; Schueremans et al., 2011). In most cases, the results are closer to the original

colors when local raw materials are used such as stones and clays. Another binder from a mixture of dolomite flour and clay underlines the effect of mineralogical composition (Kirilovica et al., 2018). Consequently, the physicochemical data of the raw materials are indispensable for the formulation of compatible materials, and their use should be preferred to meet the compatibility criteria.

In the last years, the use of geopolymers for cultural heritage restoration has garnered interest, and some works have been realized in that field. Occhipinti et al. (2020) showed that geopolymers made of 70–80% of pumice and 20–30% of metakaolin fulfill the criteria of chemical and mechanical compatibility with historical monuments. Hanzlíček et al. (2009) worked on the restoration of a terracotta Baroque statue notably by repairing broken parts with a geopolymer mortar. The elaboration of a geopolymer restoration mortar for natural stones led to good results after a reduction in the quantity of activation solution and an increase in the extraction rate of aluminum thanks to the grinding process (Rescic et al., 2011), this could also reduce the formation of carbonate salts which is beneficial for restoration.

The adhesion between the support and the mortar is a crucial parameter. To evaluate this feature, several techniques were investigated. The effect of the curing temperature (40, 80, and 150°C) of the geopolymer coating on aluminum plates was tested using the scratch test (Mao et al., 2020). The best result was reached at a temperature of 40°C, without the formation of cracks or delamination. Deshmukh et al. (2017) studied the impact of the sodium meta-silicate/NaOH ratio and evidenced an amelioration of adhesion by a higher concentration of the activation solution (Skvara et al., 2006). Some authors investigated the relation between the roughness of the substrate surface and the adhesion, Nogami et al. (2015) showed that the adhesion of cement mortars is proportional to the surface roughness due to van der Waals forces. It has also been evidenced that in surfaces with lower relative humidity values, the adhesion forces are controlled by van der Waals forces, and at higher relative humidity values the capillary forces are predominant (Moutinho et al., 2017).

The aim of this paper is the elaboration of an airbrush-applied geopolymer coating for restoration works in Morocco. To achieve this objective, five geopolymer formulations were tested, the first three were binders based on metakaolin, and the two others were mortars based on Moroccan clays, limestone sand, and metakaolin. The five substrates (white and blue limestone, natural stones from Fez concrete, and plaster) selected were characterized before coating. The interaction between support and coating were evaluated by pull-off tests and a concentration profile (EDX-SEM).

MATERIALS AND METHODS

Raw Materials

The aluminosilicate precursors used were a commercial metakaolin (called M1) supplied by Argical, and two Moroccan clays A3 and A5 were calcined at 700°C (El Khomsi et al., 2020). For the mineral additives, two Moroccan limestone sands were used, the first one called Sb1, mainly composed of calcite with some traces of quartz, and the second one Sb2, composed of dolomite and some traces of calcite. The sample preparation was carried out by mixing the aluminosilicate sources with a potassium silicate solution (Si/K = 0.58) (El Khomsi et al., 2020). Five substrates were used, blue and white limestone from a building material supplier, a sample of stone taken from a city near the Merinde tombs, and concrete and plaster from a building material supplier[1].

Coating Process

The coating deposition was carried out with an airbrush supplied by WilTec, using a nozzle diameter of 4.6 mm, an air pressure of 3 bars, an application distance between the airbrush and the substrate of 40 cm, and an interval of 10 min between the first and second layer of coating. The coated samples were left for 72 h in the laboratory for consolidation, then placed in three different storing atmospheres, laboratory conditions (T = 20°C, RH = 50%), high humidity (T = 20°C, RH = 85%), and outside conditions ($-2.3 \leq T \leq 19.4$°C and $40 \leq RH \leq 99$%).

Sample Characterization

The viscosity measurements were performed with a Brookfield DV-II viscometer, 60 cm^3 cylindrical pots were filled with reactive geopolymer mixture, and measurements were done every 30 min until the consolidation. The sealed pots were continually stirred on a lab roller at 60 rpm in laboratory conditions (T = 20°C). The measured viscosity values were the average over a 1-min measurement, and the spindle's speed was set from 0.1 to 100 rpm, depending on the viscosity evolution. When viscosity reached the maximum measurable value (6,000 Pa.s), the measurements were stopped, indicating the consolidation of the material (Dupuy et al., 2020).

The wetting angles of the solid substrates were determined using the Digidrop MCAT apparatus from GBX. A drop of deionized water was deposited on the substrate, then the wetting angles were measured from the picture where the drop touched the substrate surface, using GBX's Visiodrop software. Wetting angle was measured five times with an estimated error of 4%.

The lightness measurements were operated using a Konica Minolta CM-600d spectro-colorimeter, the analyzed surface area was illuminated under a white light equivalent to natural day light. The lightness value (L^*) given by the apparatus was the average of three measurements on the same zone, and the measurements were made three times on every sample.

The pH meter used was a WTW 3310 equipped with a specific sensor for extreme pH values (calibrated in the range from 10 to 13). The pH values of the fresh reactive mixtures and consolidated samples were measured in water with a solid/liquid ratio of 0.08 and 0.1, respectively.

The roughness measurement was carried out using the HANDYSURF E-35A apparatus from ACCRETCH. The measurements were done ten times for each sample and every

[1] *U. C. du patrimoine mondial, ≪Médina de Fès≫, UNESCO Centre du Patrimoine Mondial.* Available online at: https://whc.unesco.org/fr/list/170/.

measured value Ra was the average roughness of a fifth of a section.

The adhesive strength of the coated samples was evaluated by a pull-off test using an Elcometer 510 adhesion tester, according to ASTM D4541. Every measured value was an average of at least two measurements with a standard deviation of ±0.5 MPa. A 20 mm model was stuck to the coating using epoxy glue, and the test was carried out after 24 h of glue consolidation.

A freeze-thaw cycle was completed in a climatic chamber (ClimEvent C/180/70/3), each cycle had a duration of 5 h including a phase at 20°C and 95% RH and another phase at −20°C and 0% RH.

X-ray diffraction (XRD) was carried out with a Brucker-D8 Advance with Bragg-Brentano geometry equipped with a Cu Kα2 detector. The analytical range is between 5 and 55° (2θ) with a resolution of 0.02° and a dwell of 1.5 s. The phase was identified with reference to a powder diffraction standard of the joint committee (JCPDS).

Microstructural observations were made with a JEOL IT 300 LV scanning electron microscope at 10 kV, equipped with a tungsten source, and an X chemical. The samples were metalized by the deposition of a 10 nm layer of Pt or carbon, and then stuck to the metallic support using silver lac to facilitate electronic conduction.

TABLE 1 | Values of pH, capillarity, porosity, contact angle, and roughness of the used supports.

Support	pH value ± 0.1	Capillarity ($g/m^2.s^{0.5}$)	Porosity (%) ± 0.1	θ_{water} (°) ± 3	Ra (μm) ± 0.1
White limestone	9.2	4.7	4.2	67	2.7
Blue limestone	8.9	0.2	0.3	91	1.3
Fez stone	8.9	1.6	5.1	85	3.5
Concrete	10.3	11.8	13.6	41	7
Plaster	11.5	51.8	54.0	41	1.0

RESULTS

Substrates Characteristics and Selection of Binder/Mortars Formulations

The understanding of both the substrates and the binders or mortars characteristics was necessary to realize the coating.

Table 1 summarizes the physicochemical characteristics of the five supports. According to the data, two categories of materials can be distinguished; the first one was represented by the natural stones (white and blue limestone as well as Fez stone) with pH values around nine, which is in accordance with calcite-based substrates found in literature (Benjeddou et al., 2017). The second category was characterized by an alkalinity around 11 for concrete (10.3) and plaster (11.5). These two categories were also distinguished by their capillarity values, for the natural stones, a low capillarity was observed variating from 0.2 to 5 ($g/m^2.s^{0.5}$), and for concrete a higher value of 11.8 ($g/m^2.s^{0.5}$) was measured. The porosity of these materials were in accordance with their capillarity, indeed, natural stones had a low percentage of open porosity, variating from 0.3 to 5.1%, whereas a higher value was

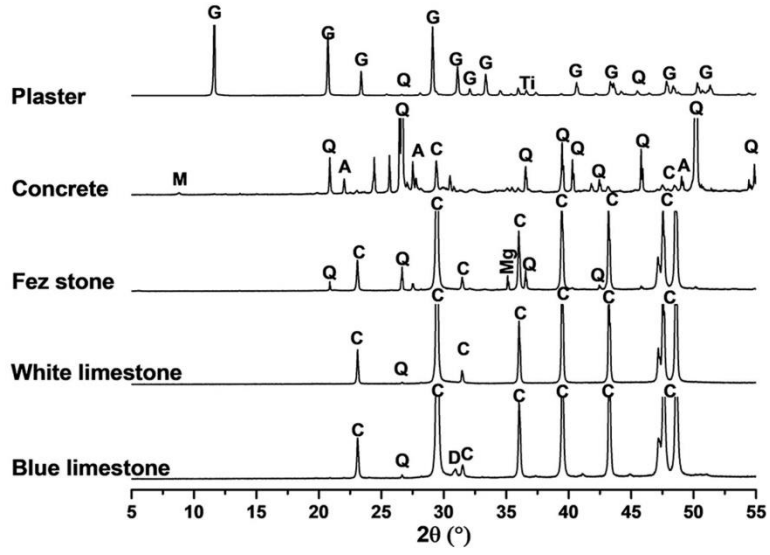


FIGURE 1 | XRD patterns of the blue limestone, white limestone, Fez stone, binder, and plaster. JCPDS files (C: Calcite 04-012-0489), (D: Dolomite 04-011-9828), (Q: Quartz 00-046-1045), (Mg: Potassium Magnesium Oxide 01-071-3699), (G: Gypsum 00-033-0311), (Ti: Rutile 00-016-0934), (M: Muscovite 0-001-1098), and (A: A/bite 04-011-6768).

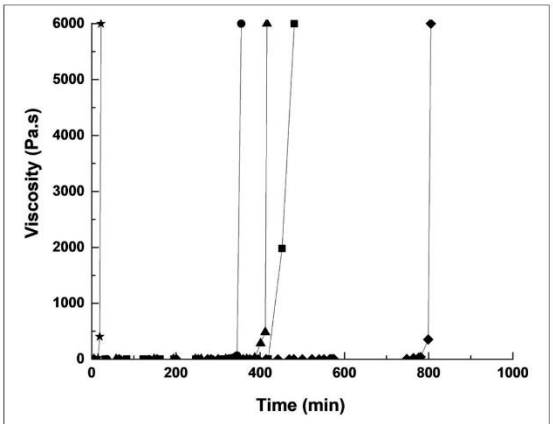


FIGURE 2 | Viscosity values of the reactive mixtures as function of time, with SM1 (■), SA3M1Sb1 (▲) and SA5M1Sb2 (●), (♦) SA3 and (★) SA5 samples.

observed for concrete (13.6%). Some authors reported similar porosity values for limestone, variating from 0.27 to 4.1%, which corroborates the measured values (Waples and Waples, 2004; El Alami et al., 2020). The contact angles of water with the different supports showed two kinds of behaviors, the natural stones exhibited contact angles of 67, 91, and 85° for the white, the blue limestone, and Fez stone, respectively. The second category, represented by concrete and plaster showed an identical contact angle of 41°, which indicated that the second category was more hydrophilic than natural stones. Concerning the roughness of the different substrates, the values were 2.7, 1.3, and 3.5 μm for the white, the blue limestone, and Fez stone, respectively, whereas for concrete and plaster the values were 8.5 and 1 μm, respectively. These values were in accordance with the observed contact angles, indeed, the increase of roughness led to higher hydrophilicity, which was observed and is in accordance with literature, some authors reported that the increase of limestone roughness led to lower contact angles with water (Sharma et al., 2018). All these data underline the fact that both porosity and capillarity vary in opposite to wetting angle. These differences in the physicochemical properties could have an impact on the physical interactions between the coating and the substrate, especially in terms of the anchoring and penetration of the fresh coating mixtures.

The X-ray patterns are gathered in **Figure 1**. All the substrates displayed the presence of the crystalline phase corresponding to their chemical content. For blue and white limestone, the main mineral was calcite, with some traces of dolomite and quartz. For the Fez stone, it was similar with some magnesium oxide. For the concrete, there was quartz, calcite, dolomite, albite, and muscovite. Finally, the plaster sample contained gypsum, with some impurities in trace quantities like quartz and titanium dioxide. There was clearly three types of materials from the mineralogical point of view, which could lead to a different chemical interaction between the coatings and the substrates.

TABLE 2 | Weight loss resistance to compression and density of the selected binders and lightness.

Selected binders	Weight loss (30–250°C)	σ (MPa)	ρ (g/cm^3)	L* (%)
SM1	30	34	1.57	82
SA3M1Sb1	24	33	1.87	53
SA5M1Sb2	28	21	1.79	54

In order to select the optimal formulations of the coating, five geopolymer mixtures were studied: three binders based on metakaolin or Moroccan clays (S1M1, S1A3, and S1A5), and two mortars based on mixtures of metakaolin, Moroccan clays, and aggregates (S1A5M1Sb2 and S1A3M1Sb). The use of local clays ensures a chemical compatibility with the monuments and is strongly advised in literature (Apostolopoulou et al., 2018; Loureiro et al., 2020), because the mineralogical composition of the surrounding materials are usually similar to those of monuments, due to the common geographical location (Apostolopoulou et al., 2018; Loureiro et al., 2020). Additionally, the presence of associated minerals act as fillers and prevent the appearance of cracks on the coating. It is also a way to valorize these materials and reduce the cost of the coating because these clays are abundant. The difference between the Moroccan clays and the metakaolin in terms of mineralogical composition is the presence of an associated mineral such as quartz, calcite, dolomite, and muscovite. The viscosity evolution as a function of time of the five geopolymer reactive mixtures was investigated (**Figure 2**). Whatever the sample, all curves showed a first part where the viscosity was quite low and stable then a sharp rise of viscosity was noticed, indicating the consolidation of the materials following the polycondensation reaction. The setting time can then be measured by the tangent method (Arnoult et al., 2018). Different consolidation times can be observed for the various formulations. The curve of SA3 formulation showed an initial viscosity value around 0.1 Pa.s up to 370 min, after that, the viscosity increased. The consolidation time corresponded to 13 h, which was too long for the targeted application. For the SA5 formulation the mixture consolidated in 5 min, which was too short for spray projection, consequently these two formulations were eliminated. Concerning, the three formulations SM1, SA3M1Sb1, and SA5M1Sb2, the setting time was around 400 min and was favorable for spray projection. Consequently, these formulations were selected to be used as coating. **Table 2** gathers some data issued from previous works (El Khomsi et al., 2020). The binder SM1 presented a mechanical resistance of 34 MPa, a density of 1.57 g/cm^3, and a water content of 30%. The second formulation SA3M1Sb1 was a mortar, it had similar mechanical strength, a higher density of 1.87 g/cm^3, and less water content (24%) due to its higher solid content. The last formulation SA5M1Sb2 had the lowest mechanical strength (21 MPa) due to the low reactivity of the A5 clay which had a lower kaolinite content than A3 (El Khomsi et al., 2020), a density of 1.79 g/cm^3, and a water content of 28%.

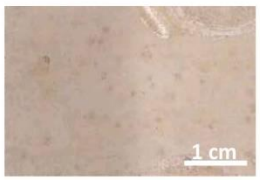
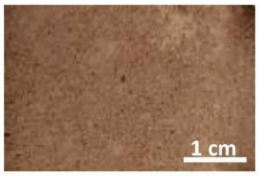
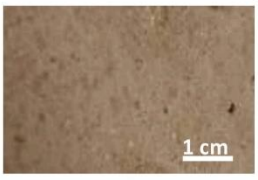
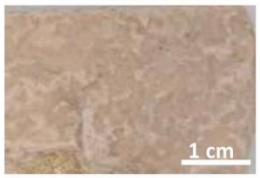
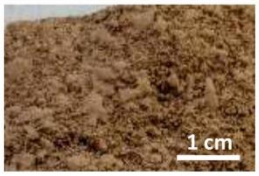
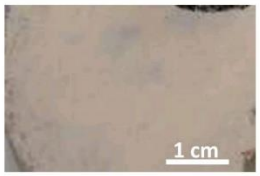
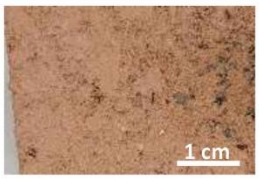
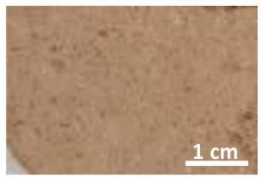
The five studied substrates showed two categories of physical and chemical characteristics. Furthermore, a binder and two

mortars were selected for the coating application, which suggest different interactions between the various coatings and substrates.

