

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I

\*\*\*\*\*

FACULTÉ DES SCIENCES

\*\*\*\*\*

CENTRE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCES TECHNOLOGIES ET  
GÉOSCIENCES

\*\*\*\*\*

DÉPARTEMENT DE CHIMIE  
INORGANIQUE

\*\*\*\*\*

B.P. 812 Yaoundé



THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTY OF SCIENCE

\*\*\*\*\*

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCES TECHNOLOGY  
AND  
GEOLOGICAL SCIENCES

\*\*\*\*\*

DEPARTMENT OF INORGANIC  
CHEMISTRY

\*\*\*\*\*

P.O Box 812 Yaounde

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE

*DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY*

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE

*LABORATORY OF APPLIED INORGANIC CHEMISTRY*

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX  
GÉOPOLYMERES À BASE DES META-KAOLINS ET DES REBUTS DE  
BRIQUES DE TERRES CUITES**

**THESE**

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du **Doctorat/PhD** en **Chimie**

Spécialité : *Chimie Inorganique*

Option : *Chimie des Matériaux Minéraux*

Par :

**RIYAP Ismaïlla Hamed**

Matricule : 11T0381



**Président** : NGAMENI Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I

**Rapporteurs** : NANSEU NJIKI Charles Péguy, Professeur, Université de  
Yaoundé I

TCHAKOUTE KOUAMO Hervé, Maître de Conférences,  
Université de Yaoundé I

**Membres** : DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, Professeur, Université de  
Yaoundé I

KENNE DEDZO Gustave, Maître de Conférences, Université de  
Yaoundé I

KAMSEU Elie, Maître de Conférence, Université de Yaoundé I

**Année 2024**

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN  
*Paix – Travail – Patrie*  
UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
FACULTÉ DES SCIENCES  
BP 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON  
*Peace – Work – Fatherland*  
THE UNIVERSITY OF YAOUNDÉ I  
FACULTY OF SCIENCE  
P.O. Box 812 Yaoundé

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
*DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY*

## Attestation de correction du manuscrit de thèse de Doctorat/Ph.D

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur RIYAP Ismaïlla Hamed, Matricule 11T0381, soutenance autorisée par la correspondance N° 07850-2024/UIYI/CRFD/STG/24 du 26 mars 2024 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 04 juin 2024 ont été réellement effectuée et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

En foi de quoi la présente attestation est établie et lui délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

26 JUIL 2024  
Yaoundé.....

President du Jury

Rapporteur

Examineurs

Pr. NGAMENI  
Emmanuel

Pr. TCHAKOUTE KOUAMO  
Hervé

Pr Kenne DEDZO Gustave

<b>UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I</b>  <b>Faculté des Sciences</b>  Division de la Programmation et du  Suivi des Activités Académiques		<b>THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I</b>  <b>Faculty of Science</b>  Division of Programming and Follow-up  of Academic Affairs
<b>LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS</b>		<b>LIST OF PERMANENT TEACHING STAFF</b>

*Master en Chimie Inorganique (UY I)*

Soutenue publiquement le 04 juin 2024 devant le jury d'examen composé de :

**ANNÉE ACADEMIQUE 2023/2024**

(Par Département et par Grade)

**DATE D'ACTUALISATION 28 Juillet 2024**

**ADMINISTRATION**

**DOYEN** : OWONO OWONO Jean- Calvin, *Professeur*

**VICE-DOYEN / DPSAA** : ATCHADE Alex de Théodore, *Professeur*

**VICE-DOYEN / DSSE** : NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*

**VICE-DOYEN / DRC** : NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*

**Chef Division Administrative et Financière** : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal, *Maître de Conférences*

**Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Scolarité DAARS** : AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

<b>1- DEPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (43)</b>			
<b>N°</b>	<b>Noms et Prénoms</b>	<b>Grades</b>	<b>Observations</b>
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste

7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste
9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10.	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
11.	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
12.	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	<i>Chef DAF / FS</i>
13.	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste
14.	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
15.	DJUIDJE NGOUNOUE Marceline	Maître de Conférences	En poste
16.	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
17.	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	<i>VD/FS/Univ Ebwa</i>
18.	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
19.	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
20.	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
21.	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
22.	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
23.	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	<i>Doyen FS / Uds</i>
24.	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
25.	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
26.	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
27.	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Maître de Conférences	En poste
28.	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste
29.	AKINDEH MBUH NJI	Chargé de Cours	En poste
30.	BEBEE Fadimatou	Chargée de Cours	En poste
31.	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargé de Cours	En poste
32.	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
33.	FOUPOUA POUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
34.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
35.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargé de Cours	En poste
36.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste

37.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste
38.	BAKWO BASSOGOG Christian B.	Assistant	En Poste
39.	ELLA Fils Armand	Assistant	En Poste
40.	EYENGA Eliane Flore	Assistante	En Poste
41.	MADIESSE KEMGNE Eugenie A.	Assistante	En Poste
42.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Assistante	En Poste
43.	WOGUIA Alice Louise	Assistante	En Poste
<b>2- Département de BiOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (49)</b>			
1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	<i>DAARS/FS</i>
2.	DIMO Théophile	Professeur	En Poste
3.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En Poste
4.	DZEUFLET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En Poste
5.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeur	<i>CD et Vice Doyen/FMSB/UYI</i>
6.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	<i>Chef de Département(a.i)</i>
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	<i>Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE</i>
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste
12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	<i>Vice Doyen/ Uté Ebwa</i>
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste
16.	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épouse FOTSING	Maître de Conférences	En poste
17.	JATSA BOUKENG Hermine épouse MEGAPTCHÉ	Maître de Conférences	En Poste
18.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste

20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MEGNEKOU Rosette	Maître de Conférences	En poste
23.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
24.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
25.	MONY Ruth épouse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
26.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEGUIM TSOFAK Florence	Maître de Conférences	En poste
28.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste
31.	AMBADA NDZENGUE Georgia E.	Chargée de Cours	En poste
32.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
33.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
34.	FEUGANG YOUNSSI François	Chargé de Cours	En poste
35.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargée de Cours	En poste
36.	GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste
37.	KOGA MANG DOBARA	Chargé de Cours	En poste
38.	LEME BANOCK Lucie	Chargé de Cours	En poste
39.	MAPON NSANGOU Indou	Chargé de Cours	En poste
40.	METCHI DONFACK Mireille Flaure Epse	Chargée de Cours	En poste
41.	NGOUATEU KENFACK Omer B.	Chargé de Cours	En poste
42.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	<i>Chef Div. Uté Bamenda</i>
43.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
<b>3- DEPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VEGETALES (BPV) (32)</b>			
1.	AMBANG Zachée	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste
3.	MBOLO Marie	Professeur	En poste
4.	MOSSEBO Dominique Claude	Professeur	En poste
5.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste

6.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste
7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	BIYE Elvire Hortense	Maître de Conférences	En poste
9.	MAHBOU SOMO TOUKAM. Gabriel	Maître de Conférences	En poste
10.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
11.	MBARGA BINDZI Marie Alain	Maître de Conférences	<i>DAAC /UDla</i>
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	<i>CT / MINRESI</i>
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA JEAN MICHEL	Maître de Conférences	En poste
17.	DJEUANI Astride Carole	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE CHRISTELLE	Chargé de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargé de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargé de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL ANNIE CLAUDE	Chargée de Cours	<i>En détachement /UNESCO MALI</i>
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHOU Louis-Paul-Roger	Chargé de Cours	En poste
26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargée de Cours	En poste
31.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Assistant	En poste
32.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste
<b>4- DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (27)</b>			
1.	GHOGOMU Paul MINGO	Professeur	<i>Ministre Chargé de Mission PR</i>

2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	<i>CT MINRESI</i>
4.	NENWA Justin	Professeur	En poste
5.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	<i>Vice Chancellor/UB</i>
6.	NJIOMOU Chantale épouse DJANGANG	Professeur	En poste
7.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste
8.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
9.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMGANG YOUNI Georges	Maître de Conférences	En poste
11.	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
12.	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
13.	MBEY Jean Aime	Maître de Conférences	En poste
14.	NDI NSAMI Julius	Maître de Conférences	<i>Chef de Département</i>
15.	NEBAH Née NDOIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	<i>Sénatrice/SENAT</i>
16.	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
17.	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
18.	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
19.	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	<i>Chef Service/ ENS Bertoua</i>
20.	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
21.	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste
22.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste
23.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste
24.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste
25.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste
26.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste
27.	BOYOM TATCHEMO Franck W.	Assistant	En Poste

**5- DEPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (34)**

1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	<i>Vice-Doyen / DPSAA</i>
2.	DONGO Etienne	Professeur	<i>Vice-Doyen/FSE/UYI</i>
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	<i>Chef de Département UDs</i>

4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Recteur UBertoua/ Chef de Département</i>
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
7.	TCHOUANKEU Jean-Claude	Professeur	En poste
8.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conférences	En poste
9.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conférences	En poste
10.	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conférences	En poste
11.	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conférences	En poste
12.	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conférences	En poste
13.	KOUAM Jacques	Maître de Conférences	En poste
14.	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conférences	En poste
15.	NGO MBING Joséphine	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINRESI</i>
16.	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	<i>C.E.A/ MINESUP</i>
17.	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	<i>Dir ENS/Uté Bertoua</i>
18.	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
19.	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conférences	En poste
20.	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conférences	En poste
21.	OUAHOUE WACHE Blandine M.	Maître de Conférences	En poste
22.	ZONDEGOUMBA Ernestine	Maître de Conférences	En poste
23.	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
24.	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
25.	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
26.	NGOMO Orléans	Chargée de Cours	En poste
27.	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
28.	OUETE NANTCHOUANG Judith L.	Chargée de Cours	En poste
29.	SIELINOUE TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
30.	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
31.	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
32.	TSAMO TONTSA Armelle	Chargée de Cours	En poste

33.	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste
34.	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste
<b>6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)</b>			
1.	BODO Bertrand	Professeur	<i>Chef de Département</i>
<b>7- DEPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)</b>			
1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	<i>Chef de Division des SI/ MINESUP</i>
2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	<i>Inspecteur Général Académique/ MINESUP</i>
3.	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste
4.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste
5.	ABESSOLO ALO'O Ghislain	Chargé de Cours	<i>Chef de Cellule MINFOPRA</i>
6.	AMINOU HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
7.	DJAM Xaviera YOUH – KIMBI	Chargé de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
11.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
12.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
13.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
14.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
15.	MONTHÉ DJIADEU Valéry M.	Chargé de Cours	En poste
16.	NZEKON NZEKO'O ARMEL JACQUES	Chargé de Cours	En poste
17.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	<i>Directeur Adjoint ENSET Ebolowa</i>
18.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste
19.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
20.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Assistant	En poste
21.	MAKEMBE. S. Oswald	Assistant	<i>Directeur CUTI</i>

22.	NKONDOCK. MI. BAHANACK.N.	Assistant	En poste
<b>8- DEPARTEMENT DE MATHEMATIQUES (MA) (33)</b>			
1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	<i>Chef de Division/ENSPY</i>
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	<i>Chef de Département de modélisation et applications industrielles/ENSPY</i>
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	<i>VDRC/FS/UYI</i>
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	<i>Directeur/AIMS Rwanda</i>
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste
10.	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINEPAT</i>
11.	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	BITYE MVONDO Esther Claudine	Chargé de Cours	En poste
13.	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
14.	DJIADEU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
15.	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
16.	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
17.	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
18.	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
19.	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
20.	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	<i>Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa</i>
21.	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
22.	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
23.	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
24.	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
25.	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	En stage

26.	TENKEU JEUFACK Yannick L.	Chargé de Cours	En poste
27.	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
28.	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste
29.	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
30.	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
31.	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
32.	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
33.	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistante	En poste
<b>9- DEPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)</b>			
1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeur	<i>VICE-DOYEN / DSSE</i>
3.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste
4.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
5.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
6.	BOYOMO ONANA	Maître de Conférences	En poste
7.	KOUITCHEU MABEKU Epse KOUAM Laure Brigitte	Maître de Conférences	En poste
8.	RIWOM Sara Honorine	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10.	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	<i>Chef de Service de la Scolarité</i>
11.	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
13.	MEYIN A EBONG Solange	Chargé de Cours	En poste
14.	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargé de Cours	En poste
15.	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
16.	NKOUÉ TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
17.	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargé de Cours	En poste

18.	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargé de Cours	En poste
19.	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste
20.	EZO'O MENGO Fabrice Télésfor	Assistant	En poste
21.	EHETH Jean Samuel	Assistant	En poste
22.	MAYI Marie Paule Audrey	Assistant	En poste
23.	NGOUENAM Romial Joël	Assistant	En poste
24.	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Assistant	En poste
<b>10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE(PHY) (42)</b>			
1.	BEN-BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	<i>DG/HYDRO Mekin</i>
3.	DJUIDJE KENMOE épouse ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOU DA Henri Paul	Professeur	<i>Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré</i>
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOU DA Jean sire	Professeur	En poste
7.	HONA Jacques	Professeur	En poste
8.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
9.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	En poste
10.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	<i>Chef de Département</i>
11.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
12.	NOUAYOU Robert	Professeur	En poste
13.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
14.	SIMO Elie	Professeur	En poste
15.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FS Univ/Bda</i>
16.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
17.	WOAFO Paul	Professeur	En poste
18.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste
19.	ENYEGUE A NYAM épse BELINGA	Maître de Conférences	<i>Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY</i>

