

République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département Génie des Procèdes



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des Procèdes  
Domaine : Sciences et technologies  
Filière : Génie des Procèdes  
Spécialité : Génie des Procèdes des Matériaux  
Thème

## **Synthés et caractérisation de liant hydrauliques**

**Présenté Par :**

- 1) M. AHMED HASSEN MAHMOUD
- 2) M.ADDA BENIKHLEF ZOUHEIR

**Devant le jury composé de :**

Dr. Chouat Nadjat	M C A. UAT.B.B (Ain Temouchent )	Présidente
Dr.Younes Kawther	M C B UAT.B.B (Ain Temouchent )	Examinatrice
Dr. Merabten Meriem	M C B UAT.B.B (Ain Temouchent )	Encadrante

*Année Universitaire 2023/2024*

# Remerciement

Au début, nous remercions Dieu seul et puissant pour sa miséricorde compatissante, grâce à son soutien dans notre processus éducatif et dans notre projet.

Nos plus profonds et sincères remerciements vont à notre encadreur Dr Merabtene qui a accepté de nous encadrer, conseiller, orienter et de nous faire confiance, nous soutenir et ceci toujours dans la décontraction et la bonne humeur.

Nos vifs remerciements sont adressés aux membres du jury, de nous avoir honoré de leur présence et d'avoir voulu évaluer ce travail.

Nous offrons aussi le plus chaleureux merci pour *au personnel du laboratoire, pour leur patience et leurs précieuses aides, pendant la réalisation de ce travail.*

Nos chaleureux remerciements s'adressent également à nos parents. Et nos familles.

En fin, nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de loin ou de près pour l'élaboration de ce travail.



## **Résumé :**

Le but de cette étude est de synthétiser des liants géopolymères comme une alternative écologique au ciment conventionnel. Les géopolymères synthétisés sont d'une composition moléculaire proche de  $(4\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{K}_2\text{O})$ . Ils ont été obtenus à partir d'un pur kaolin algérien naturel après calcination à  $800^\circ\text{C}$ . Le mélange a été attaqué par une solution alcaline de KOH 8M et alumine pur et séchée à l'étuve à  $40^\circ\text{C}$ . La fluorescence X, la diffraction des rayons X, ainsi que l'analyse infrarouge, ont été utilisées pour caractériser les géopolymères synthétisés. Des essais mécaniques de pâte ont été effectués sur des éprouvettes cylindriques de 20 mm de diamètre et de hauteur pour évaluer les performances mécaniques de ces géopolymères.

Les résultats ont montré que les produits élaborés étaient composés d'une phase amorphe de molécules de géopolymère avec d'autres phases cristallisées d'aluminosilicates. L'analyse infrarouge a révélé des groupes fonctionnels de  $(-\text{Si-O-Al}-$  et  $-\text{Si-O-Si}-)$ , ce qui pourrait témoigner de la formation de liants géopolymères. Les résultats des tests mécaniques ont indiqué que ces géopolymères ont une résistance à la compression supérieure à 33 MPa après 28 jours de durcissement.

**Mots clés :** Sciences de l'environnement, Géopolymère, solution alcaline , Kaolin

**Abstrat :**

The aim of this study is to synthesize geopolymer binders as an ecological alternative for conventional cement. It is intended to have geopolymer binders with molecular composition close to  $(4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O})$ . They were obtained from Algerian poor natural kaolin after calcination at  $800^\circ\text{C}$ . The mixture was attacked by KOH-alkaline solution of 8M and dried in an oven to  $40^\circ\text{C}$ . Fluorescence X analysis, X-ray Diffraction and Infrared analysis were used to characterize the synthesized geopolymer. Mechanical tests of pure paste were carried out on cylindrical specimens of 20mm diameter and 20mm height to evaluate the mechanical performance of these geopolymers.

The results showed that the elaborated products were composed from an amorphous phase of geopolymer molecules with other crystallized phases of aluminosilicates. The infrared analysis revealed functional groups of  $(-\text{Si-O-Al}-$  and  $-\text{Si-O-Si}-)$ , which could testify to the formation of geopolymer binders. The mechanical test results indicated that these geopolymers have a compressive strength of over 33 MPa after 28 days of hardening.

**Keywords:** Environmental science; Geopolymer; Alkaline solution; kaolin

## ملخص

تركز هذه الدراسة على تصنيع مواد رابطة جيوبوليمرية كبديل صديق للبيئة للأسمنت التقليدي. التركيبة المستهدفة لهذه تتضمن عملية التصنيع استخدام الكاولين الطبيعي الفقير من ( $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{K}_2\text{O}$ ) المواد الرابطة هي حوالي (4) KOH بعد ذلك يتم معالجة هذا الكاولين المكلس بمحلول قلوي  $^\circ\text{C}$  الجزائر، والذي يتم تكليس عند درجة حرارة 800 تمت عملية تحليل المواد الجيوبوليمرية المصنعة باستخدام تحليل فلورية  $^\circ\text{C}$  ويجفف عند درجة حرارة 40 M بتركيز 8 وتم تقييم الخصائص الميكانيكية (IR) ، والتحليل بالأشعة تحت الحمراء (XRD) الأشعة السينية، حيود الأشعة السينية من خلال اختبارات قوة الضغط على عينات أسطوانية بأبعاد 20 مم في القطر و 20 مم في الارتفاع. تشمل النتائج الرئيسية ما يلي: تحليل التركيب: وُجد أن الجيوبوليمرات تتكون بشكل رئيسي من طور غير متبلور نموذجي لجزيئات الجيوبوليمر، بالإضافة إلى أطوار ألومينوسيليكات متبلورة. التحليل بالأشعة تحت الحمراء: كشف التحليل بالأشعة تحت ، مما يؤكد تكوين هياكل الجيوبوليمر. الأداء -Si-O-Si- و -Si-O-Al- الحمراء عن وجود مجموعات وظيفية مثل الميكانيكي: أظهرت الجيوبوليمرات المصنعة قوة ضغط تزيد عن 33 ميجا باسكال بعد فترة تصلب تبلغ 28 يومًا. تشير هذه النتائج إلى أن الجيوبوليمرات المصنعة تتمتع بخصائص ميكانيكية وتركيبية واعدة، مما يجعلها بديلاً بيئياً محتملاً للأسمنت التقليدي

..الكلمات المفتاحية: علم البيئة، جيوبوليمر، محلول قلوي، كاولين

## Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre I : Historique et Généralités sur la fabrication des ciments	
1.Historique.....	4
2 .le ciment .....	5
3 . constituants de base du ciment.....	5
3 .1 . matières premières.....	6
3 .1 .1.calcaires.....	6
3 .1 .2 .argiles.....	7
3 . 1.3.éléments argileux calcaires .....	7
3 .2 .matières de correction .....	7
3 .2 .1.minerai de fer .....	7
3 .2 .2 . le gypse .....	8
3.2 .3 .la bauxite .....	8
3 .3 .les matièressecondaires :ajouts.....	8
3 .3 .1 . la pouzzolane naturelle .....	8
3 .3 .2 . laitiers de hauts fourneaux .....	8
3 .3 .3 .les cendres volantes siliceuses (V) ou calciques (W).....	9
3 .3 .4 .les calcaires .....	9
3 .3 .5 .les schistes calcinés.....	9
3 .3 .6 . les sulfates de calcuim.....	10
3.3 .7 . les fumées de silice (D).....	10
4 .les ciments en général (type et normalisation).....	10
4 .1 .ciments portland .....	11
4 .2 .ciment de haut fourneau (CHF).....	11
4.3 .ciments de clinker (CLK) .....	12
4 .4 .cimentspouzzolaniques.....	12
4 .5 .ciments de laitier et aux cendres (CLC).....	12

4.6 .autres ciments .....	13
5 . quelques caractéristiques des principaux ciments .....	13
5.1 .classe de la résistance .....	13
6 .processus de fabrication de ciments .....	14
6.1 .extraction.....	15
6.2 .concassage .....	16
6.3 .broyage du cru .....	18
6.4 .séparation .....	19
6.5 .homogénéisation.....	19
6.6 .zone de cuisson.....	19
Chapitre 2 :géopolymères	
1.Historique des Géopolymeres .....	22
1.1 .définition de géopolymères .....	23
2 . différents types de géopolymères.....	24
2.1 .géopolymères à base de laitier.....	24
2.2 .géopolymères à base des roches volcaniques .....	24
2.3 .ciment géopolymèresà base de cendres volantes .....	25
3 .microstructure du liant géopolymères à l'état durci .....	25
4.application des géopolymères.....	26
5 .avantages et inconvénients des géopolyméézs.....	27
6.Techniques de caractérisation.....	28
6.1. Fluorescence X.....	28
6.2. Granulométrie Laser.....	29
6.3. Diffractométrie des rayons X (DRX).....	30
6.4. Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	31
6.5. Essais mécaniques .....	32

Chapitre3 : Synthèse et caractérisation de liant géopolymeres à partir de kaolin naturel

1. matérieles et méthodes .....	35
2. réactifs utilisés.....	35
3. matières premières utilisés .....	35
3.1.. les kaolins .....	35
4. formulation des géopolymères .....	36
4.1.Préparation du metakaolin.....	36
4.2.Protocole de synthese du geopolymere liant à partir de Metakaolin.....	36
5.Résultat et discussion .....	38
5.1 . Analyses chimiques par Fluorescence X (FRX).....	38
5.2. Analyse granulométrique.....	38
5.3. Analyse minéralogique par Diffractométrie des Rayons X (DRX).....	39
5.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	40
5.5.Characterisation des Geopolymeres synthétisés.....	41
5.5.1. Analyse chimique par Fluorescence X du géopolymère synthétisé.....	41
5.5.2. Analyse minéralogique par Diffraction des Rayons X du Géopolymère .....	42
5.5.3. Analyse du géopolymère synthétisé par la technique Infrarouge FTIR.....	43
5.5.4. Résistance à la compression de la pâte géopolymère élaborée (GMK).....	44
Conclusion .....	46



## Liste des tableaux

<b>Numéro</b>	<b>Titre du tableau</b>	<b>page</b>
<b>1</b>	<b>Composition chimique de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf.</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Caractéristiques chimiques du laitier.</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Caractéristiques chimiques de la fumée de silice.</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Classe de résistances des ciments.</b>	<b>13</b>
<b>5</b>	<b>les différents procédés de fabrication des ciments.</b>	<b>14</b>
<b>6</b>	<b>Compositions chimiques par Fluorescence X du Kaolin utilisé</b>	<b>38</b>
<b>7</b>	<b>Composition chimique, déterminée par Fluorescence X, du géopolymère obtenu (GMK)</b>	<b>42</b>

## Liste des figures.

<b>Numéro</b>	<b>Titre de la figure</b>	<b>page</b>
<b>1</b>	<b>Schéma de la fabrication du ciment.</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Carrière d'extraction d'argile et de calcaire.</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>Concassage des matières premières au niveau de la carrière.</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>Camion de transport de la carrière.</b>	<b>17</b>
<b>5</b>	<b>Transporteurs mécaniques.</b>	<b>17</b>
<b>6</b>	<b>Hall de pré-homogénéisation.</b>	<b>18</b>
<b>7</b>	<b>Broyeur cru.</b>	<b>18</b>
<b>8</b>	<b>Le four rotatif.</b>	<b>19</b>
<b>9</b>	<b>formulation de géopolymère.</b>	<b>24</b>
<b>10</b>	<b>Micrographies SEM de (a-e) sections polies et (f) surface de fracture des échantillons.</b>	<b>26</b>
<b>11</b>	<b>L'institut GCI (The Global Change Institute) à l'université du Queensland, Australie.</b>	<b>27</b>
<b>12</b>	<b>Spectrophotometre FRX Philips PW 1404 X utilisé</b>	<b>29</b>
<b>13</b>	<b>Granulomètre laser Mastersizer 2000 utilisé</b>	<b>30</b>
<b>14</b>	<b>Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires</b>	<b>31</b>
<b>15</b>	<b>Spectrophotomètre FTIR Alpha Brucker utilisé</b>	<b>32</b>
<b>16</b>	<b>Dispositif expérimental de l'essai de compression</b>	<b>33</b>
<b>17</b>	<b>Echantillon brut de kaolin</b>	<b>35</b>
<b>18</b>	<b>photo d'argile obtenue</b>	<b>37</b>

<b>19</b>	<b>Schema du protocole de synthese du geopolymere</b>	<b>37</b>
<b>20</b>	<b>Distribution granulometrique du Kaolin (K) déterminée par la technique de Granulometrie Laser</b>	<b>39</b>
<b>21</b>	<b>Diffractogrammes des rayons X du Kaolin (K) et du Metakaolin (MK)</b>	<b>40</b>
<b>22</b>	<b>Spectre infrarouge du Kaolin et Metakaolin</b>	<b>41</b>
<b>23</b>	<b>Diffractogrammes des Rayons X du Géopolymère à base de Metakaolin (GMK) à 0, 14 et 28 jours de durcissement.</b>	<b>43</b>
<b>24</b>	<b>Spectres Infrarouge (FTIR) du GMK durci à 28 jours et de ses matières premières (Kaolin et Metakaolin)</b>	<b>44</b>
<b>25</b>	<b>Comparaison de la Résistance à la compression du GMK et du CEM I 42,5</b>	<b>45</b>

# Introduction générale

Le ciment est nécessaire à la fabrication du béton. En termes d'énergie nécessaire à sa production, le ciment se classe au troisième rang de tous les matériaux, devancé seulement par l'acier et l'aluminium. Selon certaines études, la fabrication d'une tonne de ciment génère environ une tonne de CO<sub>2</sub>. Il est responsable d'environ 9% des émissions de ce gaz sur la planète. Cette situation doit être prise au sérieux car le béton est appelé à jouer un rôle de plus en plus important dans le développement et le maintien de l'activité humaine. L'utilisation de résidus industriels récupérés et recyclés, tels que les ajouts cimentaires et les gisements de ressources naturelles tels que la pouzzolane et le laitier, comme produits de remplacement partiel du ciment Portland dans le béton, permet de réduire les émissions des gaz à effet de serre et se traduit par la fabrication d'un béton non polluant et durable sur le plan environnemental. La minimisation de l'élimination de ces résidus industriels et la diminution de la demande en ressources présente généralement une durée de vie plus longue que le béton «traditionnel»

Dans l'industrie de ciment lorsqu'un des ajouts cimentaires est ajouté au ciment, ce dernier est dit « binaire » et s'il y'en a deux ajouts il est appelé « ternaire ». Cette approche qui consiste à unir divers matériaux cimentaires existe depuis le début des années 80. Par contre ce n'est que depuis quelques années que l'industrie du béton se montre de plus en plus réceptive à cette nouvelle façon de faire le béton.