Binder and Mortars Coating

The application of coatings on the five substrates was feasible by the airbrush method, the viscosity of the freshly selected mixtures SM1, SM1A3Sb1, and SM1A5Sb2 was not too high and the 4 mm noodle was sufficient to allow projection. It was also possible to apply two layers with an interval of 10 min due to the stable viscosity. **Table 3** shows the three coatings SM1, SM1A3Sb1, and SM1A5Sb2 applied on the white limestone, Fez stone, and concrete as well as their lightness. The SM1 coating had a thin aspect and a bright beige color (the highest lightness

TABLE 3 | Pictures and lightness of SM1, SM1A3Sb1, and SM1A5 Sb2 coatings applied on white limestone, Fez stone, and concrete.

Substrates	Coating formulation		
	SM1	SM1A3Sb1	SM1A5Sb2
White limestone	 L (79%) * a (2%)*b (11%)	 L (61%) *a (11%) *b (18%)	 L (62%) *a (9%) *b (17%)
Fez stone	 83%	 60%	 62%
Concrete	 70%	 51%	 58%

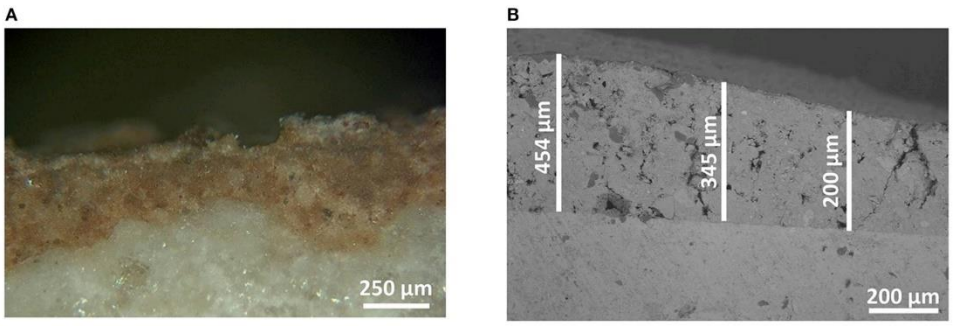


FIGURE 3 | Optical microscope image of S1A5M1Sb2 on white limestone stored at T = 20°C and RH = 50%, **(A)** observed with optical microscope, and **(B)** with SEM.

TABLE 4 | Thickness of the different coatings sprayed on the five substrates.

Substrates	Coating thickness		
	SM1 (μm)	SA3M1Sb1 (μm)	SA5M1Sb2 (μm)
White limestone	511	556	566
Blue limestone	348	564	380
Fez stone	585	464	511
Concrete	517	469	650
Plaster	430	433	500

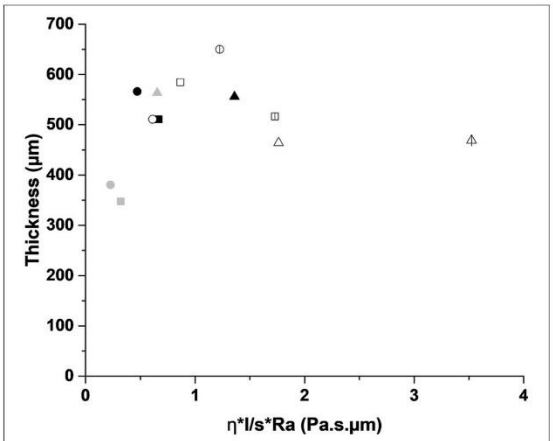


FIGURE 4 | Thickness of the coatings S1M1 (■), S1A3M1Sbl (▲), and S1A5 (●) as function of (η^*l/s *Ra), with (black = white limestone), (gray = blue limestone), (white = Fez stone), and (hatched = concrete).

of 79, 83, and 70% on white limestone, Fez stone, and concrete, respectively), the second coating SM1A3Sb1 was reddish with apparent aggregates, and for SM1A5Sb2 aggregates were also apparent but the color was less intense than SM1A3Sb1 which was in accordance with the measurement which showed a slightly lower lightness for SM1A3Sb1 compared to SM1A5Sb2. The color of SM1 was bright beige (a = 2% and b = 11%), for SM1A3Sb1, parameter a* was higher (11%) which indicated a more reddish color, and for the third coating SM1A5Sb2, the reddish tone was less accented (a = 9%), with a more prominent yellow color (b = 17%). These differences in color could be due to the presence of iron in the geopolymer matrix. As it can be observed, the variation of a* and b* were in agreement with the *L*-value. That is the reason why in this text, there are only the values of L. Moreover, the difference of colors in the presence of Moroccan clays was in relation to the iron presence. This means that this mixture depends on its environment to induce differences in color.

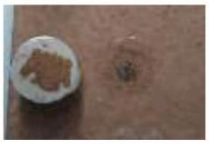
The coating thickness was determined from optical microscope and SEM observation. **Figure 3** shows an example of optical and SEM images for the SM1A5Sb2 mortar coating on white limestone. It can be seen that the coating displayed a continuous layer of thickness of 500 μm without any defect at the interface. Consequently, the thickness values of all the samples are gathered in **Table 4**. For the white limestone, the thickness values were similar and relatively high regardless of the coating formulations (about 511, 556, and 566 μm for SM1, SM1A3Sb1, and SM1A5Sb2 formulations, respectively). On the blue limestone, the value decreased slightly (348 and 380 μm for SM1 and SM1A5Sb2 samples, respectively). For Fez stone, the thicknesses were similar to those observed for white limestone (varying from 464 to 585 μm for SM1A3Sb1 and SM1 coatings, respectively). For concrete, the thickness values were in the same range (517, 469, and 650 μm for SM1, SM1A3Sb1, and SM1A5Sb2 formulations, respectively). These values are in accordance with those obtained in literature (Temuujin et al., 2010). To understand the difference, the thickness of each coating was plotted in function of surface roughness corrected by the viscosity and the liquid to solid ratio ($Ra^*\eta^*l/s$) in **Figure 4** (Pierre, 1992; Gajanan Kunde and Ganapati Yadav, 2016). The observed variation underlines two types of behavior. First, a quasi-linear increase of the coating thickness from 340 until 650 μm with the increase of ($Ra^*\eta^*l/s$) from 0.13 to 1.1 Pa.s. μm, then a slight decrease and a stabilization at about 460 μm for a value of ($Ra^*\eta^*l/s$) >1.1 Pa.s. μm. The binder SM1 led to a thin coating which increased in thickness with the increase of substrate surface roughness in this order (plaster < blue limestone < white limestone < Fez) stone and then decreased slightly in the case of concrete. This fact can be explained by its low viscosity (0.19 Pa.s), high pH value (13.15) at the moment of the application, and the absence of aggregates. The decrease of thickness in the case of concrete was due to its heterogeneous surface. The mortar SM1A5Sb2 exhibited a similar trend due to its low initial viscosity (0.25 Pa.s) and high pH value (13.03). The presence of Sb2 sand with a larger particle size (the D_{50} was 9 and 46 μm for A5 and Sb2, respectively) favored the granular skeleton (El Khomsi et al., 2020). The mortar SM1A3Sb1 had different behavior with a relatively more stable value of thickness varying between 450 and 550 μm and less dependent on roughness of substrates. Its higher initial viscosity (0.95 Pa.s) can explain this fact and its lower initial pH value (12.96) compared to the other coatings revealed lower granular interactions. Furthermore, the used sand in this case exhibit a D_{50} similar to the clay A3 (16 μm) which did not favor the granular skeleton.

Thus, the coating thickness depends on the coating characteristics such as viscosity, liquid to solid ratio, and granular skeleton in the case of mortar as well as the substrate's surface roughness.

Adhesive Strength and Impact of Storage Conditions

In order to verify the adhesion and the stability of the different coatings and substrates, they were stored for 50 d in different conditions: laboratory conditions (T = 20°C and RH = 50%), humid conditions (T = 20°C and RH = 85%), and outside conditions ($-2.3 \leq T \leq 19.4$°C and $40 \leq RH \leq 99$%). Pull-off tests were performed, and two types of failure were evidenced as shown in **Table 5.** For the two limestones and Fez stone, a cohesive failure was observed. That meant that the coating failed within the body of the coating leaving it on the surface of the substrate and on the dolly face. For concrete and plaster, a substrate failure was observed which meant that the bond

TABLE 5 | Picture of the adhesive and cohesive failures of the three coatings applied on the five substrates, stocked at 20°C, 50% HR, during the pull-off tests.

Support	S1M1	S1 A3M1Sb1	S1 A5M1Sb2
White limestone			
Blue limestone			
Fez stone			
Concrete			
Plaster			

between the coating and the substrate exceeded the strength of the substrate itself. In this case, concrete and plaster were removed from the surface and can be seen on the coating on the dolly face. **Figure 5** shows the obtained adhesive strengths at different conditions. In laboratory conditions (T = 20°C and RH = 50%, **Figure 5A)**, regardless of the coating formulation, the white and blue limestone exhibited the highest adhesive strength varying from 6 to 9 MPa. The Fez stone showed an adhesive strength in the range of 2.5–3.5 MPa, and concerning the concrete and plaster, the adhesive strength was lower than the previous substrates, around 2 MPa. The increase of humidity (T = 20°C and RH = 85%, **Figure 5B**) led to a general decrease of the adherence in the outside conditions, and a more pronounced decrease of the adhesive strength was observed, especially for blue limestone (2.5–4 MPa). Consequently, all the coatings resisted the different storage conditions except the plaster substrate which showed coating detachment for all the formulations in real conditions. This fact can be explained by the highest porosity and capillarity in plaster (**Table 1**) compared to the other substrates leading to high moisture retention weakening the bond with the geopolymer coating (Dalehaug, 2005). Furthermore, all the obtained adhesive strength values were superior to 1 MPa, which verified that the selected formulations were suitable for coating application (Jiang et al., 2020). All the samples were exposed to freeze-thaw cycles to check the formation of efflorescence. **Table 6** shows the pictures of the coatings after 20 freeze-thaw cycles and there was no white patches formation on the surface. This fact can be explained by the use of potassium silicate solution as an activator, which reduces the efflorescence formation because potassium is strongly bound (Duxson et al., 2006) to the aluminosilicate geopolymer network, limiting the leaching of that element and reducing the risk of efflorescence (Najafi Kani et al., 2012).

The adhesive strength values were plotted in function of the substrate surface roughness, except for plaster, at the different storage conditions in **Figure 6**. A general trend showing a decrease then a stabilization of the adhesive strength with the increase of the substrate surface roughness was noticed. At

ambient laboratory conditions (T = 20°C and RH = 50%), SM1 exhibited the highest adhesive strength whatever the substrate compared to the other two mortars. The highest adhesive strength values were obtained for white, blue limestones, and Fez stone (9, 8.5, and 3.5 MPa, respectively) characterized by a low roughness (2.7, 1.3, and 3.5 μm) and high contact angle (67, 91, and 85°, respectively). The lowest adhesive strength values were obtained for concrete, which exhibited higher roughness and lower contact angle (8.5 μm and 41°, respectively). The two mortars showed similar results. It is well-known that adhesion increases with the increase of roughness surface (Mao et al., 2020). However, in this case, different substrates were compared. Their different physical and chemical structures induce different interactions due to different surface tensions and contact angles similar to the behavior of glasses (Sanjay Latthe et al., 2019). Indeed, the increase of roughness can lead to the creation of weak spots generating stress in the interface between the coating and the substrate (Chiche et al., 2000). At higher relative humidity (T = 20°C and RH = 85%), a decrease of the adhesive strength was only observed in the case of the two limestones (6, 4, and 5 MPa for SM1, SM1A3Sb1, and SM1A5Sb2 coatings, respectively). For the other substrates, no changes were detected. This fact can be explained by the higher sensitivity of limestone to humidity weakening the bond between the substrate and the coating (Ciantia et al., 2014; Randazzo et al., 2020). Similar results were obtained for outside condition storage with a higher decrease of the adhesive strength in the case of limestone (about 3 and 4 MPa for the three coatings on white and blue limestones, respectively). However, no significant change was detected on Fez stone and concrete. Consequently, the substrate properties (surface roughness and sensitivity to humidity) seemed to control the adhesion between the geopolymer formulations and the different substrates. Quite stable adhesive strength values were obtained for Fez stone regardless of the coating formulation and the storage conditions.

In order to determine the nature of the interfacial bonding between the studied coatings and substrates, SEM photos as well as a concentration profile of the major elements Si (Kα = 1,739 keV), Al (Kα = 1,486 keV), K (Kα = 3,312 keV), and Ca (Kα = 3,690 keV) were investigated. The elements Si and K were the main constituents of the geopolymer network, and Ca was the major component of limestone and concrete, therefore only concentration profiles of Si, K, and Ca elements were presented, as shown in **Figure 7**. The other photos are reported in the **Supplementary Material**. The geopolymer and the stone showed two distinct microstructures. For the SM1 binder (**Figure 7A**), the observed crack in the interface was due to the preparation of the sample. The coating layer SM1 showed the presence of Si and K which decreased drastically at the expense of the increase of calcium, a characteristic of Fez stone due its calcareous nature. The same results can be observed for the two mortars SA3M1Sb1 and SA5M1Sb2 (**Figures 7B,C**), respectively.

At this scale, it is difficult to detect the penetration of the coating in the substrate. For this, a zoom was done on the interface between the SM1A5Sb2 mortar and two substrates: Fez stone (**Figure 8A**) and concrete (**Figure 8B**). The concentration profiles of Si, K, Al, Mg, and Ca elements were plotted. A progressive decrease of Si, Al, and K elements and an increase of Ca was observed in the interface denoting small penetration transition zones of about 4 and 8 μm in the case of Fez stone and concrete, respectively showing the penetration. The larger

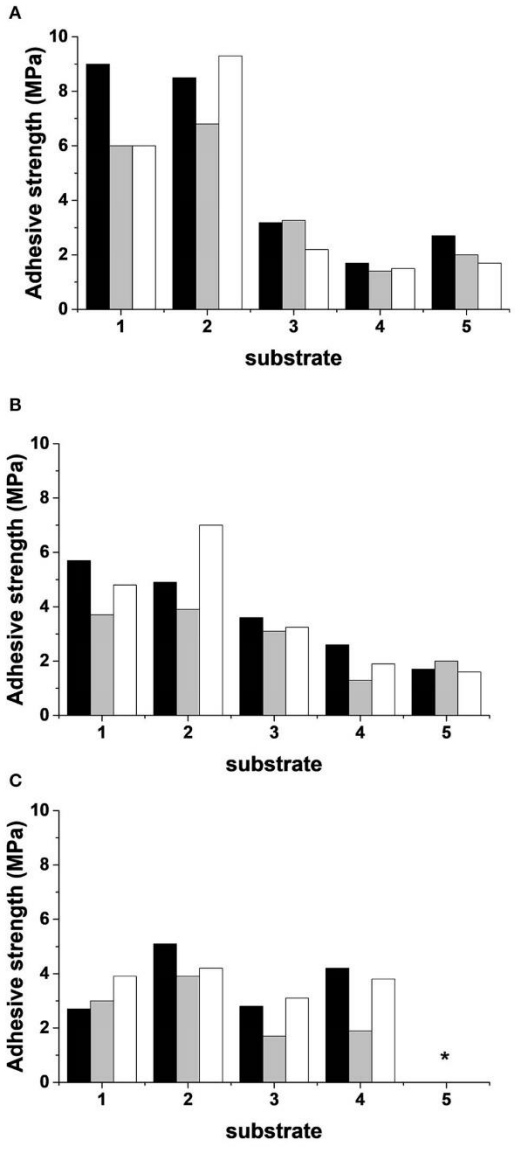
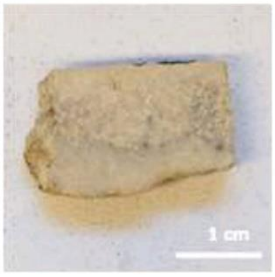
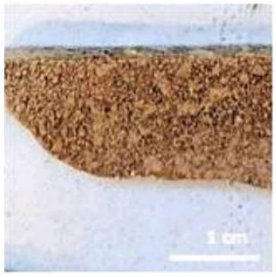
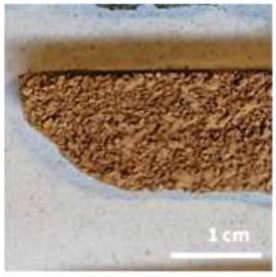


FIGURE 5 | Adhesive strength (±0.5 MPa) of the coatings S1M1 (Black), S1A3M1Sbl (Gray) and S1A5M1Sb2 (White), applied on the five substrates. With **(A)** stored at (T = 20°C, RH = 50%), **(B)** at (T = 20°C, RH = 85%), **(C)** at (natural conditions, T = −2.3–7.3°C; and RH = 40–99%), and (1 = white limestone; 2 = blue limestone; 3 = Fez stone; 4 = concrete, and 5 = plaster), *the coating delaminated from plaster substrate in external conditions.

