

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de Master
En Génie des Procédé
Option : Génie Chimique

Thème

**Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir
des kaolins de TAMAZERT**

Présenté par

M^{elle} SOUALMI Khadidja

M^{elle} SEMGHOUNI Hassina

Soutenu devant le jury composé de :

Présidente : M^{me} L.AIT BRAHAM

Examinatrice : M^{me} N.BOUZIDI

Promotrice : M^{me} T.IKHLEF

Co-Promotrice : M^{me} K.BOUGUERMOUH

M.C.A, Béjaïa

M.C.A, Béjaïa

Maitre assistante, Béjaïa

Doctorante, Béjaïa

Promotion 2015

Remerciements

Dieu merci pour nous avoir donnée la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (*LTMGP*) de l'Université A/Mira de Béjaia.

Au terme de ce travail nous tenons à remercier notre promotrice M^{me}Ikhlef Tassaadit, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour ces conseils, pour la patience et leur grande disponibilité.

Nous remercions notre Co-promotrice M^{me}Bouguermouh Karima, de nous avoir suivi le long de ce travail et tous les efforts qu'elle a fait pour son accomplissement.

Nous remercions profondément les membres du jury, l'examinatrice M^{me}Bouzidi Nedjima et la présidente M^{me} Ait Braham Laila, qui nous ont fait l'honneur de juger ce travail.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire de *LTMGP*.

Nous adressons également notre remerciement à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin afin de réaliser ce travail.

Dédicaces

Avant tout, je remercie Dieu de nous avoir donné la force, la chance et la patience d'en arriver jusque là.

A la lumière de ma vie, mes très chers parents qui sont toujours encouragés, je suis aujourd'hui au stade final de mes études .Dieu le garde pour moi.

A la mémoire de mes très chères grandes mères que Dieu puisse le garder dans son vaste paradis.

A mon cher grand père.

A mes chers frères : Islam et Massinissa.

A mes chères sœurs : Hakima, Hamida, Hanane, Lynda, Rima et Sara.

A toute ma famille.

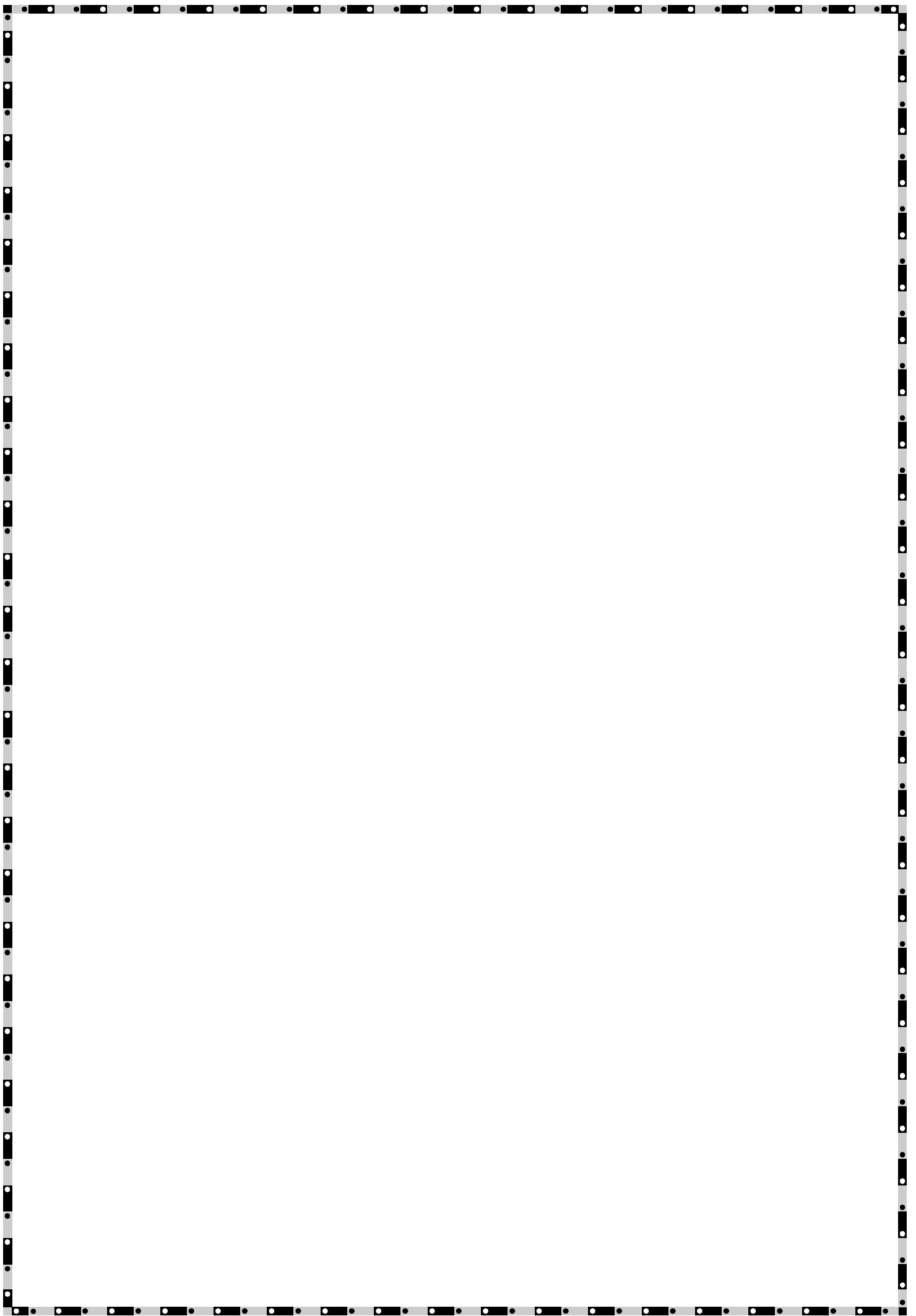
A ma collègue Hassina et toute sa famille.

A mes collègues Hana, Hanane, Yassine, Mohamed et Salim.

A tous ceux qui me sont chères.

A toute la Promotion Génie Chimique 2015.

Khadidja



Dédicaces

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour
A ceux qui m'ont encouragée et soutenue dans les
moments les plus durs

A ceux à qui je dois tant

A mes chers parents pour leur amour et leur support
continu

Que ce travail soit le témoignage sincère et affectueux
de ma profonde reconnaissance pour tout ce que vous
avez fait pour moi.

A mon grand-père.

A ma sœur et mes frères.

A mes cousins et cousines.

A tous mes amis (es).

HASSINA

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale1

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les argiles et les kaolins

I.1. Les argiles.....	2
I.1.1. Origine et définitions	2
I.1.2. Minéralogie.....	2
I.1.3. Classification des minéraux argileux.	4
I.1.4. Propriétés des argiles.....	5
I.1.4.1. La densité de charge spécifique.....	5
I.1.4.2. La capacité d'échange cationique.....	6
I.1.4.3. La surface spécifique.....	6
I.2. Les argiles.....	7
I.2.1. Origine.....	7
I.2.2. Définition.....	7
I.2.3. Formation.....	7
I.2.3.1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels.....	7
I.2.3.2. Les kaolins secondaires ou sédimentaires.....	8
• En eau douce.....	9
• En eau de mer.....	9
I.2.4. Propriétés des kaolins industriels.....	9
I.2.4.1. Couleur.....	10
I.2.4.2. Forme et taille.....	10
I.2.4.3. Capacité d'échange cationique.....	10
I.2.4.4. Cristallinité.....	11

I.2.4.5.Dureté	11
I.2.5.Propriétés thermiques des kaolins.....	12
I.2.6.Valorisation du kaolin.....	13
I.2.6.1.Impuretés abrasives.....	13
I.2.6.2.Impuretés argileuses.....	14
I.2.6.3.Impuretés colorantes.....	14
I.2.7.Composition et usages.....	14
I.3.Les gisements du kaolin en Algérie.....	15
I.3.1.Présentation de gisement de Tamazert.....	15
I.3.1.1.Historique des recherches.....	15
I.3.1.2.Situation géographique.....	16
I.3.1.3.Origine du kaolin de Tamazert.....	16
I.3.1.4.Conditions de formation de gisement.....	16

Chapitre II : Généralités sur les géopolymères

II.1.Historique.....	18
II.2.Définition.....	19
II.3.Domaines d'application des géopolymères.....	20
II.4.Chimie des géopolymères et mécanisme de formation.....	22
II.5.Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères.....	23
II.5.1.Matériaux aluminosilicates.....	23
II.5.2.Solution alcalines.....	24
II.6.Rôle des matières premières pour l'élaboration des géopolymères.....	24
II.7.Effet du traitement des argiles sur géopolymérisation.....	25
II.8.Propriétés des géopolymères.....	25
II.9.Résistance chimique des géopolymères.....	26

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Matériels utilisés.....	28
III.2. Matières premières utilisées.....	28
• Les argiles.....	28
• Produits chimiques.....	30
III.3. Préparation des échantillons géopolymères.....	30
III.3.1. Mode opératoire.....	30
III.3.2. Nomenclature ou désignation des matériaux consolidé.....	31
III.3.3. Détermination des pertes en masses et retraits linéaires.....	32
III.3.4. Détermination de la masse volumique.....	33
III.4. Techniques de caractérisation des matériaux utilisées et des matériaux géopolymères...33	
III.4.1. Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	33
III.4.2. Diffraction des rayons X.....	34
III.4.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier.....	34

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. caractérisation des matières premières.....	36
IV.1.1. Surface spécifique	36
IV.1.2. caractérisation par DRX.....	36
IV.1.3. caractérisation par IRTF.....	39
IV.2. Caractérisation des géopolymères.....	41
IV.2.1. Caractérisation des échantillons témoins.....	41
IV.2.1.1. Masse volumique.....	41
IV.2.1.2. Aspect physique des échantillons (couleur, homogénéité).....	42
IV.2.1.3. Pertes en masse, retrait linéaire des échantillons témoins.....	46
IV.2.1.3.1. Perte en masse.....	46
IV.2.1.3.2. retrait linéaire.....	48

IV.2.2.Durabilité des géopolymères dans une solution d'acide chlorhydrique.....	49
• pH des échantillons frais.....	49
• pH des échantillons après 28 jours d'élaboration.....	52
IV.2.2.1. Mesure du pH, conductivité, perte en masse des échantillons attaqués.....	54
• pH et conductivité des milieux aqueux.....	54
• pertes en masse.....	56
IV.2.2.2. Aspect physique des échantillons après attaque.....	57
• Echantillons à base de potassium.....	57
• Echantillon à base de sodium.....	59
IV.2.2.3.Caractérisation des géopolymères par DRX.....	61
IV.2.2.4.Caractérisation des géopolymères par TFIR.....	64
Conclusion générale.....	67

Perspectives

Références bibliographiques

Annexes

Liste des figures

Figure I.1 Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique d'après Grim (1968).....	03
Figure I.2 Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique d'après Grim (1968).....	03
Figure I.3 Schéma des modèles structuraux des différents phyllosilicates.....	04
Figure I.4 Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire.....	09
Figure II.1 Nom du géopolymère en fonction du rapport Si/ Al.....	20
Figure II.2 Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate).....	21
Figure II.3 Principales étapes de la géopolymérisation.....	23
Figure III.1. Schéma du protocole de synthèse des matériaux géopolymères.....	31
Figure IV.1. Diagramme de diffraction des rayons X de KT2 et MKT2 : Q : Quartz, K : Kaolinite, Mu : Muscovite.....	37
Figure IV.2. Diagramme de diffraction des rayons X de KT3 et MKT3 : Q : Quartz, K : Kaolinite, Mu : Muscovite.....	37
Figure IV.3. Diagramme de diffraction des rayons X de GW2 et MGW2. Q: Quartz, K: Kaolinite, Mu: Muscovite, Ab : Albite, An : Anorthite, Or : Orthoclase.....	38
Figure IV.4. Diagramme de diffraction des rayons X de KF et MKF. K : Kaolinite, R : Rutile, Gi : Gibbsite.....	38
Figure IV.5. Spectre IR de KT2 et MKT2.....	39
Figure IV.6. Spectre IR de KT3 et MKT3.....	39
Figure IV.7. Spectres IR de GW2 et MGW2	40
Figure IV.8. Spectres IR de KF et MKF.....	40
Figure IV.9. Pertes en masse des échantillons témoins.....	47

Figure IV.10. Retrait linéaire des échantillons témoins.....	48
Figure IV.11. pH pendant 4h de ${}^K\text{G}^{\text{MKF}}$ frais.....	50
Figure IV.12. pH pendant 4h de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ frais.....	50
Figure IV.13. pH pendant 4h de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$ frais.....	50
Figure IV.14. pH pendant 4h de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}2}$ frais.....	50
Figure IV.15. pH pendant 4h de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ frais.....	50
Figure IV.16. pH pendant 4h de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3}$ frais.....	50
Figure IV.17. pH pendant 4h de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ frais.....	51
Figure IV.18. pH pendant 4h de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ frais.....	51
Figure IV.19. pH pendant 4h de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$ après 28 jours.....	52
Figure IV.20. pH pendant 4h de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}2}$ après 28 jours.....	52
Figure IV.21. pH pendant 4h de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ après 28 jours.....	52
Figure IV.22. pH pendant 4h de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3}$ après 28 jours.....	52
Figure IV.23. pH pendant 4h de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ après 28 jours.....	53
Figure IV.24. pH pendant 4h de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ après 28 jours.....	53
Figure IV.25. pH pendant 4h de ${}^K\text{G}^{\text{MKF}}$ après 28 jours.....	53
Figure IV.26. pH pendant 4h de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ après 28 jours.....	53
Figure IV.27. Mesure du pH et de la conductivité des échantillons à base de potassium.....	54
Figure IV.28. Mesure du pH et conductivité des échantillons à base de sodium.....	55
Figure IV.29. Pertes en masse des échantillons de l'attaque.....	56
Figure IV.30. DRX de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}2}$ et ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$ avant attaque.....	61
Figure IV.31. DRX de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3}$ avant attaque.....	61
Figure IV.32. DRX de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{GW}2}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3+\text{GW}2}$ avant attaque.....	61
Figure IV.33. DRX de ${}^K\text{G}^{\text{MKAF}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKAF}}$ avant attaque.....	61

Figure IV.34. DRX de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ avant et après attaque.....	62
Figure IV.35. DRX de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ avant et après attaque.....	62
Figure IV.36. DRX de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKF}}$ avant et après attaque.....	62
Figure IV.37. DRX de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ avant et après attaque.....	62
Figure IV.38. DRX de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT3+GW2}}$ avant et après attaque.....	63
Figure IV.39. DRX de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3+GW2}}$ avant et après attaque.....	63
Figure IV.40. DRX de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ avant et après attaque.....	63
Figure IV.41. DRX de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ avant et après attaque.....	63
Figure IV.42. Spectres IR de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ avant attaque.....	64
Figure IV.43. Spectre IR de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ avant attaque.....	64
Figure IV.44. Spectre IR de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKA2+Rj2}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKA2+Rj2}}$ avant attaque.....	64
Figure IV.45. Spectre IR de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKF}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKAF}}$ avant attaque.....	64
Figure IV.46. Spectre IR de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT3+MGW2}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3+MGW2}}$ après attaque.....	65
Figure IV.47. Spectre IR de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ après attaque.....	65
Figure IV.48. Spectre IR de ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ après attaque.....	65
Figure IV.49. Spectre IR ${}^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKF}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ après attaque.....	65

Liste des tableaux

Tableau I.1 Caractéristiques de quelques argiles.....	05
Tableau I.2 Caractéristiques des argiles.....	06
Tableau I.3: transformation du kaolin en fonction de la température de calcination.....	13
Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques des matières premières.....	29
Tableau III.2. Caractérisation des solutions silicates.....	30
Tableau III.3. Rapport molaire des espèces présentes dans le mélange des matériaux géopolymères.....	32
Tableau IV.1. Surface spécifique des différents kaolins.....	36
Tableau IV.2. Masse volumique des échantillons témoins.....	
Tableau IV.3. Photos des géopolymères témoins à base de potassium.....	42
Tableau IV.4. Photos des géopolymères témoins à base de sodium.....	43
Tableau IV.5. Photos des échantillons témoins à base de potassium.....	57
Tableau IV.6. Photos des échantillons témoins à base de sodium.....	59

Introduction générale

Introduction générale

Avec la prise de conscience de la menace liée aux émissions de CO₂ au début des années 90, plusieurs recherches évoluent vers le développement de nouveaux matériaux plus économiques et plus écologiques. Les géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux traditionnels de par, leur stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides et/ou réducteurs. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Davidovits, sont des "gels" de silicoaluminates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline de silicate sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice [1,2].

Ce type de matériaux a l'avantage de pouvoir être formulé à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin, comme les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux ou de minéraux naturels comme les argiles. Les minéraux argileux sont aujourd'hui largement utilisés pour diverses applications industrielles, en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique. Cette diversité dans les matériaux sources utilisés et les conditions de réaction lors des synthèses de géopolymères peut conduire à utiliser différents types d'argiles [1].

L'Algérie est parmi les pays qui disposent de nombreux gisements d'argile comme celle provenant de la wilaya de Jijel, Daira d'Elmilia et précisément de la région de Tamazert. L'utilisation des argiles dans les applications industrielles est tributaire de la connaissance de leurs propriétés physicochimiques. Jusqu'à présent les argiles Algériens sont principalement utilisées dans l'industrie des céramiques traditionnelles.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés des géopolymères à base des argiles de Tamazert et métakaolin de France par incorporation des solutions alcalines. Ce travail s'articule sur quatre chapitres, le premier chapitre est consacré aux généralités sur les argiles et les kaolins, le second est consacré aux généralités sur les géopolymère. Le troisième chapitre présente les matériaux utilisés ainsi que les méthodes expérimentales. Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus et leurs discussions. Pour finir une conclusion générale et les perspectives sont présentées.

Chapitre I
Généralités sur les argiles et
les kaolins

Chapitre I : Généralités sur les argiles et les kaolins

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines. Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables [3].

Chaque minéral argileux a été formé dans un environnement chimique et climatique précis, avec lequel il se trouve en équilibre. Ainsi s'explique la variété des minéraux argileux [4].

I.1. Les argiles

I.1.1. Origines et définitions

"Argile" vient du latin **argilla** (prononcer dur), emprunt probable au grec **argillos**, de même racine que **argentum** (**arguus** : éclat, blancheur) ; **argillos** est probablement apparenté à **argos** "d'une blancheur éclatante", et au latin **argentum** (argent); **arguus** vient du verbe **arguere**, "faire briller, éclairer", au figuré : démontrer, convaincre [5].

Ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets. Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Ce mot englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie [6].

Cette définition dépend de la discipline concernée: Le géologue ou le pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leurs comportements au chauffage [6].

I.1.2. Minéralogie

Les argiles sont des minéraux alumino-silicatés, le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés par l'empilement de feuillets élémentaires de très faible épaisseur (de 7 à 14 nm) [7].

Les feuillets sont constitués par l'association de deux à trois unités de base [8,9] :

- Des tétraèdres formés de quatre atomes d'oxygène équidistants munis au centre d'un atome de silicium ou d'aluminium (Fig. I.1);

- Des octaèdres formés de six atomes d'oxygène ou d'hydrogène munis au centre d'un atome d'aluminium ou de magnésium (Fig. I.2).

Suivant le type d'argile, les particules se composent d'un nombre variable de feuillets. Les feuillets présentent une charge électrique dont l'origine et l'intensité expliquent en partie les comportements spécifiques des différents minéraux argileux (notamment les propriétés d'hydratation et de gonflement). En effet, des substitutions isomorphes se produisent fréquemment dans les feuillets; les cations situés au centre du réseau cristallin peuvent être remplacés par des cations de plus faible valence du milieu (dans les tétraèdres substitution du silicium Si^{4+} par de l'aluminium Al^{3+} et dans les octaèdres substitution l'aluminium Al^{3+} par du magnésium Mg^{2+}). Ces substitutions confèrent une charge négative aux feuillets. Cette charge est compensée par des cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} le plus souvent) qui se placent à la surface des feuillets afin de ramener l'électro-neutralité [7, 9, 10].

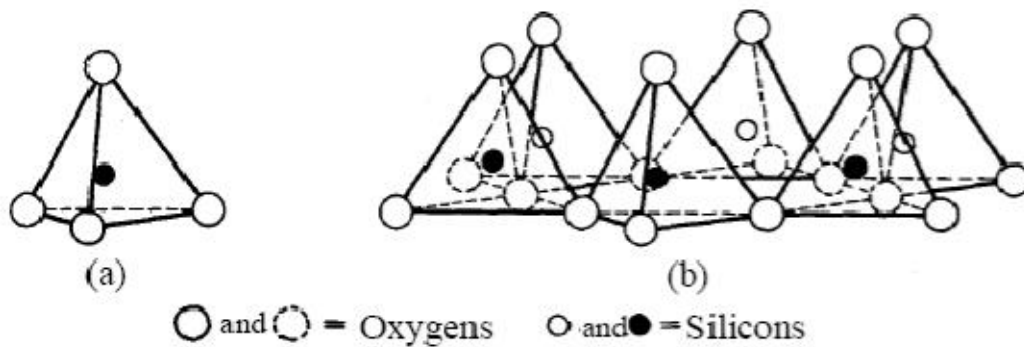


Figure I.1 Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique d'après Grim (1968) [11].

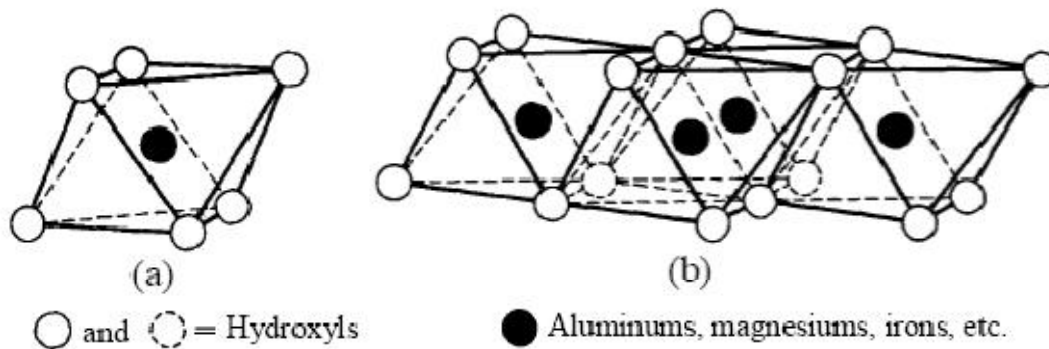


Figure I.2 Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique d'après Grim (1968) [11].

I.1.3. Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types [12]:

- Les minéraux de type 1 : 1 ou (ou T-O) à une couche d'octaèdre (O) et une couche de tétraèdre (T).
- Les minéraux de type 2 : 1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdre (O) encadrée par deux couches tétraédriques.
- Les minéraux de types 2 : 1 : 1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres.