20.	FEWO Serge Ibraïd	Maître de Conférences	En poste
21.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	<i>Chef Cell/ MINADER</i>
22.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste
23.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
24.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
25.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste
26.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
27.	SIEWE SIEWE Martin	Maître de Conférences	En poste
28.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Maître de Conférences	En poste
29.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	<i>Directeur/ENS/UYI</i>
30.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	<i>En stage depuis février 2023</i>
31.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste
32.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste
33.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
34.	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
35.	EDONGUE HERVAIS	Chargé de Cours	En poste
36.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
37.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
38.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
39.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	<i>Directeur Unité de production des réactifs/IMPM</i>
40.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste
42.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste
<b>11- DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (43)</b>			
1.	BITOM Dieudonné-Lucien	Professeur	<i>Doyen / FASA /Uds</i>
2.	EKOMANE Emile	Professeur	<i>Chef Div./Uté Ebolowa</i>
3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste

4.	NDAM NGOUPAYOU Jules-Remy	Professeur	En poste	
5.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	<i>Chef de Département</i>	
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste	
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste	
8.	NZENTI Jean-Paul	Professeur	En poste	
9.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	<i>Chef de Département/Uté. Eb.</i>	
10.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	<i>Chef Div. /MINTP</i>	
11.	BISSO Dieudonné	Maître de Conférences	En poste	
12.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste	
13.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste	
14.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	<i>Sec. D'Etat /MINMIDT(ai)</i>	
15.	GHOGOMU Richard TANWI	Maître de Conférences	<i>Chef de Div. /Uté Bertoua</i>	
16.	MBIDA YEM	Maitre de Conférences	En poste	
17.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste	
18.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste	
19.	MOUNDI Amidou	Maître de Conférences	<i>CT/MINIMDT</i>	
20.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste	
21.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Maître de Conférences	<i>CEA/MINRESI</i>	
22.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste	
23.	NYECK Bruno	Maître de Conférences	En poste	
24.	TCHAKOUNTE Jacqueline épouse NUMBEM	Maître de Conférences	<i>Chef. Cell /MINRESI</i>	
25.	TCHOUANKOUE Jean-Pierre	Maître de Conférences	En poste	
26.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste	
27.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	<i>DG/ART</i>	
28.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste	
29.	BEKOA Etienne	Chargé de Cours	En poste	
30.	ESSONO Jean	Chargé de Cours	En poste	
31.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Chargée de Cours	En poste	

32.	MINYEM Dieudonné	Chargé de Cours	<i>Chef Serv./Uté Maroua</i>
33.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
34.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
35.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
36.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
37.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Chargé de Cours	En poste
38.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
39.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
40.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste
41.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Assistant	En poste
42.	NGO'O ZE ARNAUD	Assistant	En poste
43.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore Epse KOUANKAP NONO	Assistante	En poste

**Répartition chiffrée des Enseignants permanents de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I (29 Juillet 2024)**

<b>NOMBRE D'ENSEIGNANTS</b>					
<b>DÉPARTEMENT</b>	<b>Professeurs</b>	<b>Maîtres de Conférences</b>	<b>Chargés de Cours</b>	<b>Assistants</b>	<b>Total</b>
BCH	8 (01)	20 (12)	9 (04)	6 (05)	<b>43 (22)</b>
BPA	11 (01)	19 (09)	16 (05)	3 (02)	<b>49 (17)</b>
BPV	6 (01)	10 (02)	14 (08)	2 (00)	<b>32 (11)</b>
CI	7 (01)	14 (04)	5 (01)	1 (00)	<b>27 (06)</b>
CO	7 (01)	15 (05)	11 (05)	1 (00)	<b>34 (11)</b>
ER	1 (00)		/	/	<b>1 (0)</b>
IN	2 (00)	2 (00)	14 (01)	4 (00)	<b>22 (01)</b>
MAT	1 (00)	8 (00)	19 (02)	5 (01)	<b>33 (03)</b>
MIB	3 (01)	7 (03)	9 (05)	5 (02)	<b>24 (11)</b>
PHY	18 (01)	12 (04)	11 (01)	1 (00)	<b>42 (06)</b>
ST	10 (00)	17 (03)	13 (03)	3 (01)	<b>43 (07)</b>
<b>Total</b>	<b>74 (07)</b>	<b>124 (42)</b>	<b>121 (35)</b>	<b>31 (11)</b>	<b>350 (95)</b>

Soit un total de **350 (95)** dont :

- Professeurs **74 (07)**
- Maîtres de Conférences **124 (42)**
- Chargés de Cours **121 (35)**
- Assistants **31 (11)**

( ) = Nombre de Femmes **95**

Le doyen de la Faculté des Sciences

Pr OWONO OWONO Luc-Calvin

## **DEDICACE**

Je dédie ce travail

À la mémoire de mon feu père **BETSEM à RIYAP**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe de recherche électrochimie et génie des matériaux du laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée, du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I. Ceci est une contribution à la valorisation des ressources naturelles Camerounaises.

Je tiens à remercier tout d'abord le DIEU tout puissant Seigneur et miséricordieux de m'avoir accordé la santé et la grâce pour la réalisation de ce travail.

Mes remerciements sont adressés en second lieu :

- Aux Professeurs TCHAKOUTÉ KOUAMO Hervé et NANSEU NJIKI Charles Péguy pour la qualité de leurs encadrements, leurs disponibilités, les longues discussions constructives, leurs soutiens très précieux et encouragement durant la réalisation de ce travail ;
- Au Professeur NGAMENI Emmanuel pour l'opportunité offerte et la qualité de l'équipe de recherche ;
- Aux membres du Jury & Autres enseignants, pour l'examen de ce travail et pour la formation reçue ;
- Au Professeur NDI Julius NSAMI, Chef de Département de Chimie Inorganique pour la facilité des formalités administratives ;
- Au Docteur BITOMBO, pour la facilité des formalités administratives à l'école Doctorale ;
- À la Fondation Alexander Von Humboldt et The World Academy of Sciences (TWAS) qui par leur soutien financier, ont contribué à équiper notre laboratoire ;
- Aux Professeur KENNE DEDZO Gustave et ACAYANKA Elie pour les multiples conseils ;
- Aux docteurs BAENLA Jean et TSOBOU Patrick et mes aînés du laboratoire KENNE Beaudéric, BEWA Christelle et POUGNONG Thierry ;
- À mon promotionnaire M. MOUDIO NJAWA Manfred et à mes cadets du laboratoire, MM. NGNINTEDEM, TAZUNE, DIEUHO, TCHANGA, TCHAMABO, Mlles HSEUMOU, NGONGANG et NDZANGUE pour les idées constructives, les moments d'études et de divertissements passés ensemble ;
- Je souhaiterais aussi exprimer tout mon amour et ma gratitude à ma mère Mme KOUBA à FRAM Henriette Epse KOMGANG toi qui n'a ménagé aucun effort pour ma réussite.
- À mon petit frère MODO Donald et ma cousine YAKA Carine pour leur soutien et encouragements
- À mes cousines MAKI Moline Christelle et TOM à EROUME Elvire pour leur soutien dans la réalisation de ce travail ;
- Merci à mes tuteurs Mr EROUMÉ À NGON Joseph et KOUBA Odile Solange épouse EROUMÉ pour avoir toujours eu confiance et cru en moi.
- À mon ami TENEKEU KANKEU Lui Ledoux pour son immense soutien et ses encouragements ;
- À mon amie Ange Vanessa PETCHAYO pour son soutien inconditionnel et son réconfort ;
- Merci à la famille EROUME à NGON ;

J'associe aussi à mes remerciements tous ceux qui de près ou de loin auront contribué à la réussite de ce travail et qu'involontairement j'aurais omis de citer, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

# TABLE DE MATIERE

<b>DEDICACE</b> .....	xvi
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	xvii
<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b> .....	xxi
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	xxii
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	xxiii
<b>RESUME</b> .....	xxvi
<b>ABSTRACT</b> .....	xxvii
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTERATURE</b> .....	4
<b>1-1- Généralités sur les briques de terres</b> .....	4
<b>1-1-1- Propriétés des terres argileuses</b> .....	4
<b>1-1-2- Processus de fabrication des briques de terres cuites</b> .....	5
<b>1-1-3- Propriétés et utilisation des briques de terres cuites</b> .....	5
<b>1-1-4- Rebus de briques de terres cuites</b> .....	6
<b>1-1-5- Utilisation des rebus de briques de terre cuites</b> .....	10
<b>1-2- Matériaux géopolymères</b> .....	11
<b>1-2-1- Définition</b> .....	11
<b>1-2-2- Structure chimique des matériaux géopolymères</b> .....	11
<b>1-2-3- Synthèse des matériaux géopolymères</b> .....	13
<b>1-2-4- Mécanisme de géopolymérisation</b> .....	16
<b>1-2-5- Facteurs influençant la géopolymérisation et la réactivité des sources d'aluminosilicates</b> .....	18
<b>1-2-6- Propriétés et utilisations des matériaux géopolymères</b> .....	19
<b>1-3- Matériaux géopolymères et influences des additifs</b> .....	20
<b>1-3-1- Définitions et exemples d'additifs</b> .....	21
<b>1-3-2- Influence des additifs sur les matériaux géopolymères</b> .....	22
<b>1-3-3- Quelques travaux effectués sur l'alumine et les composés siliceux</b> .....	23
<b>1-3-4- Formation in situ du calcium silicate hydraté (CSH), calcium aluminosilicate hydraté (CASH) et du calcium aluminium hydraté (CAH) dans la matrice des matériaux géopolymères</b> .....	29
<b>CHAPITRE 2 : MATERIEL UTILISES ET METHODES EXPERIMENTALES</b> .....	31
<b>2-1- Matériel</b> .....	31
<b>2-1-1- Matériaux aluminosilicates et durcisseurs</b> .....	31
<b>2-1-2- Durcisseurs</b> .....	34

2-2- Méthodes expérimentales.....	35
2-2-1- Préparation du calcium silicate hydraté et du calcium aluminat hydraté.....	35
2-2-2- Synthèses des matériaux géopolymères .....	36
2-3- Méthodes de caractérisation des matières premières et des matériaux géopolymères.....	38
2-3-1- Diffractométrie de rayons X .....	38
2-3-2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	39
2-3-3- Mesures des résistances à la compression .....	39
2-2-4- Microscopie électronique à balayage couplée à EDS.....	39
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>40</b>
<b>3-1- Caractérisation des matières premières .....</b>	<b>40</b>
3-1-1- Diffractogrammes de rayons X .....	40
3-1-2- Spectres infrarouges.....	45
3-1-3- Microstructures .....	52
3-1-4- Conclusion.....	54
<b>3-2- Influence du type de durcisseur sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des matériaux géopolymères .....</b>	<b>55</b>
3-2-1- Diffractogrammes de rayons X .....	55
3-2-2- Spectres infrarouges.....	56
3-2-3- Résistances à la compression .....	58
3-2-4- Microstructure.....	59
3-2-5- Conclusion.....	62
<b>3-3- Coexistence des réseaux poly(phospho-siloxo) et des calcium phosphates sur les résistances à la compression des matériaux géopolymères obtenus en milieu acide .....</b>	<b>62</b>
3-3-1- Diffractogrammes de rayons X .....	63
3-3-2- Spectres infrarouges.....	66
3-3-3- Résistances à la compression .....	69
3-3-4- Micrographies des matériaux géopolymères.....	72
3-3-5- Conclusion.....	76
<b>3-4- Etude comparative des résistances à la compression et des propriétés microstructurales des matériaux géopolymères à base des metakaolins et des rebus de briques de terres cuites .....</b>	<b>77</b>
3-4-1- Diffractogrammes de rayons X .....	77
3-4-2- Spectres infrarouges et contribution du quartz.....	78
3-4-3- Résistances à la compression .....	81
3-4-4- Micrographies.....	82
3-4-5- Conclusion.....	83
<b>3-5- Propriétés microstructurales et résistances à la compression et des matériaux géopolymères résultant de l'ajout d'alumine semi-cristalline aux metakaolins et aux rebus de briques de terres cuites .....</b>	<b>84</b>

<b>3-5-1- Diffractogrammes de rayons X, teneur en phase amorphe et en quartz dans les matériaux géopolymères .....</b>	<b>85</b>
<b>3-5-2- Spectres infrarouges .....</b>	<b>87</b>
<b>3-5-3- Micrographies couplées à l'EDS .....</b>	<b>90</b>
<b>3-5-4- Résistances à la compression .....</b>	<b>103</b>
<b>3-5-5- Conclusion.....</b>	<b>105</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>107</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>109</b>
<b>Communications Scientifiques .....</b>	<b>126</b>
<b>Publications Scientifiques .....</b>	<b>126</b>
<b>ANNEXE 1 .....</b>	<b>127</b>
<b>Equipements de Laboratoire utilisés .....</b>	<b>127</b>
<b>ANNEXE 2 .....</b>	<b>128</b>
<b>Tirés-a-part des publications scientifiques.....</b>	<b>128</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>DRX :</b>	Diffractométrie de rayons X
<b>IR :</b>	Infrarouge
<b>MEB :</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MPa :</b>	Méga Pascal
<b>PF :</b>	Perte au Feu
<b>EDS :</b>	Spectroscopie à dispersion d'énergie
<b>ICDD :</b>	International Center for Diffraction Data
<b>C -S-H:</b>	Calcium silicate hydraté
<b>C-A-H:</b>	Calcium aluminate hydraté
<b>CH :</b>	Calcium hydroxyde
<b>GGBFS :</b>	Laitiers granulés de Haut fourneau
<b>CAC:</b>	Calcium aluminate cement
<b>Na-PSS:</b>	Sodium-Poly(sialate-siloxo)
<b>RMN-HRMAS :</b>	Résonance Magnétique Nucléaire Haute Résolution Magic Angle Spinning