TABLE 6 | Picture of coated Fez stone before and after 20 freeze-thaw cycles.

Coating	S1M1	S1 A3M1Sb1	S1 A5M1Sb2
Before freeze-thaw			
After freeze-thaw			

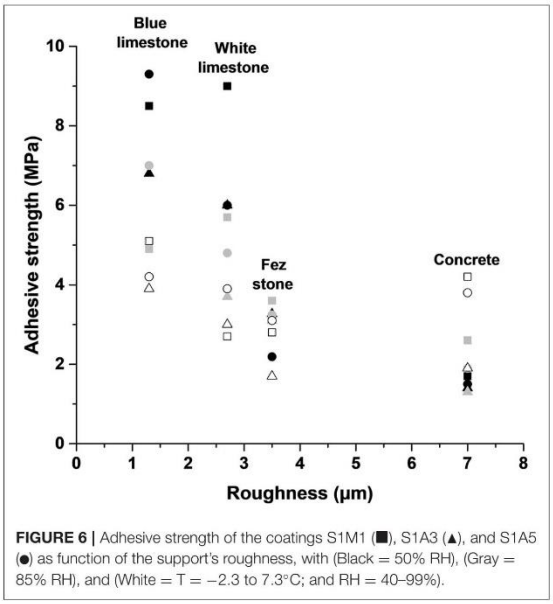


FIGURE 6 | Adhesive strength of the coatings S1M1 (■), S1A3 (▲), and S1A5 (●) as function of the support's roughness, with (Black = 50% RH), (Gray = 85% RH), and (White = T = −2.3 to 7.3°C; and RH = 40–99%).

penetration zone in the case of concrete can be explained by higher affinity due to similar chemical composition with the geopolymer mortar and the higher porosity of concrete. This result is in accordance with literature (Zhang et al., 2010; Pareek et al., 2018). Consequently, the adhesion of the geopolymer binder or mortars on the different substrates was not purely mechanical.

CONCLUSION

The objective of this study was to evaluate the suitability of a geopolymer binder and mortars based on local Moroccan clays and sands as coatings for the restoration of historical monuments in Morocco. For this, on one hand, five substrates (white and blue limestone, plaster, concrete, and Fez stone) were studied. The natural stones (white and blue limestone and Fez stone) were characterized by lower pH value, capillarity and percentage of open porosity, and higher contact angle compared to concrete and plaster. Furthermore, concrete and Fez stone exhibited higher roughness surface values than limestones and plaster. On the other hand, a geopolymer binder based on metakaolin and two geopolymer mortars based on a mixture of metakaolin, two Moroccan clays, and two sands were selected and successfully applied by airbrush on the different substrates with thickness varying between 340 and 650 µm. This thickness was related to coating features such as viscosity, liquid to solid ratio, and granular skeleton in the case of mortar as well as substrate surface roughness.

In order to verify the adhesion and the stability of the different coatings, they were stored in different conditions (different temperatures and relative humidity). It is evidenced that the obtained adhesive strength values decreased especially for the

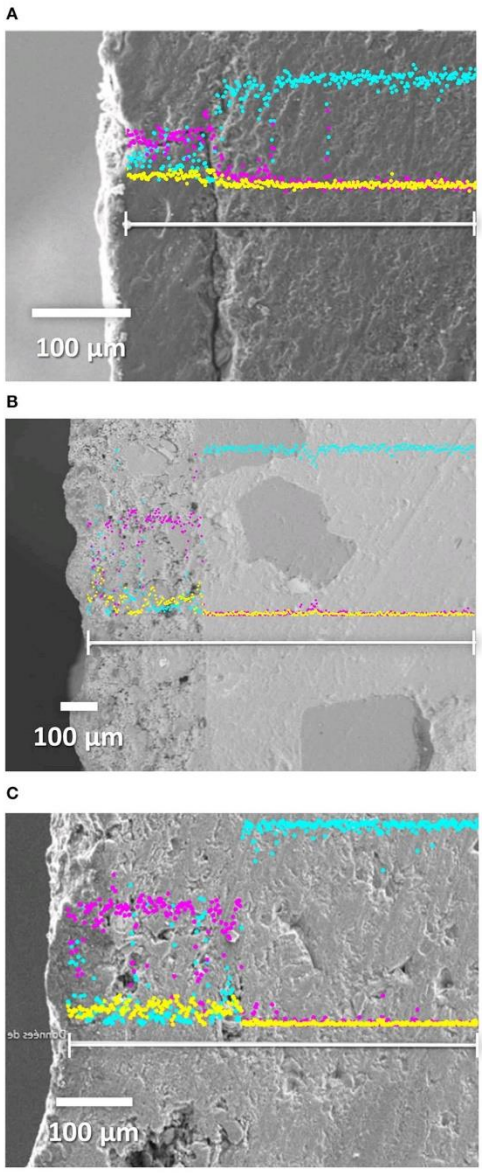


FIGURE 7 | SEM images and concentration profiles of Si (Kα = 1,739 keV), K (Kα = 3,312 keV), and Ca (Kα = 3,690 keV) elements for the coating **(A)** SM1, **(B)** SA3M1Sb1, and **(C)** SA5M1Sb2, applied on Fez stone sample, with (purple = Si), (yellow = K), and (blue = Ca).

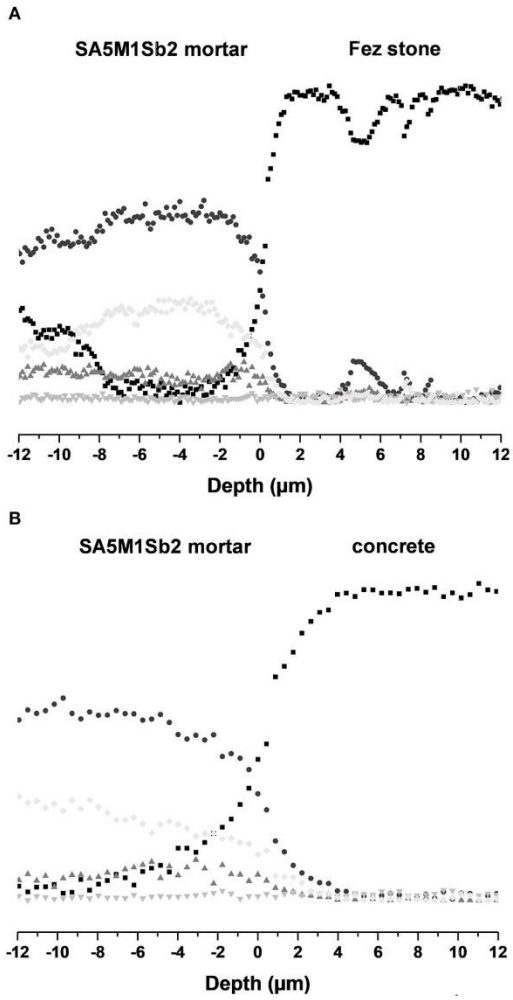


FIGURE 8 | Concentration profiles of (●) Si (Kα = 1, 739 keV), (♦) Al (Kα = 1,486 keV), (▲) K (Kα = 3,312 keV), (▼) Mg (1.254 KeV), and (■) Ca (Kα = 3,690 keV) elements at the interface of the coating SA5M1Sb2 applied on **(A)** Fez stone and **(B)** concrete.

white and blue limestone with the increase of relative humidity or weathering conditions. However, quite stable adhesive strength values of about 3 MPa were obtained for Fez stone, regardless of the coating formulation, at the different storage conditions which were sufficient for restoration application. The adhesion between the coating and the different substrates was evidenced by SEM observations and concentration profiles. These results confirm the suitability of coatings based on metakaolin, Moroccan clays, and sands for restoration applications.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

The original contributions presented in the study are included in the article/**Supplementary Material**, further inquiries can be directed to the corresponding author/s.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

AE: experimental test. RF: Figures. PD: SEM experiments. AG, NI, AZ, and SR: redaction. All authors contributed to the article and approved the submitted version.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The Supplementary Material for this article can be found online at: https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fceng.2021.667982/full#supplementary-material

REFERENCES

Apostolopoulou, M., Aggelakopoulou, E., Bakolas, A., and Moropoulou, A. (2018). "Compatible mortars for the sustainable conservation of stone in masonries," in *Advanced Materials for the Conservation of Stone,* eds M. Hosseini and I. Karapanagiotis (Cham: Springer). doi: 10.1007/978-3-319-72260-3_5

Arnoult, M., Perronnet, M., Autef, A., and Rossignol, S. (2018). How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution. *J. Non Cryst. Solids* 495, 59–66. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.036

Benharbit, M. (2017). Cement mortar restorations and disorders in the archaeological site of Chellah. *Int. J. Adv. Eng. Res. Sci.* 4, 11–14. doi: 10.22161/ijaers.4.8.2

Benjeddou, O., Soussi, C., Jedidi, M., and Benali, M. (2017). Experimental and theoretical study of the effect of the particle size of limestone fillers on the rheology of self-compacting concrete. *J. Build. Eng.* 10, 32–41. doi: 10.1016/j.jobe.2017.02.003

Bozkurt, T. S., and Yilmaz Demirkale, S. (2020). Investigation and development of sound absorption of plasters prepared with pumice aggregate and natural hydraulic lime binder. *Appl. Acoust.* 170:107521. doi: 10.1016/j.apacoust.2020.107521

Chiche, A., Pareige, P., and Creton, C. (2000). Role of surface roughness in controlling the adhesion of a soft adhesive on a hard surface. *Comptes Rendus de l'Académie des Sci. Ser. IV Phys.* 1, 1197–1204. doi: 10.1016/S1296-2147(00)01133-1

Ciantia, M. O., Castellanza, R., and di Prisco, C. (2014). Experimental Study on the water-induced weakening of calcarenites. *Rock Mechan. Rock Eng.* 48, 441–461. doi: 10.1007/s00603-014-0603-z

Dalehaug, A. (2005). *Measurement of Water Retention Properties of Plaster. A Parameter Study of the Influence on Moisture Balance of an External Wall Construction from Variations of This Parameter*. Norwegian Building Research Institute.

Deshmukh, K., Parsai, R., Anshul, A., Singh, A., Bharadwaj, P., Gupta, R., et al. (2017). Studies on fly ash based geopolymeric material for coating on mild steel by paint brush technique. *Int. J. Adhesion Adhesives* 75, 139-144. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2017.03.002

Dupuy, C., Gharzouni, A., Sobrados, I., Tessier-Doyen, N., Texier-Mandoki, N., Bourbon, X., et al. (2020). Formulation of an alkali-activated grout based on Callovo-Oxfordian argillite for an application in geological radioactive waste disposal. *Constr. Build. Mater.* 232:117170. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117170

Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., and van Deventer, J. S. J. (2006). 39K NMR of free potassium in geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 9208–9210. doi: 10.1021/ie060838g

El Alami, K., Asbik, M., and Agalit, H. (2020). Identification of natural rocks as storage materials in thermal energy storage (TES) system of concentrated solar power (CSP) plants – a review. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 217:110599. doi: 10.1016/j.solmat.2020.110599

El Khomsi, A., Gharzouni, A., Kandri, N. I., Zerouale, A., and Rossignol, S. (2020). Properties of geopolymer composites from two different Moroccan clays. *Ceram. Modern Technol.* 2, 62–69. doi: 10.29272/cmt.2020.0001

Gajanan Kunde, B., and Ganapati Yadav, D. (2016). Green approach in the sol–gel synthesis of defect free unsupported mesoporous alumina films. *Micropor. Mesopor. Mater.* 224, 43–50. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.10.045

Hanzliček, T., Steinerova, M., Straka, P., Perna, I., Siegl, P., and Švarcova, T. (2009). Reinforcement of the terracotta sculpture by geopolymer composite. *Mater. Design* 30, 3229–3234. doi: 10.1016/j.matdes.2008.12.015

ICOMOS (2004). "ICOMOS Charter ≪ Principles for the Analysis, Conservation and Structural Restoration of Architectural Heritage ≫- 2003," in *International Charters for Conservation and Restoration -Monument and Sites Volume I,* ed ICOMOS (München: Lipp GmbH).

Jiang, C., Wang, A., Bao, X., Chen, Z., Ni, T., and Wang, Z. (2020). Protective geopolymer coatings containing multi-componential precursors: preparation and basic properties characterization. *Materials* 13:3448. doi: 10.3390/ma13163448

Kirilovica, I., Vitina, I., and Lindina, L. (2018). Hydration of cement minerals in a hydraulic dolomitic binder. *Key Eng. Mater.* 762, 356–336. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.762.356

Loureiro, M. S., Paz, S. P. A. D., Veiga, M. D. R., and Angélica, R. S. (2020). Investigation of historical mortars from Belém do Pará, Northern Brazil. *Constr. Build. Mater.* 233:117284. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117284

Mao, Y., Biasetto, L., and Colombo, P. (2020). Metakaolin-based geopolymer coatings on metals by airbrush spray deposition. *J. Coat. Technol. Res.* 17, 991–1002. doi: 10.1007/s11998-019-00310-6

Moropoulou, A., Aggelakopoulou, E. E., and Bakolas, A. (2006). "Earthquakes and monuments—the role of materials in the earthquake protection of monuments," in *5th International Conference on Structural Analysis of Historical Constructions, Vol. 3*, eds P. B. Lourenço, P. Roca, C. Modena, and S. Agrawal (New Delhi), 1625–1631.

Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., and Aggelakopoulou, E. (2005). "Reverse engineering: a proper methodology for compatible restoration mortars," in *Proceedings of the Workshop Repair Mortars for Historic Masonry, TC RMH.* (Delft: RILEM), 25–28.

Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., and Cakmak, A. S. (1998). Compatible restoration mortars, preparation and evaluation for Hagia Sophia earthquake protection. *PACT* 56, 79–118.

Moutinho, H. R., Jiang, C. S., To, B., Perkins, C., Muller, M., and Al-Jassim, M. M. L. (2017). Simpson Adhesion mechanisms on solar glass: effects of relative humidity, surface roughness, and particle shape and size. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 172, 145–153. doi: 10.1016/j.solmat.2017.07.026

Najafi Kani, B., Allahverdi, A., and Provis, J. L. (2012). Efflorescence control in geopolymer binders based on natural Pozzolan. *Cement Concrete Compos.* 34, 25–33. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007

Nogami, L., Paraguassú, A. B., and Rodrigues, J. E. (2015). Adhesive mortars for stone plate bonding. *Bull. Eng. Geol. Environ.* 74, 1489–1497. doi: 10.1007/s10064-014-0708-3

Occhipinti, R., Stroscio, A., Finocchiaro, C., Fugazzotto, M., Leonelli, C., José Lo Faro, M., et al. (2020). Alkali activated materials using pumice from the Aeolian Islands (Sicily, Italy) and their potentiality for cultural heritage applications: preliminary study. *Constr. Build. Mater.* 259:120391. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120391

Pareek, S., Kashima, H., Maruyama, I., and Araki, Y. (2018). Adhesion characteristics of geopolymer mortar to concrete and rebars. *MATEC Web Conf.* 258:5801012. doi: 10.1051/matecconf/201925801012

Pierre, A. C. (1992). *Introduction aux procédés sol – gel.* Collection FORCE RAM, Editions SEPTIMA (Paris).