Lorsqu'un des ajouts cimentaires est ajouté au ciment il permet au béton de poursuivre sa performance mécanique même après la période de mûrissement normale de 28jours, c'est pourquoi il est utilisé pour des projets de constructions devant être particulièrement durables, comme les chaussées, les ponts, les tunnels, les viaducs, les barrages et les plates-formes pétrolières

L'utilisation intensive du ciment dans la construction entraîne de graves conséquences pour l'environnement pour ce la l'industrie recherche Un nouveau liant, dit géopolymère, à faible impact environnemental

Les géopolymères sont souvent considérés comme des substituts possibles au ciment Portland. Ce sont des liants qualifiés de ciment aluminosilicate alcalin. Ils sont généralement fabriqués à partir d'argile et/ou de déchets industriels tels que les cendres volantes, laitiers activés par des solutions alcalines, contenant généralement une certaine quantité d'hydroxyde

métallique. Les géopolymères ont une large gamme d'applications car leurs propriétés telles que la résistance au feu et la résistance aux attaques acide.

# Chapitre 1

## Généralités sur le ciment

## 1. Historique :

Dans la préhistoire et au début l'antiquité les maçonneries étaient soit liées à l'argile, soit réalisées sans liant, comme les murs pélagiques de Grèce ou les murs incas [1]. A Babylone, les maçonneries de briques étaient liées au bitume. Les Egyptiens utilisèrent pour les pyramides, notamment, un plâtre grossier produit par cuisson d'un gypse (sulfate de calcium) impur. Les Grecs furent parmi les premiers constructeurs employant la chaux obtenue par cuisson du calcaire (carbonate de chaux). Les Romains se servirent beaucoup de la chaux dans leurs constructions, mais améliorèrent ce liant dès le 1er siècle avant J.-C en l'additionnant de pouzzolane soit naturelle comme les cendres volcaniques actives, soit artificielles comme les briques pilées. Ils obtinrent ainsi un liant hydraulique, appelé ciment romain, qui est en fait intermédiaire entre une chaux et un véritable ciment. Celui-ci permit de construire de grands ouvrages hydrauliques, tel le pont du Gard, ou maritimes tels les ports. Aucun progrès ne fut accompli sur les liants pendant le moyen âge, dont les principales constructions-cathédrales- doivent leur réussite surtout aux progrès réalisés dans l'art de tailler et d'assembler les pierres. [2]

C'est seulement au XVIIIe siècle, les procédés de cuisson s'améliorent, que des chaux hydrauliques, intermédiaires entre les chaux et les ciments, furent produits. En 1756 l'Anglais Smeaton, en mélangeant celles-ci avec des pouzzolanes, obtint un mortier aussi dur que la pierre de portland. Cette élaboration fut reprise par ses successeurs. Ainsi fut introduit progressivement dans le langage l'appellation de ciment portland. En 1817, le français Louis Vicat, étudiant scientifiquement et non plus empiriquement, comme ses prédécesseurs, les chaux hydrauliques, découvrit les principes chimiques des ciments et défini leurs règles de fabrication. Aussi en est-il considéré comme l'inventeur. [2]

En 1824, l'Anglais Aspdin prit un brevet pour la fabrication d'un ciment de portland mais celui-là comportait encore beaucoup de points obscurs, C'est seulement en 1845 que l'Anglais Johnson indiqua de façon précise les règles de fabrication de ce produit.

A la fin du XIXe siècle, en France. Le Chatelier étudia la composition chimique des divers constituants des ciments ; son œuvre fut perfectionnée et achevée par l'américain Bogue au XXe siècle.

En 1890, on comprit l'intérêt du laitier granulé ajouté au ciment, et après 1945, celui des cendres volantes. Les ciments spéciaux sont d'invention plus récente : le ciment alumineux fut découvert par J-Bied, en 1908.

## **2. Le ciment :**

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise par suite des réactions et processus d'hydratation et qui après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.  
[3]

Dans le langage courant, le terme de ciment peut être source de confusion lorsqu'il est utilisé pour désigner à la fois : [4]

- La poudre de ciment (par exemple telle qu'elle est commercialisée en sac).
- La pâte de ciment au moment de son gâchage à l'eau.
- Le produit obtenu après durcissement Dans tout ce qui suit, on distinguera ces différents états en appelant : [4]
  - Ciment anhydre : (sans eau) la poudre de ciment avant son gâchage à l'eau.
  - Ciment hydraté : les composés, insolubles dans l'eau, obtenus par combinaison chimique de l'eau avec le grain de ciment anhydre.
  - Pâte fraîche de ciment : le mélange d'eau et de ciment anhydre avant que l'hydratation n'ait conduit à en faire un solide appelé pâte de ciment durcie.

L'expression de : "pâte de ciment durcissant" sera utilisée pour désigner la pâte de ciment dans sa transformation d'un état plus ou moins fluide en un état solide.

## **3. Constituants de base du ciment :**

On peut théoriquement fabriquer du ciment portland à partir de matériaux quelconques renfermant chaux, silice, alumine et fer. En pratique, les possibilités sont beaucoup plus limitées car on est obligé de choisir, pour des raisons évidentes, des matières premières faciles à extraire, traiter, et combiner. On peut utiliser aussi comme appoint des sous produits d'autres industries tels le laitier de hauts fourneaux ou les cendres des centrales thermiques  
[5].



### **3.1. Matières premières :**

On classe habituellement les matières premières naturelles en :

- Calcaire : plus de 80% de  $\text{CaCO}_3$ .
- Argile : moins de 40% de  $\text{CaCO}_3$ .
- Eléments argilo- calcaires : de 40% à 80% de  $\text{CaCO}_3$ . [5]

#### **3.1.1- Calcaires :**

Les calcaires peuvent être de pureté et de duretés variables, ils proviennent du dépôt de  $\text{CaCO}_3$  contenu dans les eaux de mer ou des lacs, dépôts provoqués par précipitation chimique ou réalisés par l'intermédiaire d'organismes vivants (mollusques, algues). Certains de ces dépôts soumis à une pression et à une température suffisante, ont donné des calcaires cristallins. [5]

Les principales impuretés rencontrées dans les calcaires sont :

##### **La silice**

La silice est la forme naturelle du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui entre dans la composition de nombreux minéraux. Elle existe à l'état libre sous différentes formes cristallines, amorphes ou combinées. Dans les silicates, les groupes  $\text{SiO}_2$  sont liés à d'autres éléments (Al, Fe, Mg, Ca, Na, K).

##### **La magnésie**

La magnésie est un élément dangereux du fait de son expansion ultérieure possible au sein du ciment hydraté. Les calcaires ne doivent pas contenir plus de 5% de magnésie. [5]

##### **Le fer**

Le fer rencontre le plus souvent sous forme d'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou de pyrite  $\text{Fe}_2\text{S}$  (le maximum permis est de 2% dans ce dernier cas). Le fer joue un rôle utile de fondant. [5]

##### **Les alcalis**

Tels que soude et potasse sont volatilisés au moment de la clinkérisation et se retrouvent surtout dans les poussières du four, lesquelles sont actuellement souvent recyclées. Les alcalis peuvent provoquer certaines difficultés au cours de la fabrication du ciment (formation

d'anneaux dans le four, modification de certaines caractéristiques physique du ciment). Les calcaires dits « purs » contiennent au moins 95% de  $\text{CaCO}_3$  et les impuretés mentionnées ci-dessus jouent alors un rôle mineur. [5]

### **3.1.2-Argiles :**

Les argiles sont constituées essentiellement de silice, d'alumine et de fer et constituent par là même le complément indispensable du calcaire. Elles peuvent être classées de plusieurs manières. On distingue ainsi :

- les argiles résiduelles provenant de la décomposition sur place de roches existantes, du fait d'agents physico-chimiques.
- les argiles transportées et déposées sous l'effet des mers, des cours d'eau, des glaciers, du vent. Les argiles utilisées en cimenterie sont des argiles communes qui peuvent être constituées par des mélanges des groupes énumérés. De plus les argiles résiduelles contiennent souvent des fragments des roches qui leur ont donné naissance et qui risquent de les rendre impropres à la fabrication du ciment (silex, quartz, sous forme de nodules, de sable,....etc.).

Là encore les impuretés telles que magnésie, soufre, soude, potasse, doivent être en quantité très limitée. D'une manière générale, le coût de la préparation des matières premières croît avec le nombre de constituants à mélange. [5]

### **3.1.3-Eléments argileux calcaires :**

Ils contiennent les éléments principaux nécessaires à la fabrication du ciment mais doivent être corrigés par des apports de calcaire ou d'argile afin de faire leur dosage. Certains calcaires argileux renferment naturellement les divers constituants du ciment portland en proportion voulu. Ces « pierres à ciments » sont évidemment très rare. [5]

## **3.2-Matériaux de correction :**

### **3.2.1-Minerais de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) :**

Le minerai de fer est une roche contenant du fer, généralement sous la forme d'oxydes, comme la bauxite. Les minerais de fer ont une teneur en fer variable selon le minéral ferrifère, sachant également que l'isomorphisme, presque toujours présent dans les minéraux naturels, réduit la teneur théorique. [6 ;7]

### 3.2.2-Le gypse :

Est une espèce minérale composée de sulfate dihydraté de calcium de formule  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Le mot gypse désigne ainsi à la fois une espèce chimique et une roche. Le gypse est le minéral qui permet de fabriquer le plâtre. Il entre aussi dans la composition des ciments. La mine de Naica permet de voir des cristaux géants de ce minéral dépassant 11 mètres de long. [8]

### 3.2.3-La bauxite :

Est une roche latéritique blanche, rouge ou grise, caractérisée par sa forte teneur en alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et en oxydes de fer. Cette roche constitue le principal minéral permettant la production d'aluminium. Elle se forme par altération continentale en climat chaud et humide. De structure variée, elle contient dans des proportions variables des hydrates d'alumine, de la kaolinite, de la silice et des oxydes de fer qui lui confèrent souvent une coloration rouge. [9]

## 3.3 Les matières secondaires : Ajouts

### 3.3.1- La pouzzolane naturelle :

La pouzzolane naturelle utilisée est d'origine volcanique extraite du gisement de Bouhamidi situé au sud de Béni-Saf. Le gisement est représenté par une montagne de forme conique appelée ElKalcoul situé à la cote absolue de 236 m. Cette pouzzolane est essentiellement formée de scories et de pierres ponce bien stratifiées, de couleur variant du rouge au noir. [10]

La composition chimique de la pouzzolane naturelle après broyage est montrée dans le tableau 1

**Tableau 1** : Composition chimique de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf. [10]

%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%AlO <sub>3</sub>	%FeO <sub>3</sub>	%SO <sub>3</sub>	%K <sub>2</sub> O	%Na <sub>2</sub> O	%MgO	%Cl	%CaCO <sub>3</sub>
12.36	42.95	16.32	9.49	0.01	1.39	3.00	4.20	0.00	10.75

La surface spécifique de Blaine de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf est:  $\text{SSB} = 4326 \text{ cm}^2/\text{g}$ . La masse volumique absolue de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf est :  $= 2.49 \text{ g/cm}^3$

### 3.3.2-Laitiers de hauts fourneaux :

Ce sont des sous-produits de fabrication de la fonte. Ils sont formés de constituants non ferreux, de fondants et de cendres de coke. Ils peuvent être utilisés comme granulats dans le béton. Leur composition en oxydes et leur structure vitreuse obtenue par trempe à l'eau leur confèrent des propriétés hydrauliques latentes, ce qui permet d'envisager leur utilisation en tant qu'addition cimentaires [11]

**Tableau 2** : Caractéristiques chimiques du laitier [12]

%SiO <sub>2</sub>	%CaO	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%MgO	
35.85	37.22	5.08	7.77	3.55	
%MnO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%TiO <sub>2</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%PAF
2.02	0.12	0.27	0.17	0.09	1.74

### 3.3.3- Les cendres volantes siliceuses (V) ou calciques (W) :

Elles sont recueillies dans les centrales thermiques fonctionnant au charbon et sont généralement utilisées pour la finesse de leurs particules, ce qui accroît leur réactivité. Pour qu'une variété de cendres volantes à faible teneur en calcium puisse avoir des propriétés liantes optimales, elle doit avoir un pourcentage de matière non liante inférieure à 5%, une teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inférieure ou égale à 10 % et celle en CaO qui doit être très faible. La teneur en aluminosilicate doit être comprise entre 40-90 % de particules d'un diamètre équivalent inférieur à 45µm. Il existe trois types de classe de cendres volantes : les cendres volantes de classe C (proviennent de la lignite et sont riches en CaO), les cendres volantes de classes F (pauvres en CaO, proviennent de la combustion de la houille et sont les plus utilisées pour l'élaboration des géo-polymères à cause de leur faible teneur en CaO) et les cendres volantes de classe N qui sont des aluminosilicates naturels ou synthétiques dont la somme des oxydes de silicium, aluminium et de fer est supérieure à 70 % et le taux de SO<sub>3</sub> est inférieur à 4%. [13]

### 3.3.4- Les Calcaires :

Sont obtenus après un broyage fin de roches naturelles présentant une teneur en carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) supérieure à 75%. Ces additions ne participent pas à la création de résistances mécaniques du ciment durci. [13]

### 3.3.5- Les schistes calcinés (T) :

Acquièrent des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques lorsqu'ils sont activés thermiquement. C'est notamment le cas des schistes houillers brûlés dans les chaudières à une température d'environ 800°C. Les schistes calcinés contiennent principalement du silicate bi calcique (C2S) et de l'aluminate mono calcique (CA) ainsi que des petites quantités de chaux libre (CaOL), de sulfate de calcium et de silice. Ces ajouts finement broyés ont de fortes propriétés hydrauliques couplées à des propriétés pouzzolaniques. [13]