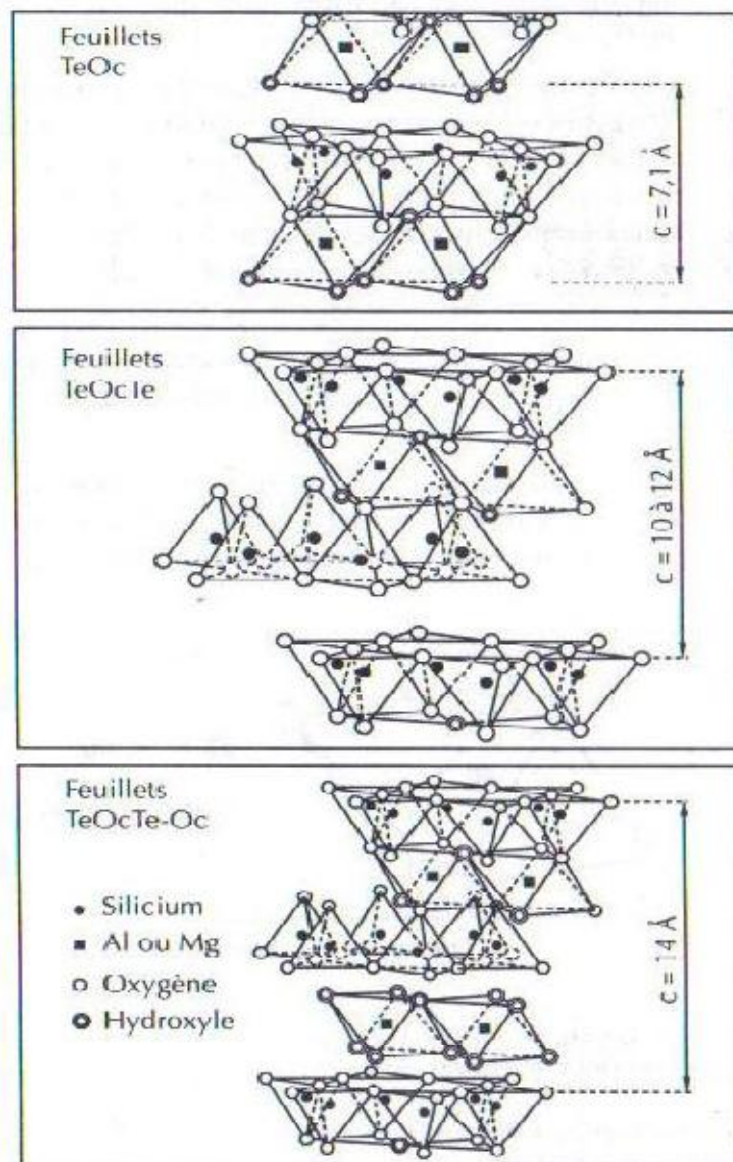
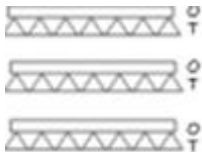
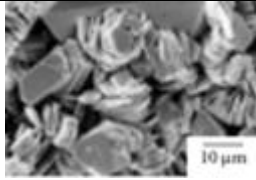
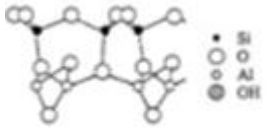
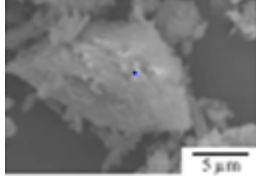
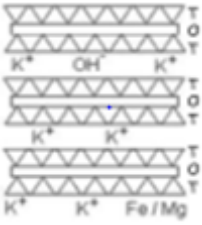
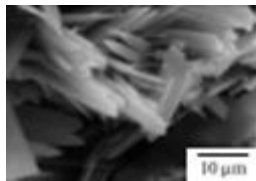
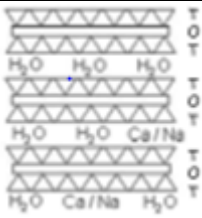
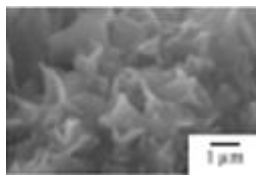


Figure I.3 Schéma des modèles structuraux des différents phyllosilicates [13].

Tableau I.1 Caractéristiques de quelques argiles [2] :

Argile	Type	Structure	Observation MEB	S _{BET} totale (m ² /g)	pH naturel
Kaolin	1 : 1			10	4,8
Métakaolin	-			17	4,7
Illite	2 : 1			100-175	8,0
montmorillonite	2 : 1			700-800	8,0

I.1.4. Propriétés des argiles

Les principales caractéristiques des minéraux argileux qui influencent le gonflement sont les suivantes [14]:

I.1.4.1. La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique (σ) est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique S de la particule argileuse.

$$\sigma \text{ (meq/m}^2\text{)} = \text{CEC/S} \dots\dots\dots\text{(I.1)}$$

Deux types de charge existent dans les milieux argileux [14]:

-une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique).

-une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur. Aussi plus cette concentration est élevée, plus la couche est mince ou comprimée donc induit une diminution de gonflement [14].

I.1.4.2. La capacité d'échange cationique (CEC)

Mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Donc, pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC, elles ont tendance à peu gonfler, et cela à surfaces spécifiques égales [14].

I.1.4.3. La surface spécifique

Des argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [14]. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le (tableau I.2)

Tableau I.2 Caractéristiques des argiles [14]

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (μm)	Epaisseur d'une particule (μm)	Surface spécifique en m^2/g	C.E.C en meq/100g
Kaolinite	1 :1	100-200	0,1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 :1	1-10	0,1-1	0,003-0,01	65-100	10-40
Montmorillonite (Smectite)	2 :1	1	0,1	0,001	700-840	80-150
Chlorite	2 :1 :1	1	0,1	0,005	800	10-40

I.2. Les argiles Kaoliniques

I.2.1. Origine

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ [15].

I.2.2. Définition

Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite. Les autres membres du groupe du kaolin sont relativement rares, bien que quelques occurrences à Halloysite [16,17,18], à Dickite [19], et à Nacrite [20], soient, ou aient été, exploitées.

Le terme « China Clay » est utilisé comme synonyme de kaolin [21]. Selon la dimension des particules de kaolin et la présence de la matière organique, certaines argiles kaoliniques peuvent être très plastiques et prennent le nom de Ball Clay. Fire Clay est un terme général utilisé pour les argiles réfractaires, mais il désigne plus précisément les argiles réfractaires et plastiques. Flint clay désigne une argile réfractaire dure, non plastique, et ressemblante au silex. Les argiles réfractaires qui se forment sous les couches de charbon sont connues sous le nom de « under-clay » [22].

I.2.3. Formation

I.2.3.1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie, ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite.

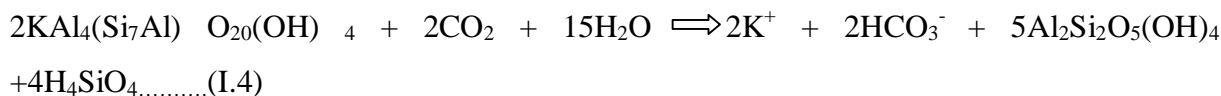
Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite suivant l'équation [15, 23]:



En revanche, si le drainage est faible, le transfert de potassium est incomplet et il se forme de l'illite selon la réaction [15]:



Lors d'un drainage ultérieur, cette illite peut poursuivre son hydrolyse, en expulsant le potassium, pour conduire alors à la kaolinite [14]:



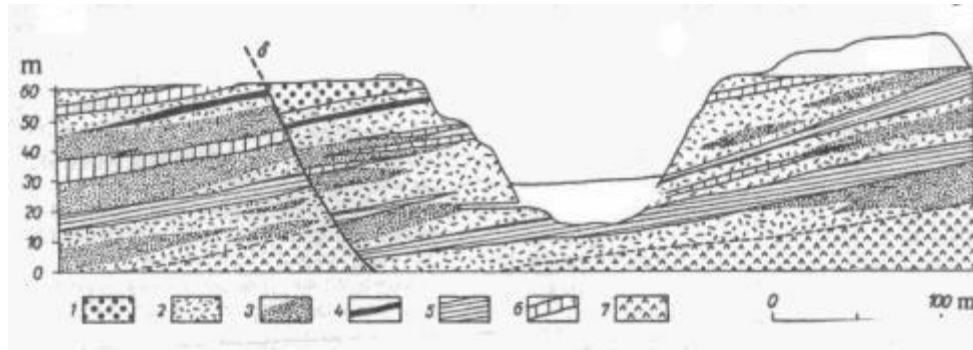
Des réactions analogues permettent de décrire l'hydrolyse de l'albite (feldspath sodique) directement en kaolinite ou en un composé intermédiaire (montmorillonite sodique).

D'après Helgeson et Mackenzie [23], dans les mêmes conditions d'hydrolyse, la formation de kaolinite est dix fois plus rapide à partir de l'albite que des feldspaths potassiques. La stabilité chimique des autres roches formatrices de minéraux varie également au cours du temps. En règle générale, elle dépend de l'environnement de l'eau de surface, de la force des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène dans la structure du minéral et de l'état d'hydratation de ces cations. La stabilité d'un silicate est souvent d'autant plus élevée que le nombre de groupements SiO_4 est grand. Elle varie pratiquement comme le rapport Si/O [15].

Plus le climat est chaud et pluvieux, plus la production de kaolinite est importante. L'épaisseur du résidu d'hydrosilicate dépend de plusieurs facteurs, notamment de la quantité d'eau libre disponible, de la température, du climat, de la couverture végétale, des mouvements tectoniques et de la nature des silicates initiaux (feldspath, feldspathoïde, roche volcanique). Le résidu d'hydrosilicate se développe donc à des vitesses très différentes selon les zones climatiques. Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'intrusion en leur sein [15].

I.2.3.2. Kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires [15] (figure I.4).



1 : agglomérats avec ciments kaolinitiques

5 : grès kaolinitique

2 : kaolin sédimentaire

6 : grès kaolinitique rouge

3 : kaolin jaunâtre de faible qualité

4 : grès kaolinitique gris clair

Figure I.4 Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire [15].

Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts :

- **En eau douce**

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau "pure", ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longtemps en suspension. Il s'ensuit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite [15].

- **En eau de mer**

Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90% des argiles chargées négativement flocculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaolinitiques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz, pyrites, etc.) [15].

I.2.4. Propriétés des kaolins industriels

Les utilisations du kaolin sont régies par plusieurs facteurs comprenant la composition minéralogique et les propriétés physiques et chimiques de l'ensemble, celles-ci étant déterminées par les conditions géologiques dans lesquelles le kaolin a été formé,

Les caractéristiques importantes concernant les applications des minéraux argileux sont les suivantes :

La nature et les dimensions des particules, leurs formes, la cristallinité, la chimie globale et celle de la surface des cristaux, la surface spécifique, la charge de la surface et de la bordure et d'autres propriétés qui en découlent, spécifiques aux applications particulières, telles que la viscosité, la plasticité, la résistance mécanique en vert, la résistance mécanique d'échantillon sec et cuit, l'absorption et l'adsorption, l'abrasivité et le pH [22] .

I.2.4.1. Couleur

Le kaolin a habituellement une couleur blanche ou proche du blanc. Cependant la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transition tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxy-hydroxydes, sulfures et carbonates, on parle alors de fer libre Le fer peut être présent dans le réseau de la kaolinite, on parle alors de fer structural.

La couleur donnée au kaolin blanc par le couple fer-titane compromet son application dans des industries de la peinture et du papier. Une connaissance de l'état du fer et du titane est très importante pour choisir la méthode de traitement.

Le broyage peut changer les propriétés optiques du kaolin [24,25, 26].

I.2.4.2. Forme et taille

Les cristaux de kaolinite sont plats en forme de minces feuillets d'environ 2μ d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés.

Différentes mesures peuvent être utilisées. Le paramètre utilisé pour quantifier la morphologie d'un kaolin a varié au fil du temps : en 1980 il s'agissait de l'épaisseur des cristaux, mais dès 1990 l'aspect ratio (rapport du diamètre à l'épaisseur) est devenu plus important [22].

La distribution granulométrique des particules joue un rôle important sur la viscosité des kaolins en suspension. Aujourd'hui, le rapport de d_{75}/d_{25} est utilisé comme caractère industriel de la morphologie des kaolins traités [22, 27].

I.2.4.3. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange de cation (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100 g

d'argile. Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Pour une kaolinite idéale la valeur de la CEC à un pH donné va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales. Cette propriété est importante dans le comportement rhéologique des suspensions [22, 27].

I.2.4.4. Cristallinité

Le niveau d'organisation structurale de la kaolinite est un paramètre utile dans l'industrie du kaolin. Diverses relations ont été employées pour déterminer des « indices de cristallinité », à partir des diagrammes de diffraction X, de courbes d'analyses thermiques différentielles ou de spectres infrarouges. Les indices calculés par diffraction de rayon X sont les plus couramment employés [28]. Aparicio et Galan (1999) [29], ont étudié l'influence des minéraux associés à la kaolinite sur la mesure de l'indice de la cristallinité.

La détermination des défauts de la structure et la cristallinité de la kaolinite a fait l'objet de nombreuses recherches depuis 1946. Une relation significative est connue entre la cristallinité de la kaolinite et sa teneur en fer [29, 30]. Delineau (1994) [31], a étudié l'état du fer dans les kaolins des Charentes, il a mis en évidence la présence d'une partie du fer dans la structure de la kaolinite, ce qui augmente les défauts de la structure de la kaolinite

Les relations entre les propriétés cristallographiques et les propriétés morphologiques de la kaolinite ont été étudiées par Cases et al (1986) et Aparicio et al (2004) [32,33]. Ils montrent que la cristallinité diminue lorsqu'augmente la surface spécifique et l'importance des superficies latérales [23, 27, 33].

I.2.4.5. Dureté

La kaolinite est tendre avec une dureté entre 1 et 2 (de ~1.5) sur l'échelle de Mohs ce qui signifie que les kaolins relativement purs ne sont pas abrasifs. Cette propriété est très importante dans beaucoup d'applications industrielles. Puisque le kaolin est plus tendre que presque tous les matériaux avec lesquels il entre en contact, l'usure et l'abrasion de l'équipement sont minimal. La présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie bien évidemment ce paramètre [23].

I.2.5. Propriétés thermiques des kaolins

Les kaolins, seuls ou mélangés à d'autres composés, se transforment par cuisson à haute température, en produits céramiques. La cuisson permet l'agglomération des différents composés par frittage et vitrification. Les kaolins subissent des transformations importantes et irréversibles à chaque domaine de température pendant la cuisson, pour donner, en final, des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques, ou structurales.

La cuisson des kaolins consiste donc dans une première étape, pour les températures comprise entre 600 et 800°C environ, en une destruction de la structure de la kaolinite (ou de la halloysite), par le départ de l'eau de structure, avec pour résultat l'apparition d'une structure nouvelle, appelée metakaolinite avec affaiblissement des liaisons intermoléculaires.

La deuxième étape, qui correspond aux températures de cuisson supérieures à 900°C environ, voit l'apparition puis la transformation de phases cristallines diverses, selon le domaine de température ainsi que l'apparition et l'évolution également d'une ou plusieurs phases vitreuses qui joueront un grand rôle dans les propriétés mécaniques, thermodynamiques et thermiques des matériaux réfractaires. Les différentes étapes des transformations structurales en fonction de la température sont illustrées sur le tableau (I.3) suivant [29] :

Tableau I.3: transformation du kaolin en fonction de la température de calcination. [29]

<u>Domaine de température</u>	<u>Étapes de la transformation du kaolin</u>
Ambiante → 110°C	Eau de gachage augmente
110 → 500 à 600°C	Eau de structure augmente. retrait : 20% en volume, 7% linéaire
600 → 700°C	Kaolinite → métakaolinite: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
700 → 800°C	Affaiblissement de la structure de la métakaolinite
800 → 900°C	Décomposition de la métakaolinite → alumine γ , spinel
900 → 1000°C	Cristallisation de la mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
1000 → 1100°C	Cristallisation de la cristobalite SiO_2
1100 → 1500°C	Développement de cristaux de mullite Développement des cristaux de cristobalite Développement de la phase vitreuse
>1500°C	Porosité diminue, retrait de 30% en volume et 10% linéaire ramollissement par vitrification

I.2.6. Valorisation du kaolin

La qualité du kaolin dépend des impuretés ultrafines contenues dans le matériau et qui ne sont pas éliminés par séparation en fractions granulométriques (hydrocyclonage), ni par lavage (débouillage) ni par centrifugation. Les différentes impuretés peuvent être classées en trois catégories [27] :

I.2.6.1. Impuretés abrasives

Elles sont représentées surtout par les grains de quartz enrobés de kaolinite sédimentaire. Leur élimination est facile, elle est réalisée par un procédé de séparation qui consiste à stabiliser la pulpe de kaolin puis sélectivement la kaolinite par un anionique après une activation par des cations [27].

I.2.6.2. Impuretés argileuses

Ce sont surtout les argiles du groupe apparenté à la montmorillonite qui agissent défavorablement sur les propriétés rhéologiques des suspensions concentrées en kaolinites (de l'ordre de 60 à 70%) et destinées à la fabrication de la céramique ou du papier [27].

I.2.6.3. Impuretés colorantes

Elles comportent principalement les oxydes de fer, de titane en plus des matières organiques [27].

I.2.7. Composition et usages

Les argiles kaoliniques (ou kaolins) sont constituées essentiellement de kaolinite, souvent associée à d'autres minéraux comme le quartz, l'anatase, les micas, les feldspaths provenant des processus géologiques et géochimiques de formation des argiles. Il s'agit soit de l'altération physique (désagrégation) d'une roche préexistante, soit de l'altération chimique impliquant une transformation d'un minéral ou une précipitation à partir d'une solution.

La composition, exprimée en oxyde, issue de l'analyse chimique élémentaire, d'une kaolinite correspondant à la formule moléculaire théorique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ est la suivante:
 SiO_2 : 46,5 % ; Al_2O_3 : 39,5 % ; H_2O : 14,0 %.

Du fait de sa nature réfractaire (température de fusion à 1800°C environ), la kaolinite est un matériau très utilisé en céramique. Dans ce domaine, la classification pour les divers usages se fait en fonction de la teneur en alumine. Il est donc utile de compléter l'analyse chimique des matières kaoliniques par une analyse minéralogique. Les principaux minéraux associés à la kaolinite dans les argiles utilisées en technologie céramique sont [34]:

- illites, muscovite;
- smectites, chlorite, inter stratifiés;
- quartz ;
- feldspaths ;
- carbonates d'alcalino-terreux.

Les argiles kaoliniques sont utilisées comme :

- ✓ charge renforçante des gommés naturelles. Le pouvoir renforçant se traduit par une augmentation des performances mécaniques des produits chargés et il est d'autant plus grand que les argiles utilisées sont pures et bien cristallisées. La teneur en kaolinite est

favorable au semi-renforcement tandis que les teneurs en quartz et en mica lui sont défavorables [34].

- ✓ L'industrie papetière a connu depuis une cinquantaine d'années un développement considérable qui la place au premier rang des consommateurs de kaolins [30]. En papeterie, l'utilisation se répartit entre les kaolins de masse, servant à améliorer les propriétés optiques de la trame cellulosique, et les kaolins de couchage qui assurent la qualité et l'aspect esthétique de l'impression. Plus récemment, sont apparus les cartons couchés dans la fabrication d'emballages supports publicitaires. Les kaolinites calcinées sont des produits d'intérêt dans les domaines du papier et des peintures en remplacement de l'oxyde de titane (TiO_2) plus coûteux. En effet, la kaolinite calcinée à 1050 °C donne une phase spinelle/mullite, dont la brillance (de 92 à 95) et l'opacité permettent de l'utiliser en remplacement du TiO_2 à des teneurs de 50 à 60 %. Cette utilisation se développe en raison de l'accroissement des prix du TiO_2 .
- ✓ Les kaolinites calcinées à 650 °C, du fait de leur capacité diélectrique importante et de leur propriété d'isolant thermique, sont également utilisées comme charge dans les plastiques destinés au revêtement des fils conducteurs et dans la formulation des peintures. Le développement des nanocomposites polymère-argile a permis d'ouvrir pour la kaolinite, une nouvelle fenêtre d'usage dont l'exploration reste encore marginale en raison du caractère non expansible de la kaolinite. La maîtrise des mécanismes de liaison interfoliaires constitue donc un enjeu majeur pour vaincre ce handicap [35].

I.3. Les gisements du kaolin en Algérie

En Algérie, le kaolin est décelé dans quatre gisements qui sont situés à : Sidi Ali Bounab (Tizi Ouzou), Djbel Tamazert (El Milia, wilaya de Jijel), Chekfa et Collo. Mais des études effectuées sur des échantillons provenant de ces quatre gisements révèlent que l'unique gisement ayant un potentiel en argile kaolin est celui de Djbel Tamazert et que les autres ne répondent pas aux standards internationaux pour l'établissement de l'industrie commerciale de kaolin [27].

I.3.1. Présentation de gisement de Tamazert

I.3.1.1. Historique des recherches

Le kaolin de Djbel Tamazert est connu de longue date et a fait l'objet d'un début d'exploitation en 1932.

En 1967-1968, une mission de prospection chinoise, travaillant pour le compte de la BAREM, effectua d'importants travaux de recherche en sub-surface (tranchées et puits) et en profondeur (sondage mécanique). La mission chinoise aurait délimité un bloc d'exploitabilité immédiate d'environ 150.000tonnes dont le kaolin serait destiné à alimenter une usine de vaisselle à Guelma [27].

I.3.1.2.Situation géographique

Le gisement de Tamazert est situé au Nord-Est de l'Algérie dans la Daira d'El Milia (wilaya de Jijel). Il est situé à 17 Km au Nord d'El Milia et entouré au Nord-Ouest par Djbel adjar, à l'ouest par le douar Ould Boufaa, au sud par douar Boubazine et à l'est par les collines d'azrar. Le gisement est compris entre longitude de 6°5 et la latitude boréale 36°5. Le douar M'chatt où se trouve le gisement de kaolin fait partie d'un massif montagneux au cœur des monts de la Kabylie de Collo d'El Milia. Le point culminant de la région se trouve à 701 mètres (Ain sar). Les reliefs sont relativement abrupts [27].

I.3.1.3.Origine du kaolin de Tamazert

Le kaolin de Tamazert est d'origine hydrothermale, provenant de l'altération de roches feldspathiques et potassiques et subissent l'influence des eaux de mer et atmosphériques qui sont engagés dans le processus d'altération.

La kaolinite qui l'un des principaux constituants minéralogique est produite sans doute par l'intermédiaire d'un processus de silification hydrothermale de roches ignées neutres et acides de profondeur et superficielles, donnant naissance à deux faciès, le kaolin sableux formant une couche superficielle qui recouvre une seconde couche de gneiss kaolinisé situé en profondeur. Elle se forme généralement avec le quartz d'où l'abondance de ce dernier constaté dans le gisement [27].

I.3.1.4.Conditions de formation de gisement

La kaolinisation se distingue par le développement des terrains hydrothermaux transformés par des minéraux du groupe kaolinique tels que la kaolinite, la dickite, et la nacrite. Le plus souvent ces minéraux produisent des roches de feldspaths, de muscovite et de chlorite.

Les masses kaoliniques se forment généralement par processus supergènes dans la zone d'oxydation des minéraux sulfurés.

L'existence d'autres éléments principalement sous forme d'oxyde et de carbonate dans le minerai de kaolin concorde le plus avec l'hypothèse de formation par un processus d'altération. La désagrégation des roches en place dans la couche superficielle du manteau de débris est peut être l'une des principales causes de formation de kaolin de Tamazert, caractérisé par la présence de bancs sableux. L'hydrolyse décompose les silicates en minéraux argileux, d'où formation des oxydes libres et des hydroxydes d'aluminium, silicium, fer, manganèse, qui passent en solution par lessivage [27].

Chapitre II

Généralités sur les géopolymères

Chapitre II : Généralités sur les géopolymères

Les géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux cimentaires traditionnels : stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides et/ou réducteurs. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Davidovits, sont des "gels" de silicoaluminates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline de silicate sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice (tels que le métakaolin ou des cendres volantes) [36].

Les géopolymères sont des matériaux présentant un grand nombre de propriétés. Quelles soient chimiques, mécaniques ou thermiques, celles-ci vont fortement dépendre des matières premières utilisées et de la composition initiale du mélange [2].

II.1. Historique

Suite aux multiples incendies catastrophiques survenus en France dans la période allant de 1970 à 1973 et dont la gravité est attribuée pour la plupart aux matériaux de décoration de type polyester utilisés [36,37], il est devenu impératif de produire sur le marché de nouveaux matériaux plastiques qui résistent au feu, des matériaux ininflammables et incombustibles. C'est dans ce contexte que Davidovits décide d'orienter ses travaux vers la conception de nouveaux matériaux. Dans cette quête, il remarque une similarité dans les conditions de synthèse de certains matériaux plastiques organiques d'une part, et de minéraux feldspathoïdes et zéolites résistants au feu d'autre part. Ces deux types de synthèse se déroulent en milieu alcalin concentré, à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 150° C [36,38]. Enfin, la revue de la littérature montre qu'à cette période, l'exploitation de la géochimie de ces minéraux pour l'élaboration de liants et des polymères minéraux n'est pas encore assez investiguée [39,40].

Ceci a conduit à l'élaboration, dans la période allant de 1973 à 1976, aux premiers géopolymères et leur application dans le domaine des matériaux de construction [37]. Ce sont des panneaux géopolymères agglomérés résistants au feu, une sorte de matériau composite constitué d'une matrice de copeaux de bois recouverte par un géopolymère. Ce géopolymère était synthétisé à partir d'un mélange de kaolinite, de quartz et d'une solution d'hydroxyde de sodium, à une température variant de 130 à 200° C [38,40].

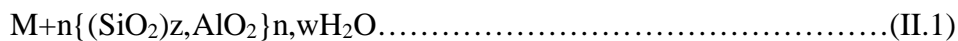
La stabilité thermique des géopolymères a amené l'équipe de recherche de Davidovits à orienter ses travaux dans le domaine de l'aéronautique et de la transformation des thermoplastiques [36]. Par souci d'innovations, les recherches s'orientent vers l'élaboration d'une nouvelle gamme de ciment. En 1983 ceci a abouti à l'élaboration d'un ciment possédant des propriétés mécaniques intéressantes et résistant aux acides. Ce ciment présente notamment une résistance à la compression de 20 MPa, quatre heures après un maintien à 20° C [37,40].