Piovesan, R., Maritan, L., Meneghin, G., Previato, C., Baklouti, S., Sassi, R., et al. (2019). Stones of the façade of the Sarno Baths, Pompeii: a mindful construction choice. *J. Cult. Herit.* 40, 255–264. doi: 10.1016/j.culher.2019.04.010

Randazzo, L., Paladini, G., Venuti, V., Crupi, V., Ott, F. C., Montana, G., et al. (2020). Pore structure and water transfer in Pietra d'Aspra Limestone: a neutronographic study. *Appl. Sci.* 10:6745. doi: 10.3390/app10196745

Rescic, S., Plescia, P., Cossari, P., Tempesta, E., Capitani, D., Proietti, N., et al. (2011). Mechano- chemical activation: an ecological safety process in the

production of materials to stone conservation. *Proc. Eng.* 21, 1061–1071. doi: 10.1016/j.proeng.2011.11.2112

Sanjay Latthe, S., Rajaram Sutar, S., Vishnu Kodag, S., Bhosale, A. K., Madhan Kumar, A., Kumar Sadasivuni, K., et al. (2019). Self – cleaning superhydrophobic coatings: potential industrial applications. *Progr. Organ. Coat.* 128, 52–58. doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.12.008

Schueremans, L., Cizer, Ö., Janssens, E., Serré, G., and Balen, K. V. (2011). Characterization of repair mortars for the assessment of their compatibility in restoration projects: research and practice. *Constr. Build. Mater.* 25, 4338–4350. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.01.008

Secco, M., Previato, C., Addis, A., Zago, G., Kamsteeg, A., Dilaria, S., et al. (2019). Mineralogical clustering of the structural mortars from the Sarno Baths, Pompeii: a tool to interpret construction techniques and relative chronologies. *J. Cult. Herit.* 40, 265–273. doi: 10.1016/j.culher.2019.04.016

Sharma, K. V., Vardhan Sharmaa, K., Nicolinia, J. V., de Araujob, O. M. O., Strakac, R., Ferraza, H. C., et al. (2018). Laser-induced wettability alteration in limestone rocks. *Mater. Today Commun.* 17, 332–340. doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.09.012

Skvara, F., Kopecky, L., Nimeeek, J., and Bittnar, Z. (2006). Microstructure of geopolymer materials based on fly ash. *Ceram Silik* 50, 208–215.

Temuujin, J., Minjigmaa, A., Rickard, W., Lee, M., Williams, I., and van Riessen, A. (2010). Fly ash based geopolymer thin coatings on metal substrates and its thermal evaluation. *J. Hazardous Mater.* 180, 748–752. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.121

Ventola, L., Vendrell, M., Giraldez, P., and Merino, L. (2011). Traditional organic additives improve lime mortars: new old materials for restoration and building natural stone fabric. *Constr. Build. Mater.* 25, 3313–3318. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.03.020

Waples, D. W., and Waples, J. S. (2004). A review and evaluation of specific heat capacities of rocks, minerals, and subsurface fluids. Part 1: minerals and nonporous rocks. *Nat. Resour. Res.* 13, 97–122. doi: 10.1023/B:NARR.0000032647.41046.e7

Zhang, Z., Yao, X., and Zhu, H. (2010). Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete 1. Basic properties. *Appl. Clay Sci.* 49, 1–6. doi: 10.1016/j.clay.2010.01.014

Conflict of Interest: The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Copyright © 2021 El Khomsi, Gharzouni, Farges, Duport, Idrissi Kandri, Zerouale and Rossignol. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) and the copyright owner(s) are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.

Supplementary Files

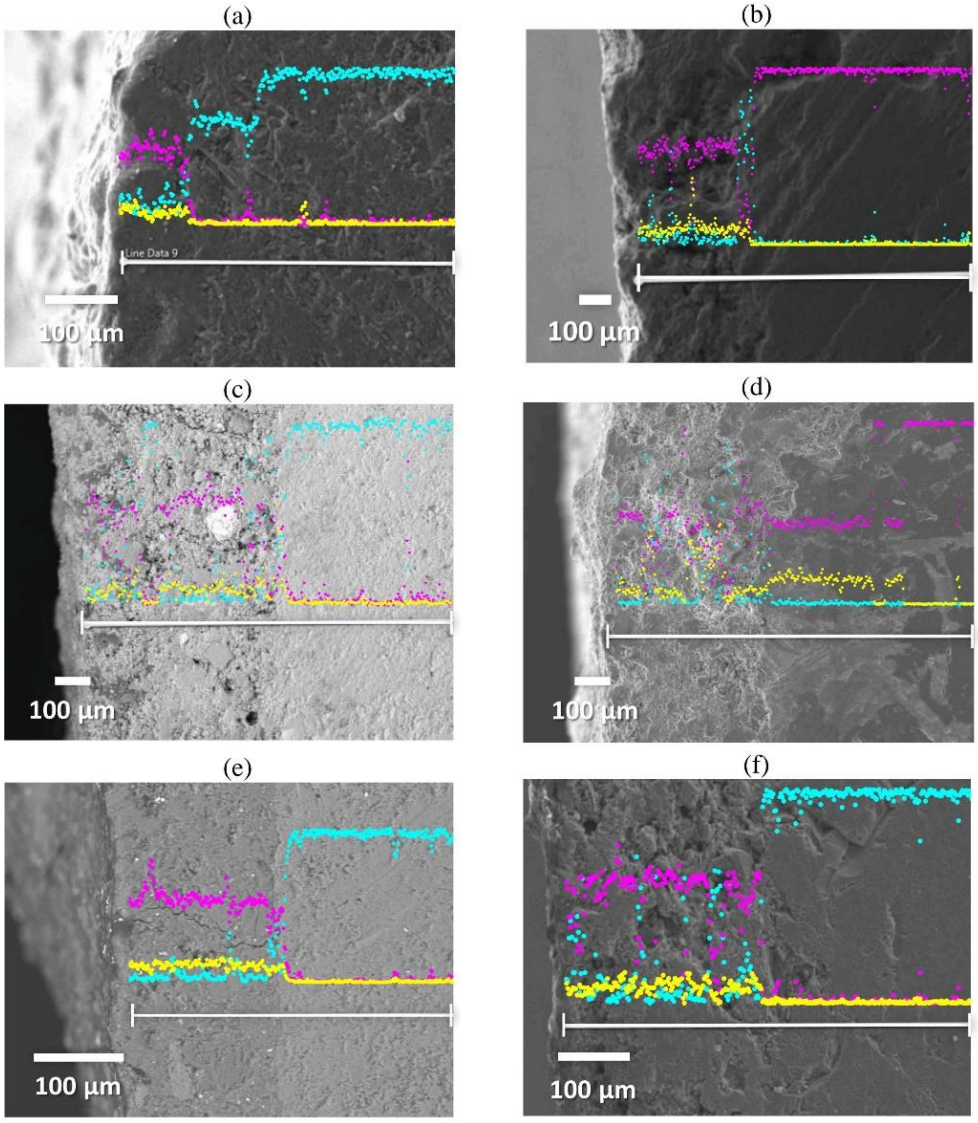


Figure 1 : *SEM images and concentration profiles of Si (Kα = 1,739 keV), K (Kα = 3,312 keV) and Ca (Kα = 3,690 keV) elements for the coating SM1 applied on (a) white limestone, (b) on concrete, the coating SA3M1Sb1 applied on (c) white limestone (d) concrete, the coating SA5M1Sb2 applied on (e) white limestone (f) concrete.*

1

Chapitre d'ouvrage

A. Gharzouni, L. Ouamara, A. El khomsi, I. Sobrados and S. Rossignol

« Shaping and Thermal Resistance of Geopolymers Based on Different Aluminosilicate Sources»

Central West Publiching, ISBN: 978-1-925823-23-3, pp (35-62), 2018

Résumé

Ce chapitre est consacré à l'étudie de la mise en forme et du comportement thermique des geopolymères en fonction de la source aluminosilicate et solutions alcalines utilisées, ainsi que l'identification de l'influence des matières premières et de l'incorporation de charges minérales sur les propriétés de ces matériaux. Pour cela, trois sources aluminosilicate dont un métakaolin, une argilite et des sédiments ont été activées avec soit une solution de silicate de potassium, où une solution mixte de silicate de potassium et de sodium. Les résultats montrent une amélioration des propriétés mécaniques des géopolymères traités thermiquement quand l'argilite ou bien les sédiments sont utilisés, ces matériaux ont été analysé par DRX, IRTF et par RMN, ainsi que par des mesures de dilatomètrie afin d'expliques les phénomènes responsables des changements des propriétés mécaniques en température. Les matériaux obtenus ont été mis en forme avec succès par coulage et par impression 3D.

Chapter 2

Shaping and Thermal Resistance of Geopolymers Based on Different Aluminosilicate Sources

A. Gharzouni,[1] L. Ouamara,[1] A. El Khomsi,[1] I. Sobrados[2] and S. Rossignol[1,*]

[1]*IRCER, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France*
[2]*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid, Spain*
**Corresponding author*: sylvie.rossignol@unilim.fr

2.1 Introduction

Proofs

Geopolymers are competitive alternative mineral binders due to their high working properties, low energy consumption and environmental impact. They can be defined as three-dimensional amorphous materials derived from the activation of an aluminosilicate source by an alkaline solution [1]. Geopolymers can be synthesized from different aluminosilicate materials, such as low Ca content sources [2-7]. Other natural resources or industrial co-products rich of calcium were also proven to be suitable to produce alkali activated materials [8,9].

Geopolymers have the advantage of being easily shaped. Nevertheless, many parameters should be controlled such as viscosity and setting time. Sabbatini *et al*. [10] have demonstrated that the shaping of geopolymers is possible by pouring and casting, even for complex geometries (cylinders, hollow objects and sheets). Mairitsch and Harmuth [11] designed a metakaolin based geopolymer suitable for pipe production by centrifugal casting using a slinger. For this, certain viscosity, setting time, period between initial and final, compressive strength, etc., were specified for successful processing. Other methods of shaping can also be used such as spraying for coating applications [12], extrusion [13] and 3-D printing [14,15].

Recently, the thermal behavior and fire resistance of geopolymer

Geopolymers, edited by Vikas Mittal
© 2018 Central West Publishing, Australia

materials has become one of the significant research interests. There is an agreement that these materials exhibit high thermal stability which is related to the solidification of melted phases and /or the formation of thermally stable crystalline phases [1,2,16,17]. Due to this, the thermal behavior strongly depends on the raw materials used for the synthesis. Duxson *et al*. [18] indicated that the densification of geopolymer results from viscous sintering and pore network collapse. Buchwald *et al*. [19] have demonstrated that the thermal behavior of sodium-based geopolymer was controlled by the dehydration at a temperature below 400 °C and the transformation of the geopolymer network to nepheline between 850 and 950 °C. In the case of potassium based geopolymers, the thermal behavior is related to their recrystallization to feldspars, leucite and kalsilite at a temperature of 1000 °C [20]. Zhang *et al*. [21] have demonstrated that geopolymers based on a mixture of fly ash and metakaolin exhibit higher mechanical properties after thermal treatment with increasing the fly ash content due to lower mass loss and sintering reactions of unreacted fly ash at high temperatures. Rickard *et al*. [22] highlighted the effect of Si/Al molar ratio on the thermal behavior of fly ash based geopolymers. The authors proved that for low Si/Al molar ratio, the obtained materials exhibited good initial compressive strength, which decreased after thermal treatment due to the expansion caused by the unreacted or residual silicate.

Proofs

Bernal *et al*. [23] have focused on the effect of calcium on the thermal behavior of alkali activated materials. It was proven that the addition of low amount of calcium increased the densification temperature and improved the mechanical strength after thermal treatment. However, the addition of higher amount of calcium led to the formation of C-S-H which decreased the densification temperature and the post-thermal treatment mechanical strength. The effect of the alkali activator on the thermal behavior of geopolymers was also investigated. It was demonstrated that the strength at 800 °C decreased drastically using sodium activator due to the lower viscous sintering onset temperature compared to potassium based activator [2,22,24].

Moreover, according to literature, various mineral fillers, generally characterized by a high melting temperature and low thermal expansion, have been added to geopolymers in order to improve their thermal properties. For example, Vickers *et al*. [25], have demonstrated that the addition of wollastonite with acicular shape to fly ash based geopolymers reduced the volume shrinkage and improved the compressive and flexural strength after thermal treatment. However,

alumina disturbed the geopolymerization reaction due to its higher water absorption, leading to lower initial strength. Refractory bricks and alumina-silica-zirconia fibers were proven to reduce shrinkage, improve the volumetric stability as well as enhance post-exposure strengths due to strong interaction between reinforcement and matrix [10,26,27]. Trindade *et al*. [28] have demonstrated that the replacement of natural sand with chamotte in metakaolin and blast furnace slag based geopolymer materials led to higher stability above 500 °C.

Despite the advances on geopolymer materials research, there is a lack of knowledge concerning the thermal behavior of geopolymers based on different aluminosilicate sources and alkaline solutions. A deep chemical and structural knowledge will play a crucial role in the commercialization and transition from the laboratory to the industrial scale for these materials. This chapter aims to systematically compare the shaping and thermal behavior of geopolymers based on different aluminosilicate sources and alkaline solutions, along with identifying the influence of the raw materials and incorporation of mineral fillers.

Proofs

2.2 Shaping of Geopolymers Based on Different Aluminosilicate Sources

In order to establish a comparative study between metakaolin and other impure aluminosilicates based geopolymers, three types of aluminosilicate sources were used: metakaolin (denoted as M), Callvo-Oxfordian argillite [29] (denoted as A) and dredged sediment (named as S) [30]. The two aluminosilicate sources (A and S) were dried, crushed and ground in order to obtain a particle size lower than 100 µm. Then, these were calcined at 750 °C for 4 hours with a heating rate of 5 °C/min. Table 2.1 gathers the different physical and chemical characteristics of the mineral sources.

Two alkaline solutions were used: potassium alkaline solutions (denoted as K) and a mixed alkali cations solution based on a sodium silicate powder and potassium hydroxide (named as KNa; Si/M = 0.6 with M = K or Na). The obtained mixtures were placed in a closed sealable polystyrene mold at room temperature (25 °C) [34]. Samples were denoted as XYZ. For instance, the samples with X signified the nature of the alkaline solution (X = K or KNa), Y represented the nature of the used aluminosilicate source (Y = M, A and S) and Z meant the nature of the used filler (Z = Sd or W).

Table 2.1 Chemical and physical characteristics of used aluminosilicate sources

Physical and chemical characteristics	Aluminosilicate source			Filler	
	M	A	S	Sd	W
SiO_2 (wt%)	59.9	57.0	44.8	95.7	51.6
Al_2O_3 (wt%)	35.3	16.0	12.0	traces	traces
CaO (wt%)	traces	12.6	11.0	traces	46.4
D_{50} (µm)	20	26	16	190	15
Water demand (µL/g)	530	535	900	323	1293

S and A samples had quite similar mineralogical compositions. The main clay minerals were muscovite and illite. These also contained tectosilicates such as quartz and feldspar. In addition, lime and portlandite were also present [34]. The chemical composition of the different studied samples are reported in Table 2.2. For K-based mixtures, the alkaline solution proportion varied between 43 and 46%, and the aluminosilicate source percentage was between 43 and 56%. For KNa based samples, the alkaline solution proportion was between 42 and 52%, and the aluminosilicate source percentage was between 48 and 51%. These percentages were adapted according to feasibility tests. Geopolymer materials based on different alkaline solutions and aluminosilicate sources were shaped in different forms such as cylinders (Ø = 15 mm) and sheets (L × l × H = 100 × 100 × 10 mm) by pouring and casting. The images of the different-shaped samples are presented in Table 2.3. Cylinders and sheets of all compositions (without filler) were cured for 24 h at ambient temperature. Regardless of the raw materials, different shapes with homogenous, smooth and brilliant surfaces could be obtained, as shown in Table 2.3. 3-D printing of circular shapes (Ø = 50 mm) was also possible.

Per consequence, it is possible to shape metakaolin based materials, but also impure aluminosilicates based materials (argillite and sediment).

Proofs

2.3 Thermal Behavior

The thermal resistance was tested by thermal treatment at 800 °C with a ramp of 1 °C/min and a step of 1 hour. Compressive strength was tested for 7 days aged samples before and after thermal treatment.