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I</b> : Propriétés des briques pleines et perforés ( <b>Delebecque, 1990</b> ).....	6
<b>Tableau II</b> : Résistances thermiques des briques pleines et perforés ( <b>Delebecque, 1990</b> ).....	6
<b>Tableau III</b> : Mélanges rapportés pour matériaux géopolymères à base de rebus de briques de terres cuites.....	9
<b>Tableau IV</b> : Classification des structures poly(sialates) et leurs utilisations ( <b>Davidovits, 1988</b> ).....	20
<b>Tableau V</b> : Composition chimique des cendres de balles de riz ( <b>Gao et al., 2013</b> ).....	27
<b>Tableau VI</b> : Compositions chimiques en pourcentage massique des déchets de briques cuites (WB), du kaolin de Mayouom (MY33), et du kaolin de la Dibamba (Dib 2).....	32
<b>Tableau VII</b> : Compositions chimiques de la bauxite (CBaX), des cendres de balles de riz (RHA) des coquilles d'œufs de poules non calcinées (Eggshell et Eggshell-900).....	34
<b>Tableau VIII</b> : Conception mixte des matériaux géopolymères issus du metakaolin.....	38
<b>Tableau IX</b> : Conception mixte des matériaux géopolymères issus des déchets de briques de terres cuites.....	38
<b>Tableau X</b> : Teneur en phase amorphe et en quartz dans les matériaux géopolymères.....	86

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> : Déchets de fabrication des briques de terre cuites ( <b>Zawrha et al., 2016</b> ).....	7
<b>Figure 2</b> : Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères <b>Davidovits (1991)</b> . ....	12
<b>Figure 3</b> : (a) Schéma de la structure d'un Na-PSS de <b>Barbosa et al. (2000)</b> , et (b) modèle de structure d'un Na-PSS de <b>Davidovits (1991)</b> - les Si marqués signalent les Si Q <sup>4</sup> (2Al) et Q <sup>4</sup> (3Al). .	13
<b>Figure 4</b> : Modèle du processus de géopolymérisation proposé par <b>Duxson et al. (2007)</b> .....	17
<b>Figure 5</b> : Représentation plane du réseau de silice : (a) amorphe et (b) cristalline.....	26
<b>Figure 6</b> : Observation au microscope électronique à balayage d'une poudre de verre broyé ( <b>Bouharham, 2017</b> ).....	28
<b>Figure 7</b> : Diffractogrammes de rayons X des déchets de briques de terres cuites (WB), des metakaolins locaux (MK-MY33 et MK-Dib2) et standard (MK-BALCO). I, K, Kf, Q, A et H désignent respectivement les pics de l'illite, kaolinite, K-feldspath, quartz, anatase et hématite. ....	41
<b>Figure 8</b> : Diffractogrammes de rayons X de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée (CBaX). K, Gi, Q, A et H représente respectivement les pics de kaolinite, gibbsite, quartz, anatase et hématite. ....	42
<b>Figure 9</b> : Diffractogramme de rayons X des cendres de balles de riz (RHA). C et T représentent respectivement les pics de la cristobalite et la tridymite. ....	43
<b>Figure 10</b> : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de coquilles d'œufs (Eggshell) et coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900), (C : calcite, CaO: calcium oxyde). ....	44
<b>Figure 11</b> : Diffractogrammes de rayons X du Calcium Hydroxyde (CH), Calcium Silicate Hydraté (CSH) et Calcium Aluminate Hydraté (CAH), (CaAOC : Calcium Aluminium Oxyde Carbonate Hydraté, CAOH : Calcium Aluminium Oxyde Hydraté, A : anatase, Q; quartz). ....	45
<b>Figure 12</b> : Spectres infrarouges des déchets de briques cuites (WB), du metakaolin local (MK-MY33) et du metakaolin standard (MK-Balco). ....	46
<b>Figure 13</b> : Spectres infrarouges des déchets de briques cuites (WB), du metakaolin local (MY33), du metakaolin standard (MK-Balco) et du quartz soustrait (ligne verte) par rapport au quartz.....	47
<b>Figure 14</b> : Spectres infrarouges de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée (CBaX). ....	48
<b>Figure 15</b> : Spectres infrarouges, du metakaolin local (MK-Dib2) et du quartz soustrait (ligne noir) par rapport au quartz.....	49
<b>Figure 16</b> : Spectre infrarouge des cendres de balles de riz. ....	50
<b>Figure 17</b> : Spectres infrarouges des coquilles d'œufs (Eggshell) et coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900). ....	51
<b>Figure 18</b> : Spectres infrarouges du calcium hydroxyde (CH), calcium silicate hydraté (CSH) et calcium aluminate hydraté (CAH).....	52

<b>Figure 19:</b> Micrographies des metakaolins (MK-MY33, MK-Balco) et des déchets de briques cuites (WB).....	53
<b>Figure 20:</b> Micrographies couplés aux microanalyses des poudres de coquilles d'œufs de poules.....	54
<b>Figure 21:</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères. Q, I, A et H désignent respectivement les pics du quartz, illite, anatase et hématite. ....	56
<b>Figure 22:</b> Spectres infrarouges de matériaux géopolymères.....	58
<b>Figure 23:</b> Résistances à la compression des matériaux géopolymères. ....	59
<b>Figure 24:</b> Micrographies des matériaux géopolymères (GPWBA, GPWBC et GPWBR). ....	61
<b>Figure 25:</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GPWBA, GWBEg10, GWBEg20 et GWBEg40 (I: illite, K: kaolinite, Q: quartz, H: hématite, A: anatase, M: monétite, B: brushite).....	64
<b>Figure 26:</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GPWBA, GWBCA10, GWBCA20 et GWBCA40 (I : illite, K : kaolinite, Q: quartz, H: hématite, A: anatase, M: monétite, B: brushite, Au : augelite). ....	65
<b>Figure 27:</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GPWBA, GWBCS10, GWBCS20 et GWBCS40 (I : illite, K : kaolinite, M : monétite, Q: quartz, C: cristobalite, A: anatase, H: hématite).....	65
<b>Figure 28:</b> Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base des poudres de coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900). ....	67
<b>Figure 29:</b> Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base du calcium aluminate hydraté semi-cristallin (CAH). ....	68
<b>Figure 30:</b> Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base du calcium silicate hydraté semi-cristallin (CSH).....	68
<b>Figure 31:</b> Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base des poudres de coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900).....	70
<b>Figure 32:</b> Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base de calcium aluminate hydraté (CAH). ....	71
<b>Figure 33:</b> Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base de calcium silicate hydraté (CSH).....	71
<b>Figure 34:</b> Micrographies des matériaux géopolymères obtenus par ajout de 0, 10, 20 et 40g de Eggshell-900 à 100g de poudre de déchets de briques de terres cuites. ....	73
<b>Figure 35:</b> Micrographies des matériaux géopolymères obtenus par ajout de 0, 10, 20 et 40g de CAH aux déchets de briques de terre cuites. ....	74
<b>Figure 36:</b> Micrographies des matériaux géopolymères obtenus après ajout de 0, 10, 20 et 40g de CSH aux de déchets de briques de terre cuites.....	75

<b>Figure 37:</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères, (GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R). I, K, A et H sont respectivement les pics de l'illite, kaolinite, anatase et hématite).....	78
<b>Figure 38:</b> Spectres infrarouges des matériaux géopolymères, (GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R). .....	79
<b>Figure 39:</b> Spectres infrarouges des matériaux géopolymères et celle du quartz soustrait dans chaque matériaux (ligne verte) en comparaison à celle du quartz de référence. ....	80
<b>Figure 40:</b> Résistances à la compression des réseaux poly(sialate-siloxo), (GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R).....	82
<b>Figure 41:</b> Micrographies des matériaux géopolymères GPMKY33R, GPMKBR et GPWBR avec pour grossissement 100x, 1000x et 5000x. ....	83
<b>Figure 42:</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères à base du metakaolin. K, Q, C, I, A et H représente respectivement les pics de la kaolinite, quartz, cristobalite, illite, anatase et hématite. ....	86
<b>Figure 43:</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères à base de déchets de briques cuites. K, Q, C, I, A et H représente respectivement les pics de la kaolinite, quartz cristobalite, illite, anatase et hématite.....	87
<b>Figure 44:</b> Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base du metakaolin. ....	89
<b>Figure 45:</b> Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base de déchets de briques cuites.....	89
<b>Figure 46 :</b> Micrographies des matériaux géopolymères (GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 et GWB100). ....	91
<b>Figure 47 :</b> Spectres de la microanalyse (EDS) du matériaux géopolymères de référence à base de metakaolin dénommés GMK0 à 200 et 20 $\mu\text{m}$ . ....	94
<b>Figure 48 :</b> Spectres de la microanalyse (EDS) des matériaux géopolymères à base du metakaolin et de la bauxite calcinée dénommés GMK75 à 25 $\mu\text{m}$ . ....	95
<b>Figure 49 :</b> Spectres de la microanalyse (EDS) des matériaux géopolymères à base de metakaolin et de la bauxite calcinée dénommé GMK100 à 10, 25 et 100 $\mu\text{m}$ . ....	98
<b>Figure 50 :</b> Spectres de la microanalyse (EDS) des matériaux géopolymères de référence à base de rebus de briques de terres cuites (GWB0). ....	100
<b>Figure 51 :</b> Spectres de la microanalyse (EDS) des matériaux géopolymères à base des rebus de briques de terres cuites obtenus après ajout de la bauxite calcinée (GWB100). ....	103
<b>Figure 52 :</b> Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base du metakaolin et de la bauxite calcinée. ....	104
<b>Figure 53 :</b> Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base de rebus de briques de terres cuites et de la bauxite calcinée. ....	105

## RESUME

Les rebus de briques de terres cuites provenant de la Mission de Promotion des Matériaux Locaux (MIPROMALO) basé à Yaoundé. Les kaolins utilisés dans ce travail ont été prélevés dans les régions de l'Ouest et du Littoral au Cameroun. Le metakaolin standard dénommé MK-BALCO provenant de la société BALCO (Italie) a également été utilisé comme sources d'aluminosilicates dans ce travail pour la synthèse des matériaux géopolymères. La bauxite calcinée à 600 °C et les cendres de balles de riz ont été respectivement utilisés comme source d'alumine semi-cristalline et de silice. Les durcisseurs alcalins caractérisées par un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 1,6 et une solution d'acide phosphorique (10M) ont été utilisées comme durcisseurs. Les matériaux géopolymères à base des rebus de briques de terres cuites obtenus avec une solution de sodium silicate commerciale, sodium silicate à base des cendres de balles de riz et une solution d'acide phosphorique ont respectivement des résistances à la compression égales à 40,84 ; 47,82 et 56,44 MPa. La coexistence entre le réseau poly(phospho-siloxo) et des calcium phosphates sur les résistances à la compression des matériaux géopolymères synthétisés en milieu acide ont été étudiées. Il en ressort que les résistances à la compression des matériaux géopolymères obtenues après addition de 10, 20, 40 et 50 % en masse de coquilles d'œufs de poules calcinées aux rebus de briques de terres cuites sont respectivement égales à 30,15 ; 22,85 ; 21,16 et 13,47 MPa. Les résistances à la compression des matériaux géopolymères provenant de l'addition du calcium aluminate hydraté sont respectivement égales à 32,62 ; 31,58 ; 17,83 et 16,33 MPa. Tandis que celles provenant de l'addition du calcium silicate hydraté sont respectivement égales à 44,02 ; 42,71 ; 40,19 et 18,59 MPa. Une étude du comportement de l'alumine semi-cristalline ajoutée aux rebus de briques de terres cuites et metakaolin pendant le processus de géopolymérisation a été également élucidé. Des quantités de bauxite calcinée (0, 25, 50, 75 et 100 %) ont été ajouté aux de rebus de briques et metakaolin. Les propriétés microstructurales et les résistances à la compression des matériaux géopolymères utilisant le metakaolin comme source d'aluminosilicate sont améliorées par ajout de 25, 50 et 75% d'alumine semi-cristalline. Alors que celles des matériaux géopolymères obtenus en utilisant comme source d'aluminosilicate les rebus de briques de terres cuites diminuent après ajout de l'alumine semi-cristalline.

**Mots-clés :** Rebus de briques de terres cuites, Metakaolin, Bauxite, Calcium phosphate, Matériaux géopolymères, Résistances à la compression, Cendres de balles de riz, solution d'acide phosphorique.