Les propriétés intéressantes des géopolymères ont dès lors suscité de nombreux travaux scientifiques pour leur potentielle d'application industrielle [41]. Ces matériaux sont actuellement considérés comme des alternatifs aux matériaux traditionnels (plastiques, céramiques, ciment portland) et des efforts croissants de recherche sont entrepris à travers le monde pour leur possible utilisation dans divers domaines [41, 42, 43].

II.2. Définition

Les géopolymères font partie de la famille des aluminosilicates. Ces matériaux résultent de la synthèse d'un silicate alcalin et d'oxydes pulvérulents d'aluminium et de silicium à une température inférieure à 100° C. Les géopolymères peuvent être assimilés à des polymères minéraux qui présentent une bonne stabilité à la température, aux attaques acides et de bonnes propriétés mécaniques [44].

Les géopolymères sont de formule générale:



z : rapport molaire Si/Al

M+ : un cation monovalent

n : le degré de polymérisation

Les géopolymères sont caractérisés par une structure polymérique, succession de tétraèdres SiO₄ et AlO₄ (figure II.1). Ce réseau est apparenté à celui de certaines zéolithes mais diffère de ces dernières par une structure amorphe.

La position de l'aluminium comme ion formateur du réseau provoque un déficit de charge qui est compensé par les ions M⁺ (Na⁺ ou K⁺) dont la présence est essentielle au maintien de la neutralité de la matrice.

Chapitre II : Généralités sur les géopolymères

Les géopolymères se différencient par le rapport molaire Si/ Al. Ce rapport est à l'origine de leur nomenclature. La figure II.1 présente quelques exemples de composés de la famille des géopolymères:

Si/ Al = 1 nommé le PolySialate (PS)

Si/ Al = 2 nommé le PolySialate Siloxo (PSS)

Si/ Al = 3 nommé le PolySialate DiSiloxo (PSDS)

La valeur du rapport Si/ Al influence la structure des géopolymères et leurs propriétés physicochimiques.

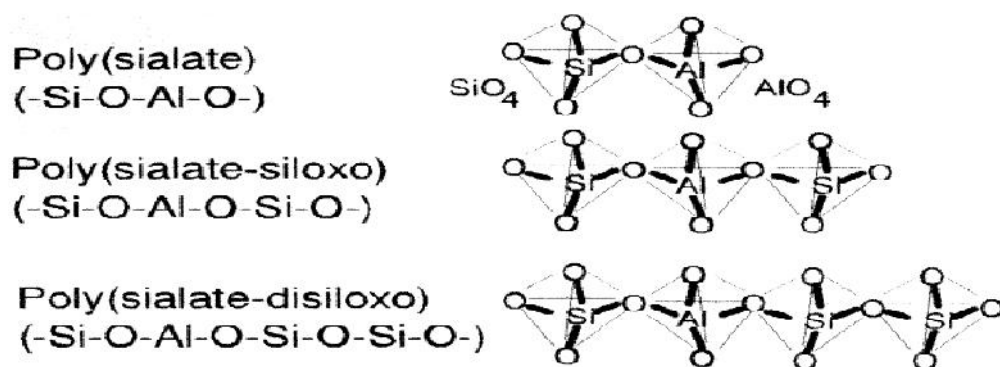


Figure II.1 Nom du géopolymère en fonction du rapport Si/ Al [44].

II.3. Domaines d'application des géopolymères

Compte tenu des propriétés physiques et chimiques des géopolymères, des progrès technologiques ont été faits dans le sens du développement de leurs applications : génie civil, automobile, aérospatiale, métallurgie, fonderie non-ferreuse, plastiques, gestion des déchets, architecture, restauration des bâtiments, etc... [45, 46].

Dans le génie civil, on note l'élaboration de nouveaux ciments géopolymères à l'instar du ciment américain PYRAMENT ultra rapide et à haute performance, commercialisé aux États-Unis depuis 1988. Il est un produit idéal pour la réparation et la construction des pistes d'atterrissage en bétons [37,40].

Dans l'aérospatiale, on note l'utilisation des moules et des outils en géopolymères réfractaires pour le coulage en toute sécurité des alliages très corrosifs Aluminium/Lithium à l'état liquide [40,47].

Chapitre II : Généralités sur les géopolymères

Dans le domaine automobile, on note l'utilisation des composites carbone/géopolymères pour la protection thermique des voitures de courses [40, 47,48].

Dans le domaine du traitement des déchets, on note l'utilisation des ciments géopolymères pour l'encapsulation des déchets toxiques et radioactifs [40,46].

La figure (II.2) résume les applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate) [40].

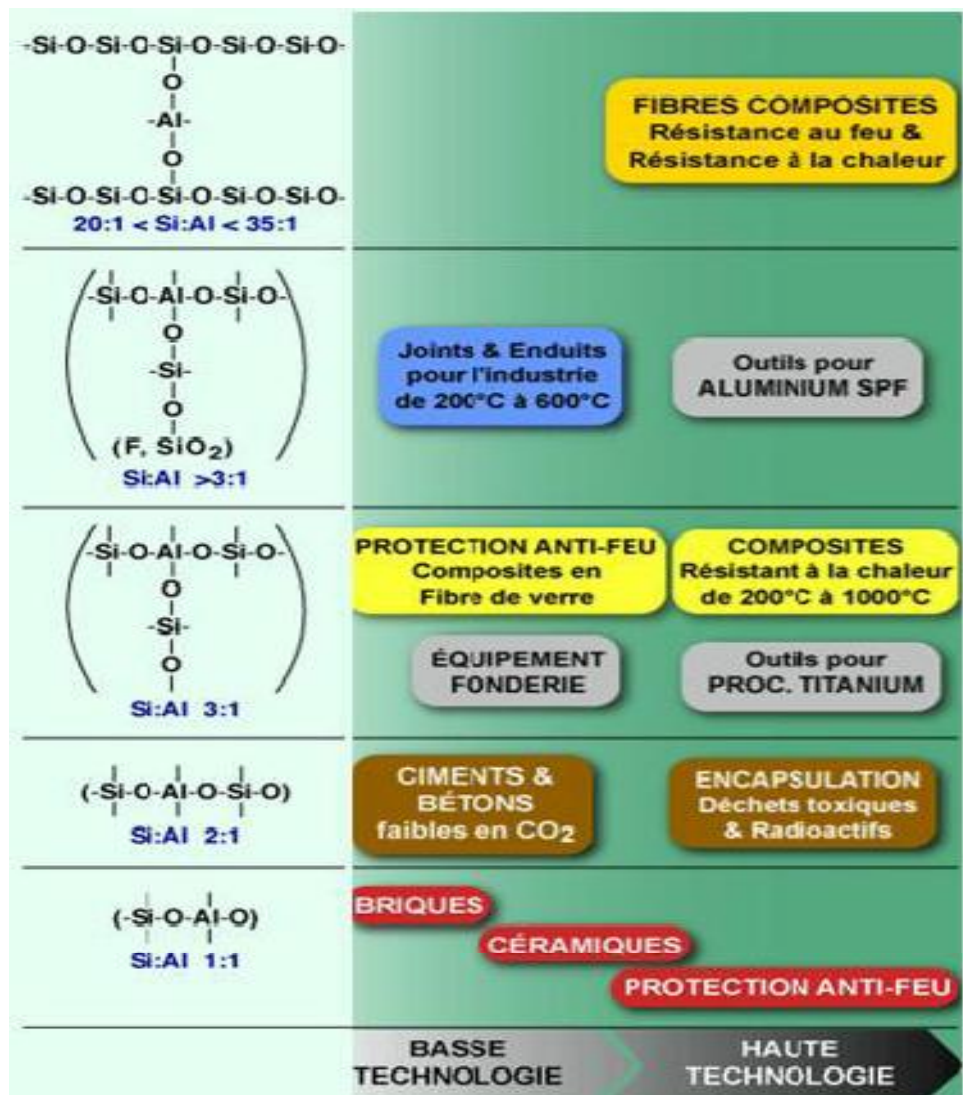


Figure II.2 Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly (sialate) [40,47].

II.4. Chimie des géopolymères et mécanisme de formation

Le mécanisme exact de la géopolymérisation demeure inconnu en raison notamment de la rapidité de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs s'accordent pour dire qu'il s'agit d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés (comme le métakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel. En 1956, Glukhovsky [49] a proposé un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux comprenant de la silice et de l'alumine réactive. Il a divisé le processus de géopolymérisation en trois étapes: destruction/coagulation, coagulation/polycondensation et condensation/cristallisation. Des études récentes basées sur un mécanisme de Davidovits et d'autres auteurs (Xu et van Deventer) [50] divisent la réaction en trois étapes : dissolution/hydrolyse, restructuration et polycondensation/gélification. Ces trois étapes sont concomitantes et en partie réversibles. Les étapes essentielles de la réaction sont résumées dans la (Figure II.3). En effet, la cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral d'aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates et alcalins [1,50] :

- (i) L'étape de dissolution/hydrolyse commence avec l'hydrolyse des protons H^+ par les cations monovalents (Na^+ , K^+) de la solution alcaline sur la surface du minéral d'aluminosilicate. Puis l'étape de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4^-$ dans la solution [1].
- (ii) L'étape de restructuration intervient dans la solution, lorsque les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et se conforment de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés [1].
- (iii) L'étape de polycondensation est immédiate lorsque la concentration en précurseurs atteint la saturation [1].

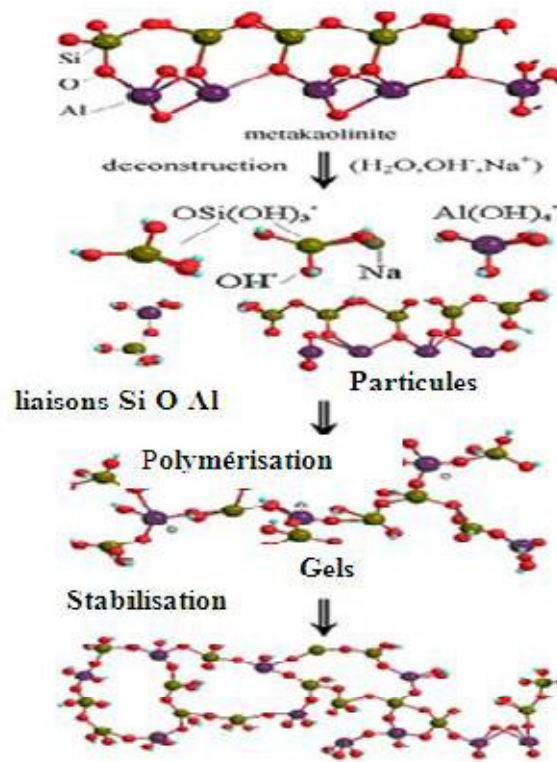


Figure II.3 Principales étapes de la géopolymérisation [1,50].

La dissolution de la source aluminosilicatée par hydrolyse alcaline est la première étape de la réaction qui conduit à la formation d'aluminates et de silicates. Puis les réactions de polycondensation conduiront au réseau tridimensionnel d'aluminosilicates [1].

II.5. Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères

Les matières premières utilisées pour synthétiser les géopolymères sont de deux types : les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines [40].

II.5.1. Matériaux aluminosilicates

La kaolinite et la métakaolinite ont été les premières à être utilisées comme sources d'aluminosilicate pour la synthèse des géopolymères [37]. Les travaux de Xu et al, ont montré qu'en plus de la kaolinite ou de la métakaolinite, un grand nombre de matériaux naturels aluminosilicates peuvent être potentiellement utilisés pour la synthèse des géopolymères. Nous pouvons citer entre autres : la stilbite, la sodalite, l'augite, l'andalusite, l'illite, et l'anorthite [51]. En plus de ces minéraux naturels, de nombreux autres matériaux riches à la

fois en oxydes de silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3) peuvent être utilisés : les cendres volantes, les scories volcaniques, les laitiers des hauts fourneaux, les pouzzolanes et les cendres des cosses du riz [52, 53, 54].

Notons qu'il reste impossible de prédire quantitativement si un matériau aluminosilicate est indiqué pour la géopolymérisation [40,51].

II.5.2. Solutions alcalines

Les solutions alcalines appelées également solutions activatrices utilisées pour la synthèse des géopolymères, sont des mélanges d'hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3). Des travaux ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle ne contenant que l'hydroxyde alcalin [39]. De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium par rapport à celle d'hydroxyde de potassium favorise la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères [40,51].

II.6. Rôle des matières premières pour l'élaboration des géopolymères

Les géopolymères ont l'avantage de pouvoir être formulés à partir d'une large gamme de minéraux les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux ou d'autres minéraux naturels. La kaolinite et d'autres argiles furent initialement utilisées en 1974 et 1975 comme source d'aluminosilicates pour la fabrication des géopolymères devant servir à l'encapsulation des déchets radioactifs. Les matériaux calcinés réagissent généralement mieux que les matériaux non calcinés[55], et les impuretés présentes dans les matières premières peuvent subir des réactions secondaires affectant aussi bien la cinétique des réactions que les propriétés mécaniques des produits obtenus. Cependant, il y a un manque d'investigation concernant l'élaboration des géopolymères à partir des argiles naturelles vue la variabilité de leur composition. Par exemple, Mackenzie et al [56], ont tenté sans succès de produire des géopolymères à partir d'un pyrophyllite argile de type 2/1, sans avoir préalablement détruit l'argile par broyage. En contrepartie, Buchwald et al, (2009) [57] ont prouvé qu'une argile illitosmectite est une matière première adéquate pour l'élaboration des géopolymères [1].

II.7. Effet du traitement thermique des argiles sur la géopolymérisation

La température et les conditions de la calcination doivent être choisies en fonction de la température de déshydroxylation et celle de recristallisation des matières premières argileuses.

Les meilleures performances mécaniques des géopolymères synthétisés à base des argiles calcinées sont obtenues en utilisant des argiles totalement déshydroxylées et en évitant la formation de nouvelles phases stables telles que la mullite à des températures élevées [1].

En effet, plusieurs auteurs ont montré que les géopolymères ont été formulés essentiellement à partir des argiles kaolinitiques calcinées. Elimbi et al, ont calciné des argiles kaolinitiques pour produire des géopolymères. Khale et al [58], ont affirmé que l'intervalle de température de calcination général du kaolin est environ 600-800 °C. Ainsi, la plupart des auteurs sont d'accord sur le fait que le traitement thermique rend la phase kaolinitique thermodynamiquement instable et plus active vis-à-vis d'un milieu alcalin. Il a été prouvé que les matières calcinées comme les cendres volantes et le métakaolin qui sont surtout amorphes, montrent une réactivité plus élevée pendant la réaction de géopolymérisation comparativement aux matières non-calcinées. Ce comportement est expliqué par le fait que la calcination active les matières en changeant leur cristallinité en une structure amorphe d'entropie plus élevée. En effet, Buchwald et al [57], ont utilisé aussi des argiles essentiellement illitiques-smectiques qui ont été thermiquement activés entre 550 °C et 950 °C pour formuler des géopolymères. Malgré l'état d'amorphisation atteinte lors de la calcination des argiles naturelles, leur dissolution reste plus lente que celle du métakaolin. Duxon et al [59], ont constaté que dans les géopolymères à base des argiles calcinées à 900 °C, le taux d'amorphisation est faible même si du métakaolin est présent dans la matière utilisée [1].

II.8. Propriétés des géopolymères

Il y a maintenant une quantité importante mais encore modeste de littérature scientifiques qui explorent les propriétés des matériaux géopolymériques à l'échelle du laboratoire. Cependant, de façons plus significatives, il existe une compréhension croissante des capacités à l'échelle du monde de la technologie développées par des essais de plantes et déploiements commerciale, dont la plupart sont naturellement protégés par le secret accord [59].

Les propriétés les plus importantes des géopolymères sont :

- Gain de résistance à la compression élevée.
- Bonne résistance à l'abrasion, en particulier lorsqu'il est mélangé avec remplissage de PTFE.
- Réglage rapide et contrôlable du durcissement.
- Résistance au feu (jusqu'à 1000 ° C) et aucune émission de fumées toxiques en cas de chauffage - soit sous la forme d'une fibre de carbone géopolymère composite ou comme un géopolymère pur (par exemple un revêtement géopolymérique sur une surface exposée).
- Haut niveau de résistance à une gamme de différents acides et les solutions à base de sel.
- Non soumis à des réactions alcalis-granulats néfastes.
- Faible retrait et une faible conductivité thermique.
- Adhésion au frais et vieux béton substrats, l'acier, verre et céramique.
- Haute définition de surface qui reproduit des modèles de moulage.
- La protection inhérente de l'acier d'armature raison du pH résiduel fort et le taux de diffusion de chlorure bas.

II.9. Résistance chimique des géopolymères

Les matériaux géopolymères ont depuis leur début été montrés comme très résistants aux attaques acides. Cette caractéristique a présenté un enjeu économique important pour l'application de ces matériaux dans des domaines tels que le bâtiment et le nucléaire, qui s'est traduit par une quantité importante de brevets. Ces données étaient basées sur l'étude de la perte de masse des matériaux lors de leur immersion en milieu acide. Ce test, couramment utilisé pour le ciment Portland, était censé traduire l'altération du matériau. De récentes recherches, menées par R.R. Lloyd et al [60], ont mis en évidence l'altération de ces matériaux en milieu acide en utilisant la profondeur de corrosion, contredisant ainsi les études antérieures. De plus, ces matériaux sont constitués pour une partie d'éléments alcalins, qui sont des espèces passant rapidement en solution. Des travaux antérieurs ont montré que la valeur de pH de la solution d'immersion se stabilise à une valeur de pH supérieure à 10 après une dizaine de minutes seulement qui est la valeur naturelle d'un géopolymère [2].

Chapitre II : Généralités sur les géopolymères

Généralement, les recherches sur la stabilité des matériaux géopolymères en milieu aqueux appartiennent au domaine du nucléaire. Les éléments passant en solution sont souvent de type alcalin utilisé pour la synthèse du géopolymère et un peu de silicium. Ce passage en solution conduit à l'altération progressive du matériau. De plus, les études menées par Bakharev, sur le comportement des matériaux géopolymères synthétisés de différentes façons, ont mis en évidence leur très mauvaise résistance à l'acide sulfurique lors des synthèses à base de potassium. D'autres travaux basés sur les liants polymères inorganiques ont montré une forte corrélation entre la perméabilité du matériau et la résistance aux attaques acides. Cette dernière propriété est attribuée à la diminution des vitesses de transports de masse au travers de la porosité fine du réseau de ce type de liants [2].

Chapitre III

Matériels et méthodes

Chapitre III: Matériels et méthodes

Les propriétés des matériaux géopolymères sont particulièrement influencées par les quantités de matières premières introduites, le pourcentage d'eau, le type d'alcalin, etc. Afin d'évaluer l'impact de ces différents paramètres de nombreux échantillons utilisant différentes matières premières ont été synthétisés. Par la suite, les géopolymères ainsi synthétisés, sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses et sont par la suite immergés dans des solutions acides à fin d'étudier leur durabilité.

III.1. Matériels utilisés

pH-mètre : le pH et la température des solutions d'acide chlorhydrique ont été contrôlés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA HI221 muni de deux électrodes combinées, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température.

Conductimètre : la conductivité des solutions d'acide chlorhydrique a été contrôlée à l'aide d'un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA EC215 muni d'une électrode en verre pour la mesure de la conductivité.

Balance analytique : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque ACS 220-4 de poids maximum 220g et d'une précision de ± 0.1 mg.

Four : toutes les calcinations ont été réalisées dans un four électrique de trempe avec limiteur de température de marque CECOFORMA de référence LN.3.TM et de température maximum de 1200°C.

III.2. Matières premières utilisées

- **Les argiles**

Deux types d'argiles utilisées dans cette étude nommées KT2 et KT3 et un sable GW2 proviennent de Tamazert situé à el-melia, Jijel au nord ouest de l'Algérie et un kaolin de France nommé KF. Les matières premières sont d'abord concassées puis broyées (tamisées sur 80 μ m) pour avoir un lot homogène prêt à être utilisé. Les argiles de Tamazert, produits marchands utilisés essentiellement dans l'industrie des céramiques, ont été choisies pour leur richesse en kaolinite. Par contre, le sable GW2, riche en quartz et muscovite est utilisé au

Chapitre III : Matériels et méthodes

cours de cette étude comme du renfort pour la matrice de géopolymères. En revanche, le kaolin français KF est utilisé comme une référence dans notre étude car il est trop riche en kaolinite 85%. Ces matières premières, dont la composition chimique est donnée dans le Tableau III.1, sont utilisées après un traitement thermique à 750°C [60,61].

Tableau III.1.Caractéristiques physico-chimiques des matières premières

Caracteristiques physico-chimiques	Paramètres	Produits finis kaolin			
		KT2	KT3	KF	GW2
Composition chimique (teneurs en % massique)	SiO ₂	49,30	48,50	40.09	60.96
	Al ₂ O ₃	33,00	33,90	42.44	26.46
	Fe ₂ O ₃	2,25- 2,50	2,25- 2,50	0.46	0.02
	TiO ₂	0,24	0,21	0.63	-
	CaO	0,08	0,08	0.18	0.038
	MgO	0,40	0,39	0.05	0.016
	K ₂ O	2,75- 3,10	2,75- 3,10	0.04	1.40
	Na ₂ O	0,09	0,08	0.06	0.020
	PF	10,50	10,50	16.00	11.086
Composition minéralogique (teneurs en %)	Kaolinite	62-65	65-70	85	29,5
	Micacés	16-22	15-22	-	-
	Argile grésante	10	10	-	-
	Quartz	8-11	6-10	-	30
	Feldspath	3,4	3,4	-	7
	Muscovite	-	-	-	29,5

- **Produits chimiques**

- hydroxyde de potassium KOH (85 % de pureté)
- hydroxyde de sodium NaOH (97% de pureté)
- acide chlorhydrique (HCl) fourni par Biochem, 36%
- silicate de potassium SiK et silicate de sodium SiNa sont fournis par WVR, la composition chimique de ces solutions commerciales sont données dans le tableau (III.2).

Tableau III.2. Caractérisation des solutions silicates.

% massique Solution	SiO₂(%)	Na₂O(%)	H₂O(%)	Si/Na(K) (%)	pH
SiNa	27.5	8.3	64.2	1.7	11.33
SiK	16.4	7.6	76	1.7	11.4

III.3. Préparation des échantillons géopolymères

III.3.1. Mode opératoire

Le mélange réactif est obtenu en dissolvant d'abord l'hydroxyde de potassium ou sodium dans le silicate de potassium ou sodium respectivement, puis l'argile calcinée ou le métakaolin et/ou sable sont ajoutées selon les rapports molaires donnés dans le tableau III.3 et mélangés pendant 20 min. Le mélange ainsi obtenu est placé dans des flacons cylindriques (15 mm de diamètre et de hauteur de 30mm) en polystyrène qui sont conservés à l'étuve à 70°C pendant 24 h (pour les matériaux renforcés avec du sable calciné, une quantité d'eau à été ajusté)[62].

Les différentes compositions ont été réalisées selon le schéma reporté dans la Figure (III.1) et les rapports molaires des espèces présentes sont récapitulés dans le tableau (III.3).