Table 2.2 Chemical composition of the different studied samples

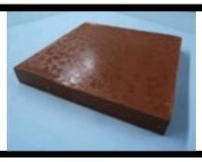
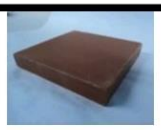
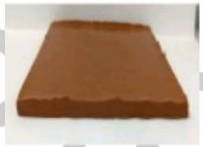
Samples	Percentage (wt%)					
	Alkaline solution	M	A	S	Sd	W
KM	44	56				
KMSd	40	43			17	
KMW	46	49				5
KA	43		56			
KASd	40		43		17	
KAW	46		49			5
KS	46			54		
KSSd	40			43	17	
KSW	46			49		5
KNaM	49	51				
KNaMSd	42	43			15	
KNaMW	48	49				3
KNaA	52		48			
KNaASd	44		41		15	
KNaAW	50		47			3
KNaS	52			48		
KNaSSd	44			41	15	
KNaSW	50			47		3

2.3.1 Effect of Aluminosilicate Source and Alkali Cation

Mechanical Properties

The compressive strength of the samples, before and after thermal treatment at 800 °C are presented in Table 2.4. After thermal treatment, using potassium alkaline solution (K), metakaolin based samples showed a drastic decrease of the compressive strength from 49 to 22 MPa. Nevertheless, no aspect change, except for a color lightening, was observed. Argillite based samples also did not exhibit major visual aspect change and cracks after thermal treatment. However, on contrary to metakaolin based samples, the compressive strength slightly increased after thermal treatment from 16 to 19 MPa. Sediment based samples had quite similar thermal behavior as argillite

Table 2.3 Shaping of the different formulations

		Alkaline solution				3D printed ring (Ø = 50 mm)
		K		KNa		
		Cylinder (Ø = 15 mm)	Sheet (100 x 100 x 10 mm)	Cylinder (Ø = 15 mm)	Sheet (100 x 100 x 10 mm)	
Aluminosilicate sources	M					
	A					
	S					

based analogs. Indeed, the compressive strength remained the same after thermal treatment, about 26 MPa. Using mixed cations solution (KNa), irrespective of the used aluminosilicate sources, the initial compressive strength was lower than K-based samples (25, 7 and 15 MPa for KNaM, KNaA and KNaS samples, respectively). This result could be explained by the lower reactivity of KNa compared to K solution. This result was also observed to be in accordance with literature. Indeed, it was demonstrated that potassium based geopolymer exhibited higher mechanical strength than sodium and, therefore, mixed cations based geopolymers [2]. After thermal treatment, the same behavior as potassium based samples was observed, i.e. a decrease in the compressive strength in the case of metakaolin based samples and a persistence or an increase of the compressive strength for argillite and sediment based samples. These results revealed different thermal behaviors, which seemed to be directly governed by the chemical composition of the raw materials. In fact, the higher impurities content in argillite and sediment compared to metakaolin led to an *in-situ* formation of other phases stable at high temperature such as wollastonite. This finding was in agreement with the work of

Table 2.4 Compressive strength values of the studied samples before and after the thermal treatment

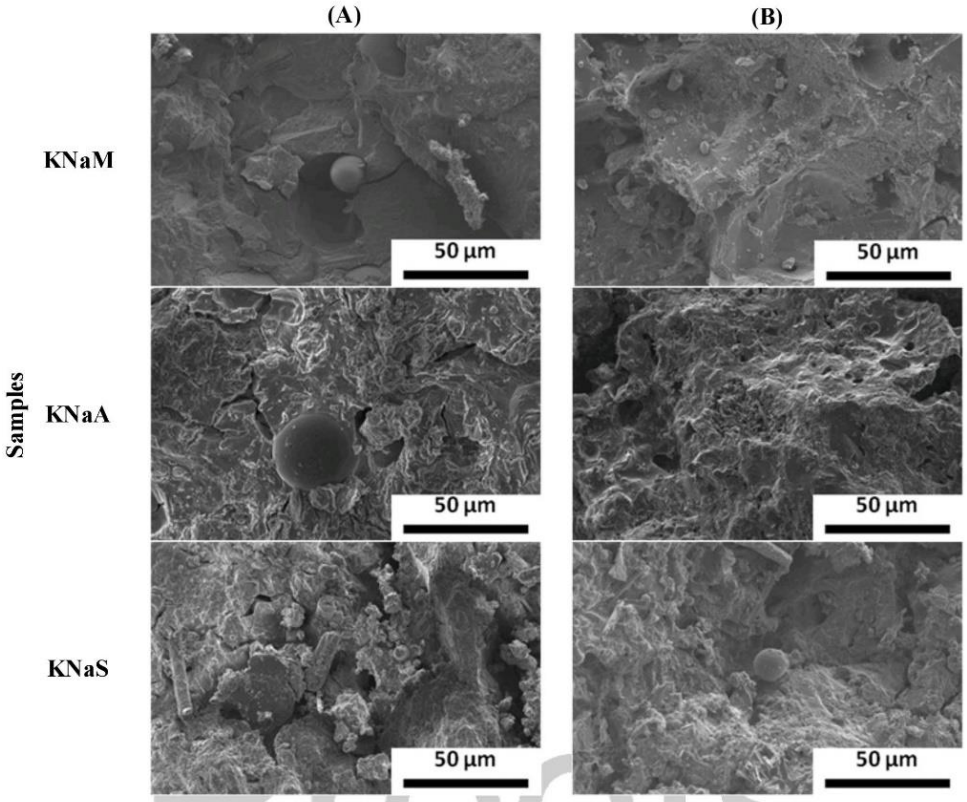
		Filler	Alkaline solution			
			K		KNa	
			σ before (±2MPa)	σAfter (±2MPa)	σ before (±2MPa)	σAfter (±2MPa)
Aluminosilicate sources	M	-	49	22	25	8
	A		16	19	7	12
	S		25	27	15	15
	M	Sd	43	20	28	9
	A		11	11	7	12
	S		18	19	12	14
	M	W	36	16	28	8
	A		11	11	8	14
	S		16	20	12	13

Proofs

Rovnanik and Safrankova [31], who found lower mechanical strength for metakaolin based geopolymer compared to fly ash based one due to the fusion of fly ash and the formation of thermally stable new phases such as albite and nepheline.

Figure 2.1 gives an example of the microstructure of three samples before and after thermal treatment in presence of KNa alkaline solution. Before thermal treatment, the samples presented similar morphology, i.e. smooth surface typical of geopolymer network [30]. Spherical particles could be observed, which probably resulted due to incomplete dissolution of sodium powder in alkaline water (water+KOH) in the case of KNa solution. Moreover, unreacted particles such as clay minerals from the raw materials were present in the case of A and S based samples [7]. Sediment based sample was also characterized by tubular particles due to the presence of larnite in sediment, as demonstrated in a previous work [30]. After thermal treatment, for the KNaM sample, a more compact microstructure was observed. However, in the case of argillite and sediment based samples, melted phases in addition to new phases with acicular form could also be clearly distinguished in the microstructure of the tested specimens.

Thus, microstructural observations suggested that the thermal treatment led to the structural reorganization and new phase formation.



PROOFS

Figure 2.1 SEM micrographs (A) before and (B) after thermal treatment for KNaM, KNaA and KNaS samples.

Structural Data

In order to identify the structural changes after thermal treatment, ^{27}Al MAS-NMR measurements were performed on the studied sample before and after thermal treatment. The obtained spectra are shown in Figure 2.2. The chemical shifts, full width at half maximum (FWHM) and the percentages of the various contributions are also reported in Table 2.5. For KM sample, initially two environments of aluminum were distinguished: a major contribution of tetrahedral aluminum at 58 and 48 ppm (% Al^{IV} = 93.2) characteristic of geopolymer materials and a minor contribution of octahedral aluminum centered at 1 ppm (% Al^{VI} = 6.8) due to residual unreacted metakaolin [32]. After thermal treatment, the contribution related to tetrahedral aluminum broadened and slightly shifted to lower wavenumbers (55 and 51 ppm). However, the band related to octahedral aluminum was observed to disappear completely. In the case of KA sample, before the

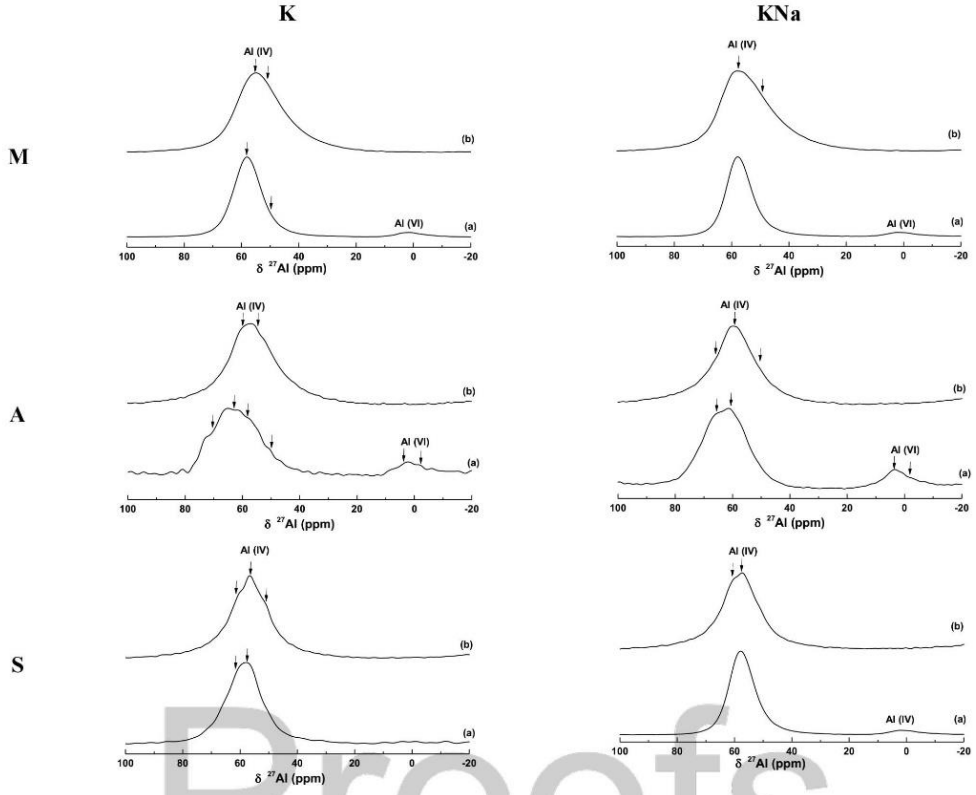


Figure 2.2 ^{27}Al MAS-NMR spectra (a) before and after thermal treatment of the different studied samples.

Proofs

thermal treatment, a major contribution of tetrahedral aluminum (% Al^{IV} = 87.6) overlapping several components at 72, 64, 56 and 50 ppm due to muscovite, feldspar and geopolymer network, respectively [33,34] was observed. A minor contribution of octahedral aluminum (% Al^{VI} = 12.4) at 2 and -6 ppm was also detected and can be attributed to incompletely altered muscovite [35]. After thermal treatment, the contribution related to tetrahedral aluminum seemed to be slightly thinner and composed of only two components slightly shifted to lower ppm (62 and 56.5 ppm). The contribution related to octahedral aluminum disappeared reflecting the dehydroxylation of muscovite. In the case of KS sample, before thermal treatment, only tetrahedral aluminum was detected with two components located at 64 and 57.6 ppm. After thermal treatment, the tetrahedral band broadened and a contribution at 50 ppm appeared. Using KNa solution, metakaolin based samples exhibited the same variation as K-based samples in addition to the apparition of a new band at 35 ppm related to pentahedral aluminum (% Al^{V} = 4.8) probably due to the

Table 2.5 Detailed data of 27Al MAS-NMR concerning the chemical shifts, FWHM and the percentages of the curve area of the various contributions for the studied samples before and after thermal treatment.

			Alkaline solutions					
			K			KNa		
			Chemical shift (± 0.2 ppm)	FWHM (ppm)	%	Chemical shift (± 0.2 ppm)	FWHM (ppm)	%
Aluminosilicate sources	M	Before treatment	58	11	90.8	58	9.8	77.8
			48	12	2.4	48	12	13.5
			1	12	6.8	1	14	8.5
		After treatment	55	15	89.2	58	15	70.8
			51	14	10.8	48	15	24.4
			-	-	-	35	14	4.8
	A	Before treatment	72	4.9	3.8	-	-	-
			64	10	32.7	68	10	32.7
			58	10	49.4	60	13	53.3
			50	10	1.7	-	-	-
			2	8	8.3	2	10	11.7
			-6	10	4.1	-6	10	2.2
		After treatment	62	12	8.6	67	10	11.0
			57	17	91.4	59	13	82.7
			-	-	-	52	10	6.3
	S	Before treatment	64	8	8.8	64	8	11.0
			58	12	91.2	58	12	89.0
		After treatment	64	10	8.3	64	10	10.8
			56.6	11.5	81.5	57	12	89.2
			50	10	10.2	-	-	-

Proofs

dehydroxylation of kaolinite initially present in the metakaolin. For KNaA sample before thermal treatment, the tetrahedral contribution was thinner than KA with only two components at 68 and 60 ppm. After thermal treatment, the octahedral contribution (AlVI) disappeared and an additional tetrahedral component at 50 ppm appeared, suggesting the formation of nepheline type phase [36]. For KNaS sample, before treatment, the same contribution were detected as KS. After thermal treatment, only a slight broadness of the

tetrahedral contribution was detected. Per consequence, ^{27}Al MAS-NMR data provided evidence of a structural rearrangement leading to more crystalline structure after thermal treatments [37] especially in the case of argillite and sediment based samples.

In order to more precisely identify the formed phases, X-ray diffraction studies were performed. The X-ray patterns of the different samples before and after thermal treatment at 800 °C are presented in Figure 2.3. The different mineral phases, associated chemical formula and JCPDS files are also reported in Table 2.6. KM geopolymer,

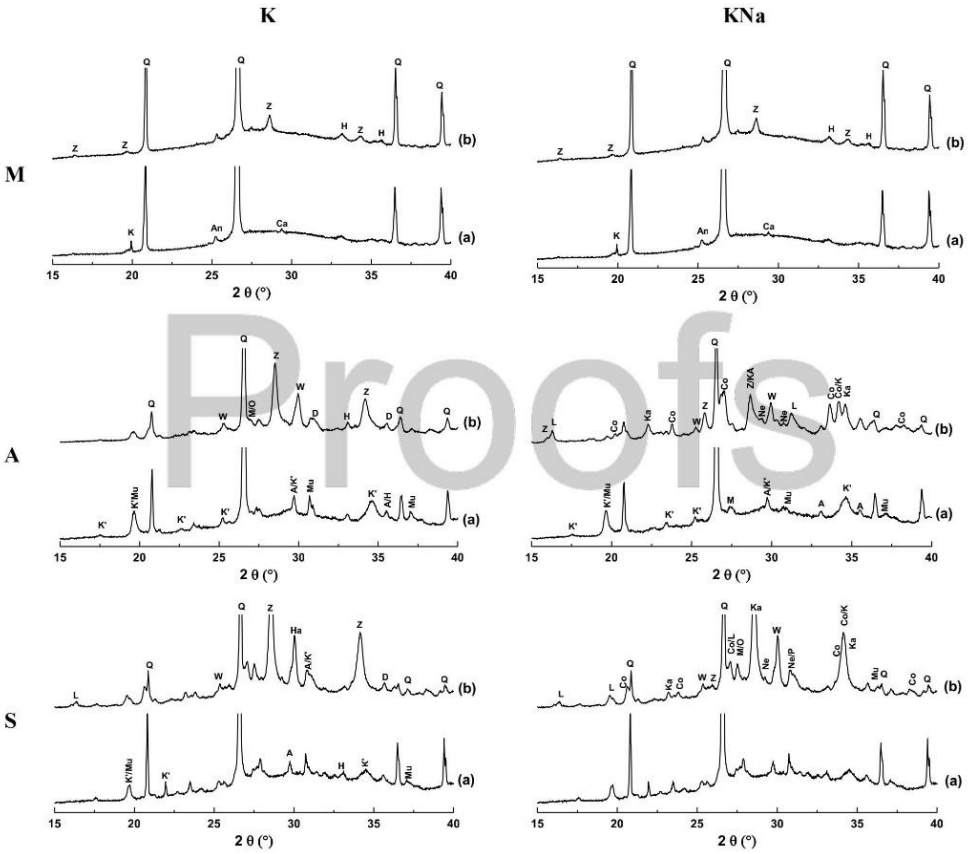


Figure 2.3 XRD patterns of samples before and after thermal treatment of samples with K and KNa alkaline solutions and M, A and S aluminosilicate sources (Z: zeolite, L: leucite type, K': muscovite, Q: quartz, C: calcite, Co: combeite, Ne: nepheline type, Ka: kalsilite, W: wollastonite, A: arcanite, An: anatase, Ha: hayune, Mu: hydrated muscovite, D: diopside, O: orthoclase).

before treatment, was composed of an amorphous phase (amorphous dome centered at 30°) in addition to the presence of crystalline phases such as quartz, hematite and traces of kaolinite, calcite and