## ABSTRACT

Waste fired bricks from MIPROMALO, located in Yaoundé. The kaolins used in this work were collected in the West and Littoral regions of Cameroon. The standard metakaolin denoted MK-BALCO from BALCO (Italy) were used as aluminosilicate sources in this work for the synthesis of geopolymer materials. Bauxite calcined at 600°C and rice husk ash were used as semi-crystalline alumina and silica sources, respectively. Calcium aluminate hydrate, calcium hydroxide and calcium silicate hydrate prepared from calcined eggshells and rice husk ash were used as additives. Commercial sodium waterglass and sodium waterglass from rice husk ash containing a molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio kept constant at 1.6 and a phosphoric acid solution (10M) were used as hardeners. The synthesised geopolymer materials were characterised by measuring their compressive strengths, X-ray diffractometry, Fourier Transform Infrared spectrometry and scanning electron microscopy. The geopolymer materials based on waste fired bricks obtained using a commercial sodium waterglass, sodium waterglass from rice husk ash and a phosphoric acid solution have compressive strengths equal to 40.84, 47.82 and 56.44 MPa, respectively. The coexistence of the poly(phospho-siloxo) network and calcium phosphate on the compressive strengths of geopolymer materials synthesised in an acidic medium were studied. It can be observed that the compressive strengths of the geopolymer materials obtained with the addition of 10, 20, 40 and 50 g of calcined eggshells to waste fired bricks are 30.15, 22.85, 21.16 and 13.47 MPa, respectively. Those resulting from the addition of calcium aluminate hydrate are 32.62, 31.58, 17.83 and 16.33 MPa, respectively. While those resulting from the addition of calcium silicate hydrate are 44.02, 42.71, 40.19 and 18.59 MPa, respectively. A comparative study of the properties of geopolymer materials from standard and local metakaolins have compressive strengths of 44.46 and 40.32 MPa, respectively, while that of waste fired bricks is around 42.82 MPa. The behaviour of semi-crystalline alumina added to waste fired bricks and metakaolin during the geopolymerization process was also carried out. Calcined bauxite (0, 25, 50, 75 and 100 g) were added to 250 g of waste fired brick and metakaolin. The compressive strengths and microstructural properties of geopolymer materials using metakaolin as aluminosilicate source are improved by adding 25, 50 and 75g of semi-crystalline alumina. After the addition of semi-crystalline alumina, those of the geopolymer materials obtained by using waste bricks as the source of aluminosilicate decrease.

**Keywords:** Waste fired brick, Metakaolin, Bauxite, Calcium phosphate, Geopolymers materials, Compressive strengths, Rice husk ash, Phosphoric acid solution.

**INTRODUCTION  
GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

L'industrie de construction occupent une place importante dans l'économie mondiale. Elle est malheureusement l'une des plus importante utilisatrice de matériaux non renouvelables, responsables d'une partie des émissions de gaz à effet de serre (**Davidovits., 1991**). La brique de terre cuite et le béton sont des éléments de maçonnerie les plus utilisés pour la construction de bâtiments en raison de leurs multiples avantages (**Kadir et al., 2011 ; Farvier, 2013**). La brique de terre cuite est un matériau de construction. Elle est obtenue en mélangeant une terre argileuse, et une terre sableuse dans des rapports convenables. Il s'agit principalement d'un mélange d'argile alluviale et de sable, moulé puis cuit autour de 1000°C. Les terres argileuses sont principalement constituées, de minéraux argileux, des oxydes d'aluminium, silicium et fer (**Nkoumbou et al., 2009**). Les terres sableuses ajoutées aux terres argileuses lors de la fabrication des briques sont constituées majoritairement de quartz (**Djoughri, 2007**). Le ciment est un matériau contenant essentiellement du calcaire qui, mélangée avec l'eau forme une pâte durcissant à l'air ou dans l'eau. Cependant les matériaux de construction courants, tels que la brique de terre cuite et le ciment ordinaire sont responsables d'un certain nombre de questions sensibles liées au social et aux impacts environnementaux (**Puertas, 2015**). Pour pallier à cela, les matériaux géopolymères apparaissent comme une solution alternative au ciment ordinaire (**Rodriguez et al., 2013**). La synthèse des matériaux géopolymères nécessite en général un matériau aluminosilicate semi-cristallin naturel ou synthétique (**Davidovits, 1991**). Les matériaux géopolymères sont des polymères inorganiques obtenus par une réaction entre un matériau aluminosilicate semi-cristallin et un durcisseur. C'est un matériau contenant des liaisons siloxane (Si-O-Si) et des liaisons sialates (Si-O-Al) qui forment des unités tétraédriques  $[AlO_4]^{5-}$  et  $[SiO_4]^{4-}$  dans une structure tridimensionnelle (**Davidovits, 1999 ; Khale et al., 2007**). Plusieurs chercheurs ont rapporté que les matériaux aluminosilicates utilisés pour la synthèse de ce polymère inorganique pourrait être naturels tel que le kaolin (**Heah et al., 2011**), les scories volcaniques (**Leumougna et al., 2011 ; Tchakouté et al., 2013**), les produits industriels tels que les cendres volantes (**Guo et al., 2010**), les matériaux synthétiques tels que le metakaolin (**Elimbi et al., 2011**) et les rebus de briques de terres cuites (**Beleuk à MOUNGAM et al., 2017 ; Bewa et al., 2020**). Les matériaux géopolymères synthétisés à partir d'une solution alcaline et provenant de des cendres volantes riches en CaO indiquent la coexistence du calcium silicate hydraté (CSH) et/ou du calcium aluminate et silicate hydraté (CASH) et les réseaux poly(sialate-siloxo) dans leurs structures. D'après les travaux de **Yip et al. (2005)**, CSH et/ou CASH présent dans la structure des matériaux géopolymères jouent le rôle de charge minérale ou se comportent comme

des micro-aggrégat et par conséquent augmentent la résistance à la compression. Dans le même ordre d'idée **Tchakouté et al. (2018)** ont utilisé les calcium phosphates tels que la brushite et l'hydroxyapatite comme additifs pour la production des matériaux géopolymères utilisant le sodium silicate comme durcisseur. Ils ont rapporté que les matériaux géopolymères contenant 2% en masse d'hydroxyapatite et 6% en masse de brushite donnent des valeurs importantes de résistance à la compression. Ceci indique que la présence des composés de calcium phosphates dans la structure des matériaux géopolymères obtenus en milieu alcalin améliore leurs propriétés. Jusqu'ici, aucune étude n'a été faite sur le comportement des composés de calcium phosphates dans la structure des matériaux géopolymères en milieu acide. Il est important de noter que les déchets de briques de terres cuites sont riches en silice. La production des briques de terres cuites et autres matériaux céramiques génère des déchets issus de mauvaise formulation, ou de la démolition des bâtiments. Ces déchets sont utilisés comme additifs aux autres matériaux et comme agrégats (**Robayo et al., 2016**). Très peu de travaux rapporte comme sources d'aluminosilicates dans la synthèse des matériaux géopolymères. La réutilisation des rebus de briques de terres cuites en une nouvelle matière première pour la géopolymérisation est considérée comme une solution pratique pour résoudre leurs problèmes de recyclage (**Robayo et al., 2016**). Ces rebus de briques de terres cuites ne peuvent être recyclés que si leurs propriétés et comportement environnementaux sont conformes à des exigences spécifiques et répondent à une norme environnementale pertinente (**Davidovits, 1991**). Cependant de nombreux travaux ont été effectués sur la synthèse des matériaux géopolymères utilisant les déchets de briques de terres cuites comme additifs et comme sources d'aluminosilicates. C'est ainsi que **Reig et al. (2013)** ont étudié l'influence de la concentration de la solution commerciale de sodium silicate sur les résistances à la compression et les microstructures des matériaux géopolymères étuvés à 65 °C pendant 7 jours. Ils ont obtenu des résistances à la compression de l'ordre de 50 MPa. Par ailleurs **Bewa et al. (2020)** ont montré que les pâtes fraîches des matériaux géopolymères en milieu acide provenant des déchets de briques cuites durcissent à la température ambiante. Ces derniers ont conclu que les matériaux géopolymères synthétisés en utilisant les rebus de briques de terres cuites comme source d'aluminosilicate présentent d'excellentes propriétés mécaniques comparées à ceux provenant du metakaolin. Au regard de tous ces travaux, nous pensons que l'utilisation des rebus de briques de terres cuites comme source d'aluminosilicate riche en alumine et en silice et en fer(III) oxyde peut-être une alternative au problème de recyclage des briques de terres cuites et aussi à la réduction du coût d'énergie généralement utilisée lors de la transformation du kaolin en metakaolin (600-800°C). Aucun chercheur n'a encore étudié l'influence des additifs sur les propriétés des matériaux géopolymères obtenus à partir des

sources d'aluminosilicates riches en silice amorphe et en silice cristalline en milieux acide et alcalin. Il est important de noter que l'obtention de la silice amorphe à partir de ces matériaux dépend de la température de calcination.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser et caractériser les matériaux géopolymères à base des rébus de briques de terres cuites et des metakaolins. Plus spécifiquement de synthétiser et caractériser les composés de calcium, étudier la coexistence des composés de calcium phosphates sur les résistances à la compression des matériaux géopolymères en milieu acide et enfin faire une étude comparative des propriétés mécaniques et microstructurales des matériaux géopolymères à bases des rebus de briques cuites et à bases des metakaolins. Cette étude s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature. Il donne des informations détaillées sur les différentes sources d'aluminosilicates et additifs, la classification et la valorisation des déchets de la construction et démolition, le recyclage et la stabilisation des rebus de briques de terre cuites par géopolymérisation et un aperçu sur l'alumine et les composés siliceux ;
- Le deuxième chapitre présente le matériel et rapporte en détail les procédures expérimentales ainsi que les techniques d'analyses utilisées ;
- Le troisième chapitre rapporte les résultats et discussion obtenus à partir des expériences susmentionnées. Cette thèse se termine par une conclusion générale et des perspectives.

# **CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE**

## CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 1-1- Généralités sur les briques de terres

La brique en terre cuite est un matériau céramique obtenu par la cuisson à haute température d'un mélange d'argile et de sable moulé. Elle est utilisée comme matériau de construction depuis des millénaires et faisant de la construction en terre l'habitat le plus vieux du monde (**Tchouateu et al., 2022**). Les ouvrages les plus remarquables faits en terre de par le monde sont : la Grande Muraille de Chine, le Manhattan du Désert, la Mosquée de Djenne au Mali, la Citadelle de Bam en Iran (**Tchouateu et al., 2022**). En fonction du type de terre, des traditions locales et du savoir-faire des maîtres d'œuvres, les modes de construction en terre sont : le Pisé, l'enduit, la Bauge, le Torchis, la brique crue extrudée ou compressée (**Tchouateu et al., 2022**). Toutefois, la fabrication des briques de terres cuites nécessite généralement une terre argileuse contenant de la kaolinite comme principal minéral et d'une terre sableuse (**Mimboe et al., 2020**).

#### 1-1-1- Propriétés des terres argileuses

Le mot « argile » vient du grec « argilo » ou du mot latin « argile » et dont la racine « Argos » signifie blanc de manière générale (**Guggenheim et al., 1997**). Le mot argile peut être défini comme l'ensemble des particules dont la taille est inférieure à  $2 \mu m$  (**Guggenheim et al., 1997**). Généralement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles kaolinitiques ont de nombreuses applications dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, compositions chimiques et minéralogiques) et physiques (taille des particules) (**Koffi, 2006**). La kaolinite est le minéral de base qui est utilisée pour la synthèse des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants, etc. (**Kobor et al., 2014**). Les céramistes regroupent les minéraux argileux selon leurs comportements thermiques. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées (**Malengreau et al., 1994**). Dans les différentes régions du Cameroun, on rencontre plusieurs types d'argiles en fonction de leurs natures. On peut distinguer les argiles alluviales, les argiles résiduelles, les argiles sédimentaires qui entrent dans plusieurs domaines d'application à cause de leurs propriétés diverses telles que : les capacités d'absorption d'eau et de gonflement, les formes et

surfaces spécifiques, la taille fine des particules et les multiples possibilités d'échanges cationiques (Itulamya et al., 2005 ; Allo et al., 2022).

### **1-1-2- Processus de fabrication des briques de terres cuites**

La fabrication des briques de terres cuites implique l'extraction des matières premières, le dosage, le broyage, le mélange, la compression, le découpage, le séchage et la cuisson.

La préparation comprend deux opérations principales : le broyage et le malaxage d'une part, le dosage et le mélange des matières premières d'autre part. Le but est d'obtenir une masse argileuse bien homogène et plastique qui sera facilement transformée en produit fini. L'argile kaolinitique est souvent mélangée au sable pour la fabrication des briques de terres cuites (Mimboe et al., 2020). La brique est un matériau de construction qui est également fabriquée en mélangeant une terre argileuse alluviales (fusibles) et une terre sableuse. Leur température de cuisson basse étant liée aux impuretés alcalines et métalliques présentent dans ces argiles. Le mélange, préalablement additionné de l'eau est mis en forme. La brique est ensuite enfournée et cuite à une température appropriée (température de frittage) (Kobor et al., 2014). Après la cuisson, la brique conserve une certaine porosité qui lui confère des propriétés thermiques et acoustiques (Kobor et al., 2014). Lors de la cuisson des briques de terres (entre 850 et 1200°C, en fonction de l'application), les particules d'argiles commencent alors à fondre et s'agglomèrent pour former un matériau compact, homogène et dense. La coloration jaune ou rouge de la brique signifie tout simplement que l'argile kaolinitique contient les minéraux de fer tels que la goethite ou l'hématite (Tchouateu et al., 2022).