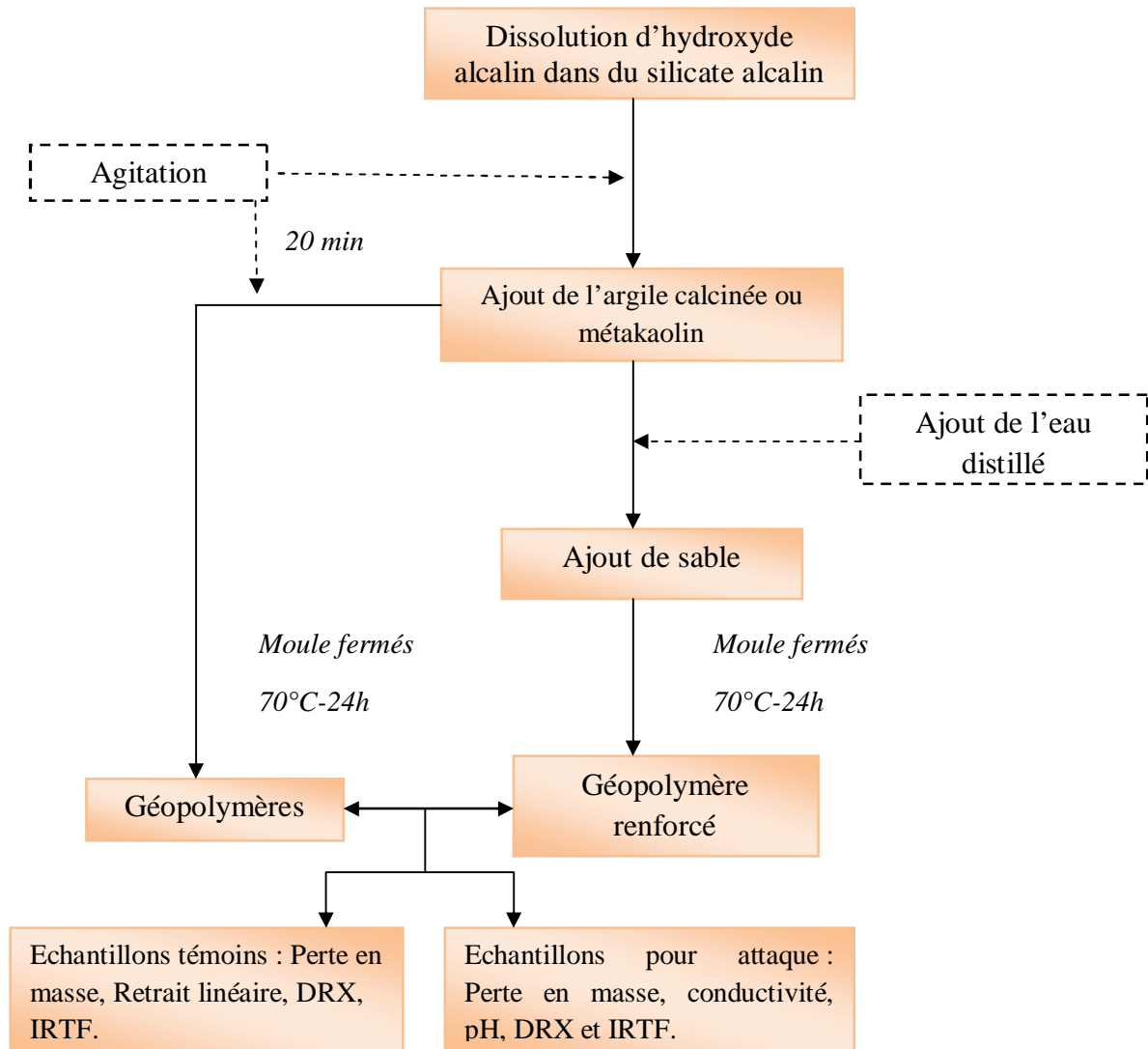


Figure III.1. Schéma du protocole de synthèse des matériaux géopolymères.

III.3.2. Nomenclature ou désignation des matériaux consolidés

Plusieurs nomenclatures ont été adoptées pour désigner les différentes argiles et les matériaux géopolymères. Les argiles sont désignées par KT2, KT3, KF et GW2. Les argiles calcinées sont désignées par MKT2, MKT3, MKF et MGW2. Les matériaux consolidés synthétisés à base des argiles calcinées et métakaolin avec ajout de solutions silicate alcalines de sodium ou potassium par $^{K/Na}G^{MA}$ avec :

G : Géopolymère.

MA : Argile calcinée.

Na/K : Le cation alcalin (sodium ou potassium).

K : Kaolin.

T : Tamazert.

F : Français.

GW2 : Sable de tamazert.

Tableau III.3. Rapport molaire des espèces présentes dans le mélange des matériaux géopolymères.

Rapport molaire Echantillon	Si/Al	Si/Na	Si/K	Na/Al	K/Al
^K G _{MKT2}	1.81	-	1.76		1.03
^K G _{MKT3}	1.62	-	1.61		1.01
^K G _{MKT3+MGW2}	1.91	-	3.56		0.53
^K G _{MKF}	1.24	-	1.69		0.73
^{Na} G _{MKT2}	2.18	1.13	-	1.92	
^{Na} G _{MKT3}	1.98	1.33	-	1.48	
^{Na} G _{MKT3+MGW2}	2.09	2.74	-	0.76	
^{Na} G _{MKF}	1.53	1.29	-	1.18	

III.3.3. Détermination des pertes en masse et retraits linéaires

Les mesures de perte en masse des échantillons témoins et attaques (Pm) et Les retraits linéaire (RL) des échantillons témoins sont effectuées à l'aide d'un pied à coulisse sur les éprouvettes géopolymères cylindriques maintenues à la température ambiante du laboratoire (24 ± 3 °C). Pour chaque éprouvette, nous mesurons la perte en masse et retrait linéaire aux dates ci-après : 24 heures, 7^{eme}, 14^{eme}, 21^{eme} et 28^{eme} jour. La perte en masse et le retrait linéaire sont donnés par les relations (III.1) et (III.2) :

$$P_m = ((m_0 - m) / m) * 100 \dots \dots \dots (III.1)$$

$$R_L = ((L_0 - L) / L) * 100 \dots \dots \dots (III.2)$$

En désignant par :

m₀ : la masse de l'échantillon au démoulage (g).

m : la masse de l'échantillon à une date déterminée (g).

L₀ : la longueur de l'éprouvette au démoulage (mm).

L : la longueur de l'éprouvette à une date déterminée (mm).

III.3.4. Détermination de la masse volumique apparente

Nous avons déterminé la masse et la longueur des échantillons témoins juste après leurs démoulages afin de calculer leurs masses volumique. Pour cela on procède comme suit :

On détermine d'abord le volume en utilisant la loi :

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot L \dots \dots \dots (III.3)$$

Ensuite on mesure la masse volumique par la loi :

$$\rho = m/V \dots \dots \dots (III.4)$$

Désignant par :

V : volume de l'échantillon en (cm³).

r : rayon de l'échantillon en (mm).

L : longueur de l'échantillon en (mm).

ρ : masse volumique de l'échantillon en (g/cm³).

m : masse de l'échantillon en (g).

III.4. Techniques de caractérisation des matériaux utilisés et des matériaux géopolymères

III.4.1. Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La mesure de la surface spécifique de la poudre des métakaolins permet la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules y compris celle des pores ouverts accessibles aux molécules de gaz extérieur. Elle est basée sur la mesure de la quantité de gaz adsorbé (azote) par un échantillon de poudre. A partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, la surface du solide responsable de l'adsorption est évaluée en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 °C et 300 °C) afin d'évacuer toutes les molécules préalablement adsorbées par le solide. L'appareil utilisé est de type QUANTACHROME NOVA WIN2 [63].

III.4.2. Diffraction des rayons X

Par définition la diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Le principe général de celle-ci consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maximums dans certaines directions ; on parle alors du phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; les résultats sont représentés sur des diffractogrammes.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \dots\dots\dots (III.3)$$

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désigné conventionnellement par les indices de Miller h, k, l (Å).

θ : angle de diffraction.

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

L'analyse par diffraction X réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type (Bruker D8; CuK α , 2- θ 9912, 0.01712 step) a été faite sur les échantillons des argiles KT₂, KT₃, GW2 et kaolin KF brute et calcinées à 750°C, et les matériaux géopolymères avant et après attaque chimique [64].

III.4.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier

L'étude par transformée de Fourier Infra Rouge permet de définir les différents types de liaisons d'un échantillon. Les différentes molécules ou groupements constitutifs de la matière possèdent des niveaux de vibrations qui correspondent à des énergies précises. Lorsque l'on excite une molécule à son énergie de vibration propre, celle-ci absorbe l'énergie incidente. Ce phénomène physique est utilisé dans l'étude par transformée de Fourier Infra Rouge.

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possède des niveaux de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Les matériaux consolidés sont principalement composés des éléments silicium, aluminium et d'un cation alcalin. La présence de ces trois éléments va induire un grand nombre de liaisons possibles (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O-M, O-Si-O avec $M = K$), possédant chacune différents modes vibrationnels.

Les matériaux étudiés (matières premières brutes et après calcination ainsi que les matériaux géopolymères avant et après attaque chimique) ont été finement broyés, mélangés à 90% en masse de KBr puis pressés afin d'obtenir des pastilles transparentes dans l'Infra Rouge. Un faisceau incident infra-rouge est envoyé à travers l'échantillon que l'on souhaite analyser, seules les longueurs d'ondes correspondant à une énergie égale aux niveaux de vibration des molécules de l'échantillon sont absorbées. Les spectres obtenus présentent des bandes d'intensités plus faibles que la ligne de base du signal reçu. Ces bandes correspondent aux bandes d'absorption caractéristiques des différentes liaisons présentes dans l'échantillon.

Les études Infra Rouge ont été réalisées sur un interféromètre à transmission de Fourier de marque SHIMADZUE IRAFINTY-1.

L'ensemble des composés synthétisés a été analysé par FTIR afin d'obtenir une étude systématique des liaisons présentes dans nos matériaux [1].

Chapitre IV

Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Caractérisation des matières premières

IV.1.1. Surface spécifique

La surface spécifique des matières calcinées a été déterminée par la méthode BET et les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau (IV.1)

Tableau IV.1. Surface spécifique des différents métakaolins.

Echantillon	MKT2	MKT3	MKF	MGW2
Surface spécifique (m ² /g)	13,733	27,174	41,703	17,613

Les résultats de la BET montrent que le métakaolin MKF possède la plus grande surface spécifique qui est de 41,703 m²/g par rapport aux kaolins algériens, vient en deuxième position MKT3 avec 27,174 m²/g, ensuite le sable calciné MGW2 de 17,613m²/g et enfin MKT2 avec la plus faible surface spécifique qui est de 13,733m²/g.

La surface spécifique et la taille des particules d'un matériau sont des grandeurs qui définissent sa réactivité, ainsi elles auront un impact très important au cours de la géopolymérisation. En effet, la réaction de géopolymérisation commence à l'interface particule-liquide [65]. Ainsi, plus la taille des particules est petite et la surface spécifique est élevée, plus le matériau est susceptible de réagir en présence de la solution alcaline [66 ,67].

IV.1.2. Caractérisation par DRX

Les spectres de DRX des kaolins ont été obtenus sur les fractions brutes et tamisées à 80 µm ainsi que les matières calcinées. Ils sont réalisés en utilisant un angle d'incidence de 10°.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

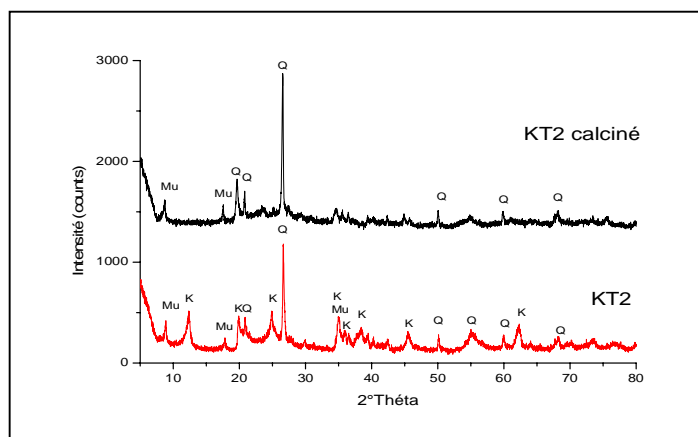


Figure IV.1. Diagramme de diffraction des rayons X de KT2 et KT2 calciné:

Q : Quartz, K : Kaolinite, Mu : Muscovite.

Sur le diffractogramme du kaolin KT2, on observe qu'il est majoré en kaolinite suivie du quartz et muscovite. Après calcination, on remarque la disparition des pics correspondant à la kaolinite ce qui prouve la déhydroxylation de la kaolinite en métakaolinite amorphe après calcination.

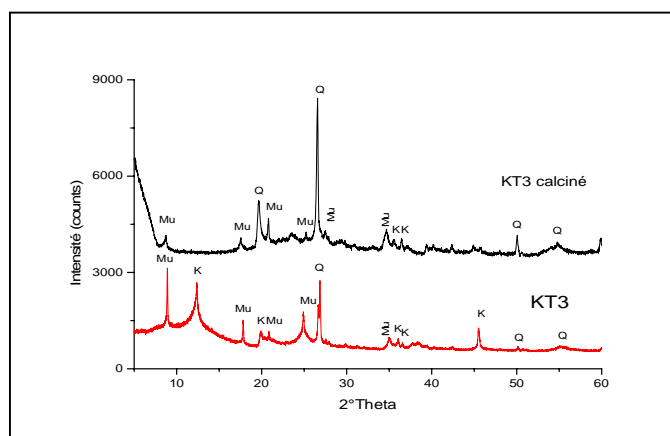


Figure IV.2. Diagramme de diffraction des rayons X de KT3 et KT3 calciné:

Q : Quartz, K : Kaolinite, Mu : Muscovite.

Les résultats montrent aussi que l'argile KT3 est plus riche en kaolinite que le kaolin KT2, ainsi que d'autres phases secondaires tel que la muscovite, le quartz et peu d'orthoclase. Après calcination, on marque la disparition des pic correspondant à la kaolinite cela s'explique par l'amorphisation de la kaolinite en métakaolinite après calcination.

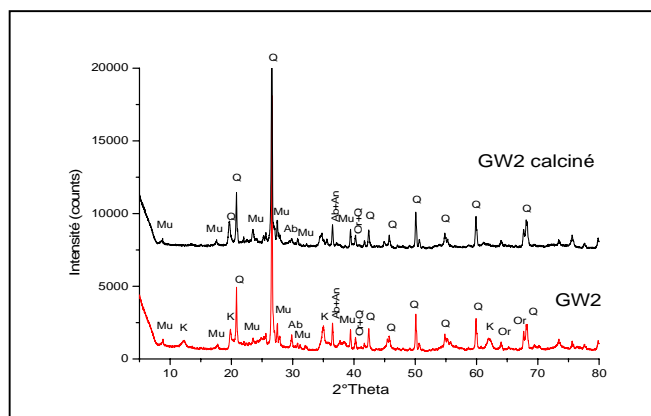


Figure IV.3. Diagramme de diffraction des rayons X de GW2 et GW2 calciné.

Q : Quartz, K : Kaolinite, Mu : Muscovite, Ab : Albite, An : Anorthite, Or : Orthoclase.

Dans le cas du sable GW2, le diffractogramme des RX montre plusieurs pics correspondant à des espèces minérales qui sont généralement le quartz, la muscovite et quelques pics d'orthoclase et la kaolinite avec peu très faible d'albite et anorthite. Après calcination, on note la disparition des pics correspondant à la kaolinite ce qui explique son amorphisation.

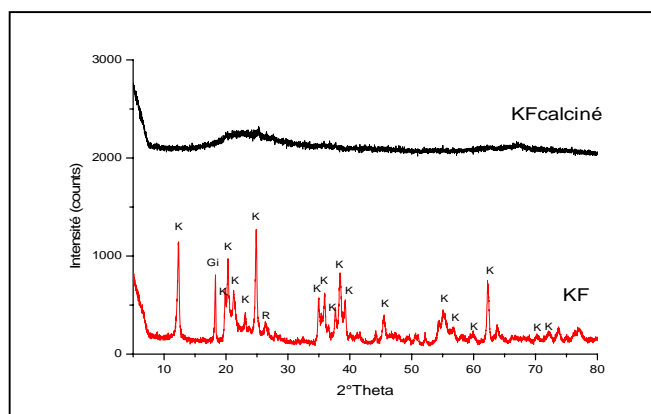


Figure IV.4. Diagramme de diffraction des rayons X de KF et KF calciné.

K : Kaolinite, R : Rutile, Gi : Gibbsite.

Le diffractogramme du kaolin KF montre que ce dernier est plus riche en kaolinite par rapport au deux kaolins KT2 et KT3 avec une très faible quantité de gibbsite et rutile, après calcination on remarque l'amorphisation totale du spectre ce qui explique le passage de la kaolinite cristalline en son état amorphe (métakaolinite).

IV.1.3. Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier

Dans les argiles, les molécules d'eau, dont les ions hydroxyles, jouent un rôle très important dans le degré d'organisation et d'amorphisation de la matière car le repérage des bandes d'absorptions qui leur sont associées est fondamental. La spectrométrie IR, permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identifications des bandes d'absorption. Cette méthode permet d'analyser une pastille formée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à 80 μm avec du bromure de potassium KBr. Le mélange homogène est pressé dans un moule, à quelques MPa. Des pastilles sont réalisées pour permettent l'obtention d'un spectre infra rouge. La transmittance T en % est exprimée en fonction de la fréquence U en cm^{-1} . Les longueurs d'onde sont dans une fourchette de 400 à 4000 cm^{-1} . Les spectres Infrarouges obtenus pour les différents kaolins et métakaolins sont représentés sur les figures (5 à 8).

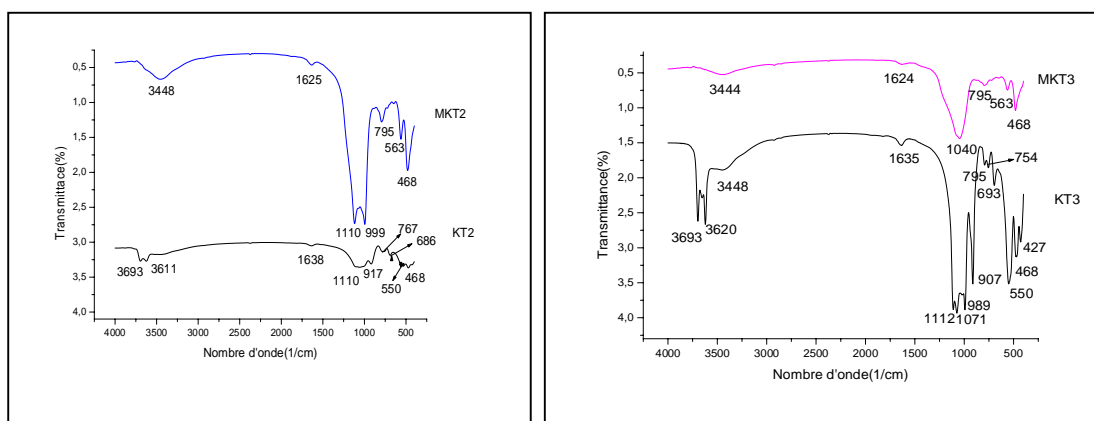


Figure IV.5. Spectre IR de KT2 et MKT2.

Figure IV.6. Spectre IR de KT3 et MKT3.

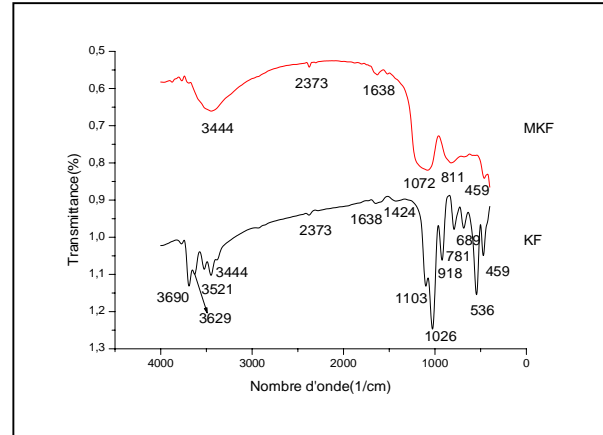
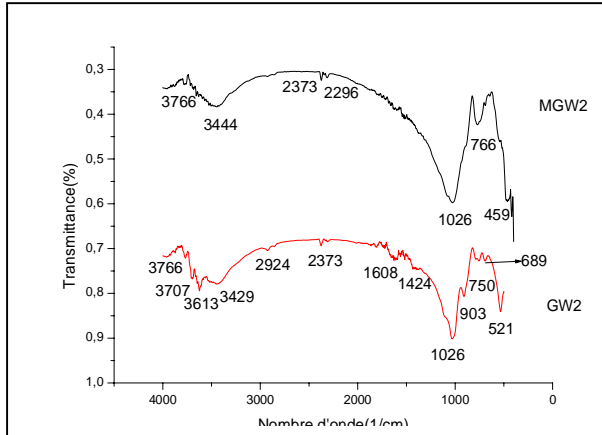


Figure IV.7. Spectres IR de GW2 et MGW2.

Figure IV.8. Spectres IR de KF et MKF.

Les analyses par spectrométrie infrarouge permettent d'identifier les différentes liaisons chimiques existantes, après observation des spectres IR des kaolins KF, KT2, KT3, le sable GW2 et les métakaolins des figures 5-8, les principaux groupements fonctionnels qui existent dans ces kaolins, métakaolins et les sables étudiés, sont résumés dans l'annexe 1.

- La présence des bandes transmittance entre 2924cm^{-1} et 3766cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence de groupements OH. On note que les kaolins KF et sable(GW2) présentent 4 à 5 bandes hydroxyles entre 2924cm^{-1} et 3766cm^{-1} , alors que les kaolins KT2, KT3 présentent au plus 2 bandes, après calcination et les métakaolins présentent seulement 1 bande entre 3444cm^{-1} et 3766cm^{-1} ce qui prouve la dehydroxylation [64, 68,69].
- Les bandes à environ 918cm^{-1} , 917cm^{-1} , 907cm^{-1} et 903cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des hydroxyles internes de la couche alumineuse Al-OH. La disparition des ces bandes dans les métakaolins indique la perte de cette liaison [64, 68,69] dus à la calcination.
- Les bandes à 1112cm^{-1} , 1103cm^{-1} , 1072cm^{-1} et 989cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons entre le silicium et les oxygènes (Si-O) [61] alors que celles à 795cm^{-1} , 1026cm^{-1} et 1040cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si.
- Les bandes observées à 781cm^{-1} , 767cm^{-1} , 779cm^{-1} , 754cm^{-1} , 698cm^{-1} et 750cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Al^{IV} [1, 64,68].
- Les bandes à 563cm^{-1} , 550cm^{-1} , 536cm^{-1} , 521cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al^{VI} [1, 64,68].

- Les bandes à 459cm^{-1} , 473cm^{-1} et 468cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O [68].
- Les bandes à environ $1608\text{-}1654\text{cm}^{-1}$ sont attribuées à la liaison H-O-H de l'eau [64].

IV.2. Caractérisation des géopolymères

IV.2.1. Caractérisation des échantillons témoins

IV.2.1.1. Masse volumique apparente

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2. Masse volumique des échantillons témoins.

Echantillon	Masse (g)	R (mm)	L (mm)	Volume (cm ³)	ρ (g/cm ³)
Na G^{MKF}	5,1378	7,5	16,1	2,84	1,81
K G^{MKF}	6,7457	7,5	24,1	4,25	1,58
$\text{Na G}^{\text{MKT2}}$	11,2980	7,5	37	6,53	1,73
K G^{MKT2}	8,5013	7,5	30,8	5,44	1,56
$\text{Na G}^{\text{MKT3}}$	9,9440	7,25	35,25	5,81	1,71
K G^{MKT3}	6,7847	7,25	27,5	4,53	1,49
$\text{Na G}^{\text{MKT3+MGW2}}$	10,2020	7,25	36,4	6	1,70
$\text{K G}^{\text{MKT3+MGW2}}$	8,7730	7,25	31,7	5,23	1,67

D'après le tableau on remarque que les géopolymères à base de sodium ont les plus grandes masses volumiques par rapport à ceux à base de potassium d'ailleurs Na G^{MKF} a la plus grande masse volumique (1.81g/cm^3) ensuite vient $\text{Na G}^{\text{MKT2}}$ (1.73g/cm^3) et $\text{Na G}^{\text{MKT3}}$ (1.71g/cm^3) puis $\text{Na G}^{\text{MKT3+GW2}}$ (1.70g/cm^3).

On remarque aussi que K G^{MKT3} possède la plus faible masse volumique qui est de l'ordre de (1.49g/cm^3).

IV.2.1.2. Aspect physique des échantillons (couleur, homogénéité)

Les échantillons témoins sont laissés à température ambiante pendant 28 jours. Au cours de cette période on a suivi les changements physiques que ces géopolymères ont subis, et pour cela chaque semaine on mesure les dimensions (longueur et rayon), la masse et on prend des photos à l'aide d'un appareil photo de marque Samsung 16Mpixel de chaque géopolymère pour en vérifier le changement de couleur et d'homogénéité durant cette période. Les résultats sont récapitulés dans les tableaux (IV.3 et IV.4).

Tableau IV.3. Photos des géopolymères témoins à base de potassium.