Proofs

anatase. After thermal treatment, higher amount of crystalline phases could be detected. In fact, peaks related to potassium aluminium silicate or zeolite (triclinic $KAlSiO_4$) appeared in addition to the peaks of wollastonite (at a small extent). Quartz, dehydroxylated muscovite, hematite, orthoclase, arcanite and calcite were initially present in KA sample. After the thermal treatment, a zeolite phase appeared. This phase was probably formed from $KAl_3Si_3O_{11}$ and potassium present in the amorphous phase of the geopolymer network. Moreover, peaks related to wollastonite were detected. This phase was originated from a reaction between silica and calcium released from the carbonate species decomposition at 780 °C [38]. Peaks of diopside

Table 2.6 Mineral phases and associated chemical formula and JCPDS files determined by XRD

Mineral phase	Chemical formula	JCPDS files
Quartz	SiO_2	01-086-1630
Calcite	$CaCO_3$	04-012-0489
Arcanite	K_2SO_4	04-006-8317
Hydrated muscovite	$KAl_2AlSi_3O_{10}H_2O$	01-082-3733
Muscovite	$KAl_3Si_3O_{11}$	00-046-0741
Zeolite	$KAlSiO_4$	00-048-1028
Kalsilite	$KAlSiO_4$	00-011-0579
Leucite	$KAlSi_2O_6$	01-071-1147
Combeite	$Na_{4.8}Ca_3Si_6O_{18}$	04-007-5453
Diopside	$CaMgSi_2O_6$	00-041-1370
Nepheline type	$Na_{2.8}K_{0.6}Ca_{0.2}Al_{3.8}Si_{4.2}O_{16}$	00-052-0320
Wollastonite	$CaSiO_3$	00-027-0088
Orthoclase	$KAl_{0.98}Si_{3.02}O_8$	01-076-0742
Hematite	Fe_2O_3	00-033-0664
Anatase	TiO_2	01-071-1166
Hauyne	$(Na,K,Ca)_8(Si, Al)_{12}O_{24}(SO_4)_2$	00-047-1881

Proofs

($CaMgSi_2O_6$) were also observed suggesting a reaction between free alkali-earth cations (Ca and Mg) from carbonates decomposition and geopolymer network former (Al and Si). Before thermal treatment, the sediment based samples essentially contained quartz, albite, portlandite, muscovite and hematite. After thermal treatment, similar phases as argillite based materials were formed. Indeed, zeolite and wollastonite were the main formed phases. Using KNa solution, no significant change before thermal treatment was identified. After thermal treatment, higher amount of crystalline phases were

detected which was expected since Na-geopolymer and NaK geopolymer are less resilient to crystallization than K-geopolymer [2]. Indeed, combeite ($Na_{4.8}Ca_3Si_6O_{18}$) and nepheline type phases ($Na_{2.8}K_{0.6}Ca_{0.2}Al_{3.8}Si_{4.2}O_{16}$) were observed to be formed. In addition to this, leucite ($KAlSi_2O_6$) and kalsilite (hexagonale $KAlSiO_4$) were detected in detriment of zeolite phase in the presence of sodium which was in agreement with literature [39]. Leucite is generally formed at a temperature higher than 800 °C in potassium based geopolymers. In this case, the decrease of the crystallization temperature of leucite could be explained by the lower viscosity of mixed-alkali based mixture at high temperatures [40], facilitating the structural reorganization and, therefore, crystallization of leucite.

To sum up, X-ray diffraction results corroborated the NMR data and proved a structural change after exposure at 800 °C. Indeed, there was a formation of new crystalline phases stable at high temperature in higher amount for samples containing calcium (argillite and sediment based materials), thus, leading to the persistence or increase of the mechanical strength after thermal treatment in contrast to metakaolin based sample.

Proofs

2.3.2 Effect of Filler

Mechanical Properties

In order to investigate the effect of filler on the thermal behavior, two mineral fillers: sand (denoted as Sd) containing traces of kaolin and calcite, and wollastonite powder (denoted as W) were used (Table 2.1). An amount of 17 and 15 wt% of sand were incorporated in K and NaK based samples, respectively. Nevertheless, due to the higher water demand of wollastonite, only 5 and 3 wt% of wollastonite could be incorporated in K and NaK based mixtures, respectively. The compressive strength of the samples, before and after thermal treatment at 800 °C are presented in Table 2.4. Using potassium alkaline solution, the incorporation of Sd in metakaolin based sample led to the decrease of the initial compressive strength from 49 to 43 MPa for KM and KMSd samples, respectively. After thermal treatment, the compressive strength decreased to 20 MPa which was similar to the value obtained without filler (22 MPa for KM sample). In argillite based samples, the same variation was obtained with a decrease of the compressive strength before thermal treatment compared to samples without filler from 16 to 11 MPa for KA and KASd samples,

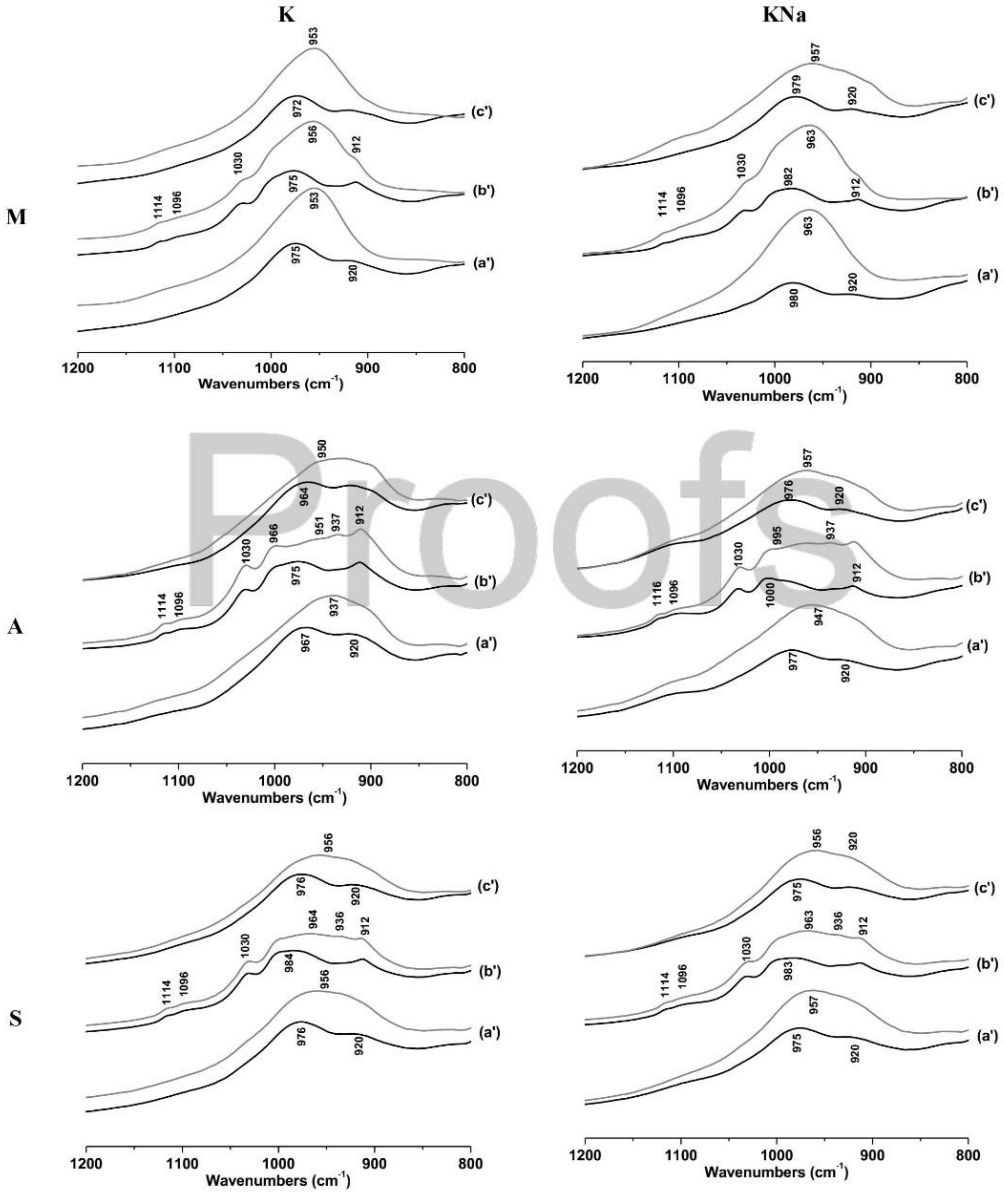
respectively. After thermal treatment, the compressive strength values remained the same, but were lower than samples without filler (from 19 to 11 MPa for KA and KASd samples, respectively). Sediment based samples also showed lower compressive strength values before thermal treatment than samples without filler (25 and 18 MPa for KS and KSSd samples, respectively). After thermal treatment, the compressive strength was not affected (19 MPa). However, the values remained lower than sample without filler (27 and 19 MPa for KS and KSSd samples, respectively). In presence of KNa solution, irrespective of the aluminosilicate source, the incorporation of sand did not modify the compressive strength before and after heat treatment. Similar results were obtained in the case of wollastonite incorporation. For potassium based samples, regardless of the aluminosilicate source, the initial compressive strength was observed to decline. After thermal treatment, the compressive strength decreased for metakaolin based samples and remained the same for argillite and sediment based samples. However, all of the obtained values were lower than those of samples without filler. With KNa solution, irrespective of the sample, the presence of wollastonite did not have a significant effect on the compressive strength before and after heat treatment which were quite similar to the values obtained without filler. Thus, before thermal treatment, the filler incorporation (sand or wollastonite) led to a decrease of the mechanical properties using potassium alkaline solution. This result could be explained by a low liquid to solid ratio leading to the hindrance of the species making polycondensation reactions difficult. The resulting heterogeneous structure weakened the material and decreased the compressive strength [41]. In the case of mixed alkaline cations solution, the filler incorporation did not influence the mechanical strength. Despite the lower reactivity of NaK compared to K solution, the lower amount of filler added in the case of NaK based sample permitted the persistence of the mechanical strength. After thermal treatment, the filler incorporation (sand or wollastonite) did not improve the mechanical properties and weakened in some cases as compared to samples without filler. This result suggested an interaction between the filler and matrix during the formation of the geopolymer materials and after the thermal treatment process.

Proofs

Structural Data

The structural evolution of the different mixtures was monitored by

FTIR spectroscopy during the first 400 min of the reaction, as previously reported by Gharzouni *et al*. [30]. The obtained spectra at t=0 and 400 min for the different samples in the 800-1200 cm^{-1} spectral region are presented in Figure 2.4. For metakaolin based samples, without filler, at t=0 min, two contributions were observed at 975 and 920 cm^{-1}, which can be assigned to Si-O-Si (Q^2) and Si-O-Ca bonds



Proofs

Figure 2.4 FTIR spectra in the 800-1200 cm^{-1} spectral region at t=0 in black and t=400 min in grey for the different samples with (a') without filler, (b') with Sd and (c') with W.

respectively [42]. After 400 min, as the reaction progressed, the position of Si-O-Si band shifted to 953 cm^{-1} revealing the substitution of Si-O Si with Si-O-Al bonds [3]. Moreover, the intensity of Si-O-Ca increased. The incorporation of sand in the mixture led to the apparition of new contributions at 1114, 1096 and 1030 cm^{-1} related to quartz. After 400 min, similar Si-O-Si peak position shift was obtained (20 cm^{-1}). The Si-O-Ca peak position was slightly shifted to 912 cm^{-1}. Wollastonite incorporation did not induce major changes on the IRTF spectra compared to the reference sample (without filler). For argillite based samples, without filler, at t=0 min, the Si-O-Si and Si-O-Ca bonds were detected at 967 and 920 cm^{-1}, respectively. The initial position of Si-O-Si was lower than KM sample due to the higher alkalinity of the mixture since the pH value of argillite was higher than the pH value of metakaolin (13 and 8 for A and M, respectively). Moreover, the position of Si-O-Si band shifted to 937 cm^{-1} after 400 min, inducing higher shift value than KM sample (30 and 22 cm^{-1} for KA and KM samples, respectively). The incorporation of sand and wollastonite in argillite based mixtures induced the same variation as metakaolin based samples. The Si-O-Si peak position initially observed at 975 cm^{-1} was shifted to 951 cm^{-1}. However, the Si-O-Si peak position shift value decreased for samples containing sand and wollastonite (30, 24 and 14 cm^{-1} for KA, KASd and KAW samples, respectively). In the case of sediment based samples, without filler, the Si-O-Si peak position shift was about 20 cm^{-1}. Filler incorporation did not influence the shift value. In the presence of KNa solution, the Si-O-Si peak position shift of metakaolin based geopolymers was about 20 cm^{-1}. The same shift value was obtained in the case of samples containing sand and wollastonite. Argillite based sample showed a Si-O-Si peak position shift 30 cm^{-1} as a function of time. The presence of sand and wollastonite in the mixture decreased the shift value to 5 cm^{-1} and 19 cm^{-1} respectively suggesting a perturbation of the reaction. For sediment and KNa solution based samples, no effect of sand and wollastonite on the shift value was noticed (the shift value was observed to be about 19 cm^{-1}).

To sum up, irrespective of the solution (potassium or mix of potassium and sodium), argillite and sediment based mixtures were more alkaline than metakaolin based mixture due to the higher pH value of the raw aluminosilicate sources. The higher alkalinity of the mixture favored the dissolution, leading to more available species in the mixture which were able to form different phases at high temperature. Using mixed alkali cation solution, the dissolution of the

Proofs

aluminosilicate source was less complete than K solution based mixtures, due to the slow diffusivity of Na cation compared to K cation, leading to the formation of several networks, such as geopolymer network, in addition to an excess of silicate which was a source of weakness. Furthermore, the filler (sand or wollastonite) did not influence the geopolymerization reaction rate in the case of metakaolin and sediment based materials. However, for argillite based materials, the filler incorporation seemed to perturbate the reaction.

Water Amount and Thermal Behavior

Thermal analysis

In order to prove the interaction between the filler and geopolymer matrix with temperature, thermal analyses (DTA-DTG) were performed. An example of the weight loss curves and the derivative of the weight loss for metakaolin based samples is presented in Figure 2.5. The detailed weight losses are also reported in Table 2.7. Regardless of the sample, the major weight loss was detected at a temperature below than 200 °C. For metakaolin and potassium based samples

Proofs

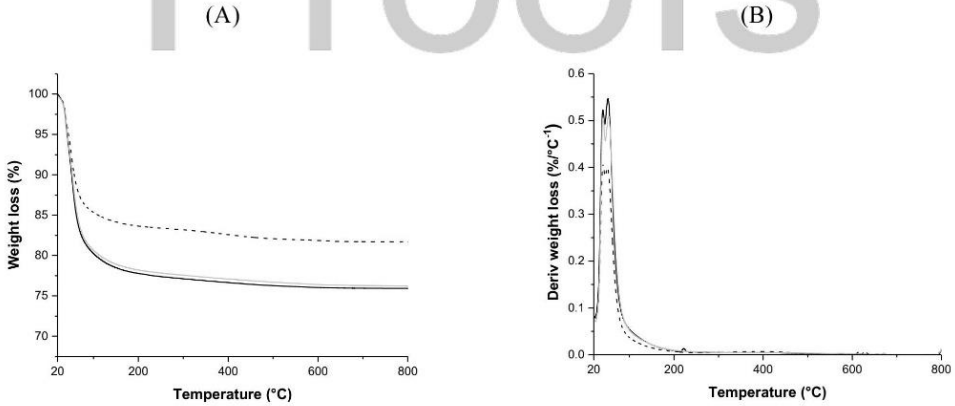


Figure 2.5 Examples of (A) weight loss and derivative of weight loss (B) for KM (black), KMSd (dash black) and KMW (grey) samples.

(KM), according to the derivative of weight loss (Figure 2.5B), the first weight loss showed two contributions: the first contribution between 30 and 100 °C accompanied with a major weight loss of 20% attributed to the release of free and adsorbed water [43], whereas the second one from 100 to 200 °C with a weight loss of 2.5% attributed to the water released from polycondensation reaction. The third

weight loss between 200 and 800 °C, related to structural water, was about 2%. This result was typical for metakaolin based geopolymers indicating that the major water in geopolymer materials was free, while the remainder water was adsorbed in small pores or in the form of structural hydroxyl groups [44,45]. This fact could also explain the drastic decrease of the mechanical strength after thermal treatment due to the release of water [46]. Using KNa solution, similar behavior was observed with a higher first weight loss at a temperature below 100 °C (26.3%). This fact could be explained by higher amount of free and evaporable water, also providing an explanation of the lower compressive strength compared to potassium based samples. In fact, the alkaline solution was more polymerized and, therefore, less reactive [47] leading to lower reactivity of the solution.