### 3.3.6-Les sulfates de calcium :

Sont incorporés au ciment principalement sous forme de gypse. Ils doivent être ajoutés en faibles quantités aux constituants du ciment en vue de réguler la prise lors de son hydratation. Ils sont introduits à hauteur de 5% sous forme de gypse (CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O), de l'hémihydrate (CaSO<sub>4</sub>, ½ H<sub>2</sub>O) ou de l'anhydrite (sulfate de calcium anhydre CaSO<sub>4</sub>) ou tout mélange de ceux-ci [13]

### 3.3.7-Les fumées de silice (D) :

C'est un sous-produit de la fabrication du silicium récupéré dans le système de dépoussiérage des fumées. D'un point de vue chimique, la fumée de silice est composée essentiellement de silice, sa teneur varie selon le type d'alliage produit. Les particules de la fumée de silice se présentent sous forme sphérique avec des diamètres allant de 0.1µm à 1 ou 2µm, de telle sorte qu'une particule de fumée de silice est 100 fois plus petite qu'un grain de ciment. [14]

**Tableau 3** : Caractéristiques chimiques de la fumée de silice. [15]

%SiO <sub>2</sub>	%CaO	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%FeO <sub>3</sub>	%MgO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%PAF
87.3	0.4	1.0	4.4	0.3	0.2	0.6	0.6

## 4. Les ciments en général (Types et normalisation) :

La nouvelle normalisation comporte cinq types principaux de ciments :

- Type I Ciment Portland
- Type II Ciment Portland composé

- Type III Ciment de haut fourneau
- Type IV Ciment Pouzzolanique
- Type V ciment au Laitier et aux cendres

A titre d'information, nous avons fait dans la suite de ce titre le parallèle entre les éléments des anciennes normes, commercialisés. Jusqu'au fin décembre 1994 et les ciments des nouvelles normes qui leur succèdent. [16]

#### **4.1. Ciment Portland :**

a) jusqu'à fin 1994, sous le terme général de « Ciments Portlands » étaient englobés les deux catégories de ciments suivants :[17]

Le ciment Portland artificiel (CPA)

Le ciment Portland composé (CPJ)

Le ciment Portland artificiel (CPA) contenait au moins 97% de clinker, le reste étant du filler. Le ciment Portland composé (CPJ) contenait au moins 65% de clinker, le reste l'un ou plusieurs des autres constituants énumérés précédemment.

b) Dans la nouvelle normalisation, on retrouve ces deux catégories, mais avec des appellations un peu différentes et surtout dans le cas des ciments Portlands composés, plusieurs sous-catégories. Les ciments Portland comprennent en conséquence :

- Le ciment Portland Type I.
- Le ciment Portland composé Type II.

#### **4.2. Ciment de Haut fourneau (CHF) :**

Jusqu'à fin 1994, les ciments de haut-fourneau « CHF » contenaient de 25 à 60% de clinker et de 40 à 70% de laitier avec éventuellement un filler dans la limite de 3% de l'ensemble des constituants. Les nouveaux ciments de haut-fourneau constituant les ciments de Haut-Fourneau Type III, au nombre de trois catégories, couvrent une plage plus étendue englobant notamment les ciments de laitiers au clinker CLK .

#### **4.3. Ciments de clinker (CLK) :**

Ce ciment qui contenait au moins 80% de laitier et au plus 20% de clinker n'existe plus dans la nouvelle norme, mais est classé dans les ciments de haut-fourneau sous la dénomination « CLK-CEM III/C ».

#### **4.4. Ciments pouzzolaniques :**

La nouvelle normalisation comporte, dans les ciments Type IV, deux catégories de ciments pouzzolaniques dont la dénomination générale est « CPZ-CEM IV », qui diffèrent en fonction de leurs pourcentages respectifs de clinker et de l'autre constituant à propriété pouzzolanique, qui peut être soit des pouzzolanes (Z), soit des cendres volantes siliceuses (C) , soit dans la limite de 10% des fumées de silice(D). On distingue : Les ciments « CPZ-CEM IV /A » contenant de 65 à 90% de clinker (K) et de 10 à 35% de l'un des constituants précédents avec éventuellement de 0 à 5% d'un constituant secondaire autre que celui entrant dans la composition, tel un filler.

Les ciments « CPZ-CEM IV/B » contenant de 45 à 64% de clinker et de 36 à 55% de l'un des autres constituants, avec également la possibilité d'un maximum de 5% d'un constituant secondaire.

#### **4.5. Ciments de laitier et aux cendres (CLC) :**

Ces ciments étaient constitués jusqu'à fin 1994 de 60% de clinker, de 20 à 45% de cendres volantes et de 20 à 45% de laitier avec éventuellement un filler dans la limite de 3%. La nouvelle normalisation distingue deux catégories de ciment au laitier et aux cendres constituant de Type V dont la dénomination générale est « CLC-CEM V », soit :

Les ciments « CLC-CEM V/A » contenant :

- de 40 à 64% de clinker.
- de 18 à 30% de laitier (S).
- de 18 à 30% de pouzzolane (Z) ou de cendres siliceuses (V).

Les ciments « CLC-CEM V/B » contenant :

- de 20 à 39% de clinker.

- de 31 à 50% de laitier.

- de 31 à 50% de pouzzolane ou de cendres siliceuses. [17]

#### 4.6. Autres ciments :

1. ciments (prise mer) (PM).
2. ciments à faible chaleur d'hydratation initiale à teneur en sulfures limitée.
3. ciments prompts (CNP)
4. ciment Alumineux fondu.
5. Ciments blancs.
6. Ciment pour béton précontraint. [18]

### 5. Quelques caractéristiques des principaux ciments :

#### 5.1. classe de la résistance :

Les ciments se caractérisent en fonction de leur classe de résistance à la compression, ces dernières, mesurées à 28 jours d'âge, étant exprimées en MPa pour les ciments fabriqués jusqu'à fin 1994, on distinguait 4 classes de résistances dont les valeurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous (les ciments de la classe 35 n'existant pratiquement plus depuis plusieurs années) :

**Tableau 4** : Classe de résistances des ciments.

Désignation de la classe Mpa	Sous-classe éventuelle	Résistances à la compression		
		à 2 jours	à 28 jours	
		Limite inférieure nominale Mpa	Limite inférieure nominale Mpa	Limite supérieure nominale Mpa
35	-	-	25.0	45.0
45	-	-	35.0	55.0
45	R(Rapide)	15.0	35.0	55.0
55	-	-	45.0	65.0
55	R(Rapide)	22.5	45.0	65.0
HP (hautes Performances)	- R(Rapide)	- 27	55.0 55.0	- -



## 6. Processus de fabrication de ciment :

La fabrication se réduit aux trois opérations suivantes :

- Préparation des matériaux.
- Cuisson.
- Broyage.

Suivant l'état des matériaux et suivant certaines considérations économiques, on adopte l'un des procédés suivants (voir tab.5) : voie humide, semi-humide (en partant de la voie humide), voie sèche, voie semi- sèche (en partant de la voie sèche).[19]

**Tableau 5** : les différents procédés de fabrication des ciments

Extraction en carrière (ciel ouvert) (Calcaire, argile, marne) concassage Transport)														
<i>Voie humide</i>	<i>Voie sèche</i>													
Délaiage (+ broyage) Dosage Stockage Four	Concassage Pré homogénéisation Broyage-Séchage Homogénéisation (fluidisation) Four													
<i>Voie semi-humide</i>	<i>Voie semi-sèche</i>													
Filtration Boudinage Four	Granulation Four													
Clinker														
<i>Trouc commun</i>	Broyage Gypse + constituants secondaires Eventuellement													
	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;"> <table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">Laitier</td> <td rowspan="3" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Cendre</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Pouzzolane</td> </tr> </table> </td> <td style="border: none;"> <table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">Stockage</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Expédition</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;"> <table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">sac</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">vrac</td> </tr> </table> </td> </tr> </table> </td> </tr> </table>	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">Laitier</td> <td rowspan="3" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Cendre</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Pouzzolane</td> </tr> </table>	Laitier	}	Cendre	Pouzzolane	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">Stockage</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Expédition</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;"> <table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">sac</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">vrac</td> </tr> </table> </td> </tr> </table>	Stockage	}	Expédition		<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">sac</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">vrac</td> </tr> </table>	sac	}
<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">Laitier</td> <td rowspan="3" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Cendre</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Pouzzolane</td> </tr> </table>	Laitier	}	Cendre		Pouzzolane	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">Stockage</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Expédition</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;"> <table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">sac</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">vrac</td> </tr> </table> </td> </tr> </table>	Stockage	}		Expédition		<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">sac</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">vrac</td> </tr> </table>	sac	
Laitier	}													
Cendre														
Pouzzolane														
Stockage	}													
Expédition														
	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">sac</td> <td rowspan="2" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">vrac</td> </tr> </table>	sac	}	vrac										
sac	}													
vrac														

➤ Fabrication du ciment par voie sèche

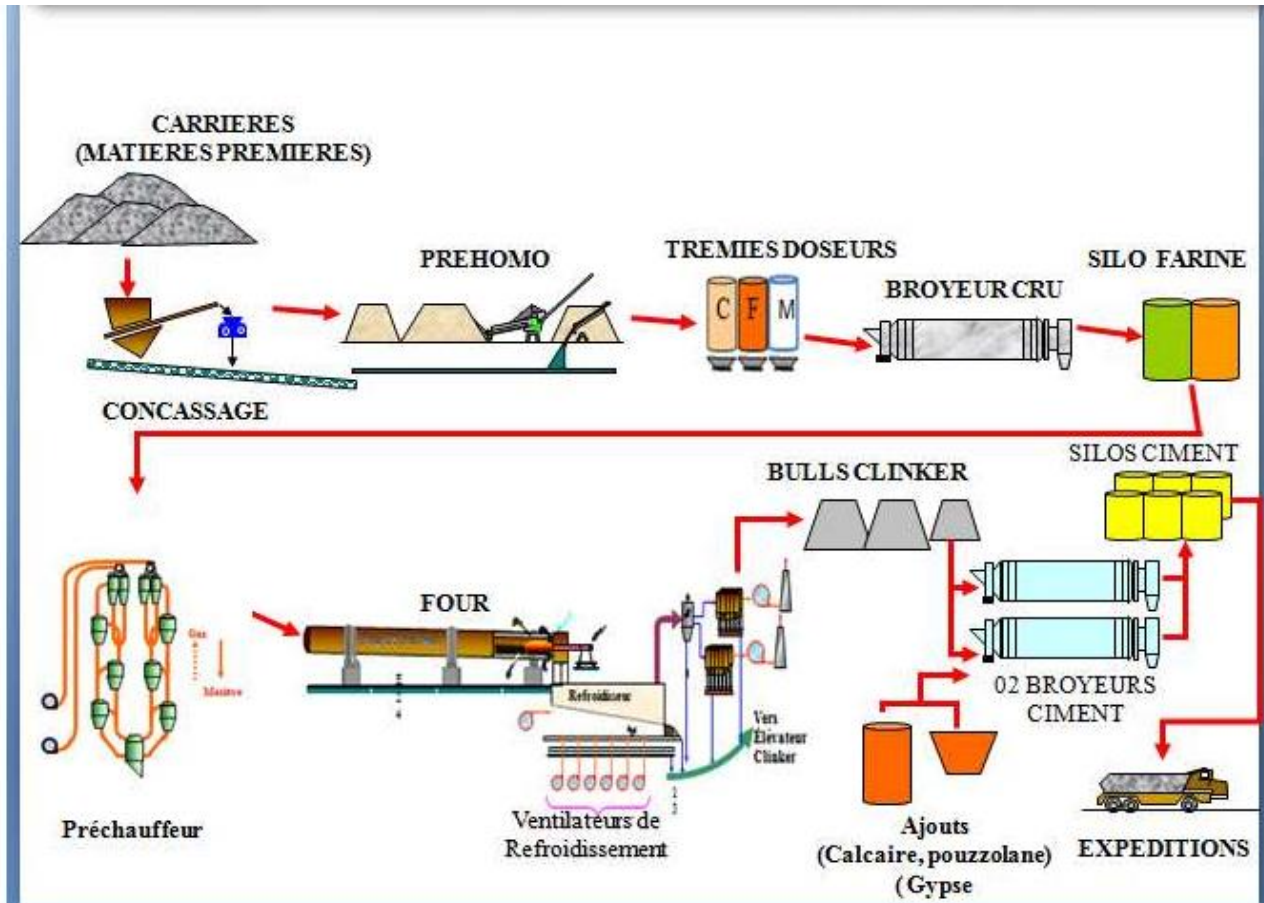


Figure 1 : Schéma de la fabrication du ciment. [20].

**6.1-Extraction :**

Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique ou encore par ripage aux bulldozers. La roche est reprise par dumpers vers un atelier de concassage. [21]



**Figure 2 :** Carrière d'extraction d'argile et de calcaire

### **6.2-Concassage :**

Les matières sont concassées en carrière (1800m environ du site de l'usine) au début de 1200 t/h pour une granulométrie finale de 0 à 25 mm. [21]



**Figure 3 :** Concassage des matières premières au niveau de la carrière.



**Figure 4 :** Camion de transport de la carrière



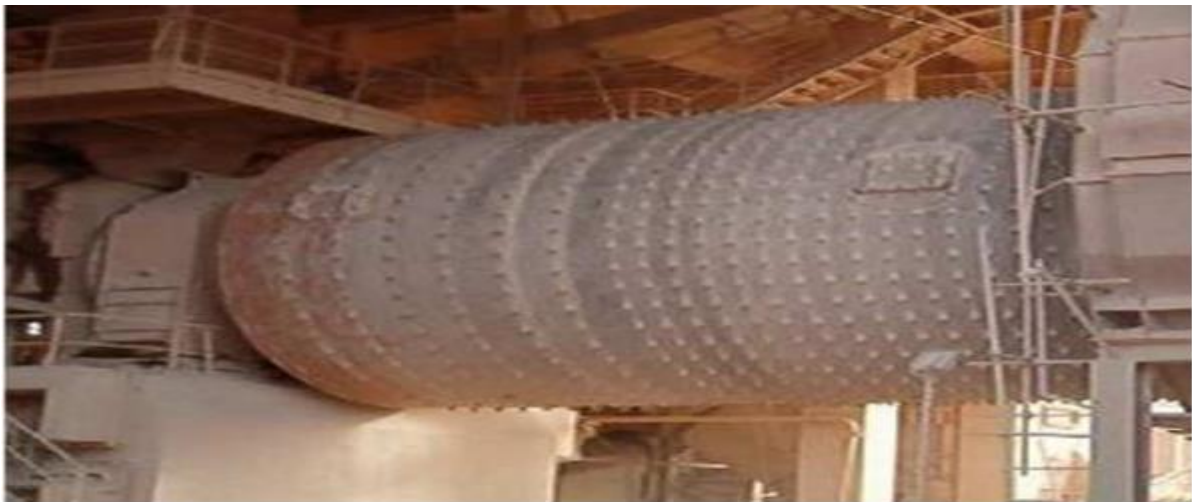
**Figure 5 :** Transporteurs mécaniques



**Figure 6 :** Hall de pré-homogénéisation

### **6.3-Broyage du cru :**

Le broyage et le séchage du cru sont réalisés à un débit de 270 t/h dans un broyeur à sortie centrale de 5m de diamètre et de 13.9 m de longueur, avec un compartiment de séchage et deux compartiments de broyage. [21]



**Figure 7 :** Broyeur cru.

#### 6.4-Séparation :

Cette phase consiste, suivant le type de séparateur utilisé, à envoyer au broyeur de particules broyées et à récupérer les particules fines contenues dans les gaz.