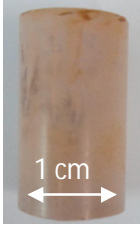







































Echantillon	Nom de l'échantillon	Jours				
		24 heures	7 jours	14 jours	21 jours	28 jours
Echantillons témoins	K_G MKT2					
	K_G MKT3					
	K_G MKT3+MGW2					
	K_G MKF					

Tableau IV.4. Photos des géopolymères témoins à base de sodium

Echantillon	Nom de l'échantillon	Jours				
		24 heures	7 jours	14 jours	21 jours	28 jours
Echantillons témoins	Na G MKT2					
	Na G MKT3					
	Na G MKT3+MGW2					
	Na G MKF					

Le changement de couleur est dû à la présence des impuretés colorantes telles que Fe_2O_3 et TiO_2 . L'état de valence de Fe^{2+} et Fe^{3+} accentue la couleur du beige à température ambiante au rouge brique après calcination [70].

On observe à la surface de certains échantillons géopolymères une couche blanchâtre et sur d'autres quasiment rien. Cette couche blanche est caractéristique de l'efflorescence. L'efflorescence est un dépôt de sels solubles qui apparaît généralement comme une poudre cristalline blanche sur la surface d'un mur lorsque s'évapore l'eau interne. Pour les géopolymères, ce phénomène a lieu avec les matériaux ayant un rapport molaire Na/Al élevé, et correspond à la réaction entre l'excès de sodium ou potassium et n'ayant pas réagi au cours de la géopolymérisation avec le CO_2 de l'air. Ces sels n'ayant pas participé à la

réaction diffusent à la surface du matériau au cours de séchage à travers les pores laissés par l'élimination de l'eau.

- **Géopolymères à base de potassium**

- **Après 24h d'élaboration**

La couleur des différents échantillons n'est pas la même; elle est marron pour ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$, rouge brique pour ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ et marron ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$. Quant à l'homogénéité, tous les géopolymères à base des kaolins Algériens sont homogènes et ils ont une surface brillante. La couche blanche n'apparaît sur aucun des géopolymères par contre le matériau ${}^K\text{G}^{\text{MKF}}$ a une couleur blanche, homogène et possède une surface brillante, il est plus homogène que les géopolymères à base des kaolins algériens.

- **Après 7 jours d'élaboration**

La couleur de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$ et ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ n'est pas unie contrairement à celle de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$; elle est marron pour ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$, beige brique pour ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ et marron clair pour ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$. Tous les géopolymères après 7 jours sont homogènes. Ils sont brillants aussi. En ce qui concerne ${}^K\text{G}^{\text{MKF}}$ pas de changement général.

- **Après 14 jours d'élaboration**

La couleur de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$ est devenu beige foncé alors que celle de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ n'a pas changé, elle est restée beige brique et celle de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ est devenu beige. Les trois géopolymères restent homogènes et gardent leurs brillances. Le ${}^K\text{G}^{\text{MKF}}$ ne change pas vraiment avec le temps il garde toujours sa brillance et sa couleur blanche.

- **Après 21 jours d'élaboration**

Les ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ et ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ changent encore de couleur; beige pour ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ et beige claire pour ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ par contre ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$ garde sa couleur beige foncé. Ils sont tous plus homogènes et brillants avec le temps et leurs couleurs s'unifient de plus en plus mais toujours pas d'efflorescence. Le ${}^K\text{G}^{\text{MKF}}$ ne semble pas subir aucun changement avec le temps; il est toujours blanc, homogène et garde sa brillance.

➤ Après 28 jours d'élaboration

Les couleurs des ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$, ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ et ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ sont totalement unies par rapport aux jours précédents malgré qu'ils n'aient pas la même couleur ; elle est beige pour ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$, beige clair pour ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ et ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$. Ils sont tous homogènes et brillants et aucune trace de l'efflorescence. Le ${}^K\text{G}^{\text{MKF}}$ par rapport aux autres n'a pas changé avec le temps ; sa couleur est toujours blanche, il est plus homogène et garde toujours sa brillance.

• Géopolymères à base de sodium

➤ Après 24h d'élaboration

Après 24h d'élaboration, les géopolymères ne sont pas homogènes mais brillant. Ils ont des couleurs différentes ; marron foncé pour ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}2}$, rose saumon pour ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3}$ et jaune claire pour ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ et pas d'efflorescence. Pour ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$, il a une couleur blanche différente des autres, plus homogène et a une surface brillante.

➤ Après 7 jours d'élaboration

Les géopolymères gardent leurs brillance et homogénéité, certain ont changé de couleur tandis que d'autres non ; ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}2}$ est devenu marron, ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ gardent leurs couleurs initiales jaune claire et rose saumon. Pas d'efflorescence sur aucun de ces géopolymères. ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ ne subit aucun changement, il est blanc, homogène et brillant par rapport aux autres géopolymères.

➤ Après 14 jours d'élaboration

Après 14 jours ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}2}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3}$ gardent leurs couleurs marron et rose saumon ainsi que leurs brillances et homogénéité alors que ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ sa couleur est devenue beige, il est moins brillant mais plus homogène par rapport aux deux autres, Pas d'efflorescence. ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ ne subisse aucun changement avec le temps par rapport aux autres géopolymères.

➤ Après 21 jours d'élaboration

${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ ne subit aucun changement après 21 jours, il a la même couleur beige unie et le même degré de brillance, par contre ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}2}$, ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3}$ sont devenues marron claire et beige foncé respectivement. Ils ont le même degré de brillance, tous homogènes et

toujours pas d'efflorescence. ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ est moins brillant, le plus homogène des géopolymères et garde sa couleur blanche.

➤ Après 28 jours d'élaboration

Les géopolymères sont devenus de couleur homogènes par rapport aux premiers jours, et perdent un peu de leurs brillances. ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3+MGW2}}$ a la même couleur que ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ beige. La couche blanche commence à apparaître sur leurs surfaces après 28 jours à l'air ambiant.

${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ possède encore un certain degré de brillance. Il est très homogène et toujours de couleur blanchâtre. La couche blanche commence à le dominer comme tous les autres géopolymères.

Comparaison entre les géopolymères à base de sodium et à base de potassium

Par comparaison entre les géopolymères élaborés à base de sodium et potassium, on peut dire que :

- La pâte des géopolymères à base de sodium est très visqueuse par rapport à ceux à base de potassium.
- Les géopolymères à base de potassium sont plus homogènes que ceux à base de sodium.
- Les géopolymères à base de potassium ont une couleur unie par rapport à ceux à base de sodium.
- Les géopolymères à base de potassium sont plus brillants par rapport à ceux à base de sodium qui perdent leurs brillances à partir de la troisième semaine.
- La couche blanche ou l'efflorescence apparaît sur les géopolymères à base de sodium après 28 jours d'élaboration alors que ceux à base de potassium n'est jamais apparu sur aucun des géopolymères même après 28 jours d'élaboration.

IV.2.1.3. Pertes en masse, retrait linéaire des échantillons témoins

IV.2.1.3.1. Perte en masse

La mesure des pertes en masse des géopolymères chaque semaine pendant 28 jours nous donnent les résultats dans la figure (IV.9) suivante :

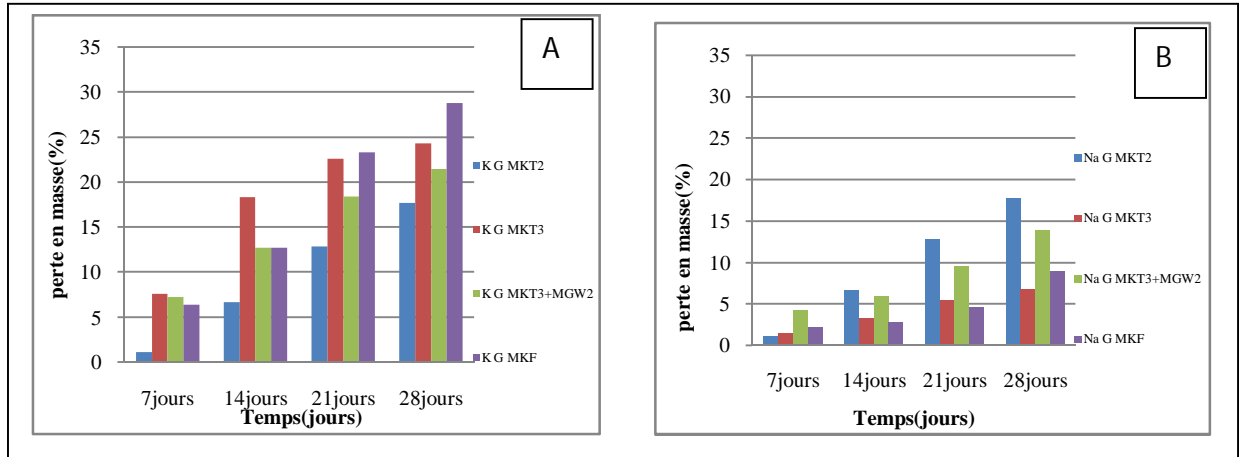


Figure IV.9. Pertes en masse des échantillons témoins : (A) à base de potassium, (B) : à base de sodium.

Les géopolymères perdent leurs masses de plus en plus avec le temps, cela est dû à l'évaporation de l'eau de constitution que contiennent les géopolymères, surtout dans le cas de potassium car la solution silicate de potassium contient une plus grande quantité d'eau (76%) que les silicates de sodium (64.2%), sachant qu'on a utilisé les mêmes quantités de solutions alcalines pour toutes les formulations.

On remarque que dans le cas de potassium au cours de la première semaine, le pourcentage de perte en masse des géopolymères $K G^{MKT3}$, $K G^{MKT3+MGW2}$ et $K G^{MKF}$ est presque le même (aux alentours de 7%) juste une légère différence, par contre $K G^{MKT2}$ n'a perdu qu'une petite quantité de sa masse (1.16%).

Après 14 jours, le pourcentage de perte en masse évolue pour les quatre géopolymères surtout pour $K G^{MKT3}$ (18.35%) alors que $K G^{MKT3+MGW2}$ et $K G^{MKF}$ ils ont le même pourcentage de perte en masse (12.75%) et $K G^{MKT2}$ la perte en masse est toujours inférieur par rapport aux autres (6.68%).

Après 21 jours, le pourcentage de perte en masse continue à augmenter pour les quatre géopolymères surtout dans le cas de $K G^{MKF}$ (23.35%).

Après 28 jours, on remarque la même évolution que précédemment ; $K G^{MKF}$ (28.78%), $K G^{MKT3}$ (24.31%), $K G^{MKT3+MGW2}$ (21.51%) et $K G^{MKT2}$ (17.74%).

Dans le cas des échantillons à base de sodium, on remarque qu'après une semaine le pourcentage de perte en masse est faible sauf pour $Na G^{MKT3+MGW2}$ (4.27%).

Après 14 jours, il y a une augmentation du pourcentage de perte en masse surtout pour $Na G^{MKT2}$ (6.68%) suivie de $Na G^{MKT3+MGW2}$ (5.96%).

Après 21 jours, l'évolution du pourcentage de perte en masse augmente et elle est plus remarquable dans le cas de $Na G^{MKT2}$ (12.88) et $Na G^{MKT3+MGW2}$ (9.52%), alors que pour $Na G^{MKT3}$ (5.47%) et $Na G^{MKF}$ (4.62%) perdent moins de masse par rapport aux autres.

Après 28 jours, toujours une augmentation du pourcentage de perte en masse et comme précédemment pour $Na G^{MKT2}$ (17.73%) et $Na G^{MKT3+MGW2}$ (13.89%).

La mesure du pourcentage de perte en masse montre $Na G^{MKT3}$ est meilleur par rapport aux autres, ensuite $Na G^{MKF}$, $Na G^{MKT3+MGW2}$ et enfin $Na G^{MKT2}$. Dans le cas de potassium $K G^{MKT2}$ est meilleur par comparaison aux autres, ensuite $K G^{MKT3+MGW2}$, $K G^{MKT3}$ et enfin en dernière position $K G^{MKF}$.

IV.2.1.3.2. Retrait linéaire

Le retrait est la diminution des dimensions du matériau par rapport à ses dimensions initiales. Il peut être expliqué par la présence de forces de tractions (capillaires) qui se développent par formation de ménisques lorsque l'eau contenue dans les capillaires est évacuée [71].

Les résultats du retrait linéaire des géopolymères élaborés sont donnés dans la figure (IV.10).

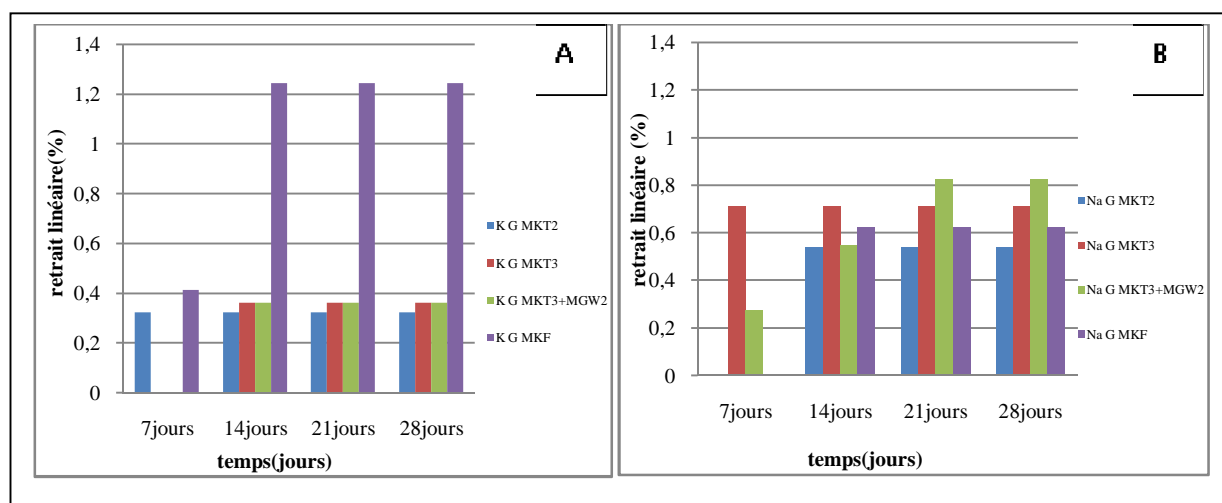


Figure IV.10. Retrait linéaire des échantillons témoins : (A) à base de potassium, (B) : à base de sodium.

Après 7 jours d'élaboration et laisser à l'air ambiant, on remarque que certains géopolymères n'ont subi aucun changement qui sont $K G^{MKT3+MGW2}$, $K G^{MKT3}$, $Na G^{MKT2}$ et $Na G^{MKF}$. Alors que pour les autres, on remarque une légère augmentation du retrait linéaire qui est important dans le cas de géopolymères à base de sodium et de géopolymères à base de

potassium. Cette augmentation du retrait linéaire est due à l'évaporation de l'eau de constitution des géopolymères.

Le géopolymère ${}^K G^{MKF}$ a le plus grand retrait linéaire (1.2%).

${}^{Na} G^{MKT3}$ et ${}^K G^{MKT2}$ ont des retraits linéaires constants en fonction du temps (0.7% et 0.32% respectivement) par contre ${}^K G^{MKT3+MGW2}$ a un retrait linéaire qui évolue avec le temps. En outre, ${}^K G^{MKT3}$, ${}^K G^{MKT3+MGW2}$, ${}^{Na} G^{MKT2}$ et ${}^{Na} G^{MKF}$ à partir du 14^{ème} jour ont des retraits linéaires constants.

Après 28 jours laissés à l'air ambiant, dans le cas des géopolymères à base de potassium, on peut conclure que ${}^K G^{MK2}$ est meilleur que tous les autres géopolymères (0.32%), ensuite vient ${}^K G^{MKT3}$ et ${}^K G^{MKT3+MGW2}$, et enfin ${}^K G^{MKF}$, par contre dans le cas des géopolymères à base de sodium, le ${}^{Na} G^{MKT2}$ est meilleur que les autres géopolymères (0.54%), ensuite ${}^{Na} G^{MKF}$, ${}^{Na} G^{MKT3}$ et enfin ${}^{Na} G^{MKT3+MGW2}$.

IV.2.2. Durabilité des géopolymères dans une solution d'acide chlorhydrique

Pour tester la durabilité des géopolymères élaborés, on procède à une attaque des échantillons avec de l'acide chlorhydrique de concentration 0.1 mol/l.

On démoule les échantillons pour lesquelles on fait un lissage avec du papier abrasif puis on prend leurs dimensions (longueur et rayon) et leurs masses. Le volume de la solution dans laquelle le géopolymère doit être immergé dépend de la masse de l'échantillon [72] selon le rapport :

$$m/V=0.1 \iff V=m/0.1=10.m$$

On mesure le pH de la solution HCl (<2) puis on la verse dans des flacons en plastique et on procède à l'immersion des géopolymères. On suit le pH pendant 4heures en prenant sa valeur chaque 2 minutes.

Les résultats sont présentés dans les graphes des figures (11-26).

- **pH des échantillons frais**

Juste après démoulage (24h), les échantillons sont immergés directement dans HCl sans éliminer la couche lisse de silicate formée sur leurs surfaces.

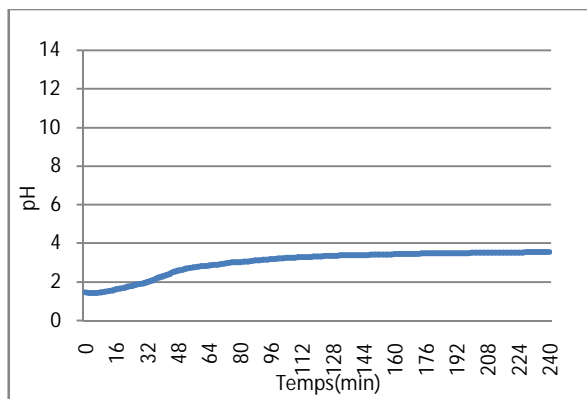


Figure IV.11. pH pendant 4h de $^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKR1}}$ frais

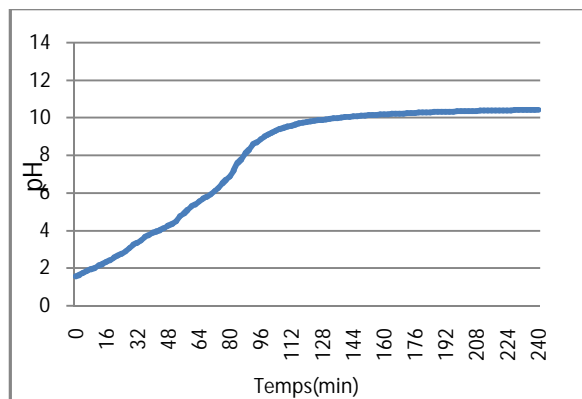


Figure IV.12. pH pendant 4h de $^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKR1}}$ frais

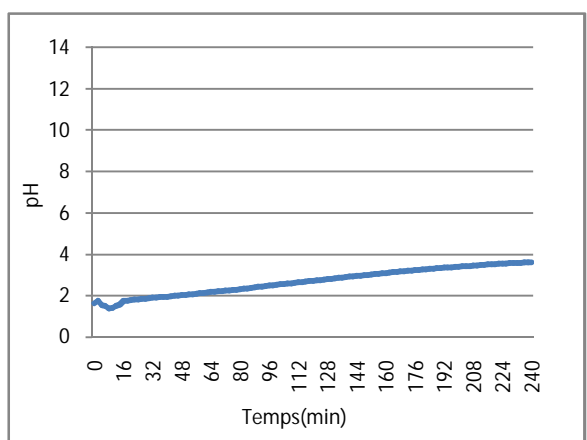


Figure IV.13. pH pendant 4h de $^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ frais

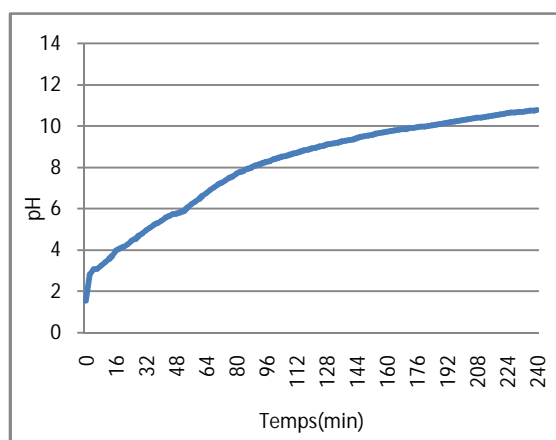


Figure IV.14. pH pendant 4h de $^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ frais

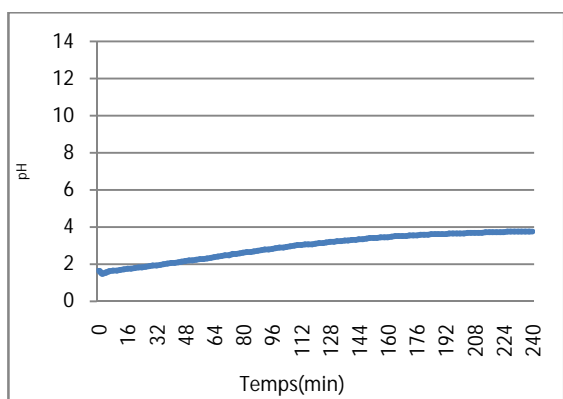


Figure IV.15. pH pendant 4h de $^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ frais

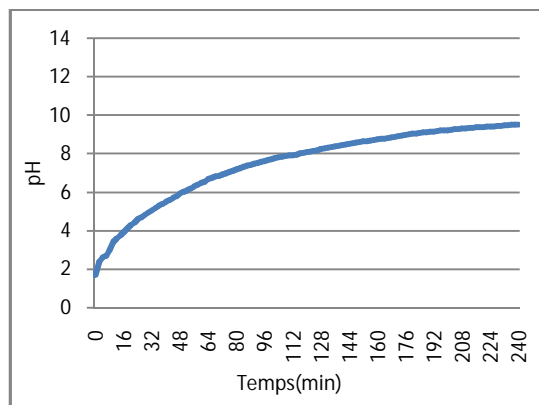


Figure IV.16. pH pendant 4h de $^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ frais

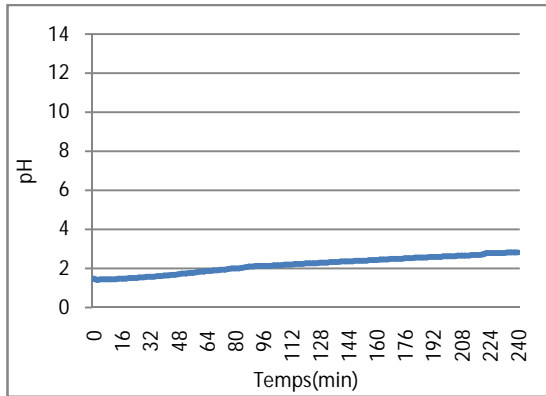


Figure IV.17. pH pendant 4h de

$K_G^{MKT3+MGW2}$ Frais

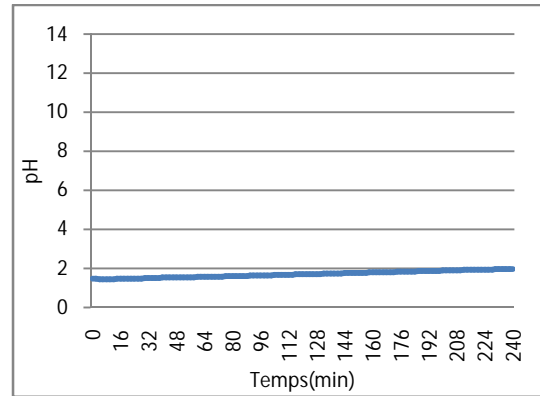


Figure IV.18. pH pendant 4h de

$Na_G^{MKT3+MGW2}$ frais

Le profile des courbes des échantillons à base de sodium est similaire à un dosage acide-base sauf l'échantion $Na_G^{MKT3+MGW2}$ montrant clairement le passage en solution des espèces basique en milieu acide. Les courbes peuvent être décomposée en trois étapes ; durant la première, la surface est progressivement attaquée par les ions prédominant dans la solution acide. Ces derniers se combinent alors avec les espèces basiques (OH^- ou HCO_3^-) nettoyant ainsi la surface. Durant l'étape 2, le nombre de H^+ disponible pouvant réagir diminue progressivement entrainant une augmentation de la valeur de pH. Finalement un équilibre chimique se crée entre la surface de l'échantillon et la solution, entrainant une stabilisation de la valeur du pH à des valeurs basiques qui est le pH naturel des géopolymères. Dans le cas des géopolymères à base de potassium les valeurs de pH augmentent mais très lentement et reste toujours acide même après 4 heures cela peut être expliqué par le fait que toutes les formulations à base de K sont de faible rapport K/Al, de plus les géopolymères préparés à partir d'une solution silicates de potassium alcalin ont une perméabilité plus faible et retardent la carbonatation. En effet le silicate de potassium semble former une couche silicate transparente protectrice qui empêche la diffusion des ions en solution ce qui sera démontrer dans la suite de cette étude [2].