Table 2.7 Weight loss values deduced from TGA curves of the studied samples aged of 7 days

		Filler	Alkaline solution					
			K			KNa		
			Wt. loss 30 -100 °C (%)	Wt. loss 100 - 200°C (%)	Wt. loss 200-800 °C (%)	Wt. loss 30 -100 °C (%)	Wt. loss 100-200 °C (%)	Wt. loss 200-800 °C (%)
Aluminosilicate sources	M	-	19.7	2.5	2.0	26.3	2.4	1.8
	A		12.3	3.0	3.5	21.4	2.0	3.1
	S		19.5	2.5	2.5	18.4	2.1	2.7
	M	Sd	14.6	2.4	2.0	15.7	2.1	1.9
	A		14.4	2.1	2.6	19.0	1.5	3.47
	S		16.4	2.1	2.4	21.9	1.6	2.17
	M	W	19.3	2.5	2.0	25.8	2.2	1.63
	A		18.9	2.6	3.1	21.7	1.9	3.21
	S		18.4	2.6	2.7	26.2	1.9	2.17

Proofs

Regardless of the alkaline solution, the sand incorporation influenced only the first weight loss by decreasing the value from 19.7 to 14.6% and from 26.3 to 15.7% without and with sand, respectively. In fact, in presence of sand, the alkaline silicate solution reacted with metakaolin, but also with sand, as demonstrated by Tognonvi *et al.* [48], modifying the polycondensation reaction and, therefore, releasing a lower amount of water. However, wollastonite incorporation did not

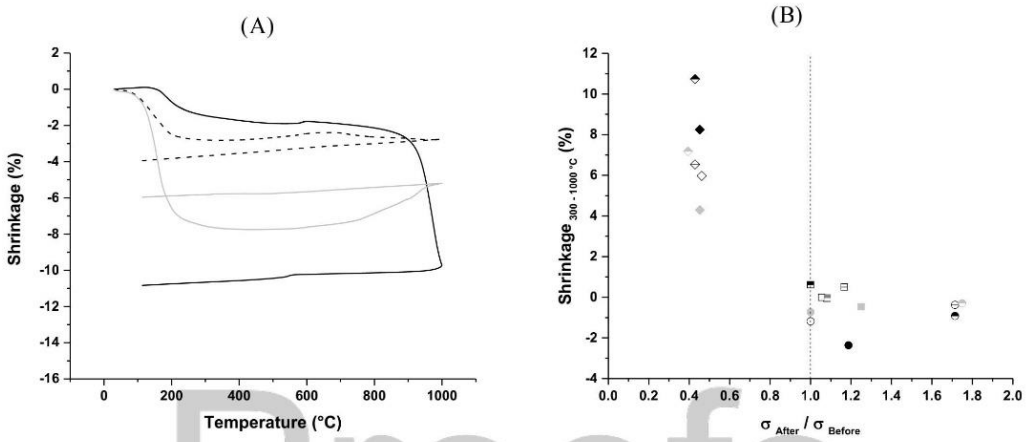
lead to any change. This fact could be explained by the stability of wollastonite in alkaline media, contrary to sand [49], leading to no or low extent of interactions. In the case of argillite based samples, a major weight loss of 15.3% was observed between 30 and 200 °C, which was attributed to the dehydration of the sample. This weight loss was lower than metakaolin based samples. In this case, more reactions (polycondensation and precipitation of other networks) were observed to occur [34]. After a temperature of 200 °C, a weight loss of 3.5% was observed, which was higher than metakaolin based materials and could be attributed to the decomposition of $Ca(OH)_2$ and calcite from argillite raw material or formed after alkali activation [50]. The resulting liberated free calcium reacted with silica from geopolymer amorphous phase and quartz to form wollastonite after thermal treatment. Similarly to metakaolin based samples, the sand incorporation led to a decrease in the weight loss related to free and adsorbed water. However, wollastonite was observed to have no effect. The weight losses obtained in the case of sediment based samples were quite similar to metakaolin based ones. Indeed, it was proven in a previous work [30] that despite the similar chemical composition of argillite and aluminosilicates, the sediment was characterized by higher aluminum and lower calcium availability which favored the polycondensation reaction.

Proofs

Dilatometry measurement

Further information about the dimensional stability of the different samples were gained through dilatometric measurements. Three typical examples of dilatometric curves for KM, KA and KS samples are gathered in Figure 2.6A. All dilatometric curves presented an important dimensional variation until 300 °C which was due to the loss of water contained in the porous network [51]. Subsequently, a zone of stability until 700 °C was noticed. The phase transition of quartz was visible close to 600 °C [52,53]. Above 700 °C, three behaviors could be distinguished: (i) a high shrinkage in the case of samples based on metakaolin, regardless of the alkaline solution (8.6 and 15.7% for KM and KNaM samples) in agreement with the viscous flow [54], (ii) an expansion, resulting from the decomposition of the carbonates species, followed by a small shrinkage in the case of argillite based samples which was due to viscous sintering and crystallization (2.4 and 0.9 % for KA and KNaA samples) and (iii) a small shrinkage in the case of sediment based samples (0.05 and 0.6% for KS and

KNaS samples). Irrespective of the sample, the fillers reduced the shrinkage value due to their refractory properties and possible modification of the granular skeleton [55]. The decomposition of carbonate species seemed to enhance the viscous flow formation. Thus, the dimensional stability depended on the aluminosilicate source and alkaline solution, and seemed to control the thermal behavior and evolution of the compressive strength after thermal treatment.



Proofs

Figure 2.6 (A) Examples of dilatometric curves of KM (black), KS (dash black) and KA (grey) samples and (B) variation of the shrinkage values between 300 and 1000°C in function of compressive strength ratio $\sigma_{after}/\sigma_{before}$ for the different samples based on M (◆), A (●) and S (■) aluminosilicate sources and K (filled) and KNa (semi-filled) alkaline solutions, empty with Sd and in grey with W.

In Figure 2.6B, the shrinkage values between 300 and 1000 °C were plotted as a function of the compressive strength ratio after and before thermal treatment ($\sigma_{after}/\sigma_{before}$). Regardless of the samples, the shrinkage decrease induced an increase in the compressive strength after thermal treatment ($\sigma_{after}/\sigma_{before} \geq 1$). Higher shrinkage values corresponding to lower $\sigma_{after}/\sigma_{before}$ ratios (≤ 1) were obtained for metakaolin based samples with both K and KNa alkaline solutions (the shrinkage values were about 8.0 and 11.0% and $\sigma_{after}/\sigma_{before}$ ratios were equal to 0.5 and 0.4 for KM and KNaM samples, respectively).

The filler incorporation (sand and wollastonite) reduced slightly the shrinkage values. In fact, the release of higher amount of water weakened the material and was responsible for the loss of mechanical properties and thermal resistance. In the case of sediment and

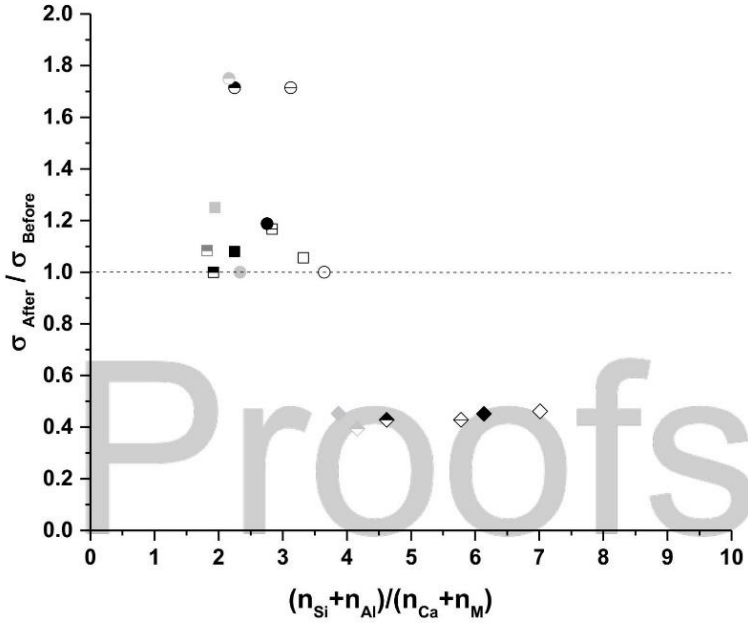
argillite based samples with and without fillers, quite similar low shrinkage values varying from -2.4 to 1.0% for KA and KS samples respectively were attributed to $1 \geq \sigma_{after}/\sigma_{before} \geq 1.8$, revealing the persistence or the increase of the compressive strength after thermal treatment. As a consequence, the presence of carbonates in the raw aluminosilicate sources decomposed as the temperature increased and provided free calcium to react with other species so as to crystallize new phases such as wollastonite and combeite. Furthermore, the alkali cation influenced the temperature of viscous flow appearance and the decomposition of the geopolymer phase, as in vitreous materials [56]. This result corroborated the SEM observations presented earlier (Figure 2.1) showing a viscous flow in addition to new phases with acicular form in the case of argillite and sediment based samples (KNaA and KNaS samples).

2.4 How to Control the Thermal Resistance?

The previously discussed data showed a direct relation between the thermal behavior and the chemical composition of the geopolymer mixture. Thus, the compressive strength ratio after and before thermal treatment ($\sigma_{after}/\sigma_{before}$) was plotted as a function of $(n_{Si}+n_{Al})/(n_{Ca}+n_M)$ molar ratio for the different samples in Figure 2.7. It was observed that the increase in the compressive strength after thermal treatment ($\sigma_{after}/\sigma_{before} \geq 1$) occured for samples having low $(n_{Si}+n_{Al})/(n_{Ca}+n_M)$ molar ratio varying between 1.8 and 3.6, i.e. argillite and sediment based samples. However, for higher molar ratios $(n_{Si}+n_{Al})/(n_{Ca}+n_M)$ varying from 4.2 to 7, the compressive strength decreased after thermal treatment ($\sigma_{after}/\sigma_{before} \leq 1$) which was the case of metakaolin based geopolymer irrespective of the alkaline solution. A higher increase in the compressive strength after thermal treatment was obtained for samples based on argillite and KNa solution (KNaA, KNaASd and KNaAW samples). This result could be explained by the higher amount of free calcium provided by argillite source and the presence of Na cation, from mixed alkali cation solution, favoring the decomposition of carbonates species and dehydroxylation of clays in relation with the lower melting temperature. Thus, the presence of free species able to interact with each other enhanced solid state reactions as the temperature increased and the formation of new crystalline phases reinforcing the structure. In the case of sediment based materials, independent of the alkaline solution, the lower availability of calcium compared to argillite induced lower amount of

Proofs

crystalline phase formation, permitting the persistence or slight increase of the compressive strength after thermal treatment. Finally, for metakaolin based samples, lower amount of formed phases, as previously demonstrated by XRD, due to lower amount of free species was responsible for the degradation of the structure and a reduction in the compressive strength.



Proofs

Figure 2.7 Variation of compressive strength ratio $\sigma_{after}/\sigma_{before}$ in function of $(n_{Si}+n_{Al})/(n_{Ca}+n_{M})$ molar ratio for the different samples based on M (◆), A (●) and S (■) aluminosilcate sources and K (filled) and KNa (semi-filled) alkaline solutions, empty with Sd and in grey with W.

To conclude, the chemical composition of the geopolymer mixture was observed to govern their thermal behavior. Moreover, the carbonate compounds decomposed as the temperature increased and the use of sodium cation enhanced the formation of crystalline phases.

2.5 Conclusions

This chapter is a comparative study of the shaping and thermal stability of geopolymers based on different aluminosilicate sources and alkaline solutions. For this, the behavior of metakaolin, argillite and

sediment in presence of potassium or mix of potassium and sodium based alkaline solutions was investigated. Different shapes, such as cylinders and sheets, of all compositions were successfully obtained. Moreover, the thermal behavior of the studied samples was evaluated by compressive strength before and after thermal treatment at 800 °C. Irrespective of the alkaline solution, a decrease in the compressive strength was demonstrated in the case of metakaolin based samples, whereas the compressive strength was observed to persist or increase for argillite and sediment based materials. This result was explained by the differences in chemical composition of the raw materials influencing the formed phases by solid state reactions after thermal treatment. In fact, a higher amount of formed crystalline phases was confirmed for samples containing calcium (from argillite and sediment) such as wollastonite, zeolite, diopside and hayune in presence of potassium cation as well as kalsilite, leucite and combeite in the case of mixed cations alkaline solution, leading to the persistence or increase of the mechanical strength after thermal treatment in contrast to metakaolin based samples.

Furthermore, the influence of sand and wollastonite as mineral fillers was also identified. Before thermal treatment, the filler incorporation led to a reduction in the mechanical properties using potassium alkaline solution and a persistence of the compressive strength using potassium and sodium alkaline solution. After thermal treatment, the filler incorporation did not improve the mechanical properties and weakened in some cases after thermal treatment, as compared to samples without filler. In fact, the difference of solid to liquid ratio caused by the filler incorporation in addition to the interaction between the filler and matrix during the material formation induced the formation of several networks and a heterogeneous structure, which degraded the thermal stability of the materials. Sand was proven to be more effective for interaction with the alkaline solution. Also, wollastonite induced disorder in the granular skeleton due to its higher water demand. Finally, the composition of the mixture, i.e. calcium and aluminum content and alkali cation type, controlled the mechanical properties after thermal treatment.

Proofs

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Argeco, Imerys, Andra and EDF (TREE: Technologies and Research for Energy Efficiency) for supplying aluminosilicate samples.

References

1. Davidovits, J. (1991) Geopolymers, inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **37**(8), 1633-1656.
2. Duxson, P. (2006) *The Structure and Thermal Evolution of Metakaolin Geopolymers*, Ph. D. thesis, University of Melbourne, Australia.
3. Autef, A., Joussein, E., Poulesquen, A., Gasgnier, G., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J., and Rossignol, S. (2013) Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. *Powder Technology*, **250**, 33-39.
4. Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H., and Chen, Y. (2009) Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, **493**, 49-54.
5. Buchwald, A., Hohman, M., Posern, K., and Brendler, E. (2009) The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Applied Clay Science*, **46**, 300-304.
6. Essaidi, N., Samet, B., Baklouti, S., and Rossignol, S. (2014) Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures. *Applied Clay Science*, **88-89**, 221-227.
7. Hu, N., Bernsmeier, D., Grathoff, G. H., and Warr, L. N. (2017) The influence of alkali activator type, curing temperature and gibbsite onthe geopolymerization of an interstratified illite-smectite rich clay from Friedland. *Applied Clay Science*, **135**, 386-393.
8. Provis, J. L., Palomo, A., and Shi, C. (2015) Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, **78**, 110-125.
9. Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L., and Van Deventer, J. S. J. (2008) Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, **38**, 554-564.
10. Sabbatini, A., Vidal, L., Pettinari, C., Sobrados, I., and Rossignol, S. (2017). Control of shaping and thermal resistance of metakaolin-based geopolymers. *Materials & Design*, **116**, 374-385.
11. Mairitsch, E., and Harmuth, H. (2017) Composition and properties of a metakaolin-based geopolymer binder suitable for shaping using a slinger. *Construction and Building Materials*, **156**, 277-283.
12. Zhang, Z., Wang, K., Mo, B., Li, X., and Cui, X. (2015) Preparation and characterization of a reflective and heat insulative coating based on geopolymers. *Energy and Buildings*, **87**, 220-225.
13. Yunsheng, Z., Wei, S., Li, Z., and Xiangming, Z. (2009) Geopolymer extruded composites with incorporated fly ash and polyvinyl alcohol short fiber. *ACI Materials Journal*, **106** (1), 3-10.
14. Zhong, J., Zhou, G.-X., He, P.-G., Yang, Z.-H., and Jia, D.-C (2017) 3D

Proofs

printing strong and conductive geo-polymer nanocomposite structures modified by graphene oxide. *Carbon*, **117**, 421-426.
15. Xia, M., and Sanjayan, J. (2016) Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications. *Materials & Design*, **110**, 382-390.
16. Cheng, T. W., and Chiu, J. P. (2003) Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering*, **16**, 205-210.
17. Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., Pastor, J. Y., and Martin, A. (2008). New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: Performance at high temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, **90**(10), 3308-3314.
18. Duxson, P., Lukey, G. C., and Van Deventer, J. S. J. (2006) Evolution of gel structure during thermal processing of Na-geopolymer gels. *Langmuir*, **22**, 8750-8757.
19. Buchwald, A., Vicent, M., Kriegel, R., Kaps, C., Monzo, M., and Barba, A. (2009) Geopolymeric binders with different fine fillers-Phase transformations at high temperatures. *Applied Clay Science*, 46, 190-195.
20. Barbosa, V. F. F., and MacKenzie, K. J. D. (2003) Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. *Materials Letters*, **57**, 1477-1482.
21. Zhang, H., Kodur, V., Cao, L., and Qi, S. (2014) Fiber reinforced geopolymers for fire resistance applications. *Procedia Engineering*, **71**, 153-158.
22. Rickard, W. D. A., Temuujin, J., and Van Riessen, A. (2012) Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358** (15), 1830-1839.
23. Bernal, S. A., Rodriguez, E. D., de Gutierrez, R. M., Gordillo, J., and Provis, J. L. (2011) Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *Journal of Materials Science*, **46**, 5477-5486.
24. Bakharev, T. (2006) Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement Concrete Research*, **36**, 1134-1147.
25. Vickers, L., and Rickard, W. D. A., and Van Riessen, A. (2014) Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymers. *Thermochimica Acta*, **580**, 20-27.
26. Bernal, S. A., Bejarano, J., Garzon, C., de Gutierrez, R. M., Delvasto, S., D., and Rodriguez, E. (2012) Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites. *Composites, Part B: Engineering*, **43**, 1919-1928.
27. Sarkar, M., Dana, K., and Das, S. (2015) Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and

Proofs

added aluminosilicate fillers. *Journal of Molecular Structure*, **1098**, 110-118.