#### 6.5- Homogénéisation :

La farine crue est homogénéisée en continu dans des silos, à cône central de mélange, d'une capacité unitaire de 10000 t. Pour accroître l'efficacité de l'homogénéisation, ces silos sont alimentés et soutirés simultanément.

#### 6.6-Zone de cuisson:

La ligne de cuisson est constituée par :

- Un préchauffeur
- Un four rotatif
- Un refroidisseur

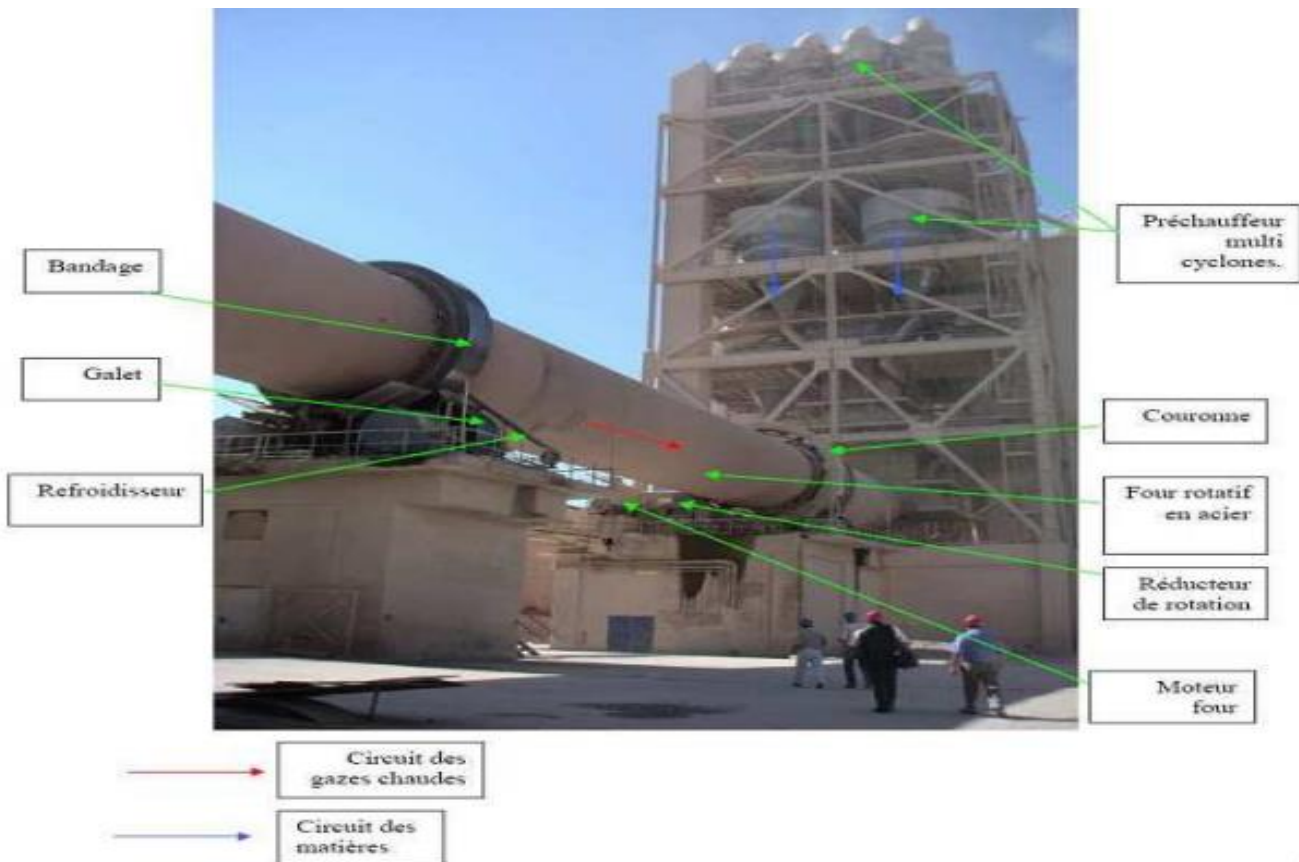


Figure 8 : Le four rotatif

**Préchauffeur ou cyclones:**

Les gaz réchauffent la poudre crue qui circule dans les cyclones en sens inverse, par gravité. La poudre s'échauffe ainsi jusqu'à 800 °C environ et perd donc son gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et son eau. C'est un échangeur à contre courant destiné à préchauffer la farine avant son entrée dans le four, en récupérant la chaleur des gaz sortant du four environ à 100°C, par le fait que l'argile et le calcaire ont la même densité (2.70 g/cm<sup>3</sup>), un exhausteur monté sur les cyclones aspire les gaz de combustions et la farine, faisant une tornade qui garantit que tous les grains du cru subissent la chaleur de gaz. [18]

**Four rotatif:**

Le four constitué par une virole cylindrique de 90 m de long et de 5.6 m de diamètre protégée par de la brique réfractaire, incliné selon un angle de 1 à 4 degrés par rapport à l'horizontale. Le mélange cru est chargé à l'extrémité supérieure, le combustible et l'air comburant étant brûlé à l'extrémité inférieure. [18]

**Refroidisseur:**

Le refroidisseur a pour rôle d'abaisser la température du clinker tombant du four à une température d'environ 1135°C jusqu'à 80-100°C. Il est équipé d'une batterie de ventilateurs fournissant l'air de refroidissement. [18]

# Chapitre 2

## Les Géopolymères



# 1. Historique des Géopolymères

Les géopolymères sont des matériaux inorganiques à base d'alumine et de silice, considérés comme une alternative écologique au ciment traditionnel. Leur développement remonte aux dernières décennies du XXe siècle, avec une contribution significative du Dr Joseph Davidovits.

## Les débuts (1970s)

- Dans les années 1970, le Dr Joseph Davidovits commence à explorer des matériaux alternatifs au ciment traditionnel, motivé par le désir de réduire l'impact environnemental de l'industrie du ciment, l'une des principales sources d'émissions de CO<sub>2</sub>.

## Développement du terme (1980s)

- Au début des années 1980, Davidovits forge le terme "géopolymère" pour décrire ces nouveaux matériaux. Ses recherches se basent sur des réactions entre des matériaux contenant de la silice et de l'alumine avec des alcalis (alkalies) dans des conditions spécifiques pour former des matériaux solides aux propriétés similaires à celles de la pierre naturelle.

## Recherche et développement (1990s)

- Au cours des années 1990, les recherches sur les géopolymères s'intensifient, avec diverses expériences visant à améliorer leurs propriétés et leurs applications possibles dans les domaines de la construction. Les géopolymères sont testés dans des domaines tels que l'enrobage des déchets nucléaires, les matériaux de construction et les outils résistants à la chaleur.

## Applications industrielles (2000s à aujourd'hui)

- Au cours des deux dernières décennies, les géopolymères ont commencé à se répandre davantage dans les applications industrielles. Ils sont reconnus pour leurs propriétés distinctives telles que leur haute résistance à la chaleur, leur résistance chimique et leur grande résistance mécanique.

- Leur utilisation dans la construction est devenue plus courante, remplaçant le ciment traditionnel dans de nombreuses applications et contribuant à réduire les émissions de carbone. [22]

Recherche continue

- Les recherches se poursuivent pour améliorer les propriétés des géopolymères et étendre leurs applications. Les efforts sont centrés sur l'amélioration des processus de fabrication, la réduction des coûts et l'augmentation de l'efficacité des matériaux dans diverses applications.

Applications actuelles

-Construction: Utilisés dans la fabrication de béton géopolymère, connu pour sa capacité à résister aux conditions environnementales sévères.

- Enrobage et stockage : Employés pour l'enrobage des déchets dangereux, y compris les déchets nucléaires, en raison de leur haute résistance à la corrosion chimique.

- Industries thermiques : Utilisés dans la fabrication de matériaux réfractaires pour les fours et les cheminées.

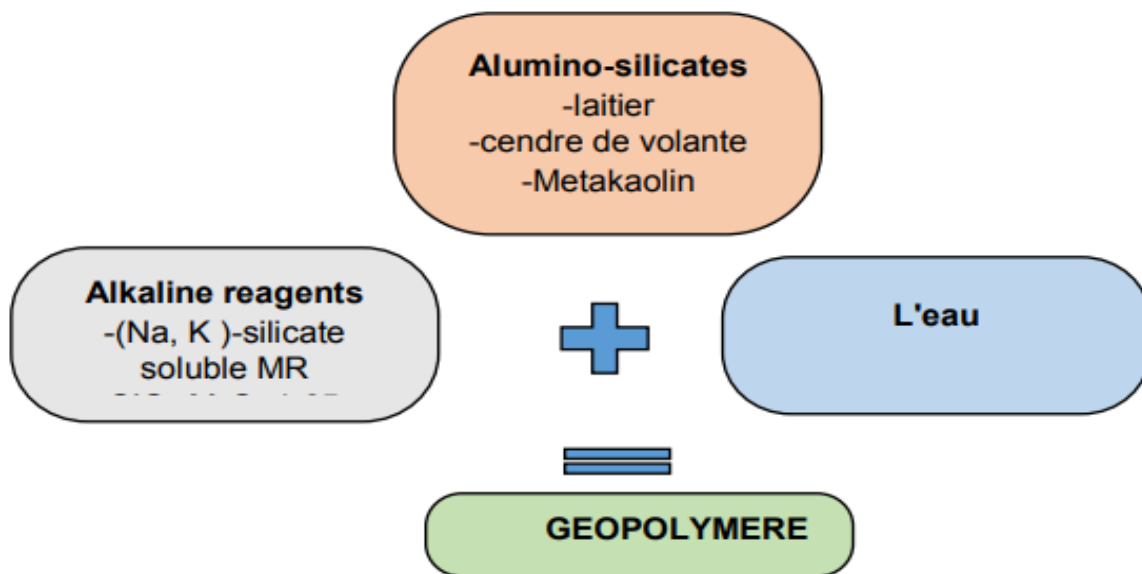
L'historique des géopolymères montre une avancée significative dans le développement de matériaux de construction plus durables et efficaces, contribuant à réduire l'impact environnemental de l'industrie de la construction. [23]

## **1.1. Définition des géopolymères**

D'un point de vue terminologique, le géopolymère est un liant qui durcit à température ambiante, tout comme le ciment Portland. Si un composé géopolymère nécessite une action thermique, il ne peut pas être qualifié de géopolymère, mais de liant géopolymère. Ingrédients nécessaires à la fabrication du ciment géopolymère. Le ciment géopolymère est un matériau innovant et une véritable alternative au ciment Portland traditionnel pour le génie civil, la construction et les applications offshore. Il nécessite une modification minimale de certains matériaux géologiques naturels ou sous-produits industriels tout en réduisant considérablement son empreinte carbone. Il est également très résistant à la plupart des attaques chimiques qui affectent le béton traditionnel.

Pour fabriquer du ciment géopolymère, du silicate d'aluminium, un agent alcalin inoffensif (silicate de sodium ou de potassium soluble, rapport molaire  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} > 1,65$ , M est Na ou K) et de l'eau. C'est l'ajout de cations calcium, principalement du laitier de haut fourneau, qui assure le durcissement à température ambiante. Le ciment géopolymère durcit plus rapidement que le ciment Portland. Ils acquièrent la majeure partie de leur puissance dans les 24 heures. Cependant, ils ont un temps de prise suffisamment long pour être mélangés dans une centrale à béton et livrés dans une bétonnière. Les ciments géopolymères ont également la

capacité de former des liaisons chimiques fortes avec divers agrégats rocheux de différents types.[24]



**Figure 9** : formulation de géopolymère

## 2. Différents types de géopolymère

### 2.1. Géopolymère à base de laitier

Matières premières : métakaolin, laitier de haut fourneau, silicate alcalin. Structure géopolymère : Si: Al = 2 ; en fait, Si:Al = 1, Ca-poly(disialate), anorthite + Si:Al = 3, K-poly (sialate-disiloxo), forme orthose et une solution solide de calcium disilicate hydraté (CSH). Les premiers géopolymères développés dans les années 1980 étaient du type (K, Na, Ca)-poly(acide sialique) (ou ciment géopolymère à base de laitier) à la suite des recherches menées par Joseph Davidovits et J.L(Davidovits, 1989). Cela a conduit à l'invention du bien connu dans l'industrie sous le nom de ciment Pyrament.

### 2.2. Géopolymère à base des roches volcaniques

Le remplacement d'une certaine quantité de métakaolin par des tufs volcaniques sélectionnés donne des ciments géopolymères avec de meilleures performances et moins d'émissions de CO<sub>2</sub> que les simples ciments géopolymères à base de laitier.

Matières premières : métakaolin MK-750, laitier de haut fourneau, tuf volcanique (calciné ou non), laitier + silicate alcalin (facile à utiliser).