### **1-1-3- Propriétés et utilisation des briques de terres cuites**

#### **1-1-3-1- Propriétés**

Les propriétés des produits de terres cuites sont liées à la quantité d'argile initiale du mélange et la porosité créée (Kornman, 2009). Elles permettent en généraux les échanges gazeux ce qui favorise une thermo régulation. Elles sont également une excellente résistance à l'humidité. La brique assure une bonne qualité de l'air ambiant, due à sa porosité, qui absorbe la condensation et d'éventuelles moisissures, et régule l'humidité dans la maison. Elle est particulièrement résistante aux aléas climatiques, au feu et aux rongeurs, etc. Les briques de terres cuites pleines et perforée garantissent selon leur utilisation, une très bonne isolation thermique, le respect de l'environnement, une bonne dilatation thermique (0,005 mm/m.K), un gonflement à l'humidité (0,1 mm/m), un retrait au durcissement (0,2 à 1,1 mm/m), une porosité (5 à 18%) et une réaction au feu très élevé (Giovanni, 2004). Ils ne dégagent aucun composé organique volatil (COV) et ne favorisent pas le développement de moisissure ce matériaux est hygrométrique (El

**Fgaie, 2013**), elle est également ininflammable (**El Fgaie, 2013**). La brique de terre cuite limite l'usage de matériau isolant. Les propriétés et les caractéristiques des briques de terres cuites pleines et perforés sont indiqués dans les tableaux I et II suivants

**Tableau I : Propriétés des briques pleines et perforés (Delebecque, 1990).**

<b>Masse volumique (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>1650-2000</b>
<b>Absorption d'eau</b>	<b>30-80 %</b>
<b>Isolation acoustique</b>	<b>41-54 dB</b>
<b>Résistance à la compression</b>	<b>12,5-40 MPa</b>

**Tableau II : Résistances thermiques des briques pleines et perforés (Delebecque, 1990).**

<b>Pleines</b>		<b>Perforés</b>	
<b>Epaisseur (cm)</b>	<b>R (m<sup>2</sup>. °C/W)</b>	<b>Epaisseur (cm)</b>	<b>R (m<sup>2</sup>. °C/W)</b>
<b>5,5</b>	<b>0,05</b>	<b>20</b>	<b>0,52</b>
<b>10,5</b>	<b>0,09</b>	<b>30</b>	<b>1.00</b>
<b>22</b>	<b>0,20</b>	<b>35</b>	<b>1.21</b>

### **1-1-3-2- Utilisations**

La brique de terre cuite se décline en différents modèles, et chacun a ses propres spécificités. La brique mono mur est particulièrement épaisse ce qui la rend très isolante alors que la brique de cloison est plus légère. D'autres parts, la brique de parement est dédiée à un usage purement décoratif. Il est nécessaire de choisir la brique en terre cuite en fonction de son utilisation. Par exemple, pour construire un mur porteur ou un mur extérieur, on utilise une brique pleine en terre cuite. Pour mettre en œuvre un mur intérieur, les briques de cloison ou les briques plâtrières en terres cuites sont tout à fait appropriées. La brique de parement est idéale si l'objectif est de réaliser un revêtement mural. On utilise la brique de terre cuite pour la cheminée en raison de sa bonne résistance aux chocs thermiques, surtout sur les foyers ouverts (**Delebecque, 1990**).

### **1-1-4- Rebus de briques de terres cuites**

Les briques de terres cuites et autres matériaux céramiques génèrent souvent quelques déchets soit de mauvaise formulation ou alors erreur d'appréciation des dosages des différents composants. Ces déchets posent souvent des problèmes environnementaux d'où la nécessité de

les recycler ou d'en faire une nouvelle matière première. Les déchets de construction et de démolition peuvent être de plusieurs natures :

- ❖ Les déchets de fabrication du matériau ;
- ❖ Les déchets de construction projet neuf ;
- ❖ Les déchets de rénovation en intermédiaire ;
- ❖ Les déchets de démolition en vie du bâtiment.



**Figure 1** : Déchets de fabrication des briques de terre cuites (Zawrha et al., 2016).

#### 1-1-4-1- Classification

Les matériaux de construction courants, tels que les briques et le ciment sont responsables d'un certain nombre de problèmes sensibles liés aux impacts environnementaux (Puertas, 2015). Les chercheurs à l'instar de Komnitsas et al. (2014) ont utilisé les déchets de céramique et de bétons comme matières première pour la géopolymérisation tout en vérifiant quel serait l'impact du durcisseur (solution alcaline) sur les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères. Cependant Robayo et. (2016) ont synthétisé des matériaux géopolymères hybrides à base des déchets de briques de terres cuites et du ciment Portland comme additifs. Ainsi nous pouvons donc dire que l'opportunité de la récupération de matériaux dépend du type de technique de démolition utilisée à la fin de la vie d'un bâtiment. Il y a une vingtaine d'années, la démolition était attaquée par un engin unique dès la livraison du site : tout était mélangé et partait en décharge de manière indifférenciée. Aujourd'hui, la réglementation que ce soit en matière de déchets dangereux (amiante, plomb, etc.) ou que ce soit en matière d'objectifs de recyclage, a petit à petit imposé des pratiques beaucoup plus sélectives en matière de démolition. Tous les matériaux, lors de leur processus de fabrication, de leur mise en œuvre ou de leur élimination induisent une production de déchets. Les déchets de la construction et démolition peuvent donc être classés comme déchets inertes et nous avons entre autres :

- Les déchets de bétons
- Les déchets de briques crues
- Les déchets de la céramique (carreaux, tuiles, brique de terre cuites, etc.)

Par ailleurs nous pensons que les déchets du secteur de la construction ne proviennent pas uniquement des chantiers de construction. Sur l'ensemble de son cycle de vie, un bâtiment contribuera plusieurs fois à alimenter le flux des déchets du secteur. Dans le cadre de notre étude expérimentale nous décrirons les déchets de la céramique en général et les déchets de briques de terres cuites en particulier.

#### **1-1-4-2- Description et définition**

L'industrie de la construction produit aujourd'hui une quantité énorme de déchets, plus particulièrement lors de la démolition et de la déconstruction des bâtiments. La brique, objet de notre étude, représente une part importante de ces déchets inertes. Selon **Pacheco-Torgal et Jalali, (2010)**, l'industrie européenne de la céramique génère un volume de déchets équivalent de 3 à 7% en masse de la production totale, ce qui indique que des millions de tonnes d'argile par an sont mises en décharge car le volume réutilisé est minime. L'évaluation et la réutilisation des déchets sont un moyen de créer un équilibre entre production, consommation et protection de l'environnement.

Au Cameroun la société en charge de la production des matériaux de construction à base de matières premières locales dénommée Mission de Promotion des Matériaux Locaux de Yaoundé (MIPROMALO) produit environs 3720 tonnes de briques de terres cuites par an donc 17% en masse se cassent (**Beleuk à MOUNGAM et al., 2017**). Une petite quantité de ces déchets est broyée à l'usine pour obtenir la chamotte qui est généralement utilisée comme additif pour la synthèse des céramiques réfractaires. Une énorme partie des rebus de briques de terres cuites est déversée dans la nature, causant des dommages au sol et de sérieux problèmes d'élimination. Ils sont considérés comme des déchets de céramique donc le plus grand volume provient des chantiers de démolition ou des travaux publics.

#### **1-1-4-3- Poudre de briques de terres**

La poudre de brique de terre cuite fait partie des produits de la construction et démolition (CD). Elle a montré un grand potentiel en tant que matière première pour la production des matériaux géopolymères. **Baronio et Binda (1997)** ont affirmé que la poudre de brique de terre cuite a une activité pouzzolanique importante en raison de la destruction du réseau cristallin lors de la calcination. Les briques de terres cuites sont principalement constituées d'alumine ( $Al_2O_3$ ), silice ( $SiO_2$ ) et d'oxydes de fer ( $Fe_2O_3$ ) (**Baronio et Binda, 1997 ; Allahverdi et Najafi, 2009 ;**

**Komnitsas et al., 2015 ; Reig et al., 2013 ; Rakhimova & Rakhimov, 2015 ; Reig, et al., 2016 ; Zawrah et al., 2016).** Une compilation des résultats de recherche concernant la formulation des pâtes et des mortiers géopolymères obtenus en mélangeant une poudre de brique de terre cuite à une solution alcaline est présentée dans le tableau III.

**Tableau III : Mélanges rapportés pour matériaux géopolymères à base de rebus de briques de terres cuites.**

Rapport molaire SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solution alcaline	Liquide/ Liant (rapport massique)	Résistance à la compression (MPa) [Age]	Conditions de durcissement	Références
8,66	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +NaOH (Na <sub>2</sub> O=8%)	0,30	40 [28J]	À température ambiante (Bain Humide)	(Allahverdi et Najafi, 2009)
6,57	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 8M NaOH (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> = 6%, H <sub>2</sub> O=16%)	0,38	49,5 [7J]	À 90°C (Couvert par des sacs plastiques)	(Komnitsas et al., 2015)
5,34	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 8 M NaOH	0,30	15 [90J]	À temp ambiante (Couvert par la feuille de poly Éthylène	(Zawrah et al., 2016)
4.15	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH (Na <sub>2</sub> O = 5%)	N/A	120 [28J] (pour 60% de GGBFS et 40% de poudre De brique	À température ambiante (RH=95%)	(Rakhimova et Rakhimov, 2015)
5.12	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH (Molarité de Na = 8M)	0,35	41 [7J] (sable/poudre de brique Est égale à 3)	7J à 65°C (bain contrôlé)	(Reig et al., 2013)

**Reig et al. (2016)** ont montré que l'ajout du 'calcium aluminate cement (CAC) sur les poudres des rebus de briques de terres cuites augmente les résistances à la compression du mortier de 10 à 80 MPa. Cependant de nombreux auteurs ont démontré que la résistance à la compression des matériaux géopolymères à base de poudre de brique augmentait de 8 à 35 MPa lorsque la taille

des particules était réduite de 35 à 6,6  $\mu\text{m}$ . Ces résultats sont en accord avec les données rapportées par **Pathak et al. (2014)**, qui ont étudié l'effet de la taille des particules sur la résistance à la compression des matériaux géopolymères à base de poudre de brique obtenue après un long processus de broyage. Ces derniers ont conclu que les résistances à la compression augmentaient avec le temps de broyage de la matière première.

#### **1-1-5- Utilisation des rebus de briques de terre cuites**

Le recyclage des déchets de la céramique peut réduire les coûts du projet global de construction. Ces déchets ont une constitution très diverse et on y trouve majoritairement des briques de terres cuites. Ils peuvent être soit réutilisés sur le site de construction, recyclé hors-site c'est le cas le plus fréquent. Cependant certains déchets peuvent être combinés entre eux. Le recyclage est donc considéré comme un procédé de traitement des déchets qui consiste à réintroduire un déchet dans un cycle de fabrication pour remplacer totalement ou partiellement une matière première. Dans certains pays comme l'Allemagne, le Danemark et les Pays Bas, la réutilisation des déchets de briques de terres cuites approche 80% en masse alors que la moyenne dans d'autres pays est de 30% en masse (**Bravo et al. 2015**). Les déchets de briques de terres cuites peuvent faire l'objet d'autres formes de valorisation en tant que matière première ou en tant qu'additifs en les substituants aux autres matériaux. 94% en masse des déchets de briques de terres cuites sont revalorisés : 55% en masse en comblement, remblaiement, stabilisation de routes, chemins, ou encore terrain de tennis et les 39% en masse restant sont recyclés ou réemployés pour restaurer des monuments historiques ou des bâtiments patrimoniaux par exemple. Cependant les propriétés des déchets de briques de terres cuites dépendent de la matière première. **Komnitsas (2011)** mentionne que les villes durables de l'avenir en plus d'avoir une faible consommation d'énergie et d'émissions de gaz à effet de serre devrait également adopter le principe du « zéro déchet » qui contribue au développement durable et à la réduction de l'empreinte carbone. Plusieurs déchets, dont ceux de l'exploitation minière, métallurgique, municipal, construction et démolition, qui sont produits aujourd'hui en d'énormes quantités dans chaque pays peuvent être utilisés comme matières premières d'autres industries (**Komnitsas, 2011**). Les principales barrières au recyclage sont la qualité de ces déchets notamment ses caractéristiques chimiques et physiques et le faible coût ou la grande disponibilité de certaines matières premières (**Dahlbo et al., 2015**). Ainsi la fusion alcaline et la géopolymérisation sont des technologies qui permettent d'utiliser des déchets (aux espèces réactives  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), inadaptés aux industries. Il convient de noter que l'application de ces technologies dans la production de liants, outre la promotion de l'utilisation de déchets et/ou de sous-produits industriels comme matières premières, présente des avantages supplémentaires telle la réduction

de la consommation d'énergie l'émissions des gaz à effets de serres (**Habert et al., 2011**). **Youssef et al. (2019)** ont effectué une étude sur le potentiel de réutilisation des déchets de briques (WB) par activation alcaline dont la nouvelle brique géopolymère a été examinée. Cette étude montre une faisabilité effective pour la récupération et le recyclage des déchets industriels en un produit de grande importance pour le secteur de construction. **Messaouden et al. (2018)** ont montré que la substitution partielle du ciment par 20 % en masse de déchets de briques de terres cuites avec surface spécifique de 5000 cm<sup>2</sup>/g rend le béton plus fluide, en effet la viscosité est fortement réduite pour atteindre environ 14,2 Pa.s. Les résultats obtenus montrent que la formulation des bétons à base de ciment avec ajout de déchet de brique de terre cuite permet de fabriquer des bétons économiques et écologiques tout en conservant des propriétés mécaniques à long terme et des caractéristiques rhéologiques acceptables à l'état frais.