Les études sur la formation des géopolymères renforcés par du sable n'ont pas conduits aux même résultats. Pour $K_G^{MKT3+MGW2}$ et $Na_G^{MKT3+MGW2}$, on a une légère augmentation de la valeur du pH qui ne dépasse pas 3. La courbe n'est pas similaire à celle d'un dosage acide-base car on a une augmentation linéaire du pH et atteint les valeurs de 2.7 et 2 respectivement ce qui fait que les H^+ disponibles en solution sont suffisamment importants, cela peut être expliqué par le fait que le sable interpénètre la matrice géopolymère, agit comme agrégats et

remplit les vides [2] ainsi il joue le rôle de renfort pour la matrice du géopolymère ce qui rend la perméabilité des matériau faible et par conséquence la diffusion des ions K^+ et Na^+ en solution faible.

- **pH des échantillons après 28 jours d'élaboration**

Après 28 jours d'élaboration on a refait le suivit du pH pendant 4h prenant une valeur chaque 2min de pour les échantillons mais cette fois-ci en prenant un échantillon du milieu sans la couche transparente protectrice. Les résultats sont présentés sur les figures ci-dessous :

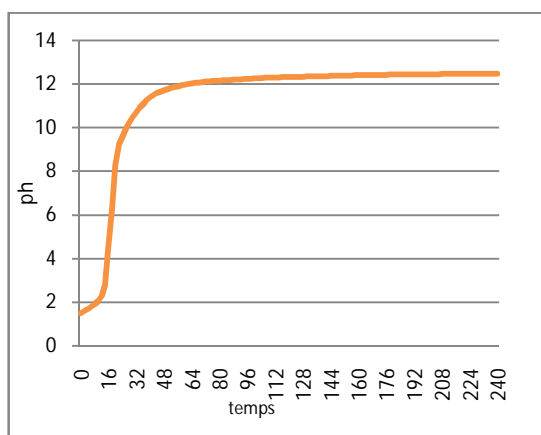


Figure IV.19. pH pendant 4h de $K G^{MKT2}$
après 28 jours

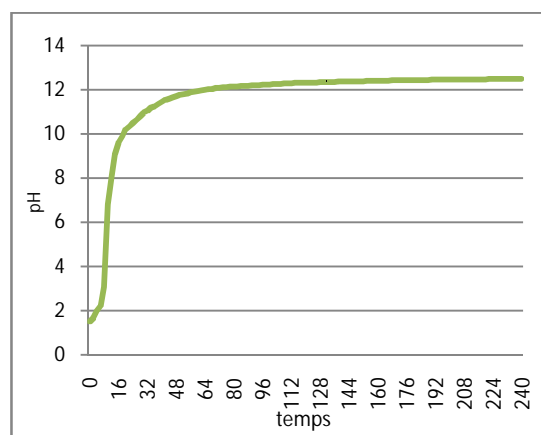


Figure IV.20. pH pendant 4h de $Na G^{MKT2}$
après 28 jours

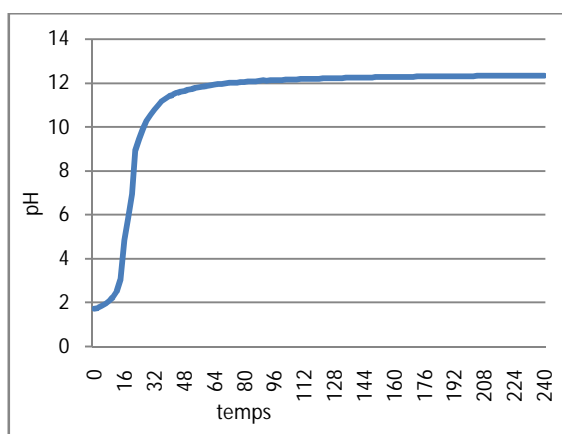


Figure IV.21. pH pendant 4h de $K G^{MKT3}$
après 28 jours

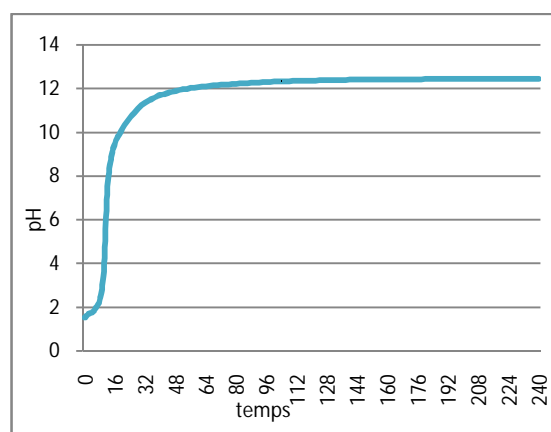


Figure IV.22. pH pendant 4h de $Na G^{MKT3}$
après 28 jours

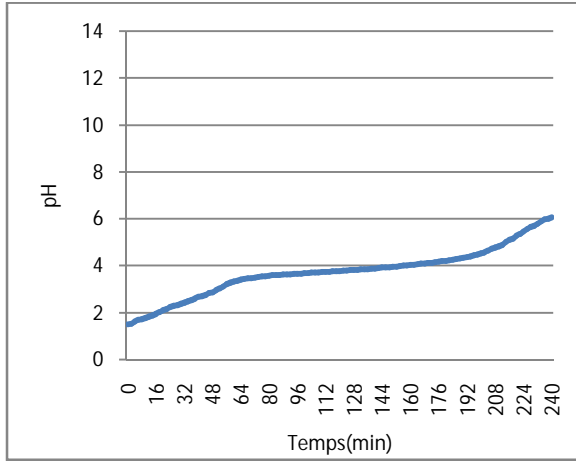


Figure IV.23.pH pendant 4h de $K G^{MKT3+MGW2}$ après 28 jours

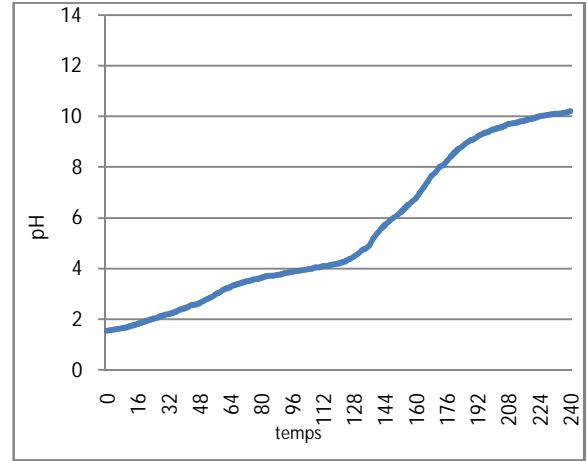


Figure IV.24.pH pendant 4h de $Na G^{MKT3+MGW2}$ après 28 jours

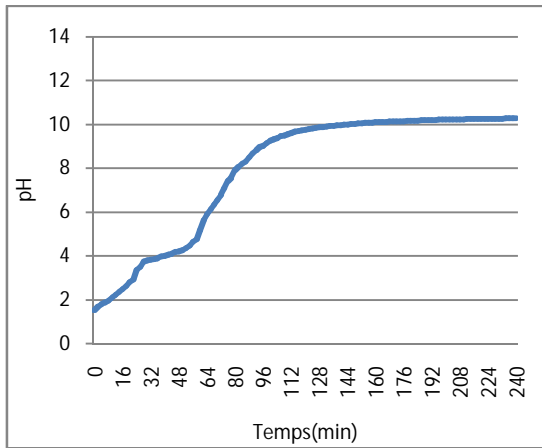


Figure IV.25.pH pendant 4h de $K G^{MKF}$ après 28 jours

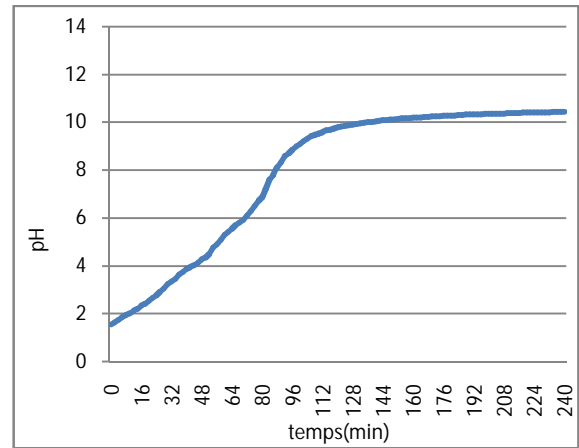


Figure IV.26.pH pendant 4h de $Na G^{MKF}$ après 28 jours

Le profile des courbe est similaire à un dosage acide-base pour tous les échantillons à base de potassium et sodium et atteignent le pH de 12 pour les géopolymères à base d'argile de Tamazert dès 30 min par contre ceux avec ajout de sable leurs pH augmente mais lentement et atteignent le pH basique (10) à partir de 220 min pour $Na G^{MKT3+MGW2}$ et (6) pour $K G^{MKT3+MGW2}$ à partir de 230min puis se stabilisent. Les échantillons à base du kaolin français atteignent le pH de 10 à partir de 65 min et 128 min pour $K G^{MKF}$ et $Na G^{MKF}$ respectivement montrant clairement le passage en solution des espèces basique en milieu acide. En comparant ces résultats à ceux des géopolymères frais on peut conclure que les géopolymères à base de Na atteignent toujours leurs pH basique en milieu aqueux malgré

l'existence de la couche transparente de silicate cela est dus au rapport Na/Al qui est important par rapport à ceux des géopolymères à base de K, mais le profil des courbes est différent après 28 jours ; le pH devient basique au bout de quelques heures à savoir quelque minute pour les matériaux à base de kaolin algérien. Pour les matériaux avec ajout de sable le profil des courbes à changé après 28 jours ; le pH devient basique mais très lentement par rapport à ceux à base de d'argiles calciné de Tamazert et métakaolin français ce qui vérifie que le sable joue le rôle de renfort remplissant les pores retardant ainsi la diffusion des ions alcalins en solution. Donc l'échantillonnage est un paramètre très important pour l'étude des matériaux géopolymères en milieu aqueux.

IV.2.2.1. Mesure du pH, conductivité, perte en masse des échantillons attaqués

Une fois les géopolymères sont immergés dans de l'acide chloridrique 0.01N, on mesure le pH des solutions et leurs conductivité ainsi que la perte en masse des solides chaque semaine pendant 28 jours. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures ci-dessous :

- **pH et conductivité des milieux aqueux :**

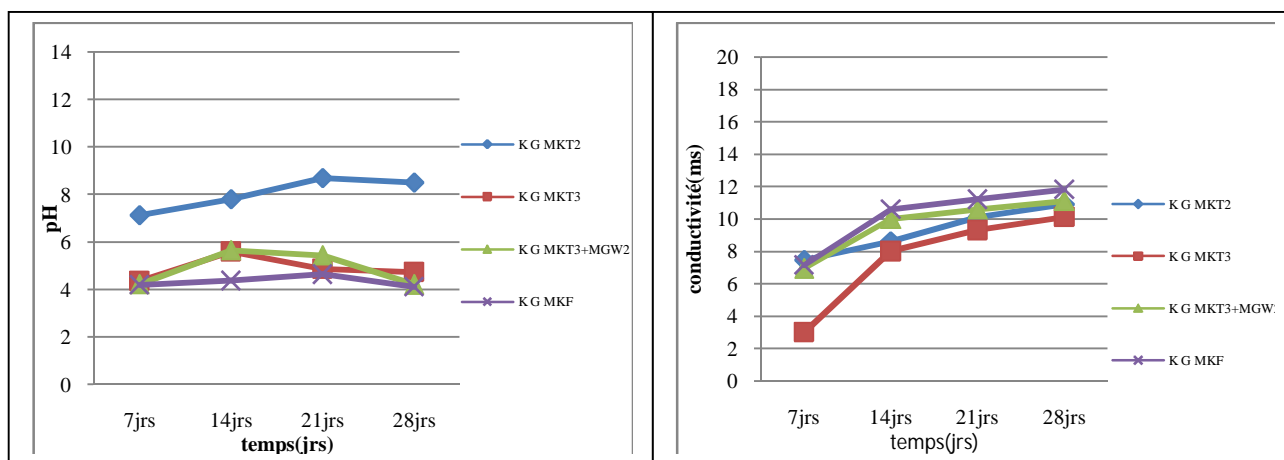


Figure IV.27. Mesure du pH et de la conductivité des échantillons à base de potassium.

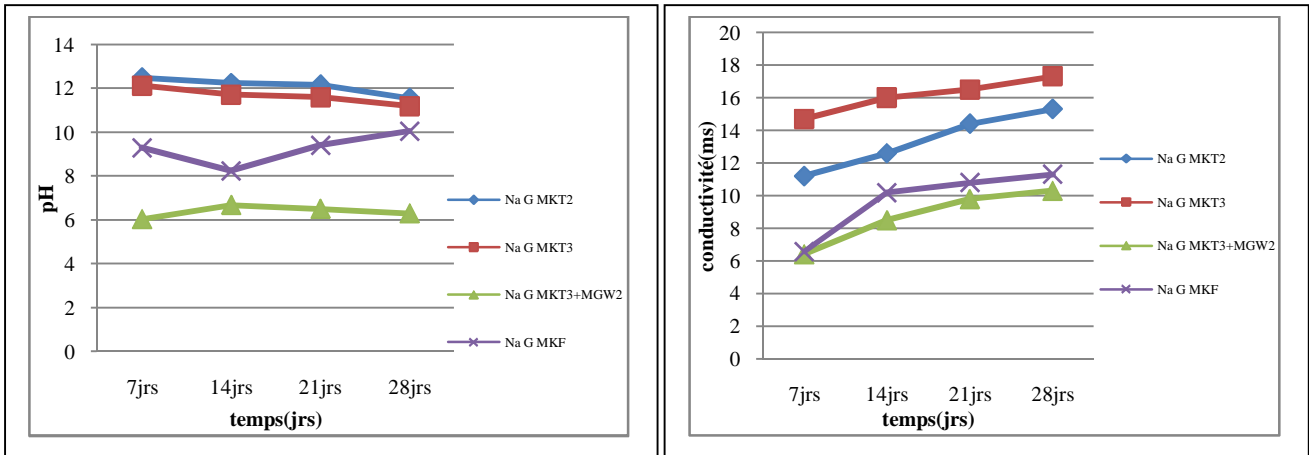


Figure IV.28. Mesure du pH et conductivité des échantillons à base de sodium.

Les résultats du suivi du pH et conductivité montre que dans le cas des géopolymères à base de K le pH de ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$ augmente et atteint la valeur de 9 à partir du 21 jour ensuite elle se stabilise par contre ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ et ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ ont presque le même comportement ; leurs pH augmentent et atteint 6 au 14^{ème} jours ensuite il se stabilise et une légère diminution est observé au 21^{ème} jours par contre dans le cas de l'échantillon ${}^K\text{G}^{\text{MKF}}$ le pH augmente très lentement et atteint 4.5 au 21^{ème} jours puis une légère diminution est enregistré le 28^{ème} jours cela est expliqué par la diffusion lente des ions alcalins en solution qui atteint à un certain moment son maximum ;En effet, les ions H^+ occupent toutes la surface et pores des échantillons empêchant ainsi les ions K^+ à passer en solution. La conductivité des échantillons évolue avec le temps : il y a libération des ions métalliques, présents dans les argiles, sable et kaolin, en solution comme l'aluminium et le silicium [62] avec une conductivité plus importante enregistrée dans le cas des géopolymères à base de MKF et MKT3+MGW2, et toutes les valeurs atteignent leurs maximums le 14^{ème} jour puis continue à augmenter lentement.

Dans le cas des géopolymères à base de Na, on note que le pH des échantillons ${}^K\text{G}^{\text{MKT}2}$ et ${}^K\text{G}^{\text{MKT}3}$ à base des argiles calcinés de TAMAZERT atteint 12 dès le 7^{ème} jours et reste presque stable au cours de toutes les semaines par contre l'échantillon à base de kaolin KF continue à augmenter pour attendre pH 10 au 28^{ème} jour. Ce qui est remarquable aussi, c'est que le pH de ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT}3+\text{MGW}2}$ se stabilise à une valeur de 6 à partir du 7^{ème} jour cela est expliqué par le fait que le sable occupe les pores rendant ainsi la diffusion des ions Na^+ en solution difficile.

La conductivité de toutes les solutions continue à augmenter avec celle de des échantillons à base des argiles de Tamazert sont les plus importantes est atteint 18ms pour K_G^{MKT3} ce qui veut dire que les ions de silicium et Aluminium continue à diffuser en solution.

- pertes en masse :

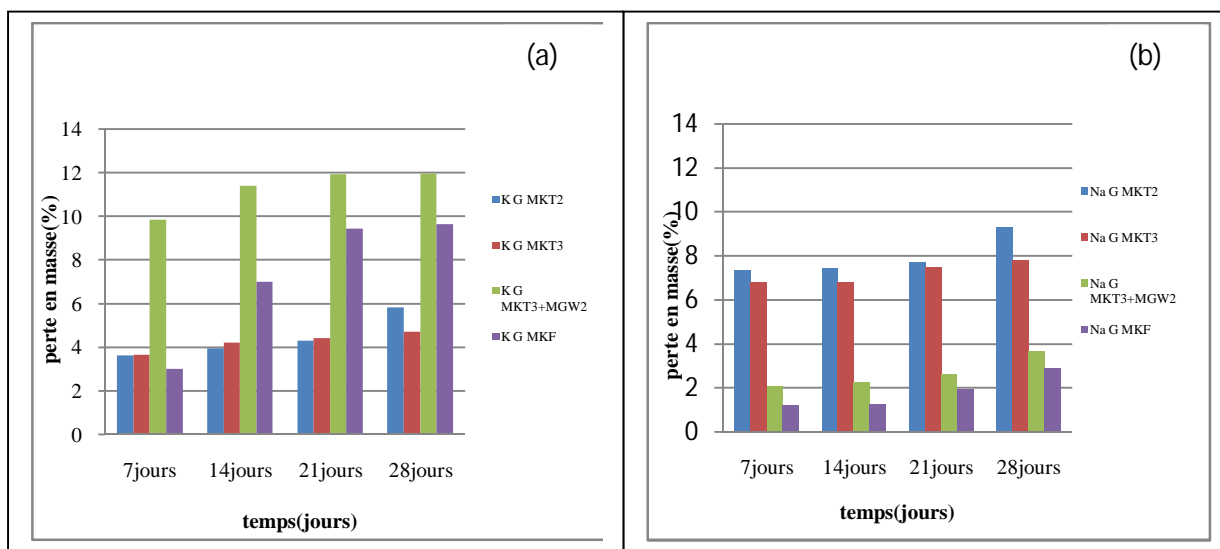


Figure IV.29. Pertes en masse des échantillons de l'attaque, (a) : à base de potassium, (b) : à base de sodium.

Les géopolymères à base de potassium ont des % de perte en masse plus important que ceux à base de sodium. Dans le cas de potassium, $K_G^{MKT3+MGW2}$ continue à perdre de son poids et atteint 12% aux 21^{ème} jours et se stabilise, ensuite l'échantillon K_G^{MKF} qui continue à perdre son poids jusqu'à 9,65 % aux 21^{ème} jours. Les échantillons à base des argiles de Tamazert semble avoir la plus faible perte en masse; 5.84% et 4.71% pour K_G^{MKT2} et K_G^{MKT3} respectivement enregistrés le 28^{ème} jour.

Dans le cas de sodium c'est tout à fait le contraire; après 28 jours Na_G^{MKT2} et K_G^{MKT3} perdent plus de masse que les autres ; 9.32% et 7.82% respectivement par contre $Na_G^{MKT3+MGW2}$ perd 3.66% et Na_G^{MKAF} perd 2.89% ; cela veut dire que les formulations à base du métakaolin KF et ceux avec ajout de sable sont plus résistants par rapport au géopolymères à base des argiles calcinés de Tamazert à base de Na.

Des études antérieures de BAKHAREV [72], montre que la détérioration des matériaux géopolymériques en milieu très acide (pH<2) est plus lente pour ceux à base de sodium. Cette détérioration s'effectue par dépolymérisation des aluminosilicates, en libérant

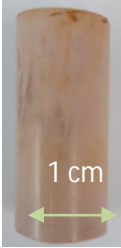



















dans le milieu de l'acide silicique et en remplaçant le sodium Na dans le réseau par des ions hydronium. Par ailleurs, les petits pores rendent la structure beaucoup plus résistante. Il est apparu que plus le gel aluminosilicate est ordonné, plus la résistance est élevée [64].

IV.2.2.2. Aspect physique des échantillons après attaque

- **Echantillons à base de potassium**

Les photos des échantillons sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.5. Photos des échantillons après attaque à base de potassium.

Echantillon	Nom de l'échantillon	Jours				
		24 heures	7 jours	14 jours	21 jours	28 jours
Echantillons De l'attaque	K_G^{MKT2}					
	K_G^{MKT3}					
	$K_G^{MK3+MGW2}$					
	K_G^{MKF}					

➤ Après 7 jours d'immersion

Après 7 jours d'immersion dans un milieu agressif, les géopolymères commencent à se dégrader au niveau de leur surface ; ${}^K G^{MKT2}$ une dégradation homogène sur toute sa surface et on remarque une dégradation de ${}^K G^{MKT3+MGW2}$ au niveau des deux bases. Pour ce qui concerne ${}^K G^{MKT3}$, on remarque une légère dégradation par rapport aux autres. Les géopolymères ont tous changé de couleurs ; orange claire non unie pour ${}^K G^{MKT2}$, jaune claire unie pour ${}^K G^{MKT3}$ et marron clair pour ${}^K G^{MKT3+MGW2}$. Quant à la brillance, ils ont tous perdu leur brillance et homogénéité.

${}^K G^{MKF}$ est légèrement dégradé comme les autres géopolymères au niveau de la surface (couche transparente de silicate). Il garde toujours sa couleur blanche, homogène mais il y a formation d'une couche blanchâtre à sa surface dès sa sortie de la solution de HCl.

➤ Après 14 jours d'immersion

On note toujours la dégradation de la surface des échantillons surtout l'échantillon géopolymère renforcé ${}^K G^{MKT3+MGW2}$ et cela est déjà prouvé auparavant par les pertes en masse.

➤ Après 21 jours d'élaboration





















${}^K G^{MKT2}$ se dégrade de plus en plus et s'est cassé en deux morceaux. ${}^K G^{MKT3}$ et ${}^K G^{MKT3+MGW2}$ n'ont pas changé de couleur et s'altèrent encore plus. Ils sont hétérogènes et ils ont perdus leur brillance. ${}^K G^{MKF}$ n'a pas changé de couleur, ne possède aucune brillance mais plutôt homogène.

➤ Après 28 jours d'élaboration

${}^K G^{MKF}$ est le plus résistant dans le milieu agressif ; il garde sa couleur blanche et ne semble pas subir une grande altération, il n'a aucune brillance mais plutôt homogène.

• Echantillon à base de sodium

Tableau IV.6. Photos des échantillons après attaque à base de sodium.

Echantillon	Nom de l'échantillon	Jours				
		24 heures	7 jours	14 jours	21 jours	28 jours
Echantillons De l'attaque	Na G^{MKT2}					
	Na G^{MKT3}					
	Na $G^{MKT3+MGW2}$					
	Na G^{MKF}					

• Géopolymères à base de sodium

➤ Après 7 jours de l'attaque

Les trois géopolymères ont changé de couleurs ; marron clair pour $Na G^{MKT2}$ et $Na G^{MKT3}$, rose saumon pour $Na G^{MKT3+MGW2}$. Ils se sont dégradés et ont perdu leurs brillances et homogénéité. $Na G^{MKF}$ n'a pas changé de couleur mais il s'est dégradé et a perdu sa brillance. La couche blanche s'est formée sur sa surface dès son contacte avec l'air ambiant.

➤ Après 14 jours d'élaboration

On note le changement de couleur de ; ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT2}}$, ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3+MGW2}}$. Ils se dégradent de plus en plus et perdent leurs brillance, ils sont hétérogènes et il y a formation d'une couche blanche à leurs surfaces dès leurs contacte avec l'air ambiant surtout pour ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3+MGW2}}$. ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ se dégrade de plus en plus et perd son homogénéité mais moins par rapport aux autres échantillons. Il garde sa couleur blanche et perd sa brillance.