Structure géopolymère:Si:Al = 3 ; en fait, Si:Al = 1, Ca-poly(disialate) (type anorthite) + Si:Al = 3-5, (Na,K)-poly(sialate -multisiloxo) et une solution solide de disilicate de calcium hydraté (CSH).[24]

### **2.3. Ciment géopolymère à base de cendres volantes**

Plus tard, en 1997, van Jaarsveld et van Deventer ont développé des géopolymères à base de cendres volantes, en s'appuyant sur des travaux sur les ciments géopolymères à base de laitier d'une part, et sur les zéolithes synthétiques de cendres volantes d'autre part. Actuellement, il existe deux types de ciment de cendres volantes, grade F : Type 1 : Activation alcaline des géopolymères à base de cendres volantes : Généralement, il doit être durci à chaud à 60-80°C et n'est pas fabriqué séparément mais comme partie intégrante du béton lui-même. NaOH + cendres volantes.

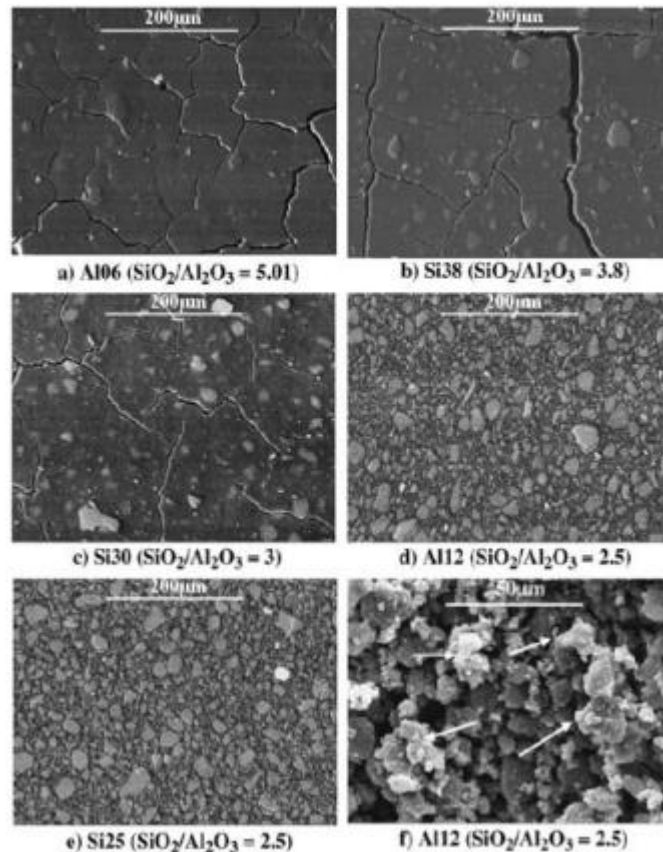
Structure : particules de cendres volantes noyées dans un gel d'aluminosilicate, Si:Al = 1 à 2, type zéolithe ;

Type 2 : Ciment géopolymère à base de laitier/cendres volantes : Le ciment durcit à température ambiante. Solution de silicate (inoffensive et sans cruauté) + laitier de haut fourneau + cendres volantes.

Structure : Les particules de cendres volantes sont intégrées dans une matrice géopolymère Si:Al = 2, (Ca,K)-poly(sialate-siloxo).[24]

### **3. Microstructure du liant géopolymère à l'état durci**

Le matériau formé par le processus de géopolymérisation est significativement différent des hydrate de l'OPC (Cement Portland); en 1979, Dévidoirs a défini le produit de gel de cette polymérisation comme un polymère d'aluminosilicate amorphe à semi cristallin composé d'un solide produit par polycondensation inorganique d'aluminosilicates avec une concentration élevée des solutions d'hydroxyde ou de silicate de métal alcalin



**Figure 10** : Micrographies SEM de (a-e) sections polies et (f) surface de fracture des échantillons (flèches indiquant les grains de Na–Al–Si)(Barsoum et al., 2006)

#### 4. Application des Geopolymères

Compte tenu des propriétés physiques et chimiques des géopolymères, les technologues ont désigné leurs applications : génie civil, automobile, aéronautique, métallurgie, fonderie de métaux non ferreux, plasturgie, gestion des déchets, construction, restauration de bâtiments, etc... [25].

Côté ingénierie, on note le développement de nouveaux ciments géopolymères comme American Cément PYRAMENT, qui est sur le marché aux USA depuis 1988 et qui est ultra-rapide et performant. C'est un produit idéal pour l'entretien et la construction de plates-formes d'atterrissage en béton Dans l'industrie aéronautique, on remarque l'utilisation de moules et d'outils en géopolymère réfractaires pour fabriquer en toute sécurité d'alliages aluminium/lithium liquides hautement corrosifs. Dans le secteur automobile, nous voyons des composites carbone/géopolymère pour la protection thermique des voitures de course. Concernant le domaine de génie civil, l'utilisation de matériaux géopolymères à une échelle pratique peut être divisée en trois catégories : Construction de bâtiments et d'éléments

préfabriqués pour un ouvrages d'art, production d'éléments de maçonnerie (blocs, pavés, corps creux, etc.) construction de routes et de canalisations dans les travaux publics. Pour chacune [26]

De ces catégories, une ou plusieurs applications spécifiques sont décrites dans les paragraphes suivants.

Entre 1986 et 1994, l'entreprise russe Tsentrmetallurgremonta réussi à réaliser une série de bâtiments en utilisant des bétons géopolymères à base de Laitier.

Par exemple en 2013, la société australienne Wagners a utilisé le béton géopolymère à base de laitier et de cendres volantes comme moyen de réaliser un institut et une innovation GCI (Global Change Institute) à l'Université du Queensland, Australie



**Figure 11** : L'institut GCI (The Global Change Institute) à l'université du Queensland, Australie, 2013 [26]

## **5. Avantages et inconvénients des géopolymère**

Les géopolymères ont une large gamme d'applications en raison de leurs propriétés de résistance au feu, aux hautes températures et aux acides. L'intérêt croissant des chercheurs pour la science des géopolymères, en particulier le ciment géopolymère, va dans le sens de nombreux : « ciment vert ». Ces ciments présentent des avantages environnementaux et énergétiques. D'un point de vue environnemental, les ciments dits géopolymères sont une

bonne solution aux problèmes liés aux émissions de gaz à effet de serre. En effet, une réduction significative des émissions de CO<sub>2</sub> de 40% à 80% peut être obtenue lors de la fabrication du ciment géopolymère par rapport au ciment Portland qui produit environ une tonne de CO<sub>2</sub> par une tonne de ciment fabriqué. De plus, la quantité d'énergie consommée dans la production de ciment Portland est d'environ 4700MJ/tonne, bien plus important que ce qui est nécessaire pour produire du ciment géopolymères. Cette dernière nécessite une énergie moyenne d'environ 2715 MJ/tonne et principalement utilisée pour la calcination d'aluminosilicates naturels (kaolinite, halloysite). Lorsque du laitier de haut fourneau est utilisé, cette énergie peut être réduite à 1965 MJ/t . Un ciment géopolymère plus écologique et économe en énergie semble être un bon choix à Ciment Portland. Cependant, l'application des géopolymères dans le domaine du génie civil est encore très limitée, car certains inconvénients peuvent être divisés en deux catégories : L'un des principaux inconvénients des matériaux à base de géopolymères est la complexité de création d'une formulation pouvant répondre à toutes les exigences. Un deuxième inconvénient technique du béton géopolymère est le retrait. Cette dernière est généralement supérieure à la valeur record du béton Portland, notamment lorsque le laitier de haut fourneau est utilisé seul en tant que matière première aluminosilicate.

## **6. Techniques de caractérisation utilisées pour la caractérisation des Geopolymeres :**

### **6.1. Fluorescence X**

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour analyser des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres..., sous forme solide ou liquide.

L'échantillon est irradié par un faisceau de rayon X produit par le tube cathodique, chaque élément constituant l'échantillon émet ses propres radiations de fluorescence. Le faisceau de radiation est ensuite dirigé par le collimateur (deux positions, l'une fine et l'autre large) vers le cristal analyseur qui va diffracter chaque radiation de longueur d'onde donnée dans un angle correspondant de façon à satisfaire la loi de BRAGG.

Dans notre étude, les compositions chimiques des matières premières utilisées et des géopolymères élaborés ont été déterminées par fluorescence X, à l'aide d'un

spectrophotomètre PW 1404 X de marque Philips à la Cimenterie CIBA du groupe Lafarge-Algérie. Avant de procéder à l'analyse, l'échantillon a été broyé à 80 $\mu$ m puis pressé dans un petit disque pour former une pastille de 20g et 25cm de diamètre.



**Figure12:** Spectrophotometre FRX Philips PW 1404 X utilisé

## 6.2. Granulométrie Laser

L'analyse granulométrique par granulomètre Laser est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un matériau. Cette technique repose sur un modèle où les particules sont supposées être sphériques. En Effet, c'est la seule géométrie caractérisable à partir d'une seule grandeur dans les trois dimensions. L'analyse granulométrique permet de définir la taille moyenne des particules élémentaires d'une poudre et de présenter sa distribution statistique. Les résultats donnés par une telle analyse apportent de nombreuses informations : la taille des particules, leur répartition en nombre, appelée distribution granulaire, l'étalement de cette distribution, la présence d'une ou plusieurs populations de grains qui souvent nécessite une déconvolution de la courbe obtenue. La détermination de la granulométrie par diffraction laser consiste à faire traverser l'échantillon par un faisceau de lumière monochromatique émis par un laser. La connaissance de la répartition de la lumière diffractée permet de déterminer la courbe granulométrique. Les granulomètres laser classiques autorisent une distribution de classes granulaires allant de 1 à 192  $\mu$ m en 16 tranches, certains appareils permettent d'analyser les grains de 0,1  $\mu$ m jusqu'à 315  $\mu$ m (Balachandar et al., 1994). [27]



La distribution granulométrique des matières premières utilisées dans notre travail et des géopolymères élaborés a été déterminée à l'aide d'un granulomètre Laser de type *Mastersizer 2000* équipé du logiciel Windox (Figure III.6). Cette analyse a été effectuée dans le Laboratoire de l'Unité de Ciment Blanc de Sig (CiBA) du groupe Lafarge, Algérie.

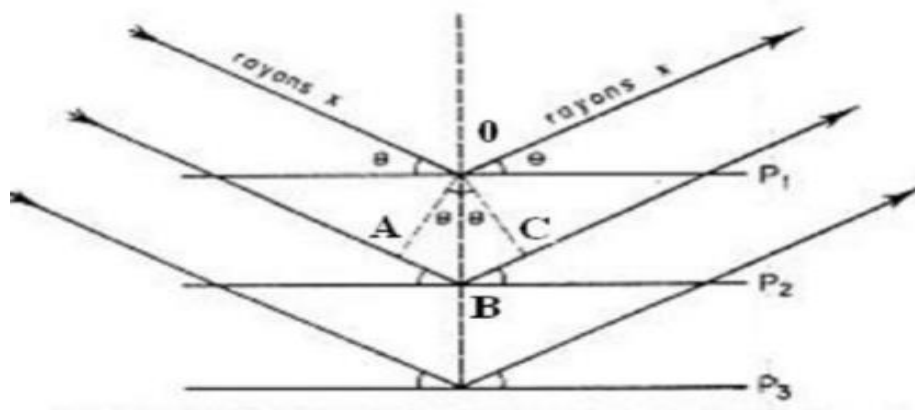


**Figure13** : Granulomètre laser Mastersizer 2000 utilisé

### **6.3. Diffraction des rayons X (DRX)**

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de base pour la caractérisation des matériaux. La diffractométrie des rayons X permet la détermination des phases cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux) (Sindhunata, 2006) [28]. L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires ( $h k l$ ). Les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de 0,15 à 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des

familles des plans réticulaires chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée (Figure 17).



**Figure 14** : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires

#### 6.4. Spectrométrie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

L'absorption du rayonnement infrarouge (IR) résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels des liaisons moléculaires. Elle permet de révéler la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [29]. Pour effectuer une analyse de spectrométrie infrarouge, on peut utiliser le mode ATR (Attenuated Total Reflectance) ou le mode transmittance. Le mode ATR est utilisé pour le suivi de la consolidation des matériaux. Cette expérience consiste à poser l'échantillon à analyser sur le cristal en diamant du module ATR. L'intérêt de cette technique est que l'échantillon peut se trouver sous forme liquide ou solide. Dans le cas du mode de transmission, une masse de 1 à 4 mg du produit préalablement étuvé à 110 °C est mélangée à 100 mg de KBr déshydraté. Après broyage, le mélange est pressé à l'aide d'une presse jusqu'à 7 tonnes pour obtenir une pastille [30].



**Figure15** :Spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker utilisé

### **6.5. Essais mécaniques**

Les essais mécaniques de compression ont été réalisés à l'aide d'un appareil Lloyd EZ20 équipé d'un capteur à 20 KN (Figure III.14). L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à deux forces axiales opposées. L'échantillon est placé entre les plateaux d'une presse. La vitesse de descente du plateau supérieur a été fixée à 0,2 mm/min. Le plateau inférieur est en liaison rotule avec le bâti de la presse afin de palier au défaut de parallélisme des surfaces inférieures et supérieures de l'échantillon. Les dimensions de l'échantillon sont de 20 mm de diamètre et de 20 mm de hauteur. Pour chaque type de matériau, six échantillons ont été testés. L'essai est réalisé sur des échantillons âgés de 7 et 28 jours. La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette, calculée d'après l'équation suivante :

$$\delta = \frac{4 \cdot 10^5 \cdot F}{\pi \cdot D^2}$$

Avec « d » la résistance à la compression de l'éprouvette en MPa, « F » la Charge maximale supportée par l'éprouvette en KN et « D » le diamètre de l'éprouvette en mm.



**Figure16** : Dispositif expérimental de l'essai de compression

## Chapitre 3

# Synthèse et caractérisation de liant géopolymères à partir de kaolin naturel

Ce chapitre décrit les matières premières adoptées pour la synthèse des différents échantillons géopolymères et leurs méthodes d'élaborations ainsi que le matériel utilisé.