## **1-2- Matériaux géopolymères**

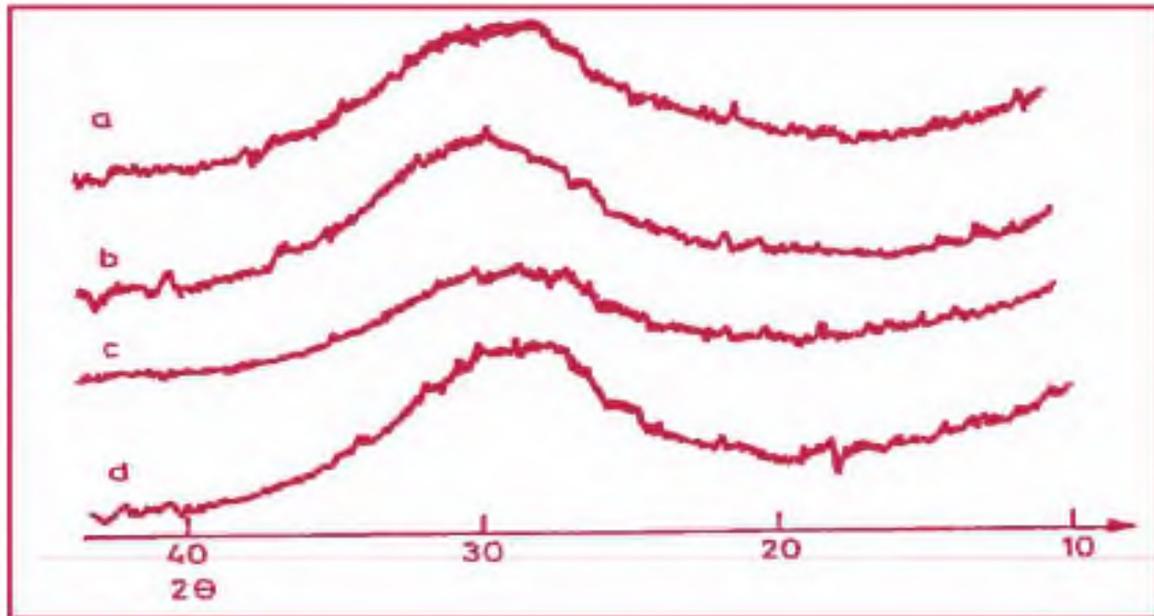
### **1-2-1- Définition**

De nombreux auteurs ont tenté d'apporter une définition au terme géopolymère. Selon Joseph Davidovits, ce terme désigne des matériaux à base de matières premières d'origine géologique et se consolidant à froid par des réactions de type polymérisation. Certains s'obtiennent par copolymérisation d'éléments individuels aluminosilicates qui proviennent en général des produits de dissolution de minéraux silico-alumineux, sous pH élevé et en présence de silicates alcalins solubles (**Davidovits, 1994**). Pour Van Deventer, les géopolymères sont une classe de matériaux aluminosilicates semi-cristallins, généralement synthétisés à température ambiante ou légèrement élevée par une réaction chimique entre une poudre d'aluminosilicate amorphe et une solution alcaline très concentrée (**Davidovits, 2014**). Cette dernière définition décrit mieux les matériaux géopolymères en milieu alcalin. Cependant la solution alcaline concentrée n'est pas que le seul durcisseur pour synthétiser des matériaux géopolymères. Il existe de nombreux travaux sur la synthèse des matériaux géopolymères par voie acide depuis 2018 qui montrent que, les géopolymères acides présentent une bonne stabilité à la température ambiante, une bonne résistance à la corrosion et de bonnes propriétés mécaniques.

### **1-2-2- Structure chimique des matériaux géopolymères**

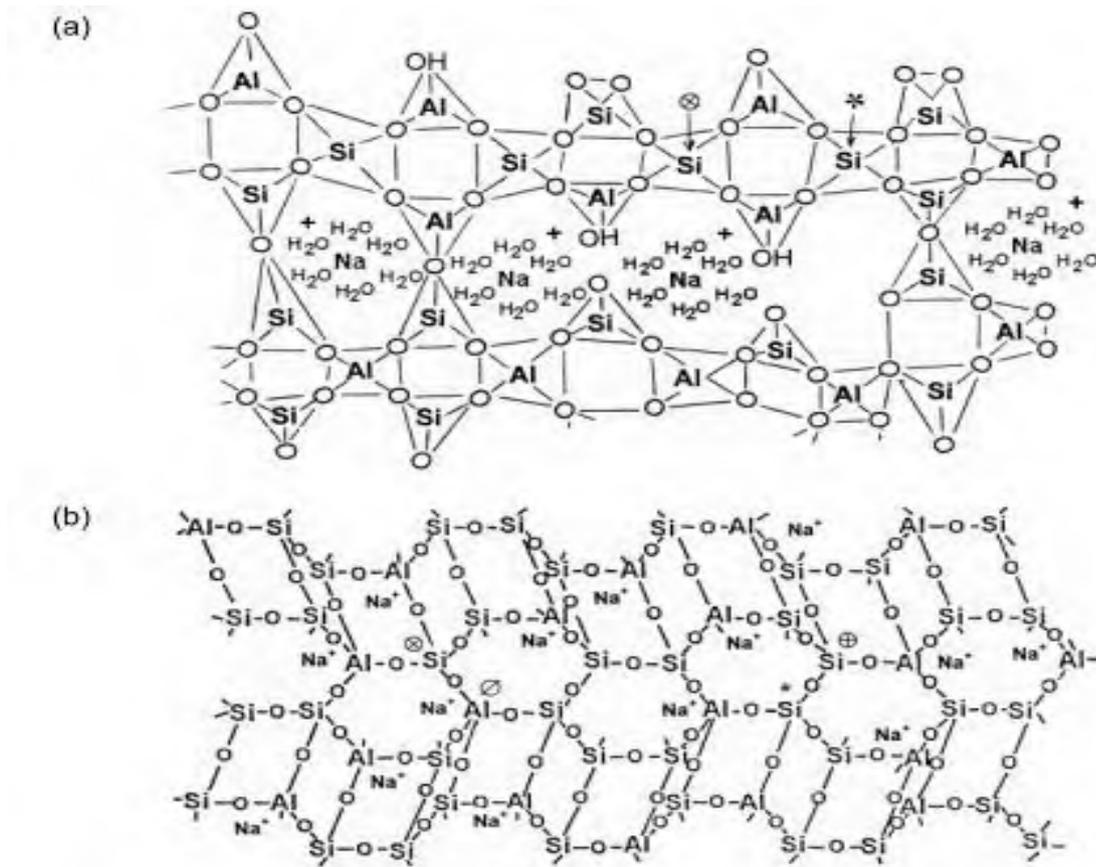
La structure des matériaux géopolymères est généralement décrite comme semi-cristalline. La plupart des études menées sur les poudres des matériaux géopolymères aux rayons X font apparaître un halo de diffraction entre 3,05 et 3,30 Å (27 et 29° 2θ max, CuKα) (Figure 2). Cependant plusieurs auteurs (**Davidovits, 1991 ; Van Jaarsveld, 1999 ; Weng et al., 2007**) ont noté la formation de phases dites semi-cristallines ou polycristallines. **Davidovits (1991)** a

aussi comparé les valeurs de  $2\theta$  max des matériaux géopolymères avec les valeurs de  $2\theta$  max des pics de diffraction de cristaux naturels, et synthétiques d'aluminosilicate. Cette comparaison montre que les matériaux géopolymères possèdent une structure semi-cristalline.



**Figure 2:** Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères **Davidovits (1991)**.

La structure macromoléculaire des matériaux géopolymères ressemble à celle de la zéolithe à la seule différence que celle-ci est semi-cristalline (**Davidovits, 2011**). Cette affirmation est fondée sur les similitudes entre les mécanismes et les cinétiques observées lors des synthèses hydrothermales de zéolithes et de matériaux géopolymères à base de kaolin. **Barbosa et Mackenzie (2000 ; 2003)** ont réalisé des analyses thermiques sur des matériaux géopolymères synthétisés à partir du metakaolin, une perte d'eau est observée autour de 200 °C. Cette perte d'eau conduit à un léger retrait. La structure reste ensuite stable de 250 à 800°C. Au-delà un retrait irréversible se produit lorsque le réseau poly(sialate-siloxo) se cristallise. Suite à une étude basée sur la RMN-HRMAS du  $^{29}\text{Si}$ , **Barbosa et Mackenzie (2000)** ont proposé un nouveau modèle (Figure 3) pour la structure moléculaire des matériaux géopolymères ; dans ce modèle, la matrice aluminosilicate est saturée en Al (tous les atomes de silicium sont  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ ) ; les tétraèdres de Si et Al se croisent aléatoirement offrant une structure plus désordonnée faisant intervenir des cavités, où se trouvent les cations alcalins.



**Figure 3 :** (a) Schéma de la structure d'un Na-PSS de **Barbosa et al. (2000)**, et (b) modèle de structure d'un Na-PSS de **Davidovits (1991)** - les Si marqués signalent les Si Q<sup>4</sup> (2Al) et Q<sup>4</sup> (3Al).

### 1-2-3- Synthèse des matériaux géopolymères

Les matériaux géopolymères sont obtenus par additions des durcisseurs (solutions alcalines et acide) aux différentes sources d'aluminosilicates semi-cristallins.

#### 1-2-1-1- Matériaux aluminosilicates

Les matériaux aluminosilicates utilisés pour l'élaboration des matériaux géopolymères doivent être riches à la fois en silice (SiO<sub>2</sub>) et en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Leur choix dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels la disponibilité, le coût et le type d'application. Ces matériaux peuvent être naturels (kaolin, micas, andalousite, spinelle, illite, scories volcaniques) ou synthétiques (metakaolin, cendres volantes, laitiers de haut fourneaux) (**Harjito et Rangan, 2005**). L'amorphisation de certains matériaux conduit aux produits présentant une forte résistance à la compression comparée à celle des produits obtenus à partir des matériaux non amorphisés (argile kaolinique et certains minéraux naturels) (**De Silva et al., 2007**). Parmi les matériaux aluminosilicates les plus utilisés, nous avons :

### ❖ **Metakaolin**

Le metakaolin est obtenu par amorphisation du kaolin entre 500 et 800 °C (**Elimbi et al., 2011**). Cette amorphisation repose sur la déshydroxylation de la kaolinite, qui a lieu lorsque ses liaisons Al-O-H se rompent. Cette déshydroxylation conduit à un matériau amorphe qui ne diffracte pas aux rayons X (metakaolinite). Le traitement thermique au-delà de 950 °C conduit à la formation d'un matériau qui a une structure cristalline de type spinelle, cristobalite et mullite, qui sera néfaste pour la géopolymérisation à cause de sa faible réactivité en présence d'un durcisseur (**Xu et van Deventer, 2002**). Toutefois l'utilisation du metakaolin comme matériau aluminosilicate est très limitée à cause de sa faible disponibilité et du coût du kaolin, ainsi que du coût énergétique lié aux conditions de son obtention (**Fernandez-Jiménez et al., 2005 ; Wang et al., 2005**).

### ❖ **Briques de terre cuites**

La brique est un mélange de terre argileuse (argile kaolinitique) et de terre sableuse. Ces deux éléments sont mélangés grossièrement une première fois, humidifiés et calcinés. Les briques conventionnelles sont fabriquées à partir d'argile kaolinitique, de sable, de plastiques [haute densité (HDPE) et polyéthylène (PE)] et de matériaux non plastiques, puis cuites dans un four à une température allant de 850 à 950°C (**Cheng, 2016**). Cependant l'utilisation de poudre de briques de terres cuites comme source d'aluminosilicate pour la synthèse des matériaux géopolymère en milieu alcalin a fait l'objet de plusieurs études notamment en raison de sa nature semi-cristalline mais également dû à leur teneur élevée en SiO<sub>2</sub> réactive (**Robayo et al., 2016 ; Beleuk à Mougam et al., 2017 ; Bewa et al., 2020**).

### ❖ **Laitier granulé de haut fourneau**

Le laitier granulé de haut fourneau est obtenu par refroidissement rapide de scorie fondue provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Ils sont majoritairement constitués d'oxydes tels que : CaO ; SiO<sub>2</sub> ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et ont des propriétés pouzzolaniques. Des travaux ont été menés sur ces matériaux afin de les utiliser comme matériaux de base pour la géopolymérisation, et il ressort de ces travaux que le produit majoritairement obtenu est le calcium silicate hydraté (C-S-H) au lieu de la matrice aluminosilicate obtenue par ajout d'un durcisseur à la source d'aluminosilicate (**Wang et Scrivener, 1995 ; Fernandez-Jiménez et al., 1999 ; Pacheco-Torgal et al., 2008b**).

### ❖ **Scories volcaniques**

La structure morphologique de type vacuolaire des scories volcaniques, ainsi que leur forme déchiquetée leur sont caractéristiques. Les vésicules de tailles variables que présentent les scories volcaniques sont dues aux gaz emprisonnés dans la lave. Ils sont composés

majoritairement de silice ( $\text{SiO}_2$ ), d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), et d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en plus celles-ci sont fluides moins elles sont vacuolaires. La forme extérieure provient des propriétés des explosions volcaniques qui provoquent l'éjection des lambeaux de laves constitutifs des scories volcaniques après refroidissement. Cette structure confère aux granulats une porosité remarquable ainsi qu'un haut pouvoir d'isolation thermique. Les scories volcaniques par toutes les caractéristiques qu'elles offrent de façon naturelle tant sur le plan physico-chimique que sur le plan économique trouvent un éventail toujours croissant de domaines de valorisation. Que ce soit au niveau artisanal ou agricole, l'utilisation des scories volcaniques se diversifie surtout au voisinage des régions volcaniques. Ce matériau bien qu'étant un aluminosilicate reste très peu utilisé pour l'élaboration du matériau géopolymère, malgré son abondance et son accessibilité (**Kamseu et al., 2009 ; Lemougna et al., 2011**).