➤ Après 21 jours d'immersion

Les géopolymères ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT2}}$, ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ ont changé de couleur ; marron clair et marron respectivement, par contre ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3+MGW2}}$ a gardé sa couleur jaune claire ; Il se dégrade de plus en plus. ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ ne subit pas trop de changement ; une dégradation légère avec le temps mais pas de changement de couleur mais la couche transparente à la surface s'est dégradé.

➤ Après 28 jours d'immersion

Après 28 jours d'élaboration, les géopolymères ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ et ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT2+MGW2}}$ n'ont pas changé de couleur par contre ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ est devenu marron clair. Ils ont perdu toute leur brillance et ne sont plus homogènes. Une couche de carbonate s'est formée à leurs surfaces. ${}^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ n'a pas beaucoup changé, il est le plus résistant ; il a la même couleur qu'au début mais aucune brillance, il n'est plus homogène et la couche de carbonate s'est formé à sa surface.

• Comparaison entre les géopolymères à base de sodium et à base de potassium

En comparant entre les géopolymères à base de sodium et ceux à base de potassium on peut dire que :

- Les géopolymères à base de potassium se dégradent plus que ceux à base de sodium.
- Dans la famille de géopolymère à base de K, l'échantillon à base de MKF est plus résistant que les autres, et le géopolymère renforcé avec le sable est le plus dégradé des échantillons, cette dégradation dépasse sa surface et atteint le cœur de ce dernier.

- Dans la famille de géopolymère à base de Na, la dégradation se limite à la surface de l'échantillon. L'échantillon à base de MKF est plus résistant que ceux à base de MKT2 et MKT3 par contre le géopolymère renforcé semble plus résistant que ces deux derniers.

IV.2.2.3. Caractérisation des géopolymères par DRX

- Comparaison entre les échantillons avant l'attaque chimique

Les résultats de la DRX pour les différents géopolymères sont représentés dans la figure qui suit :

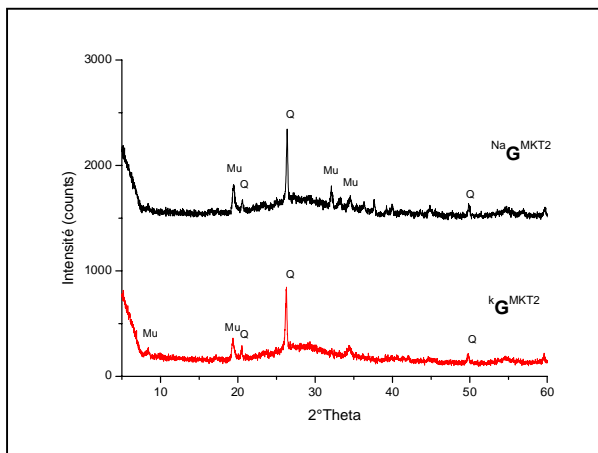


Figure IV.30. DRX de $\text{Na}_G \text{MKT2}$ et $\text{K}_G \text{MKT2}$
Avant attaque

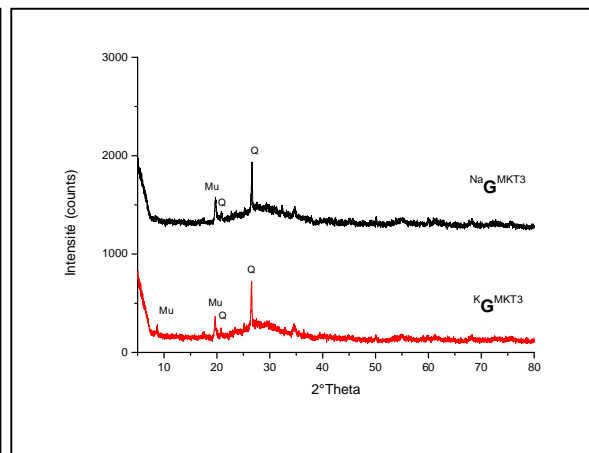


Figure IV.31. DRX de $\text{K}_G \text{MKT3}$ et $\text{Na}_G \text{MKT3}$
Avant attaque

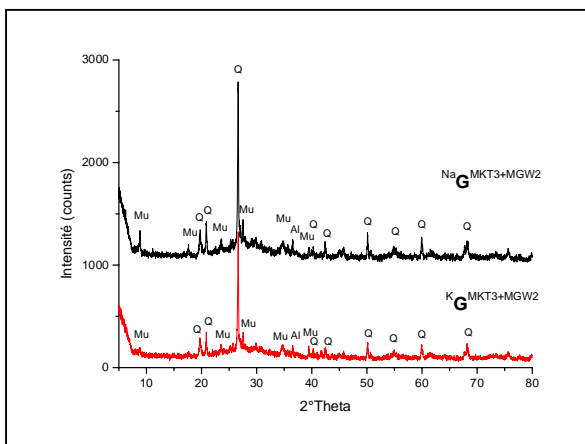


Figure IV.32. DRX de $\text{K}_G \text{MKT3+MGW2}$ et $\text{Na}_G \text{MKT3+MGW2}$
avant attaque

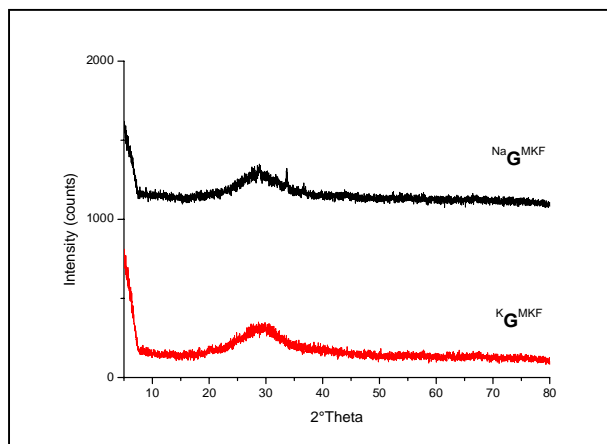


Figure IV.33. DRX de $\text{K}_G \text{MKAF}$ et $\text{Na}_G \text{MKAF}$
Avant attaque

Les résultats de la DRX des échantillons montrent que les géopolymères à base des argiles calcinées et sable de Tamazert ont une structure semi- cristalline avec la présence notable du dôme entre $23^\circ 2\theta$ et $33^\circ 2\theta$ et la persistance des pics correspondant aux quartz et muscovite

non réactive qui n'ont pas participé dans la réaction de géopolymérisation [73, 74] et il y a pratiquement pas de différence entre les matériaux à base de potassium ou sodium par contre les échantillons à base du métakaolin français présente une structure totalement amorphe.

- **Comparaison entre les échantillons après l'attaque chimique**

Les résultats de la diffraction à rayons X des différents échantillons après 28 jours d'attaque chimique sont résumés dans les figures ci-dessous :

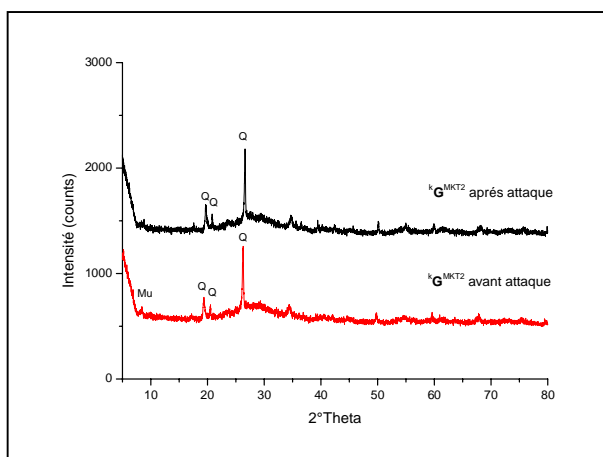


Figure IV.34. DRX de K_G^{MKT2} avant et après attaque

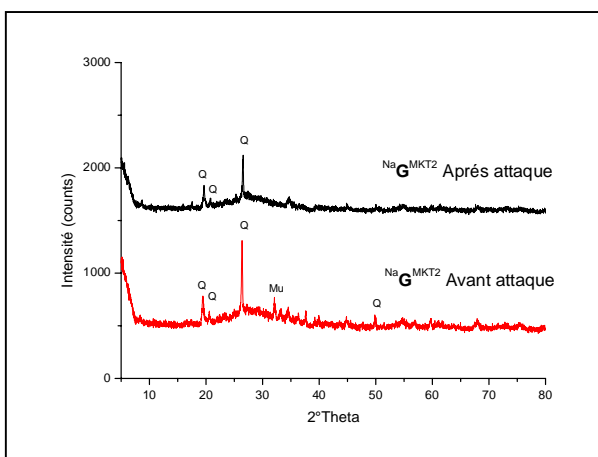


Figure IV.35. DRX de Na_G^{MKT2} avant et après attaque

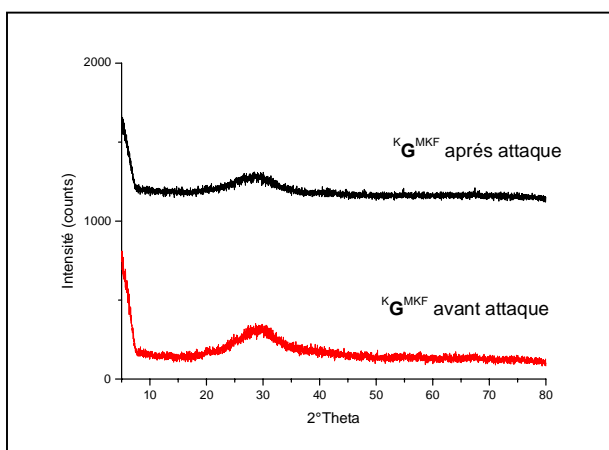


Figure IV.36. DRX de K_G^{MKF} avant et après attaque

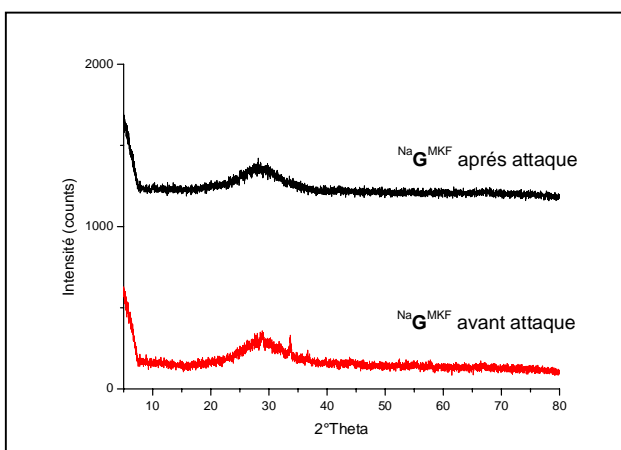


Figure IV.37. DRX de Na_G^{MKF} avant et après attaque

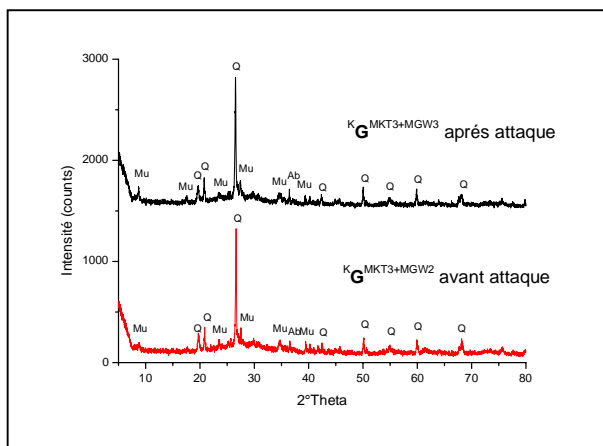


Figure IV.38.DRX de $K_G^{MKT3+MGW2}$ avant et après attaque

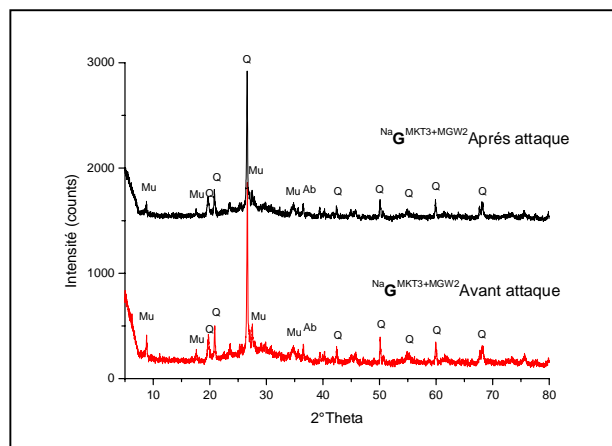


Figure IV.39.DRX de $Na_G^{MKT3+MGW2}$ avant et après attaque

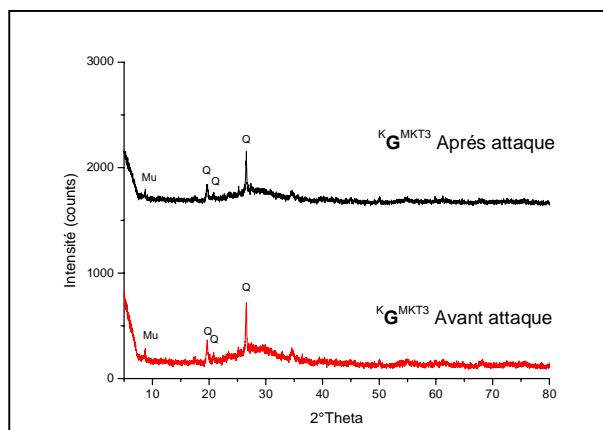


Figure IV.40.DRX de K_G^{MKT3} avant et après attaque

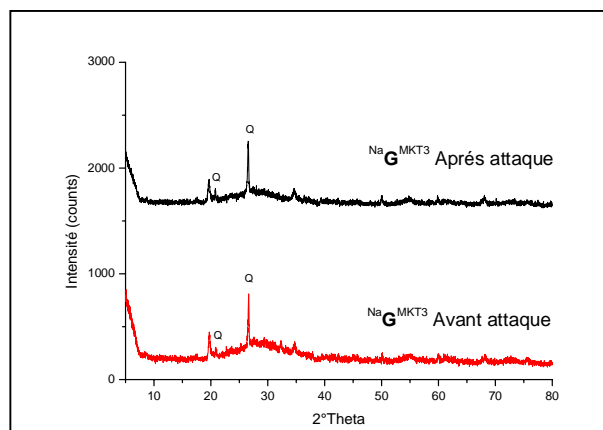


Figure IV.41.DRX de Na_G^{MKT3} avant et après attaque

Après attaque chimique, on observe pratiquement pas de changement sur les diffractogrammes des rayons X, les géopolymères à base des argiles calcinées et sable de Tamazert présentent toujours une structure semi cristalline et ceux à base de MKF sont toujours amorphes même après calcination ; cela est une preuve que la structure des géopolymères n'est pas affecté par l'environnement très agressif du milieu aqueux de HCl et cela sera prouvé par l'étude spectroscopique infrarouge à transformé de fourrier.

IV.2.2.4. Caractérisation des géopolymères par TFIR

- Avant attaque :

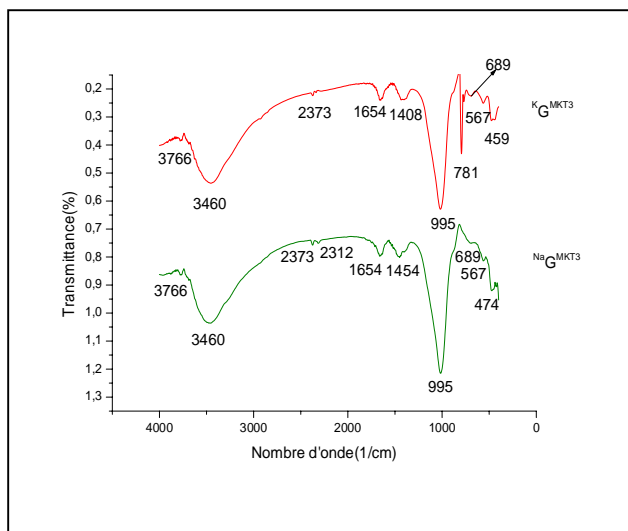


Figure IV.42. Spectres IR de K_G^{MKT3} et Na_G^{MKT3} avant attaque

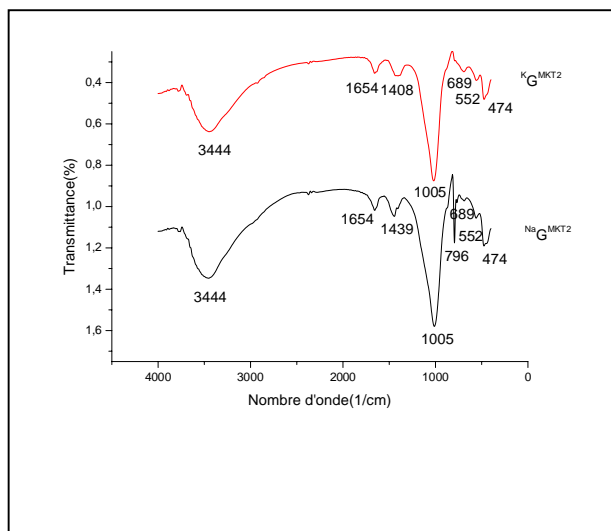


Figure IV.43. Spectre IR de K_G^{MKT2} et K_G^{MKT2} avant attaque

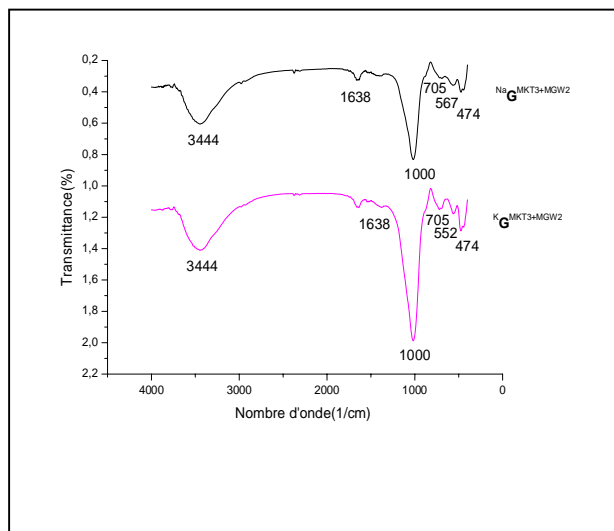


Figure IV.44. Spectre IR de $K_G^{MKT3+MGW2}$ et $Na_G^{MKT3+MGW2}$ avant attaque

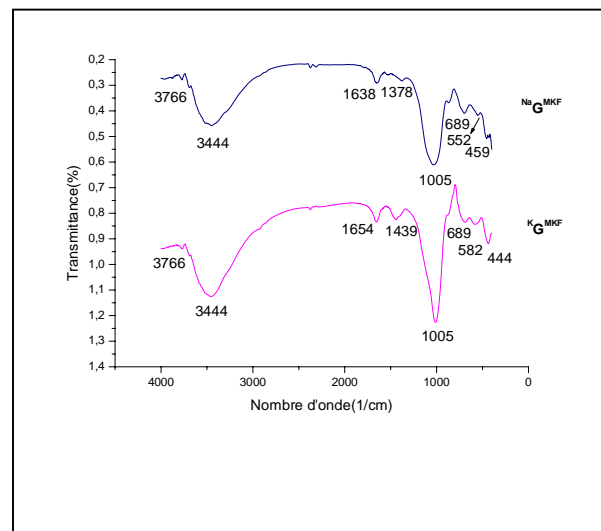


Figure IV.45. Spectre IR de K_G^{MKF} et Na_G^{MKAF} avant attaque

• Après attaque :

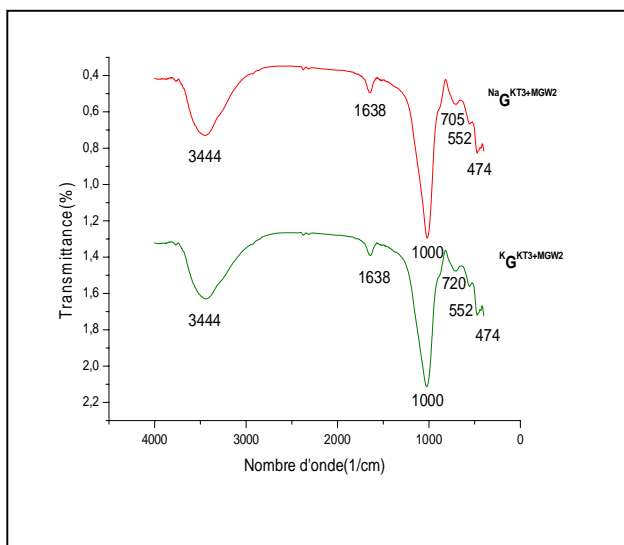


Figure IV.46. Spectre IR de $K_G^{MKT3+MGW2}$ et $Na_G^{MKT3+MGW2}$ après attaque

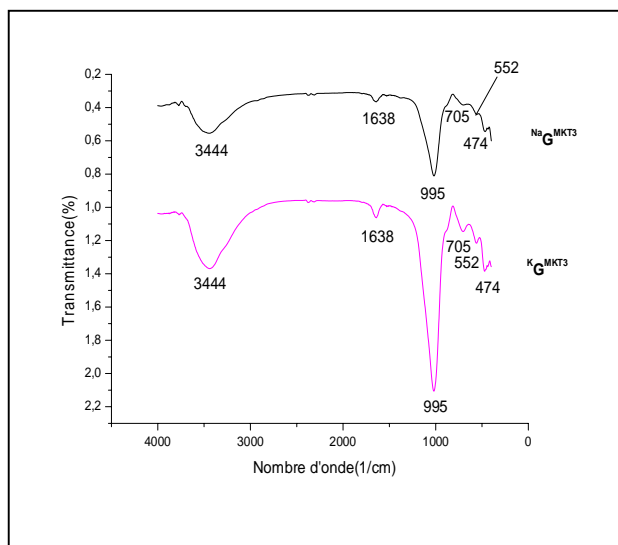


Figure IV.47. Spectre IR de K_G^{MKT3} et Na_G^{MKT3} après attaque

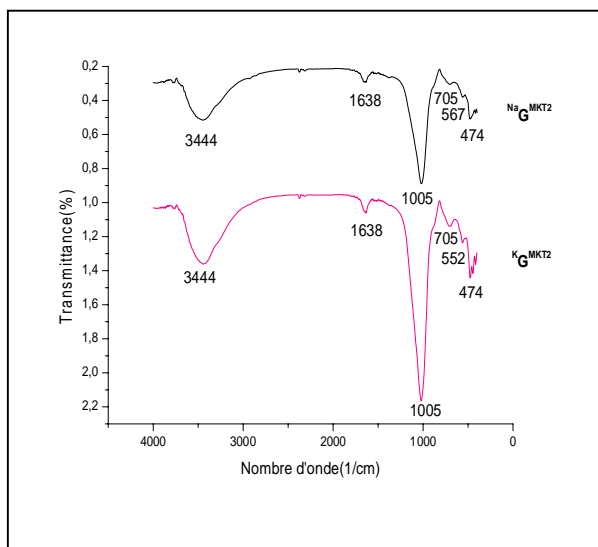


Figure IV.48. Spectre IR de K_G^{MKT2} et Na_G^{MKT2} après attaque

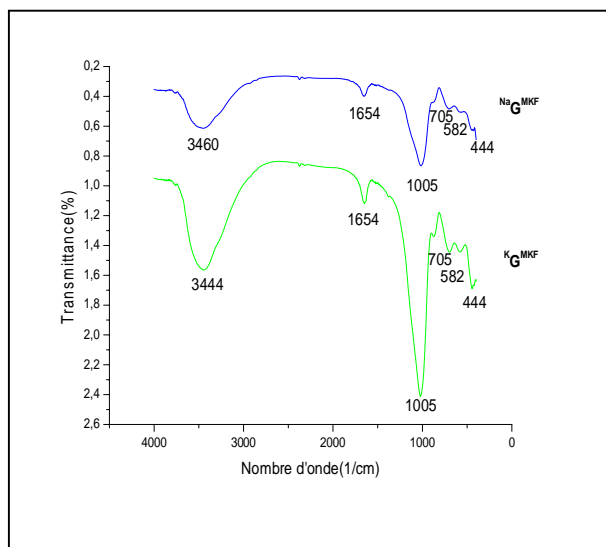


Figure IV.49. Spectre IR K_G^{MKF} et Na_G^{MKF} après attaque

Les spectres FTIR (analyse par Infrarouge à Transformé de Fourier) des géopolymères à base de potassium et sodium, avant et après attaque sont présentés sur les figures 42-49, les principaux groupements fonctionnels qui existent dans ces géopolymères sont résumés dans les annexes 2 et 3.