## **1. Matériels et Méthodes :**

### **2.Réactifs utilisés:**

- KOH

-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **3.Matières premières utilisées**

#### **3.1.Le kaolin**

Le matériau argileux utilisé est un kaolin, qui nous a été fourni par l'unité de production de ciment CiBA du groupe Lafarge Algérie, un partenaire en collaboration scientifique avec l'université (USTO-MB). Ce Kaolin parvient du Gisement d'El-Milia connu depuis 1925. Il se trouve dans la wilaya de Jijel au Nord - Est de l'Algérie, à 17 km au nord de la Daïra d'El-Milia. Ce gisement primaire de kaolin sableux a une composition chimique et minéralogique variable. La silice est toujours dominante avec une moyenne de 67%. L'importance des minéraux dits potassiques (orthose, microcline et micas muscovite) et des minéraux sodiques « plagioclase » varie d'un endroit à l'autre.

Le gisement est exploité à ciel ouvert sur une superficie de 331 hectares. Il se présente en lentilles qui affleurent, d'épaisseurs très variables en fonction du degré de kaolinisation avec des gradins d'une hauteur de 5 mètres et d'une largeur de 20 mètres.

L'extraction mécanisée du minerai se fait après sélection des sites d'abattage aux moyens d'engins de carrière. Le chargement du minerai abattu se fait au moyen de pelles chargeuses et son évacuation se fait vers l'usine de traitement à l'aide de camions de 14 tonnes de charge.



**Figure 17:** Echantillon brut de kaolin

## **4. Formulation des géopolymères :**

### **Solution alcaline**

La solution alcaline activatrice, est obtenue par le mélange d'une solution aqueuse de l'hydroxyde de potassium (8M) et de l'alumine. La solution de l'hydroxyde de potassium de molarité 8 M est obtenue par dissolution dans l'eau distillée de paillettes de ce sel ayant une pureté de 99 % (solid.UNNO.1823 contains). L'alumine ( $Al_2O_3$ ) est une poudre commerciale de haute pureté (99%).

### **4.1.Préparation du metakaolin :**

#### **Préparation du Kaolin**

Le Kaolin en poudre fourni par le groupe LAFARGE fut d'abord séché à l'air libre ensuite dans une étuve de type WaseVen (Figure14) à 105°C durant 2 heures. Le Kaolin séché a été tamisé à 80 $\mu$ m puis calciné à 800°C pendant 24 heures dans un four électrique de type Wasetherm (Figure 15), avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. Le produit ainsi obtenu, appelé Métakaolin, fut conservé dans un récipient sec et étanche, à l'abri de toute contamination en humidité ou CO<sub>2</sub> pour éviter toute possibilité d'hydratation ou de carbonatation.

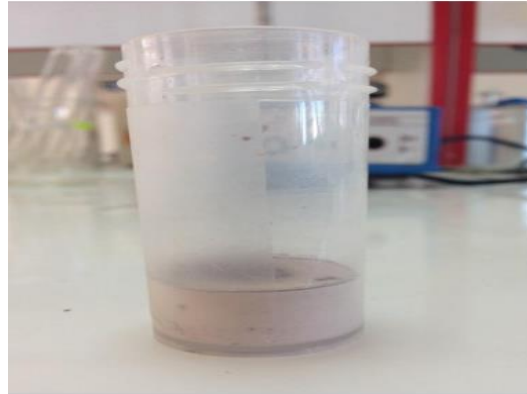
### **4.2.Protocole de synthese du geopolymer liant à partir de Metakaolin**

L'élaboration des pâtes de liants géopolymères de formule chimique ( $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$ ) à partir du Metakaolin consiste à mélanger la solution alcaline (alumine/hydroxyde de potassium) avec de la poudre de Metakaolin selon un rapport molaire Si/Al et Si/K égal à 2. La solution alcaline préparée est d'abord placée dans un seau en polyéthylène hermétiquement fermé pendant 16 heures dans une étuve de type *WiseVen* réglée à 75 °C. Le mélange est intimement homogénéisé à l'aide d'un malaxeur de marque *M & O, modèle N50-G*, pendant 10 minutes d'où il en résulte une pâte homogène. Cette dernière est versée dans des moules cylindriques en silicone de 20mm de diamètre et 20 mm de hauteur et placée sur une plateforme vibrante durant 5 minutes afin d'extraire les bulles d'air contenues dans le mélange.

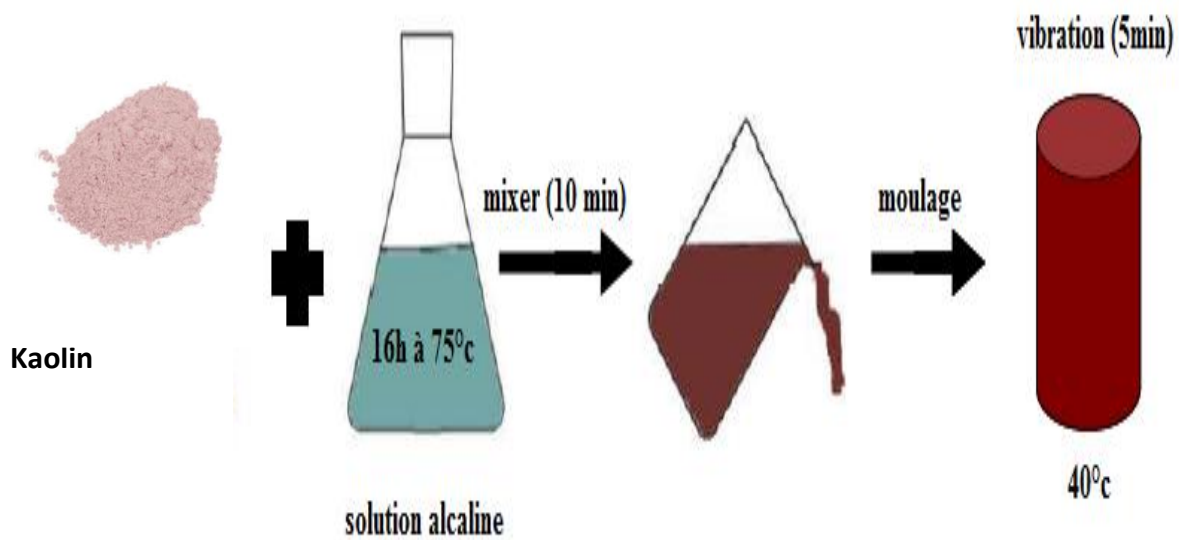
La pâte obtenue est recouverte d'un film mince de polyéthylène et chauffée à 40°C dans une étuve de type *WiseVen*. Après 48 heures, le film est retiré et l'échantillon de géopolymère est démoulé et conservé à 40°C dans la même étuve. Pour chaque type de pâte de géopolymère (à

base du Metakaolin ), six (6) échantillons ont été préparé afin d'assurer la reproductibilité des résultats et la friabilité du protocole expérimental.

Le Géopolymère obtenu à base de Metakaolin , est désignés par **GMK**



**Figure18** : photo d'argile obtenue



**Figure19** : Schema du protocole de synthese du geopolymer



## 5. Résultat et discussion

### Caractérisation de la matière première :

#### 5.1 . Analyses chimiques par Fluorescence X (FRX)

Les résultats des analyses chimiques par FRX, exprimés en pourcentages massiques d'oxydes, du Kaolin (K) et du Metakaolin (MK) obtenu par calcination à 800°C du Kaolin, sont consignés dans le Tableau 6. La silice et l'alumine sont des oxydes majoritaires dans ces matériaux. Ces matériaux sont également constitués d'Oxydes de Calcium (CaO) et de Potassium (K<sub>2</sub>O) associés à de faibles teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub>. Les valeurs du rapport massique SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le Kaolin et le Metakaolin sont pratiquement égales (1,92).

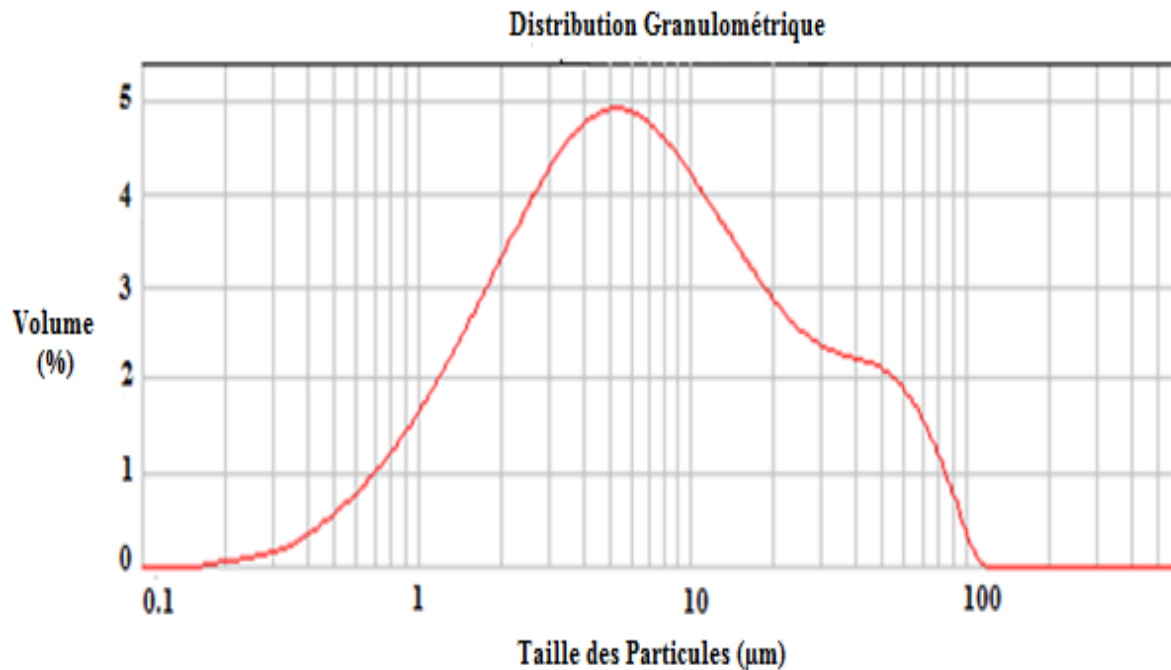
Tableau6 : Compositions chimiques par Fluorescence X du Kaolin utilisé

Matières premières	Pourcentages massiques (Wt%) des oxydes										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	PF*
<b>Kaolin</b>	53,14	27,72	2,63	0,75	0,40	3,77	0,20	0,36	0,17	0,88	9,88
<b>Metakaolin</b>	58,94	30,70	2,82	0,80	0,45	4,21	0,19	0,38	0,20	1,10	-

#### 5.2. Analyse granulométrique

Dans la synthèse des matériaux solides, la taille des particules résultante de l'opération du broyage a un effet important sur la réactivité de la surface du grain et la réaction chimique entre les minéraux (Diaz et al., 2010). [31] Selon Kirschner et Harmuth (2004) [32], les matières premières des géopolymères nécessitent une surface spécifique comprise entre 16 et 29 m<sup>2</sup>/g.

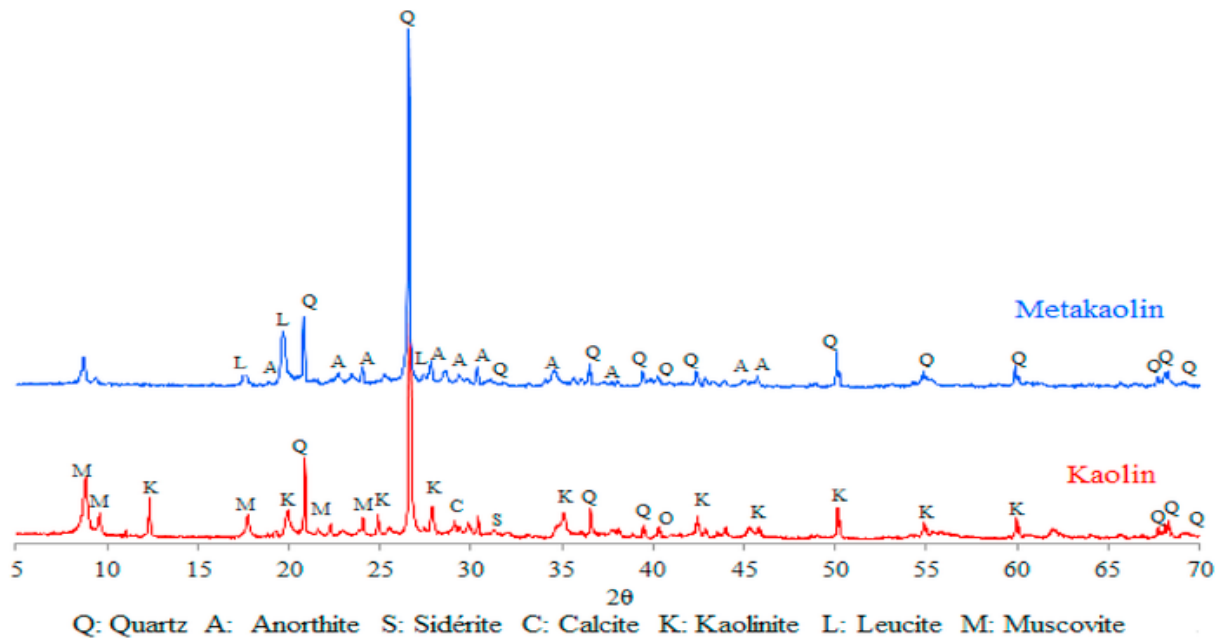
Le Kaolin utilisé pour la synthèse du géopolymère dans cette étude a été caractérisé par la technique Laser pour évaluer la granulométrie de la poudre. Les résultats de l'analyse sont donnés dans la figure 20



**Figure 20 :** Distribution granulométrique du Kaolin (K) déterminée par la technique de Granulométrie Laser

### 5.3. Analyse minéralogique par Diffractométrie des Rayons X (DRX)

La composition minéralogique du Kaolin avant et après calcination à 800°C a été déterminée par diffraction des rayons X. Les résultats sont donnés dans la Figure 21. Le Kaolin contient les minéraux de Quartz, Kaolinite, Muscovite, Calcite et Sidérite (Figure 21). Après calcination à 800 ° C, le Kaolin a été transformé en une phase semi amorphe, qui est le Metakaolin (2θ/20-35°). Dans le mélange calciné nous remarquons une absence totale de la Kaolinite ce qui justifie sa transformation totale en Metakaolin. Ce dernier se trouve mélangé avec du Quartz, qui ne peut pas se décomposer à cette température, à côté de l'Anorthite qui en résulte de la réaction chimique à l'état solide du Metakaolin formé avec le CaO décomposé de la Calcite. La présence de la Leucite est également observée suite à la transformation thermique de la Muscovite (Figure 21). Il est également observé l'augmentation du pic de quartz après calcination à 800°C ce qui est probablement dû à l'augmentation de la quantité de silice. L'apport supplémentaire du quartz résulte de la décomposition partielle de la Kaolinite et la Muscovite à cette température. Le Métakaolin avec sa structure désordonnée en addition des autres minéraux actifs peuvent accélérer les réactions de combinaison conduisant à la formation du géopolymère liant.