28. Trindade, C. A. C., Alcamand, A. H. A., Borges, R. P. H., and Silva, A. F. (2017) Influence of elevated temperatures on the mechanical behavior of jute-textile-reinforced geopolymers. *Journal of Ceramic Science and Technology*, **8**, 389-398.
29. Gharzouni, A., Dupuy, C., Sobrados, I., Joussein, E., Texier-Mandoki, N., Bourbon, X., and Rossignol, S. (2017) The effect of furnace and flash heating on COx argillite for the synthesis of alkali-activated binders. *Journal of Cleaner Production*, **156**, 670-678.
30. Gharzouni, A., Ouamara, L., Sobrados, I., and Rossignol, S. (2018) Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability. *Journal of non-crystalline solids*, **484**, 14-25.
31. Rovnanik, P., and Safrankova, K., (2016) Thermal behavior of metakaloin/fly ash geopolymer with chamotte aggregate. *Materials*, **9**, E535.
32. Fletcher, R. A., MacKenzie, K. J. D., Nicholson, C. L., and Shimada, S. (2005) The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 1471-1477.
33. Sanz, J., and Serratosa, J. M. (1984) ^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution MAS-NMR Spectra of Phyllosilicates. *Journal of the American Chemical Society*, **106**, 4790-4793.
34. Kirkpatrick, R. J., Kinsey, R. A., Smith, K. A., Henderson, D. M., and Oldfield, E. (1985) High-resolution solid-state Na-23, Al-27, and Si-29 Nuclear Magnetic-Resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. *American Mineralogist*, **70**, 106-123.
35. Mackenzie, K. J. D., Brown, I. W. M., Cardile, C. M., and Meinhold, R. H. (1987) The thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state 29-Si and 27-AI NMR. *Journal of Materials Science*, **22**, 2645-2654.
36. Hovis, G. L., Spearing, D. R., Stebbins, J. F., Roux, J., and Clare, A. (1992) X-ray powder diffraction and ^{23}Na, ^{27}A1, and ^{29}Si MAS-NMR investigation of nepheline-kalsilite crystalline solutions. *American Mineralogist*, **77**, 19-29.
37. Rahier, H., Wastiels, J., Biesemans, M., Willlem, R., Van Assche, G., and Van Mele, B. (2007) Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *Journal of Materials Science*, **42**, 2982-2996.
38. Dambrauskas, T., Baltakys, K., Eisinas, A., and Siauciunas, R. (2017) A study on the thermal stability of kilchoanite synthesized under hydrothermal conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **127**, 229-238.
39. Wu, Y., Wu, X., and Tu, B. (2017) Phase relations of the nepheline-

Proofs

kalsilite system: X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, **712**, 613-617.

40. Kim, K. D., and Lee, S. H. (1997) Viscosity behavior and mixed alkali effect of alkali aluminosilicate glass melts. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **105**(10), 827-832.
41. Lizcano, M., Kim, H. S., Basu, S., and Radovic, M. (2012) Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. *Journal of Materials Science*, **47**, 2607-2616.
42. Peyne, J., Gautron, J., Doudeau, J., Joussein, E., and Rossignol, S. (2017) Influence of silicate solution preparation on geomaterials based on brick clay materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **471**, 110-119.
43. Perera, D. S., Vance, E. R., Finnie, K. S., Blackford, M. G., Hanna, J. V., Cassidy, D. J. and Nicholson, C. L. (2005) Disposition of water in metakaolinite-based geopolymers. *Ceramic Transactions*, **185**, 225-36.
44. Duxson, P., Lukey, G. C., and Van Deventer, J. S. J. (2007) Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C. *Journal of Materials Science*, **42**, 3044-3054.
45. White, C. E., Provis, J. L., Proffen, T., and Van Deventer, J. S. J. (2010) The effects of temperature on the local structure of metakaolin-based geopolymer binder: A neutron pair distribution function investigation. *Journal of the American Ceramic Society*, **93**(10), 3486-3492.
46. Kong, D. L. Y., Sanjayan, J. G., and Sagoe-Crentsil, K. (2007) Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, **37**, 1583-1589.
47. Vidal, L., Gharzouni, A., Joussein, E., Colas, M., Cornette, J., Absi, J., and Rossignol, S. (2017) Determination of the polymerization degree of various alkaline solutions: Raman investigation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **83**, 1-11.
48. Tognonvi, M. T., Soro, J., Gelet, J. -L., and Rossignol, S. (2012) Physico-chemistry of silica / Na silicate interactions during consolidation. Part 2: Effect of pH. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, 492-501.
49. Halder, S., and Walther, J. V. (2011) Dissolution Mechanism of Wollastonite in Alkaline Solutions in Relation to Other Ca- and Mg-Bearing Pyroxenes. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2011*, USA. Online: http://adsabs.harvard.edu/abs/2011AGUFMEP43C0714H (assessed 18th September 2018).
50. Dupuy, C., Gharzouni, A., Texier-Mandoki, N., Bourbon, X., and Rossignol, S. (2018) Alkali activated materials based on COx argillite: formation, structure and mechanical properties, *Journal of Ceramic Science & Technology*, **9**, 127-140.
51. Duxson, P., Lukey, G. C., and Van Deventer, J. S. J. (2006) Thermal

Proofs

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été effectué dans le but d'élaborer des géopolymères à partir de trois types d'argile et deux types de sable marocains pour la restauration des monuments historiques. Les revêtements doivent préserver l'authenticité de ces monuments, assurer une réparation durable, résister aux contraintes climatiques et ne pas induire de dommages à ce patrimoine.

Afin d'atteindre les objectifs fixés, une activation alcaline des argiles marocaines a été réalisée pour obtenir des formulations de géopolymères adaptés à l'utilisation ciblée. Les caractérisations structurale et physicochimique des argiles brutes et calcinées ont montré, une similitude entre ces matières premières en terme de composition minéralogique. La calcination de ces argiles à 700 °C conduit à des changements structuraux, se manifestant essentiellement par la déhydroxylation de la kaolinite et la décomposition partielle ou totale des espèces carbonatées. Les domaines de faisabilité de géopolymères dans le ternaire Argile-Métakaolin-Sable ont été délimités pour chacune des trois argiles marocaines. La caractérisation des matériaux obtenues par des suivis IRTF a permis de mettre en évidence les réactions de polycondensation responsables de la formation de réseaux résultant de la phase réactive et des interactions entre les impuretés des argiles marocaines et la solution d'activation. Des tests à 800 °C ont montré que les géopolymères à base d'argiles naturelles gardent leur résistance mécanique alors que le liant géopolymère de référence présente une résistance mécanique plus faible.

Parmi les différentes formulations, trois formulations ($SA3_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$, $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb1_{33}$ et $SM1_{100}$) ont été sélectionnées de par leur propriété rhéologique adaptée pour leur application comme revêtement au moyen d'un pistolet. Ces formulations ont été appliquées sur des substrats en pierres naturelles, en béton ou en plâtre. Les conditions opératoires retenues ont été l'utilisation d'un pistolet à crépir en utilisant une buse de 4 mm de diamètre, une pression d'air de 3 Bar et une distance d'application de 40 cm. Les différents revêtements appliqués ont été placés dans trois conditions de stockage (20 °C/ 50 et 85 % HR) et en conditions extérieures ($-2{,}3 \leq T \leq 19{,}4$ ° C et $40 \leq HR \leq 99\%$). Les résultats obtenus montrent une tenue de ces revêtements face aux différentes conditions. Des valeurs de test

d'adhérence de 2 à 9 MPa obtenues sont supérieures au seuil requis qui est de 1 MPa validant ainsi l'application. Ces données sont corrélées aux données physicochimiques du substrat telles que la rugosité et la porosité. Afin d'expliquer ces données, les profils de concentration par microscopie électronique à balayage ont montré une diffusion de l'élément potassium au sein du substrat de l'ordre de 4 µm pour une pierre naturelle et de 8 µm pour le béton. Par conséquent, l'adhérence du revêtement n'est pas purement physique et peut être aussi de nature chimique.

Ces résultats indiquent la possibilité de restaurer d'anciens monuments sans causer de changements irréversibles du substrat. En perspectives, il serait envisageable de:

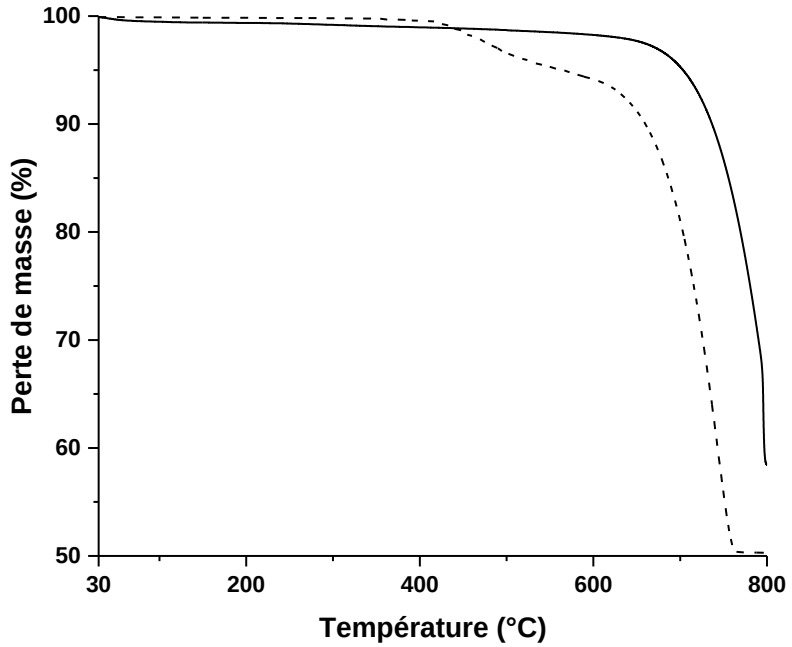
(i) Transposer les résultats obtenus à une plus grande échelle, en appliquant ces revêtements sur une section d'un mur de monuments et de suivre leur évolution à long terme.

(ii) Elargir le champs d'application de ces revêtements à des domaines autres que la restauration de monuments.

(iii) Incorporer des renforts provenant de déchets à recycler (restes de briques ou de poterie) dans la matrice géopolymère.

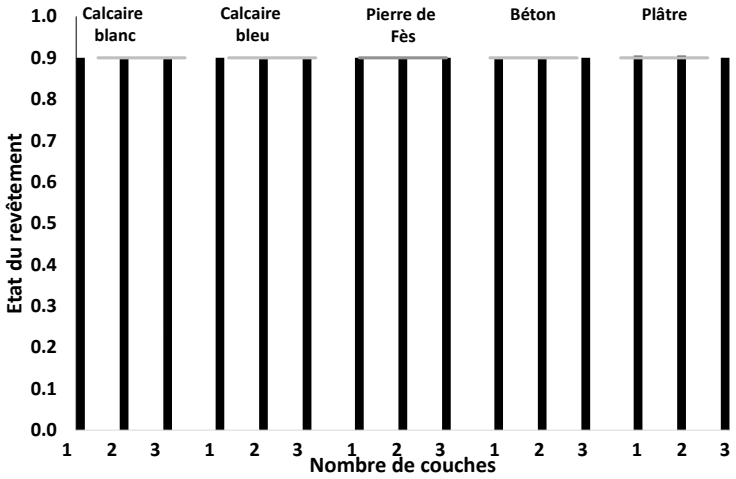
ANNEXES
CHAPITRE III

Annexe A : *thermogrammes des sables, Sb1 (—) et Sb2 (--) entre 30 et 800 °C.*

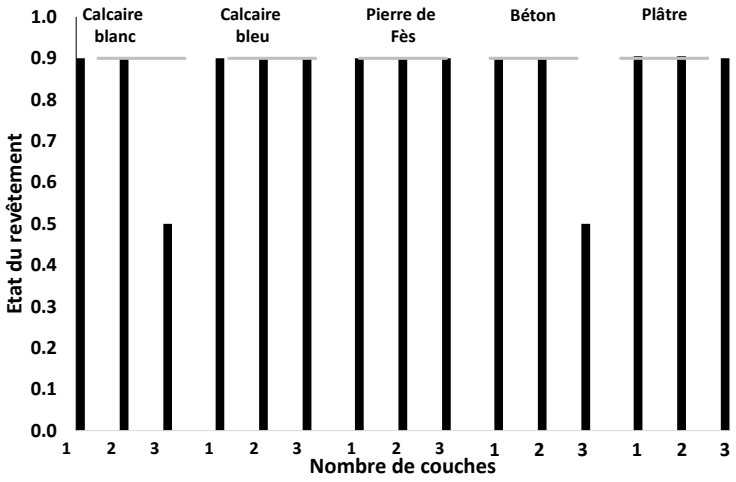


Annexe B : *bilan des observations visuelles des essais de projection du revêtement* $SA5_{33}^{700}M1_{33}Sb2_{33}$ *à 10 minutes (A) et à 25 minutes d'intervalle (B), avec (■) stocké à 50%, et (■) à 85% d'humidité relative.*

(A)



(B)



Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

Etablissement : Facultés des Sciences et Techniques de Fès

Titre de la thèse : Préparation de géopolymères à partir de quelques types d'argiles Marocaines, étude, faisabilité et tests de revêtements

Nom et prénom du candidat : EL KHOMSI Anass
Spécialité : Sciences Et Génie des Matériaux et des procédés

Résumé de la thèse

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration d'un liant géopolymère à base d'argiles et de sables marocains de la région de Fès. Ces matières premières ont été caractérisées par différentes techniques physicochimiques et structurale comme la fluorescence X, l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier, ces analyses ont été effectuées sur ces matières à l'état naturel et calcinées à 700 °C, puis une activation alcaline a été effectué avec une solution de silicate de potassium.

La faisabilité de géopolymères à base de ces précurseurs a été étudiée et des formulations ont été élaborées. Les matériaux ainsi obtenus présentent des propriétés thermiques et mécaniques intéressantes. En effet, ils ont de faibles valeurs de retrait en température comparés à ceux des géopolymères conventionnels à base de Métakaolin et des résistances mécaniques en compression comprises entre 5 et 50 MPa. Trois formulations présentant les propriétés rhéologiques adéquates pour la projection à l'aide d'un pistolet à crépir ont été utilisées comme revêtements sur cinq types de substrats. Les résultats obtenus montrent une tenue de ces revêtements et des adhérences allant de 2 à 9 MPa. Les interactions entre les revêtements et les substrats conduisent à une interphase d'une épaisseur de l'ordre de 8 µm acceptable pour des travaux de restauration.

Ces liants géopolymères peuvent être destinés à la restauration des monuments historiques tout en préservant l'authenticité des structures d'origine.

Mots clés : Argiles –Formulations – Géopolymères – Revêtement – Monuments