On observe presque les mêmes bandes transmittance pour tous les géopolymères à base de potassium ou sodium, et la seule différence qui existe est la disparition des pics à 1378cm^{-1} , 1408cm^{-1} , 1439cm^{-1} et 1454cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C-O du carbonate (CO_3^{2-}) des carbonate de potassium ou sodium dus à leurs dissolution dans le milieu aqueux après.

Les principales bandes de transmittance correspondent à :

- Les bandes d'absorptions situées vers 3760cm^{-1} , 3440cm^{-1} et 1638cm^{-1} , 1654cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de liaisons -OH et de déformation des liaisons H-OH des molécules d'eau [71,62].
- Les bandes d'absorption situées entre 1378cm^{-1} , 1408cm^{-1} , 1439cm^{-1} et 1454cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C-O du carbonate (CO_3^{2-}) et traduisent la présence du carbonate de potassium ou sodium. La disparition de ces bandes après attaque indique la disparition de cette liaison [62].
- Les bandes à 995cm^{-1} à 1005cm^{-1} sur les spectres IR des géopolymères expriment la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-M (M : Si, Al, K ou Na) caractéristique de la géopolymérisation [2,1].
- Les bandes 796cm^{-1} et 781cm^{-1} sont attribuées à la vibration asymétrique Si-O-Al^{IV}.
- Les bandes 720cm^{-1} et 705cm^{-1} sur les spectres IR des géopolymères correspondant à la vibration de liaison Al^{VI}-OH [62].
- La bande 689cm^{-1} sur les spectres IR de les géopolymères exprime la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O [62].
- La bande de transmittance observées pour chacun des géopolymères 474cm^{-1} est attribuée aux vibrations Si-O-Si et Si-O-Al^{IV}.
- Les bandes 552cm^{-1} , 567cm^{-1} et 582cm^{-1} correspondant à la vibration asymétrique Si-O-Al^{VI} [71].
- Les bandes 444cm^{-1} et 459cm^{-1} indiquent la vibration de déformation dans le plan de liaison Si-O-Si.

Conclusion générale

Conclusion générale

D'après cette étude on est arrivés aux conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats de surface spécifique montrent que le métakaolin MKF de France a la plus grande surface spécifique par rapport aux argiles et sable calcinés de TAMAZERT, par conséquent la réactivité de MKF sera la plus importante.
- ✓ Les résultats de la DRX des matières premières montrent que la kaolinite est la phase majoritaire pour KF, KT2 et KT3 par contre le sable GW2 est riche en quartz et muscovite. Après calcination, la kaolinite se transforme en métakaolinite amorphe, ceci est prouvé par les résultats de la DRX et l'IRTF.
- ✓ La DRX montre que les spectres des géopolymères à base des argiles et sable calcinés de TAMAZERT ont une structure semi-cristalline par contre ceux à base de MKF est totalement amorphe.
- ✓ Après géopolymérisation, on note le déplacement du pic correspondant à la liaison Si-O-Si vers les fréquences ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$), ce qui prouve le processus de géopolymérisation.
- ✓ Les résultats des retraits linéaires montrent que $^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKF}}$ a le plus grand retrait linéaire par rapport aux autres matériaux, et à partir du 14^{ème} jour on note pratiquement pas de changement du retrait linéaire pour tous les échantillons. Néanmoins un retrait plus important est noté dans le cas des géopolymères à base de sodium que dans les géopolymères à base de potassium sauf pour le géopolymère à base de MKF ou le retrait linéaire est plus important pour les échantillons à base de potassium que les échantillons à base de sodium.
- ✓ Les pertes en masse des échantillons témoins sont plus importantes dans le cas des géopolymères à base de potassium que ceux à base de sodium sachant que $^{\text{K}}\text{G}^{\text{MKT2}}$ présente la plus faible perte en masse dans le cas des formulations à base de potassium et $^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3}}$ dans le cas des géopolymères à base de sodium. Donc les formulations à base des argiles de Tamazert sont meilleures.
- ✓ Les résultats du suivi du pH pendant les premières heures de l'immersion des échantillons frais montrent que tous les échantillons à base de sodium atteignent leurs pH basique au bout d'une heure et demi sauf $^{\text{Na}}\text{G}^{\text{MKT3+MGW2}}$, et au bout de quelques minutes après 28 jours (30 min) dus au rapport Na/Al qui est important par contre le

Conclusion générale

géopolymère renforcé atteint son pH basique après 3 heures dus au sable calciné MGW2 qui occupe les pores ralentissant ainsi la diffusion des ions Na^+ en solution .

Dans le cas de potassium, le pH des matériaux frais augmente mais n'atteint pas le pH basique dus au faible rapport K/Al, mais après 28 jours d'élaboration, le profil de toutes les courbes ressemble à ceux des matériaux à base de sodium sauf $\text{Na G}^{\text{MKT3+MGW2}}$.

- ✓ La couche transparente de silicate joue le rôle d'une couche protectrice ralentissant ainsi la diffusion des cations alcalins en solution.
- ✓ le pH des échantillons à base de potassium augmente mais très lentement par contre ceux à base de sodium gardent toujours leur pH basique même après 4 semaines d'immersion dans l'environnement acide sauf $\text{Na G}^{\text{MKT3+MGW2}}$ (pH=6).
- ✓ Les résultats des pertes en masse montrent que pendant l'attaque chimique Na G^{MKF} est le plus résistant, vient ensuite le géopolymère renforcé (avec ajout du sable) dans le cas du sodium, contrairement aux géopolymères à base de potassium dont les échantillons à base des kaolins de TAMAZERT sont meilleurs.
- ✓ Les diffractogrammes des géopolymères après attaque chimique ne présentent aucun changement par rapport à ceux des matériaux avant l'attaque ce qui prouve que les matériaux sont bien résistants à l'environnement acide.
- ✓ La spectroscopie IRTF des géopolymères après attaque montre qu'il n'y a pas de changement général sauf la disparition de la liaison (C-O) du carbonate (CO_3^{2-}) due à leur dissolution dans le milieu aqueux.
- ✓ La couleur des géopolymères témoins et après attaque acide à base de MKF ne change pas et reste stable en fonction du temps contrairement aux autres géopolymères, ou on a noté un changement de couleur.

Perspectives

En perspectives de ce travail :

- ✓ Détermination de la concentration en Si, Al, Na et K en solution.
- ✓ Changer la concentration de l'acide utilisé.
- ✓ Compléter l'analyse des géopolymères par :
 - la détermination de sa résistance à la compression.
 - l'analyse thermogravimétrique.
 - l'analyse par microscopie électronique à balayage.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] N.ESSAIDI, « Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes ». Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 12/12/2013.
- [2] E.PRUD'HOMME, « rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses ».Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 20/09/2011.
- [3] Z.BELAMRI, « élaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2 ». Mémoire de magister, université Mentouri de Constantine, 27/04/2008.
- [4] J.A.NEYROUD, « formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinite ». Thèse pour l'obtention du grade de docteur à l'école polytechnique fédérale, Zurich, 1972.
- [5] J.ALLEGRE, « des silicates d'alumine (argiles) en thérapeutique ; une pratique cutumière ancienne relayée dans la médecine moderne ». Thèse de doctorat en médecine de l'université de Paris XIII, 19/12/2012.
- [6] M.HARRAT, « contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique étude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt ». Mémoire magister de l'université de Kasdi Merbah de Ouargla, 31/01/2007.
- [7] C.BARRAL, « Etude des transferts d'eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND) ».Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 28/11/2008.
- [8] H.GABORIAU, « Propriétés des bentonites ». Géo-Bento, Etanchéité par Géosynthétiques Bentonitiques: état de l'art, Paris, 2-3 February (1997), 2-43.
- [9] F.MADSEN, R.NUESCH, R.KOERNER, E.GARTUNG, H.ZANZINGER, A.A BALKEMA, ROTTERDAM, BROOKFIELD, «Characteristics and sealing effect of bentonites». Geosynthetic Clay Liners, (1994), 73-98.
- [10] S.R.MEER, C.H.BENSON, (2004), «In service hydraulic conductivity of GCLs used in landfill cover. Laboratory and field studies». Geo Engineering Report No. 04-17, Geo Engineering Program, Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, USA, 2004, 107 p.
- [11] E.R.GRIM, (1968), « Clay Mineralogy ». 2nd edition, New York: McGraw-Hill Book Compagny.
- [12] T.CHERIFI, K.HARBI, « Analyses physico-chimiques des sous produits du kaolin GW1 et GW2 du complexe d'El Milia ».Mémoire de fin d'étude de l'université de Béjaia, 2005/2006.

- [13] L.BOUNA, « fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux ». Mémoire de doctorat de l'université de Toulouse, 02/11/2012.
- [14] F.Z.AZZOUZ, « Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen ». Mémoire de magister de l'université de Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2006.
- [15] N.S.SORO, « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite ». Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 12/06/2003.
- [16] H.H.MURRAY, C.HARVEY, J.M.SMITH, (1977), « Mineralogy and geology of the Maungaparerua halloysite deposit in New Zealand ». *Clays and Clay Minerals*, Vol. 25, N° 1, pp.1-5.
- [17] I.R.WILSON, (2004), « Kaolin and halloysite deposits of China ». *Clay Minerals* (2004) Vol.39, pp 1-15.
- [18] I.R.WILSON, H.DE SOUZA SANTOS, P.DE SOUZA SANTOS, (2006), « Kaolin and halloysite deposits of Brazil ». *Clay Minerals*, Vol. 41, N°3, pp 697-716.
- [19] C.O.CHOO, S.J.KIM, (2004), « Dickite and other kaolin polymorphs from an Al-rich kaolin deposit formed in volcanic tuff, southeastern Korea ». *Clays and Clay Minerals*, December 2004, Vol. 52, N°. 6, pp. 749-759.
- [20] R.F.HANSON, R.ZAMORA, W.D.KELLER, (1981), « Nacrite, Dickite, and Kaolinite in One Deposit in Nayarit, Mexico ». *Clays and Clay Minerals*, Vol. 29, N° 6 December, p. 451-453.
- [21] H.H.MURRAY, (1999), « Applied clay mineralogy today and tomorrow ». *Clay Minerals*, N° 34, pp. 39-49.
- [22] M.KONESHLOO, « Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes ». Thèse de doctorat de l'école des mines de Paris, 16/11/2007.
- [23] H.C.HELGESON, R.M.GARRELS, and F.T.MACKENZIE, « Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions: II applications *Geochim. Cosmochim.* ». *Acta*, 33, 455-481 (1969).
- [24] D.LIMA DE SOUSA, (2005), « Etude pétrologique et cristallographique du kaolin de la Rivière Capim pour implications industrielles ». Thèse de doctorat, RP2E, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.
- [25] M.KALOUMENOU, E.BADOGIANNIS, S.TSIVILIS, G.KAKALI, (1999), « Effect of the Kaolin Particle Size on the Pozzolanic Behaviour of the Metakaolinite Produced », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 56, N° 2, (September 1999), pp. 901-907.

- [26] S.CHANDRASEKHAR, S.RAMASWAMY, (2006), « Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins ». *Applied Clay Science*, Vol. 33, N° 3-4, August 2006, pp. 269-277.
- [27] H.BAUCHE, S.BENMAMMAR, « Essais de flottation du kaolin de Tamazert, dans le but de l'élimination des impuretés oxydes Fe_2O_3 , MnO et Cr_2O_3 ». Mémoire de fin d'étude de l'université de Béjaia, 2004/2005.
- [28] E.GALAN, P.APARICIO, I.GONZALEZ, A.LA IGLESIA, (1994), « Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD », dans: « *Geologica Carpathica Clays* ». Vol. 3, N° 2, p. 59-75.
- [29] E.GALAN, P.APARICIO, I.GONZALEZ, A.MIRAS, (1999), « Contribution of multivariate analysis to the correlation of some properties of kaolin with its mineralogical and chemical composition ». *Clay Minerals*, Vol.33, N° 1, pp. 65-75.
- [30] K.LALMI, « Etude par diffraction des RX de matériaux à base de kaolin de KT2 et DD ». Mémoire de magister de l'université de Mentouri de Constantine.
- [31] Delineau T., (1994), « Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France): Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications », Thèse de doctorat (Sous la direction de J. Cases), Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.
- [32] J.M.CASES, P.CUNIN, Y.GRILLET, C.POINSOIGNON, J.YVON, (1986), « Methodes of analysing morphology of kaolinites: relations between crystallographic and morphological properties ». *Clay Minerals*, Vol.21, pp. 55-68.
- [33] P.APARICIO, J.L.PEREZ-BERNAL, E.GALAN, M.A.BELLO, (2004), « Kaolin fractal dimension. Comparison with other properties ». *Clay Minerals*, Vol 39, pp 75-84.
- [34] J.YVON, J.M.CASES, O.LIETARD, P.GRAIN, F.LHOTE, (1980), « Influence des propriétés des charges kaoliniques sur les performances des caoutchoucs naturels charges ». *Clay Minerals*, Vol.15, pp. 351-368.
- [35] J.A.MBEY, « Films composites amidon de Manioc-kaolinite : influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films ». Thèse de doctorat de l'université de Lorraine, 11/02/2013.
- [36] A.BOURLON, « Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers ». Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, 14/01/2011.
- [37] J.DELATTE, G.FACY, (1993) des bétons uniques aux géopolymères. *Arts et métiers magazine*, 180, 8-16.

[38] J.DAVIDOVITS, (2011), « Geopolymer chemistry and applications ». 3^{ème} édition, institut géopolymère, France, p 3-32.

[39] J.DAVIDOVITS, (2002), « Geopolymer conference: 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs». October 28-29, Melbourne (Australia), 16 p.

[40] J.DAVIDOVITS, (1991), « Geopolymers: Inorganic polymeric new materials ». Journal of Thermal Analysis, **37**, 1633-1656.

[41] L.TCHADJIE NOUMBISSIE, « comportement thermiques des géopolymères obtenus à partir d'une argile kaolinite ». Mémoire de master en chimie de l'université de Yaoundé I, 2011/2012.

[42] H.Xu, J.S.J.VAN DEVENTER, (2002), Microstructural characterization of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. Cement and Concrete Research, **32**, 1705-1716.

[43] Z.YUNSHENG, S.WEI, L.ZONGLIN, (2010), « Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement». Applied Clay Science, **47**, 271-275.

[44] P.ROVNANIK, (2010), « Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer». *Construction and Building Materials*, **24**, 1176-1183.

[45] A.C.DERRIEN, « Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères. Application : cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO₃ synthétiques ». Thèse de doctorat de l'université de Rennes 1, 08/10/2004.

[46] Y.M.LIEW, H.KAMARUDIN, A.M.MUSTAFA AL BAKRI, M.LUQMAN, I.KHAIRUL NIZAR, C.Y.HEAH, (2011), « Investigating the possibility of utilization of kaolin and the potential of metakaolin to produce green cement for construction purposes». Australian Journal of Basic and Applied Sciences, **5**, 441-449.

[47] E.HERMANN, C.KUNZE, R.GATZWEILER, G.KIEBIG, J.DAVIDOVITS, (1999), «Solidification de différents résidus radioactifs avec le géopolymère pour une stabilité à long-terme». Géopolymère '99 Proceedings, 1-15.

[48] INSTITUT DES GEOPOLYMERES. Articles sur les géopolymères (consulté le 10.01.2012) [en ligne]. [Http: //www.geopolymer.org/fr/](http://www.geopolymer.org/fr/) Article sur les géopolymère.

[49] V.D. GLUKHOVSKY, Soil silicates, Gosstroyizdat USSR, Kiev, 1959, p.154.

- [50] H. XU, J.S.J. VAN DEVENTER, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals.
- [51] H.XU, J.S.JVAN DEVENTER, (2000), « The geopolymerisation of alumino-silicate minerals». International Journal of Mineral Processing, 59, 247-266.
- [52] J.HENON, « Elaboration des matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée ».Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 11/07/2012.
- [53] J.G.S.VAN JAARSVELD, J.S.J.VAN DEVENTER, G.C.LUKEY, (2002), « The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers». Chemical Engineering Journal, 89, 63-73.
- [54] N.P.LEMOUGNA, D.J.K.MACKENZIE, C.U.F.MELO, (2011), «Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymer) for structural and refractory applications from volcanic ash». Ceramics International, 37, 3011-3018.
- [55] T.W.CHENG, J. CHIU, (2003), « Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag». Minerals Engineering, 16, 205-210.
- [56] K.J.D.MACKENZIE, D.R.M.BREW, R.A.FLETCHER, C. L. NICHOLSON, R. VAGANA, M.CHMUCKER, « Towards an understanding of synthesis mechanisms of geopolymer materials ». Proceeding of the 4th International conference on Geopolymers. St. Quentin: Institut Géopolymère, 2005, p. 41-44.
- [57] A. BUCHWALD, M. HOHMANN, K. POSERN, E. BRENDLER, « The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders ». Applied Clay Science, 2009, vol. 46, p. 300-304.
- [58] D. KHALE, R. CHAUDHARY, « Mechanism of Geopolymerization and Factors influencing its Development: a Review [J] ». Journal of Materials Science, 2007, vol. 42, p. 729-746.
- [59] P.DUXON, J.L. PROVIS, G.C. LUKEY, SJ.JANNIE VAN DEVENTER, «The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'». Cement and Concrete Research 37 (2007) 1590–1597.
- [60] R.R.LLOYD, J.L.PROVIS, J.S.J.VAN DEVENTER, « Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate ». Materials and Structures, in press, DOI 10.1617/s11527-011-9744-7, 2011.
- [61] F.ZIBOUCHE, « phénomène physico-chimiques liés aux transformations des kaolins». Thèse de doctorat de l'université de boumerdes, 08/02/2009.

[62] X.X Michaud, E. Joussein, S. Rossignol. Gao, P. «Behavior of metakaolin-based potassium geopolymers in acidic solutions». *Journal of Non-Crystalline Solids* 380 (2013) 95–102.

[63] K.L.KONAN, J.SORO, J.Y.Y. ANDJI, S.OYETOLA, G.KRA, « etude comparative de la déshydroxylation/ amorphisation dans deux kaolins de cristallinité différente».25/08/2010.

[64] C.Y. HEAH , H. KAMARUDIN , A.M. MUSTAFA AL BAKRI , M. BNHUSSAIN , M. LUQMAN , I. KHAIRUL NIZAR , C.M. RUZAIDI , Y.M. LIEW, « study on solid-to-liquid and alkaline activator on kaolin-based geopolymers ». *Construction and Building Materials* 35 (2012) 912–922.

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

[66]Wang H., Li H., Yan H., « Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer». *Colloids and Surfaces A*: 268 (2005) 1–6.

[67] J.N.DJOBO YANKWA, « effets de l’incorporation d’adjuvants minéraux sur les propriétés de ciments géopolymères à base de scories volcaniques». Année 2013.

[68] H.O. Chee, Master thesis, Faculty of Civil Engineering, University Teknologi, Malaysia, (2006).

[69] S.S. Potgieter-Verm k and J.H. Potgieter, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 18, No.4, 619-623 (2006).

[70] N. BOUZIDI, S. AISSOU, N. CONCHA-LOZANO, P. Gaudon, G. Janin, L. Mahtout, D. Merabet, *Research Color and Application* Volume (39) issue (5) pp 499-505 Octobre (2014).

[71] E. KENGNE. «Effets de l’ajout de la bauxite et de la coquille d’huitre sur les propriétés de ciments géopolymères à base de métakaolin ».Mémoire de master de l’université de yaoundé I, 2013.

[72] BAKHAREV, T., 2005. « Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing». *Cement and Concrete Research* 35, 1224–12.

[73]: A. Elimbi, HK. Tchakoute, D. Njopwouo, *Constr Build Mater*, 25:2805–12 (2011).

[74]: I. Lecomte, et al, *J Mater Res*. 18:2571–9 (2003).

Annexes

Annexe 1 : valeurs des pics (cm^{-1}) et groupement fonctionnels observées pour les kaolins et métakaolins sont résumées :

Kaolin et Métakaolin	KF	MKF	KT2	MKT2	KT3	MKT3	GW2	MGW2
Hydroxydes OH	3690- 3629- 3521- 3444	3444	3693 3611	3448	3693 3620 3448	3444	3766- 3707- 3613- 3429- 2924	3766 3444
Liaison Al-OH	918		917		907		903	
Liaison Si-O	1103	1072	1110 468	1110 999-468	1112 1071 989- 468	468		459
Liaison Si-O-Al ^{IV}	1424 698-781		767 686		693 754		750-689 1424	766
Liaison Si-O-Al ^{VI}	536 459		550	563	550 427	563	521	
H ₂ O	1638- 1654	1638	1638	1625	1635	1624	1608	1608
Liaison Si-O-Si	781 1026			795	795	795 1040	1026	1026

Annexes

Annexe 2 : valeurs des pics (cm^{-1}) et groupement fonctionnels observées pour les géopolymères à base de potassium sont résumés :

Géopolymère à base de K	KF		KT2		KT3		KT3+GW2	
	Avant attaque	après attaque	avant attaque	après attaque	avant attaque	après attaque	avant attaque	Après attaque
Hydroxydes OH	3766 3444	3460	3444	3444	3766 3460	3444	3444	3444
Liaison $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$		705		705		705	705	720
Liaison Si-O	689		689		689			
Liaison Si-O-Si	1005 444	1005 444	1005 474	1005 474	995 474	995 474	1000 474	1000 474
Liaison Si-O- Al^{VI}	582	582	552	552	567	552	552	552
Liaison C-O	1439		1408 1439		1408			
H ₂ O	1654	1654	1654	1638	1654	1638	1638	1638

Annexes

Annexe 3 : valeurs des pics (cm^{-1}) et groupement fonctionnels observées pour les géopolymères à base de sodium sont résumés :

Géopolymère à base de Na	KF		KT2		KT3		KT3+GW2	
	Avant attaque	après attaque	avant attaque	après attaque	avant attaque	après attaque	avant attaque	Après attaque
Hydroxydes OH	3766 3444	3460	3444	3444	3766 3460	3444	3444	3444
Liaison $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$		705		705		705	705	705
Liaison Si-O	689		689		689			
Liaison Si-O-Si	1005 459	1005 444	1005 474	1005 474	995 474	995 474	1000 474	1000 474
Liaison Si-O- Al^{VI}	552	582	552	567	567	552	567	552
Liaison C-O	1378		1439		1454			
H ₂ O	1638	1654	1654	1638	1654	1638	1638	1638

Résumé

Ce travail est basé sur la formulation des géopolymères à partir de deux argiles calcinées de TAMAZERT et un métakaolin de France, à base de sodium et de potassium. A fin de comprendre les différentes transformations au cours de la géopolymérisation, une première étape a été consacré à la caractérisation des matières argileuses par DRX et IRTF. A fin d'améliorer les propriétés des géopolymères, l'ajout d'un sable calciné de TAMAZERT comme renfort minérale a été étudiée. Pour mettre en évidence la résistance de ces géopolymères a l'attaque acide, la durabilité dans une solution d'acide chlorhydrique a été étudiée et la caractérisation de ceux-ci par DRX et IRTF a été réalisée avant et après attaque chimique. Pour suivre les pertes en masse et le retrait linéaire, des échantillons témoins ont été mis en évidence. Les paramètres régissant les propriétés de ces matrices géopolymères sont le rapport Si/Al, la nature du cation alcalin et le type d'argile utilisée. De plus, ces matériaux présentent des propriétés d'usage et de durabilité qui en font d'excellents candidats pour des applications dans le domaine de l'habitat.

Mots clés : géopolymère, métakaolin, sable, DRX, IRTF, perte en masse, retrait linéaire et durabilité.

Abstract

This study is based on the formulation of geopolymers from two calcined clays from TAMAZERT and a metakaolin of France, based on sodium and potassium. In order to understand the various transformations during the geopolymerization, a first step has been devoted to the characterization of minerals clays by XRD and FTIR. To improve the geopolymers properties, adding a calcined sand from TAMAZERT as mineral reinforcement was studied. The durability of geopolymers in hydrochloric acid solution was studied and to see the effect of the acid on the geopolymers matrix, XRD and FTIR characterization was realized before and after attack. To follow the mass loss and linear shrinkage, control samples were highlighted. The Si / Al, the nature of the alkali cation and the type of clay used are the most parameters affecting geopolymerization. In addition, these materials have good durability properties which make them excellent candidates for applications in the field of construction.

Keywords: geopolymer, metakaolin, sand, XRD, FTIR, mass loss, linear shrinkage and durability.