**Figure21** : Diffractogrammes des rayons X du Kaolin (K) et du Metakaolin (MK)

#### 5.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

La technique d'analyse par Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) a également été utilisée pour montrer les groupes fonctionnels contenus dans les matériaux utilisés, Kaolin et Métakaolin (Figure22). Les résultats indiquent la présence des groupes fonctionnels Si–O–Al, Si–O–Si et O–H dans les matières premières.

Le spectre FTIR du Kaolin est caractérisé par une double bande O–H entre 3550 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  qui explique la présence d'eau chimique dans la structure de la Kaolinite. Après calcination à 800°C, ces bandes disparaissent, ce qui confirme la formation du Métakaolin [33].

La transformation de la Kaolinite en Metakaolin est confirmée par la disparition des bandes à 998 et 908  $\text{cm}^{-1}$  [33] et la diminution des intensités des bandes Si–O–Si (550  $\text{cm}^{-1}$ ) et Si–O–Al (620  $\text{cm}^{-1}$ ) lorsque le Kaolin est calcinée, ce qui explique la destruction des liaisons Si–O et Al–O d'argile ainsi que la présence de la silice amorphe dans le Metakaolin [34].

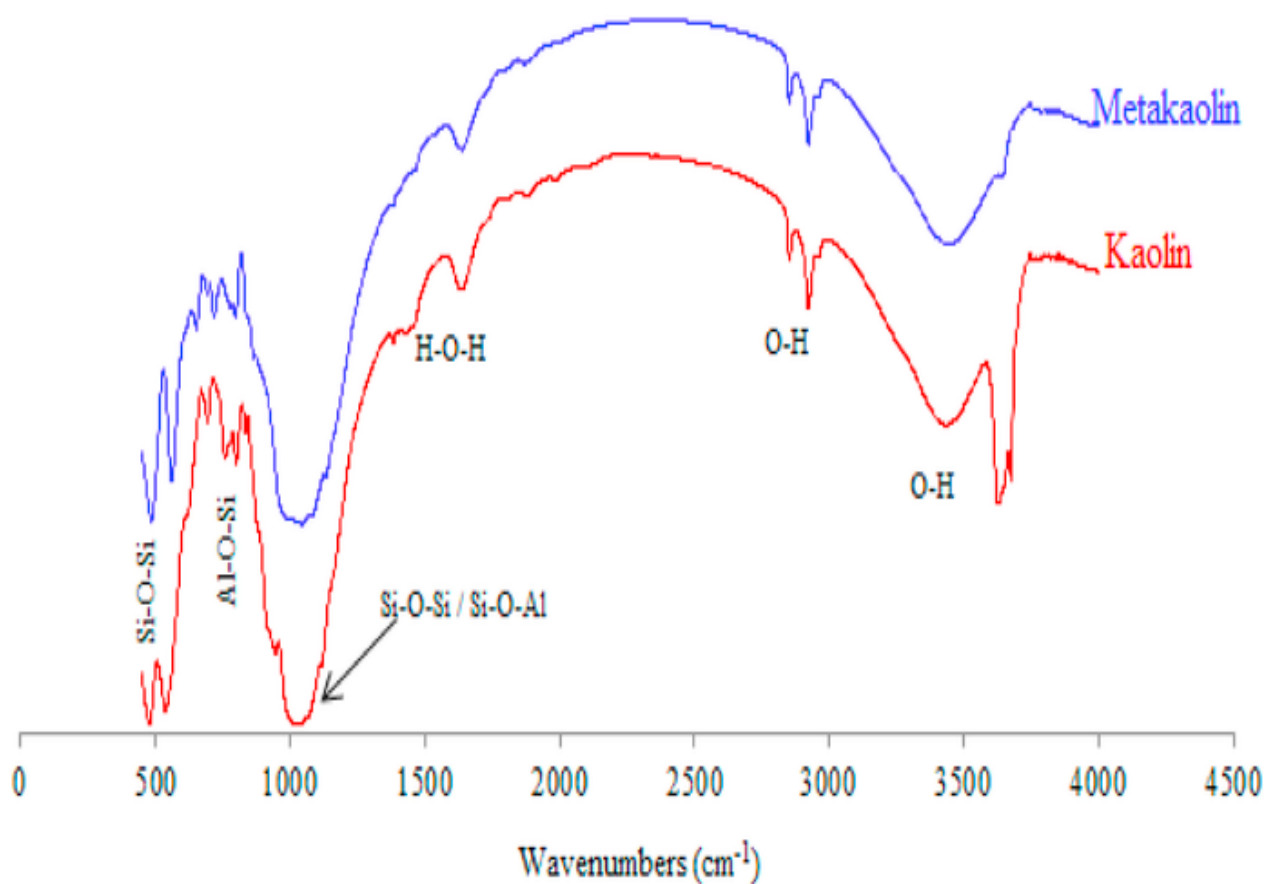


Figure 22 :Spectre infrarouge du Kaolin et Metakaolin.

## 5.5.Caracterisation des Geopolymeres synthétisés

### 5.5.1. Analyse chimique par Fluorescence X du géopolymère synthétisé

La technique de Fluorescence X (FRX) a été utilisée pour déterminer la composition chimique du géopolymère élaboré à base de Metakaolin (GMK). Les résultats de l'analyse chimique sont donnés dans le Tableau7.

La composition en oxydes du géopolymère synthétisé (Tableau7) reflète la composition chimique du mélange des matières premières utilisées, Metakaolin et solution alcaline. Ce géopolymère liant est composé principalement de silice et d'alumine. Un pourcentage important de  $K_2O$  est observé, ce qui est dû à la présence de cet oxyde dans le Metakaolin d'une part, et d'autre part, à l'utilisation de l'hydroxyde de potassium (KOH) comme solution alcaline. La perte au feu (PF) se trouve également en quantité importante et représente la présence de l'eau chimiquement liée aux molécules du géopolymère. D'autres oxydes sont

présents mais en teneurs faibles comme CaO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou en traces tels que SO<sub>3</sub>, MgO et Na<sub>2</sub>O.

**Tableau 7** Composition chimique, déterminée par Fluorescence X, du géopolymère obtenu (GMK)

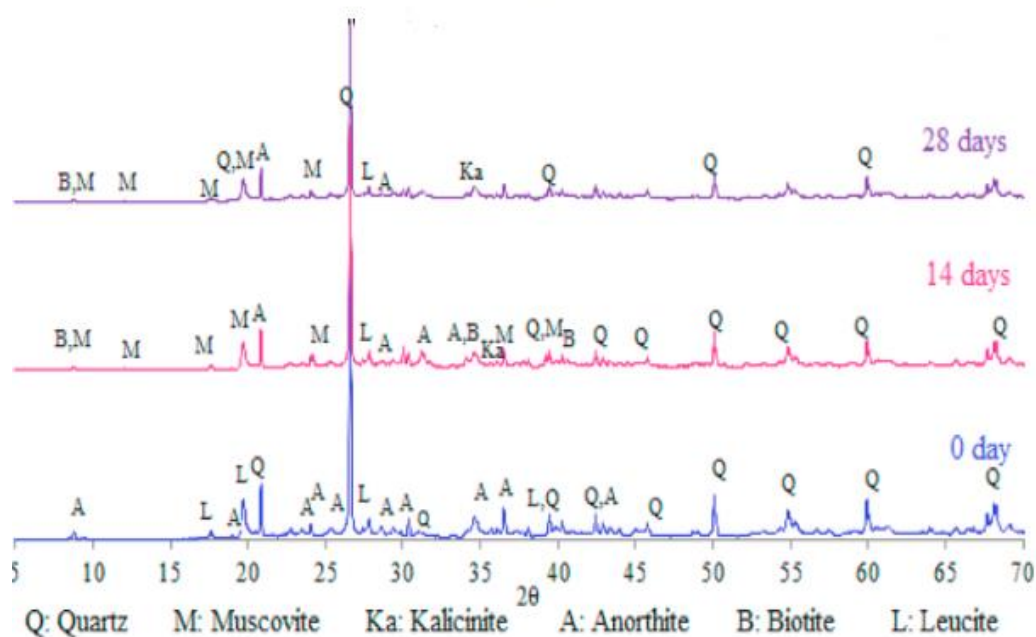
Pourcentages massiques (Wt%) des oxydes dans GMK									
Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PF*
% Massiques	49,61	24,56	1,18	3,37	0,96	0,04	10,16	0,02	9,75

### 5.5.2. Analyse minéralogique par Diffraction des Rayons X du Géopolymère

L'évolution du durcissement de la pâte du géopolymère obtenu à partir du Kaolin a été suivie par analyse DRX. Les résultats de cette analyse effectuée sur des pâtes du géopolymère après durcissement à différents âges (0, 14 et 28 jours) sont illustrés dans la Figure

Le géopolymère en début de durcissement est constitué principalement de métakaolin renfermant en plus du Quartz (SiO<sub>2</sub>), l'Anorthite (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) et la Leucite (KSi<sub>2</sub>AlO<sub>6</sub>). Ces deux derniers minéraux sont des anhydres d'aluminosilicates de calcium et de potassium résultant de la calcination du Kaolin à 800°C.

Après 14 jours de géopolymérisation, d'autres minéraux se sont formés en raison de la réaction chimique entre les oxydes d'aluminosilicates dans la solution alcaline de KOH. Les minéraux résultants sont la muscovite synthétique [KAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>18</sub>(OH)<sub>2</sub>], la biotite [K(Fe,Mg)<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>] et la Kalicinite (KHCO<sub>3</sub>). Avec l'augmentation du temps de durcissement, les pics DRX des minéraux diminuent pour atteindre de très faibles intensités à 28 jours. Ceci est probablement dû à l'amorphisation des hydrates dans le géopolymère à base de Kaolin. Les minéraux d'hydrates amorphes constituent le gel de la pâte et conduisent à la consolidation de la texture qui améliore la résistance à la compression du géopolymère. Ce phénomène est similaire à celui des pâtes de ciment Portland dont le durcissement des hydrates C-S-H conduit à l'amélioration des performances mécaniques du matériau.

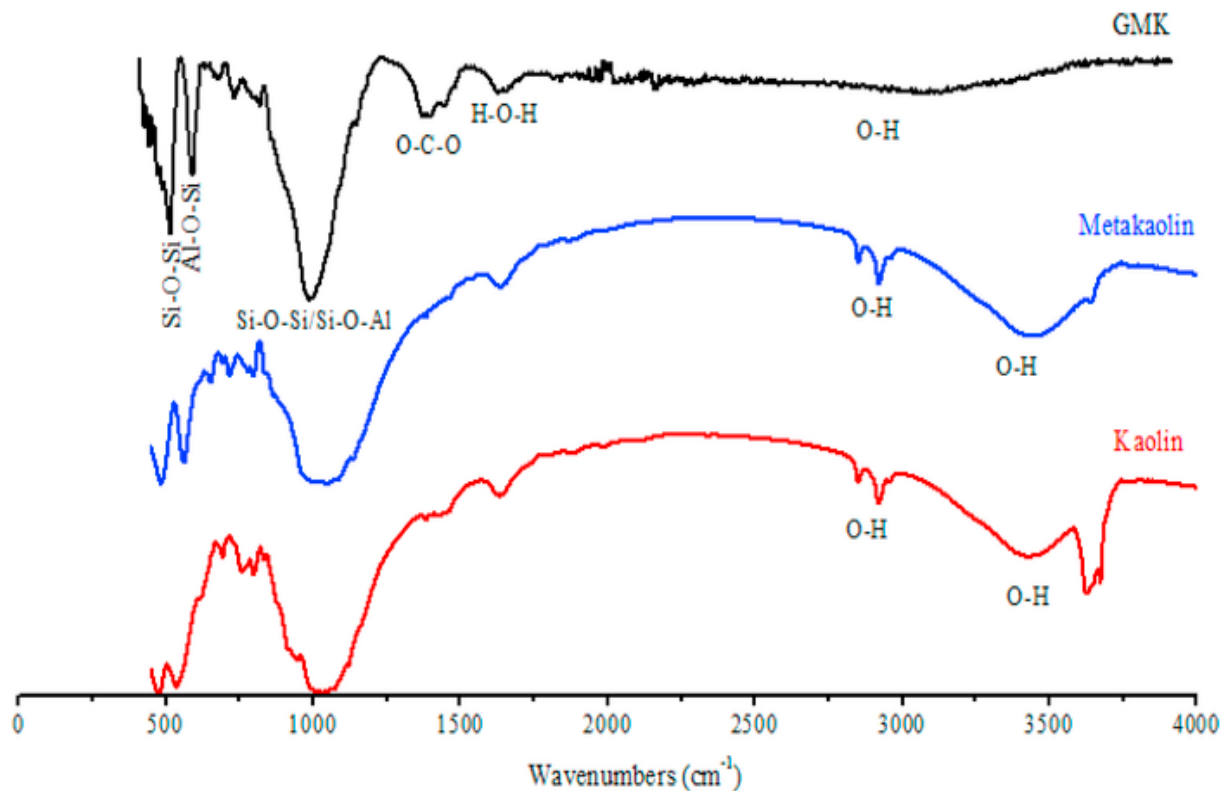


**Figure.23** Diffractogrammes des Rayons X du Géopolymère à base de Metakaolin (GMK) à 0, 14 et 28 jours de durcissement.