#### ❖ Cendres volantes

Les cendres volantes sont des sous-produits issus des centrales thermiques fonctionnant au charbon fossile. D'après la norme American Society for Testing and Materials (ASTM C 618), les cendres volantes sont composées de plus de 70% de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un faible taux de calcium oxyde on parle de classe F, tandis que ceux contenant entre 50 et 70% de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un taux élevé de calcium oxyde ( $>12\%$ ) sont de classes C. Les cendres volantes ont une surface spécifique élevée (170 à 1000  $\text{m}^2/\text{kg}$ ) avec 50% des particules ayant un diamètre inférieur à  $75\mu\text{m}$  (**Ahmaruzzaman, 2010**). D'après les conclusions des travaux de **Fernandez-Jiménez et al (2003a, 2006a)** les cendres volantes ont une très bonne réactivité en présence d'une solution alcaline pour la production du ciment. Ainsi à cause de leurs disponibilités et de leur grande réactivité, les cendres volantes ont été adoptées par la majorité des chercheurs comme matériau aluminosilicate pour la synthèse des matériaux géopolymères (**Temuujiin et al., 2010 ; Diaz et al., 2010 ; Kong et al., 2010 ; Tho-in et al., 2012**).

#### 1-2-1-2- Durcisseurs

La synthèse des matériaux géopolymères passe par une étape d'alcalinisation ou d'une acidification de la poudre d'aluminosilicate semi-cristalline par une solution de sodium silicate ou d'acide phosphorique. Ainsi, le choix de la solution est très important car les propriétés du produit obtenu en dépendent fortement. Les solutions alcalines les plus utilisées comme durcisseur pour la synthèse des matériaux géopolymères sont des mélanges d'hydroxydes alcalins ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$ ) avec le sodium ou de potassium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) (**Wang et Scrivener., 1995 ; Fernandez-Jiménez et al., 1999 ; Pacheco-Torgal et al., 2008a, b**). Des travaux ont montré que la géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le sodium silicate ou potassium silicate comparé à celle ne contenant que l'hydroxyde alcalin

(Davidovits, 1991). Récemment, Liu le ping et al. (2010) ; Chang-Ming et al. (2016) et Tchakouté et al. (2017) ont utilisé la solution d'acide phosphorique comme durcisseur pour la synthèse des matériaux géopolymères avec des valeurs élevées des résistances à la compression.

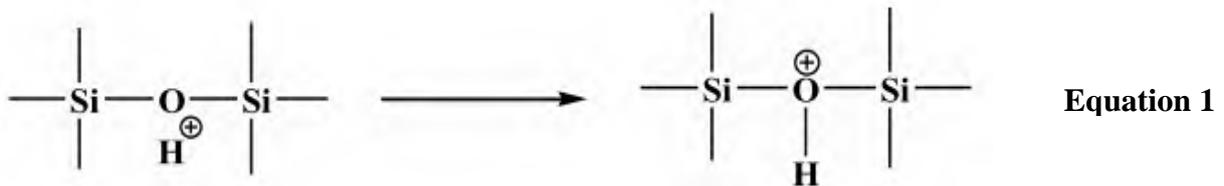
#### 1-2-4- Mécanisme de géopolymérisation

La synthèse des matériaux géopolymères peut se faire dans deux milieux (alcalin et acide) chacun ayant un mécanisme de géopolymérisation bien spécifique.

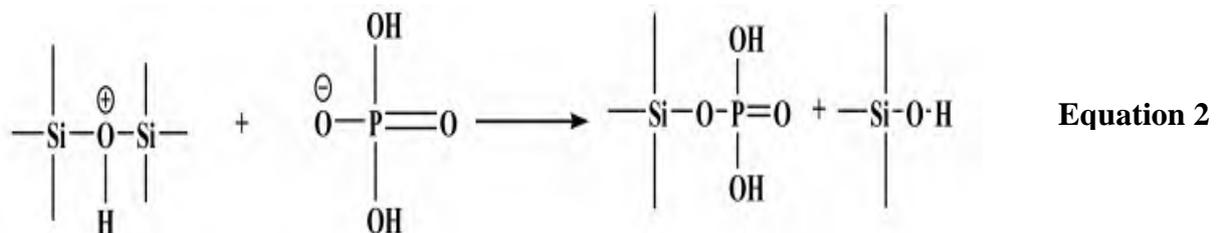
##### 1-2-3-1- Mécanisme de géopolymérisation en milieu acide

Les matériaux géopolymères synthétisés en milieu acide sont encore peu connus et font actuellement l'objet de nombreuses publications. Les premiers travaux qui ont été menés avec la solution d'acide phosphorique, ont mis en évidence une augmentation de la résistance à la compression avec ce durcisseur par rapport à ceux synthétisés en milieu alcalin (Tchakouté et al., 2017). Le mécanisme utilisant l'acide phosphorique est décrit par Davidovits (2011) en trois étapes présentées ci-contre :

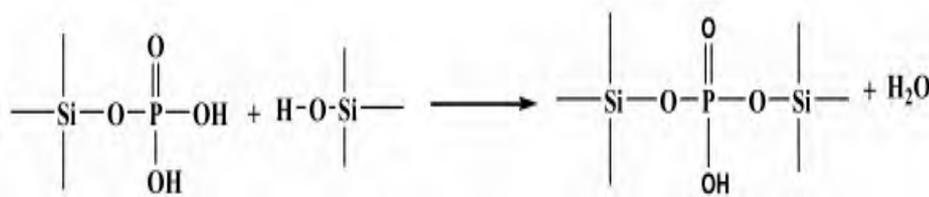
- ❖ Fixation du proton par le doublet d'électron non liant de l'atome d'oxygène d'après le bilan ci-après :



- ❖ Réactions subséquentes conduisant à la coupure et à la reformation des liaisons siloxanes ; la décomposition du complexe oxonium avec formation de l'unité silanol (Si-OH) et des liaisons Si-O-PO(OH)<sub>2</sub>



- ❖ Dans le milieu acide, il existe un gradient de température favorisant la formation d'une chaîne poly suivie de la réaction de condensation qui inverse la coupure de la chaîne de silicate linéaire en formant de nouveaux réseau poly(phospho-siloxo) Si-O-P-O-Si 2D et/ou D ;



Equation 3

### 1-2-3-2- Mécanisme de géopolymérisation en milieu basique

Le mécanisme exact de la géopolymérisation est complexe et n'est pas encore entièrement compris en raison de la rapidité de la réaction. Plusieurs tentatives d'explication ont été rapportées dans la littérature. En 1959, Glukhovsky a proposé un modèle basé sur trois étapes essentielles (Destruction-coagulation, coagulation-condensation, condensation-cristallisation). En se basant sur une étude calorimétrique, Yao et al. (2009) ont proposé un modèle à trois phases : la déconstruction, la polymérisation et la stabilisation. D'après Davidovits et al. (1994), la prise et le durcissement des matériaux géopolymères sont le résultat d'une polycondensation des espèces aluminates et silicates. Ainsi, on peut dire que les modèles précédents convergent vers le même modèle quoi qu'il existe des différences de terminologie entre eux. D'une manière générale, le modèle conceptuel est proposé par Duxson et al. (2007). Ce modèle est le plus complet et le plus explicite. La figure 4 ci-dessous permet de schématiser ce processus

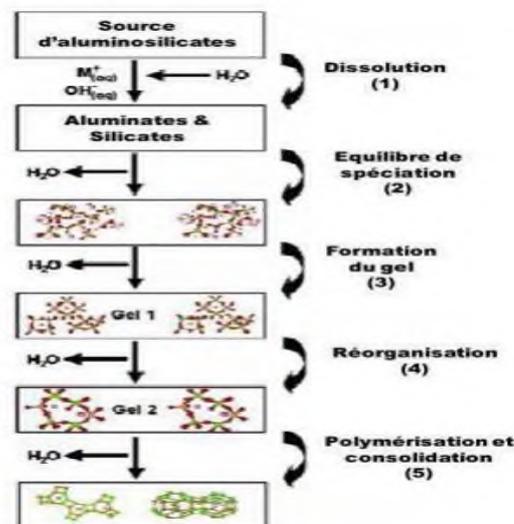


Figure 4: Modèle du processus de géopolymérisation proposé par Duxson et al. (2007).

Le modèle présenté par Duxson et al. (2007) se résume en trois étapes :

- La dissolution du solide aluminosilicate en milieu alcalin par libération de l'aluminium et du silicium qui s'hydrolysent pour former des espèces aluminates et silicates monomères,

- La migration des espèces à travers la solution, qui peut contenir des espèces silicates si la solution utilisée comme durcisseur était des silicates solubles, et formation d'un complexe d'aluminates, de silicates et d'aluminosilicates,
- Ce complexe se transforme progressivement, et d'autant plus rapidement que la solution est concentrée, en un gel dans la phase aqueuse au fur et à mesure que les espèces se condensent et forment des oligomères par libération de molécules d'eau.

### **1-2-5- Facteurs influençant la géopolymérisation et la réactivité des sources d'aluminosilicates**

La réactivité d'une source d'aluminosilicate pour la synthèse des matériaux géopolymères est sa capacité à réagir en présence d'un durcisseur (solution alcaline ou d'acide phosphorique). Cette réactivité dépend principalement de la composition chimique, minéralogique de l'aluminosilicate, sa surface spécifique, la nature et la concentration du durcisseur. Ainsi certains chercheurs à l'instar de **Komnitsas et al. (2009)** et **Görhan et Kürklü (2014)** mentionnent qu'il existe une concentration optimale du durcisseur, qui dépend de la granulométrie et de la minéralogie des matières premières ainsi que des conditions de synthèse, au-delà desquelles la résistance à la compression peut fortement diminuer. La température de durcissement et la période de vieillissement sont également des facteurs clés qui déterminent les propriétés finales des matériaux géopolymères (**Provis et al., 2010**). Au cours des dernières années, divers déchets tels que les cendres volantes et les scories volcaniques ont été largement étudiés en tant que matière premières potentielles pour la synthèse des matériaux géopolymères (**Chindaprasirt et al., 2013 ; Temuujin et al., 2013**).

La géopolymérisation des déchets de construction et de la démolition, reste un grand défi dans le domaine du recyclage. **Allahverdi et Kani (2009)** ont étudié la possibilité d'utiliser les poudres de déchets de briques et de béton dans différentes proportions de mélange pour produire des matériaux géopolymères. Leurs résultats indiquent que les déchets de briques sont plus adaptés que ceux du béton pour les réactions géopolymériques. **Ahmari et al., (2012)** se sont concentrés sur la synthèse d'un liant géopolymérique à l'aide de mélanges de déchets de poudre de béton et cendres volantes, montrant qu'une augmentation de la molarité de NaOH passant de 6 à 10M entraîne une augmentation de la résistance à la compression, pouvant atteindre près de 30 MPa. Ils mentionnent également que l'ajout d'une solution de sodium silicate améliore la résistance à la compression. Dans le même ordre d'idée **Reig et al. (2013)** ont optimisé le durcissement des déchets de briques de terres cuites en étudiant les effets du type et de la concentration du durcisseur utilisé sur les résistances à la compression et la microstructure des

matériaux géopolymères. Les meilleurs produits synthétisés en milieu alcalin ont été obtenus en utilisant 5 mol/Kg de NaOH après durcissement pendant 7 jours et ont acquis une résistance à la compression proche de 30 MPa cette résistance augmente à 50 MPa en optimisant les rapports eau/liant, liant/sable et  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . **Sun et al. (2013)** ont étudié le potentiel d'utilisation des déchets de céramique pour la synthèse des matériaux géopolymères et des échantillons d'une résistance à la compression de 71 MPa ont été obtenues.