### 5.5.3. Analyse du géopolymère synthétisé par la technique Infrarouge FTIR

Le spectre IR du géopolymère après 28 jours de durcissement et ceux du Kaolin et Métakaolin montrent certaines différences dans la formation des groupes fonctionnels. Le spectre du Kaolin est caractérisé par une double bande O–H entre 3550 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  qui explique la présence de l'eau chimiquement liée dans la structure de la Kaolinite. Après calcination à 800°C, ces bandes disparaissent, ce qui confirme la formation du métakaolin. La bande formée entre 2800 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la liaison O–H de basse énergie résultant de l'humidité et de l'eau adsorbée dans le Kaolin et Metakaolin, disparaît du géopolymère du fait de la combinaison entre cette eau et les différents aluminosilicates lors de la géopolymérisation amorcée par la solution fortement alcaline de KOH. Vers 1630  $\text{cm}^{-1}$  la bande du groupe fonctionnel (H–O–H), caractérisant l'eau chimiquement liée dans le Kaolin et le Metkaolin, apparaît également dans le géopolymère. Ceci explique la formation d'autres hydrates de gel amorphe dans la pâte du géopolymère La bande entre 1300 et 1430  $\text{cm}^{-1}$  dans le géopolymère est attribuée à une fonction O–C–O résultant de la carbonatation [34] qui produit la Kalicinite ( $\text{KHCO}_3$ ) déjà observée dans les diffractogrammes des Rayons X (Figure

IV.5). Il est également montré par cette analyse que les intensités des bandes caractérisant les groupes fonctionnels Si–O–Si ( $550\text{ cm}^{-1}$ ) et Si–O–Al ( $620\text{ cm}^{-1}$ ) diminuent lorsque le Kaolin est calciné, ce qui explique la destruction des liaisons Si–O et Al–O d'argile. La bande entre  $900$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  est très large dans le Kaolin et le Métakaolin, mais dans le géopolymère elle s'intensifie et devient très aigue. Ceci explique la formation de très fortes liaisons dans les molécules d'aluminosilicates du géopolymère conduisant à l'augmentation de sa résistance mécanique. Cette caractéristique est également révélée par l'apparition dans le spectre du géopolymère d'une bande intense du groupe fonctionnels Si–O–Al à  $620\text{ cm}^{-1}$ .

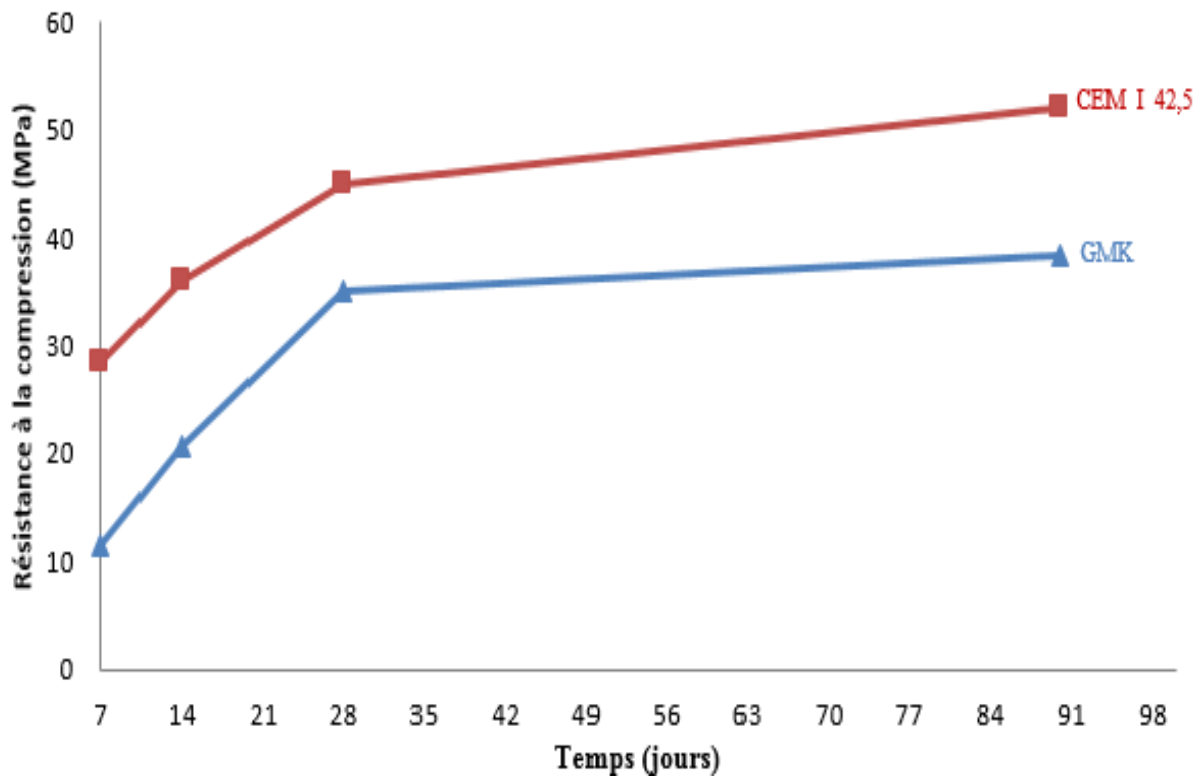


**Figure24 .** Spectres Infrarouge (FTIR) du GMK durci à 28 jours et de ses matières premières (Kaolin et Metakaolin)

#### 5.5.4. Résistance à la compression de la pâte géopolymère élaborée (GMK)

Les résultats des essais mécaniques à la compression effectués sur la pâte du géopolymère élaboré (GMK) sont donnés dans la Figure IV.10. Cette Figure montre que la résistance à la compression de la pâte du géopolymère GMK augmente avec le temps de durcissement pour atteindre des valeurs élevées à 28 jours: 35,12 MPa. Au-delà de 28 jours, l'évolution du durcissement demeure très lente, dont la valeur de la résistance à la compression à 90 jours est de 38,25 MPa, ce qui explique le durcissement rapide du géopolymère en un temps précoce. L'évolution rapide du durcissement de la pâte géopolymère au jeune âge est due à la cinétique

des réactions chimiques des aluminosilicates contenues dans le métakaolin amorcé par la solution alcaline et catalysé par la présence de  $K_2O$ . Les valeurs de résistance à la compression de la pâte du GMK à tout âge de durcissement (14, 28, 90 jours sont très proches de celles du ciment Portland ordinaire de type CEM I 42,5 (Figure IV.10). Ceci montre que ce matériau géopolymère liant est de performances mécaniques importantes qui lui permettent de substituer totalement les liants conventionnels.



**Figure25** . Comparaison de la Résistance à la compression du GMK et du CEM I 42,5



## Conclusion générale

Cette étude a permis de montrer que le Kaolin Algérien, provenant de gisements primaires, peut être utilisé comme source de matières premières d'aluminosilicates pour l'élaboration de liants géopolymères. En effet, les analyses chimiques ont montré la richesse de ce Kaolin en Silice et Alumine avec la présence d'autres impuretés notamment  $K_2O$  et  $CaO$  qui ont pu jouer des rôles positifs dans la synthèse et les propriétés du géopolymère élaboré. La technique de granulométrie Lazer ainsi que la méthode BET ont permis de montrer la grande finesse du Kaolin et de déduire sa grande réactivité qui a facilité la géopolymérisation.

La Diffraction des Rayons X, ainsi que la Spectroscopie Infrarouge ont montré la présence des minéraux de Quartz, Kaolinite, Muscovite, Calcite et Sidérite dans le Kaolin brut, et de l'Anorthite et la Leucite dans le Metakaolin. Ces minéraux ont réagis entre eux dans un processus de géopolymérisation dans une solution fortement alcaline de  $KOH$  (8M) pour former d'autres minéraux, en l'occurrence, la Muscovite synthétique  $[KAl_2Si_3AlO_{18}(OH)_2]$ , la Biotite  $[K(Fe,Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2]$  et la Kalicinite ( $KHCO_3$ ) qui jouent un rôle important dans la consolidation de la pâte et le renforcement de ses propriétés mécaniques.

Les essais mécaniques ont montré que la résistance à la compression du GMK augmente en fonction du temps de durcissement pour atteindre une valeur très importante après 28 jours. Les performances mécaniques sont liées aux propriétés chimiques, minéralogiques, structurales, texturales et morphologiques que présente ce matériau de géopolymère liant.

## Références bibliographiques

- [1] : Nicolas BUR ;( 5 septembre 2012) « Etude des caractéristique physico-chimique de nouveaux bétons écorespectueux pour leur résistance à l’environnement dans le cadre du développement durable »; Thèse du doctorat; Université de Strasbourg Discipline,.
- [2] : Ben inakChouaib Amine, (2014) « processus de fabrication du ciment, et gestion des poussières » ; Mémoire fin étude, Université Badji Mokhtar Annaba,
- [3] : S. Catinaud; (2000) « Durabilité à long terme de matériaux cimentaire, avec ou sans fillers calcaires, en contact avec des solutions salines »; Thèse du doctorat; Université de LAVAL Canada; décembre.
- [4] : C. Avenier, B. Rosier, D. Sommain; (2007)« Ciment naturel »; Grenoble, Glénat éd. ISBN10 : 2723461580, 176 p ;.
- [5] : BENGUEDOUAR Afeff ;( 2013) « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydrates (C.S.H) hybrides », Mémoire Magister en chimie, Université de YAOUNDE I ,
- [6] : Le Centre d’information sur l’eau Paris France; <http://www.cieau.com/toutpubl/sommaire/texte/4/contenu/423.htm>, 2009.
- [7] : J. Beauchamp (septembre 2003); Mécanique des roches et des sols; Cours en ligne; Université de Picardie Jules Verne; <http://www.u-picardie.fr/~beaucham/eadaa/mecasol.htm> ;
- [8] : Mr BELLIFA Soufyane ;( 15/03/2012) « évolution de la porometrie des pates autoplçantes », Université ABOU BEKR BELKAID – Tlemcen, Magister en Génie civil,
- [9] : Le site web: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Bauxite>, 20/04/2015
- [10] : Kaid N;( 2000).« Contribution à l’étude des caractéristiques physico-chimiques des mortiers pouzzolaniques », Mémoire de Magistère en Génie civil, USTMB d’Oran, Algérie
- [11] : Hamami A.E. ; ( 2009). «Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires», Thèse de doctorat de l’Université de La Rochelle, France,
- [12] : Mr. BESSENOUCI Mohammed Zakaria ;( 2009/2010) « Impact et contribution thermo énergétique des matériaux de construction à base pouzzolaniques dans l’habitat », Mémoire de magister en physique, Université ABOU BAKR BELKAID Tlemcen,.

- [13] : TCHAKOUTE KOUAMO Hervé ;( 08 Mai 2013) « Elaboration et caractérisation de ciments Géopolymères à base de scories volcaniques » Thèse de doctorat en Chimie Inorganique, Université de YAOUNDE I,
- [14] :Deghache K ;Maza I;( 2022) «Etude des propriétés physiques et mécaniques des géopolymères contenant différents fibres ,
- [15] : Mouna BOUHIDEL épouse MEKAHLI ;( 2009) « Application d’analyse du cycle de vie (ACV) pour un développement durable : cas des cimenteries algériennes», Mémoire de Magister en HYGIENE et sécurité industrielle, Université EL-HADJ LAKHDAR BATNNA,
- [16] J. Baron – JP. Olivier et J.C.Weiss : « Les ciments courants » - « Les bétons, bases et données pour leur formulation » - Edition Eyrolles – 806p-1997.
- [17] L. PLISKIN (1993) « La fabrication du ciment » - Edition Eyrolles – 217p- Paris.
- [18] KiranPokkuluri (October 1998) « Effect of admixtures, chlorides, and moisture on dielectric properties of Portland cement concrete in the low microwave frequency range» - Master thesis – Virginia University – 210p -.
- [19]DJEKRIF , D., BENCHIKH ,A.(2013). ETUDE DE COMPORTEMENT PHYSIQUE ET MECANIQUE DU MORTIER ET BETON A BASE DES CEMENTS TERNAIRES.
- [20] : Cyril Guérandel ; (23 Novembre 2009) « Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de la lixiviation », Thèse de Doctorat en Chimie analytique, l’Université Paul Verlaine – Metz,
- [21] :Almutairi, A. L., Tayeh, B. A., Adesina, A., Isleem, H. F., &Zeyad, A. M. (2021). Potential applications of geopolymer concrete in construction: A review. Case Studies in Construction Materials, 15, e00733.
- [22]Joseph Davidovits - Considéré comme le père des géopolymères, Davidovits a écrit plusieurs ouvrages et articles sur le sujet. Son livre "Geopolymer Chemistry and Applications" est une référence majeure
- [23]Nath et Sarker (2014) - Fournit des informations sur les recherches et développements dans le domaine des géopolymères à base de cendres volantes.
- [24]. Pasquet J.F, (1988)"Le kaolin, mémento roches et minéraux industriels", Chapitre I. Généralités sur les argiles, les kaolins et leurs applications industrielles 33, BRGM,.

[25]. Helgeson H.C, Garrels R.M, Mackenzie F.T. (le 23 Septembre 2012). " Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions: II applications Geochim. Cosmochim". Acta, 33, 1969. 455-481 Université de mines de Saint-Etienne (France),

[26] :El Alouani, M., Saufi, H., Moutaoukil, G., Alehyen, S., Nematollahi, B., Belmaghraoui, W., & Taibi, M. h. (2021). Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(2), 105095.

[27] Balachandar R., Mupuru S.R., Ungurian M.H., (1994) Particle size measurements: Applications of laser techniques. 7th International Symposium, Lisbon Portugal 741-748.

[28] Sindhunata A., (2006) Conceptual model of geopolymerisation. Bachelor of engineering (Hong), University of Melbourne, Department of chemical and biomolecular engineering. PhD thesis 262.

[29] Dean J.A., (1995) Analytical chemistry handbook, New York: McGraw-Hill .

[30] Bourlon A., (2011) Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. Thèse Doctorat PhD, Université Pierre Marie et Curie, France 201.

[31] Diaz E.I., Allouche E.N., Eklund S., (2010) Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. Fuel 89 (5) 992–996.

[32] Kirschner A.V., Harmuth H., (2004) "Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials". Ceram. Silicaty 48 117-120.

[33] Farmer V.C., (1988) « «The infrared spectra of minerals. London. Mineralogical Society Monogram « 539

[34] Song., Crenstel K.S., Sirvisatnanon V. (2007), Kinetics of geopolymerisation: Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. Cement and Concrete Research 37 512-518.