## **1-2-6- Propriétés et utilisations des matériaux géopolymères**

### **1-3-5-1- Propriétés**

Les tests faits par **Davidovits (1944a)** et **Walla and Rangan (2006)** ont montré que des ciments géopolymères possèdent de très grandes résistances mécaniques et se solidifient rapidement à la température ambiante ou peu élevée. Une résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa peut être obtenue après 4 heures de séchage à 20 °C et de l'ordre de 70 à 100 MPa après 28 jours. Les ciments géopolymères ont un faible retrait (**Duxson et al., 2007 ; Elimbi et al., 2011 ; Tchakouté et al., 2013a ; Tchakouté et al., 2013b**). Ils ont la capacité de résister au feu et aux agents atmosphériques, chimiques et biologiques pendant plusieurs dizaines de milliers d'années comme le granite. Les matériaux géopolymères ont également une faible conductivité thermique (**Duxson et al., 2007**). Ils ont un temps de début de prise rapide (**Elimbi et al., 2011 ; Tchakouté et al., 2013a ; Tchakouté et al., 2013b**). La teneur en alcalis ne présente aucun danger pour les ciments géopolymères comparée aux ciments Portland (**Barbosa et al., 2005**). Les propriétés des matériaux géopolymères peuvent être améliorées en faisant une adjonction des cendres volantes au metakaolin (**Pacheco-Torgal et al., 2008**)

### **1-3-5-2- Utilisations**

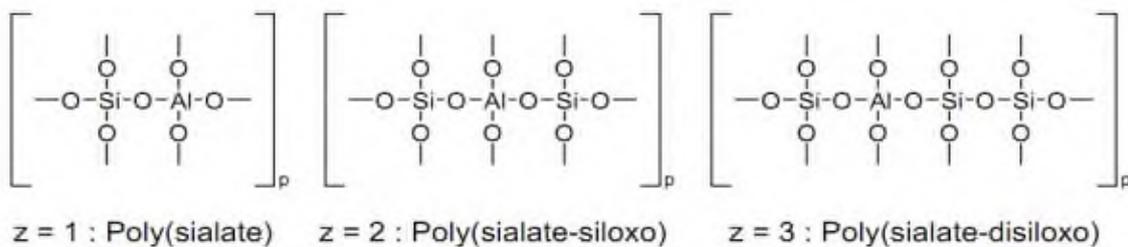
Le rapport atomique Si/Al dans la structure du poly(sialate) détermine les propriétés et le domaine d'utilisation des matériaux géopolymères (Tableau IV). Cette nouvelle génération de matériaux, qu'ils soient utilisés tels quels ou renforcés avec des charges trouvent déjà des applications dans certains domaines de l'industrie. Ces applications se trouvent dans l'industrie automobile, aérospatiale, fonderies non ferreuses, métallurgie, génie civil, industries du plastique, gestion des déchets ultimes, art et décoration, restauration des bâtiments, etc. (**Davidovits, 1988 ; Sindhunata, 2006 ; Walla and Rangan, 2006**), médecine (biomatériaux de comblements osseux) (**Derrien, 2004**). Les matériaux géopolymères sont utilisés pour l'encapsulation des métaux lourds (**Yao et al., 2009 ; Cheng et al., 2012**).

**Tableau IV:** Classification des structures poly(sialates) et leurs utilisations (Davidovits, 1988).

Classification	Structures des monomères	Utilisations
Poly(sialate) PS Si/Al=1	$M_n(-Si-O-Al-O)_n$	Brique, céramique, protection anti-feu, isolation thermique, médecine.
Poly(sialate-siloxo) PSS Si/Al=2	$M_n(-Si-O-Al-O-Si-O)_n$	Ciment et béton à teneur faible en CO <sub>2</sub> , encapsulation des déchets toxiques et radioactifs, résistance au feu.
Poly(sialate-disiloxo) PSDS Si/Al=3	$M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n$	Protection anti-feu (composite en fibre de verre), composite (résistance à la chaleur de 200 à 1000 °C), équipement de fonderie.

### 1-3- Matériaux géopolymères et influences des additifs

La structure des matériaux géopolymères peut être décrite selon un réseau tridimensionnel analogue à celui des polymères organiques, composée de tétraèdres  $[SiO_4]^{4-}$  et  $[AlO_4]^{5-}$ . Cette nomenclature repose sur le caractère semi-cristallin des matériaux géopolymères et sur la coordinence des éléments silicium et aluminium. Ce réseau est apparenté à celui observé dans certaines zéolites, mais diffère de celles-ci par l'existence d'une structure semi-cristalline. Le caractère polymérique de ces matériaux augmente avec le rapport atomique Si/Al, les atomes d'aluminium réticulant les chaînes de tétraèdres  $[SiO_4]^{4-}$ . D'une manière générale, leur formulation chimique se présente sous la forme :  $M_p\{(SiO_2)_z AlO_2\}_p \cdot wH_2O$ . Où M est un cation tel que  $K^+$ ,  $Na^+$ , p le degré de polycondensation, z valant 1, 2, 3 et w désigne le nombre de molécules d'eau dans le matériau. Les oligomères de polysialates sont décrits comme des chaînes et des anneaux de polymères avec des cations  $Si^{4+}$  et  $Al^{3+}$  en coordination IV avec des anions  $O^{2-}$  (Davidovits, 1991). Ces oligomères sont présentés ci-dessous :



La structure sialate porte une charge négative due à la substitution d'un cation  $Si^{4+}$  par un cation  $Al^{3+}$ . Ce déséquilibre électronique est compensé par un cation de la famille des alcalino-

terreux qui peut être  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  ou  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$  (Davidovits, 1991). Afin de comprendre comment le caractère polymérique des matériaux géopolymères augmente avec le rapport atomique Si/Al et en élucider le rôle joué par chacun des cations alcalino-terreux compensateurs dans la structure des matériaux géopolymères, des chercheurs procèdent aux ajouts d'adjuvants au cours de la synthèse des matériaux géopolymères.

### 1-3-1- Définitions et exemples d'additifs

Un additif est une substance chimique organique ou minérale souvent liquide ou en poudre, qui est en général introduite avant ou pendant la mise en forme du matériau, pour apporter ou améliorer une (ou parfois plusieurs) propriétés spécifiques tels que (temps de prise, la plasticité, résistance à la compression et aux agents extérieurs, etc) à l'état frais et/ou durci. Les additifs sont classés en deux principales classes : les additifs minéraux et chimiques.

#### ➤ Adjuvants minéraux

Les adjuvants minéraux sont des matériaux minéraux finement divisés, dont l'incorporation à faible dose (inférieure à 5 % de la masse du ciment) aux bétons, mortiers ou coulis, lors du malaxage ou avant la mise en œuvre, provoque les modifications des propriétés du mélange, à l'état frais ou durci. Les ajouts minéraux utilisés lors de l'élaboration des matériaux géopolymères sont en général les mêmes que ceux utilisés comme matériaux aluminosilicate pour leurs synthèses. Ils sont issus de la nature, de l'industrie métallurgique et de centrale thermique à charbon : metakaolin (Tchakouté et al., 2013), cendres volantes (Boonserm et al., 2012), calcium hydroxyde ( $Ca(OH)_2$ ) (Alonso et Palomo, 2001) calcium carbonate ( $CaCO_3$ ), CaO (Yip et., 2004), alumine amorphe ( $Al_2O_3$ ) (Tchakouté et al., 2012), calcium aluminate ( $CaAl_2O_4$ ), (Cao et al., 2018), calcium silicate ( $CaSiO_3$ ), (Mabah et al., 2019), laitier granulé de haut fourneau, fumée de silice (Prud'homme, 2010).

#### ➤ Adjuvants chimiques

Les adjuvants chimiques sont des produits chimiques incorporés à faible dose (moins de 5 % de la masse du ciment) au cours de la synthèse du ciment ou du mortier afin de modifier leurs propriétés. L'incorporation peut se faire avant, pendant le mélange ou au cours d'une opération supplémentaire de malaxage. Selon l'effet recherché, on peut distinguer, trois grandes familles d'adjuvants chimiques :

- Action sur le temps de début de prise et de durcissement,
- Action sur la plasticité et la compacité,
- Action sur la résistance aux agents extérieurs.

Parmi ces adjuvants chimiques, l'on peut citer les super plastifiants (**Kong et Sanjayan, 2010**), le calcium chlorure ( $\text{CaCl}_2$ ), le calcium sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ), le sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (**Rattanasak et al., 2011**) ; la sciure de bois, les fibres de lin, les fibres végétales, les fibres animales, etc. (**Prud'homme, 2011**). **Rattanasak et al. (2011)** ont montré que l'addition d'adjuvants chimique tels que le calcium chlorure ( $\text{CaCl}_2$ ), le calcium sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ) ou sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dans la synthèse des matériaux géopolymères affectent positivement les propriétés mécaniques et négativement la durabilité des produits finaux. **Prud'homme (2010)** a aussi montré que des produits issus de la biomasse tels que sciure de bois, fibre de lin pouvaient aussi être utilisé comme adjuvants chimique dans la géopolymérisation.

### **1-3-2- Influence des additifs sur les matériaux géopolymères**

Plusieurs auteurs ont montré que la microstructure et les propriétés des matériaux géopolymères sont étroitement liées à la nature du matériau et de la solution alcaline utilisée comme durcisseur pour leur synthèse. L'activation alcaline ou acide du matériau aluminosilicate conduit à la formation des réseaux poly(sialate-siloxo) ou poly(phospho-siloxo) tridimensionnel comme produit, mais avec l'évolution de la chimie des géopolymères, des études ont montré que l'ajout des additifs minéraux tels que le  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  peut conduire à la formation d'un gel de calcium silicate hydraté (C-S-H) en plus des réseaux poly(sialate-siloxo) et poly(phospho-siloxo). Ces additifs pouvaient aussi modifier les propriétés du matériau de manière positive et négative. C'est à l'exemple de **Medri et al. (2010)** qui ont montré que l'addition de 20 % de quartz ou de la chamotte au metakaolin diminue la porosité et améliore les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères formés, alors que l'ajout de 50 % en masse d'une argile illitique conduit à l'augmentation de la porosité et la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux géopolymères à base du metakaolin (**Buchwald et al., 2003**). Par ailleurs, **Tchuenté et al. (2019)** ont synthétisé le calcium silicate hydraté amorphe à base de la silice précipitée et des coquilles d'œufs de poule et l'ont utilisé comme additif. Ils ont constaté que celui-ci à un effet négatif sur les propriétés mécaniques tout en augmentant la densité apparente. Néanmoins, il existe des additifs qui permettent uniquement l'amélioration des propriétés mécaniques et microstructurales des matériaux géopolymères sans toutefois avoir d'effets négatifs sur ces derniers. C'est le cas de **Djobo et al. (2016)** qui ont synthétiser des matériaux géopolymères à partir des scories volcaniques comme matériau aluminosilicate. Ces auteurs rapportent que le remplacement d'une fraction de scorie volcanique par la bauxite est un moyen pour lutter contre l'efflorescence des matériaux géopolymères obtenus en milieu alcalin. Dans le même ordre d'idée, **Tchakouté et al. (2012, 2018)** ont montré que l'ajout de l'alumine

amorphe au cours de la synthèse des matériaux géopolymères améliore les propriétés mécaniques, physiques et microstructurales.

### **1-3-3- Quelques travaux effectués sur l'alumine et les composés siliceux**

#### **1-3-3-1- Généralités sur l'alumine**

L'alumine dont la formule chimique est  $Al_2O_3$  est encore appelée aluminium(III) oxyde. Elle est le deuxième oxyde métallique le plus abondant de la croûte terrestre après la silice. Elle se présente sous la forme d'un solide blanc inodore, insoluble dans l'eau et très stable. On trouve l'alumine à l'état naturel dans la bauxite où elle est hydratée ou mélangée avec le fer oxyde. Elle est très utilisée dans le domaine de la céramique du fait de ses hautes performances isolant électrique, conductivité thermique, résistance aux acides et aux alcalins, excellente biocompatibilité. Plusieurs chercheurs ont utilisé l'alumine en tant qu'additif pour la synthèse des matériaux géopolymères. **Tchakouté et al. (2012, 2018)** ont montré que l'ajout de l'alumine amorphe ou d'un matériau riche en alumine amorphe au cours de la synthèse des matériaux géopolymères améliore les résistances à la compression et les propriétés microstructurales. Parallèlement, **Kamseu et al. (2010)** ont prouvé que l'addition du quartz ou d'alumine amorphe au metakaolin améliore la stabilité thermique des produits résultants pour les applications à haute température (1200°C). Au regard des résultats des chercheurs cités plus haut, nous pouvons conclure que l'alumine amorphe peut être utilisé comme un additif permettant l'optimisation des propriétés des matériaux géopolymères. Certains auteurs ont aussi utilisé la bauxite brute contenant l'alumine cristallisée comme additif. **Essama et al. (2020)** ont substitué le metakaolin par la bauxite à des proportions allant de 0 à 50% en masse du metakaolin, ils ont révélé que le temps de prise des matériaux géopolymères augmentait avec la teneur en bauxite en raison de sa faible dissolution dans la solution alcaline de sodium silicate tandis que la résistance à la compression diminuait de 35,2 à 11,1 MPa. Dans ce même ordre d'idée, **Martín et al. (2015)** dans leurs travaux ont remplacé les cendres volantes par 15% de la bauxite et après chauffage entre 200 et 1000°C, l'échantillon contenant la bauxite comme additif présentait une meilleure résistance à la chaleur par rapport aux matériaux géopolymères de référence.

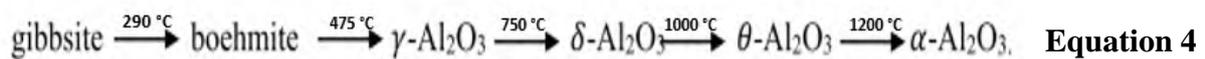
#### **❖ Gel d'alumine**

Les gels d'alumines sont des hydroxydes colloïdaux très variés notamment par leurs structures cristallines. Ils peuvent être amorphes notamment lorsqu'ils sont fraîchement précipités ou mal cristallisés ou évolués en hydroxyde ou oxy-hydroxyde de structure définie. Cependant, ils peuvent être préparés en utilisant la méthode sol-gel (**Perrin et al., 2002**). Cependant, la méthode sol-gel semble être la meilleure façon de préparer des gels d'alumine car elle permet d'obtenir des produits dotés d'une grande homogénéité et

pureté, à température relativement basse par rapport aux autres méthodes (**Perrin et al., 2002**). Les gels d'alumine sont parmi les meilleurs adsorbants utilisés dans plusieurs domaines d'applications (**Perrin et al., 2002**).

#### ❖ Alumine calcinée

Les alumines calcinées sont des alumines dans lesquelles la phase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commence à apparaître avec un taux de transformation compris entre 5 et 100% (**Perrin et al., 2002**). En fin de calcination, le produit majoritairement composé de l'alumine de transition disparaît complètement par suite de sa transformation en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, si la gibbsite est utilisée comme précurseur d'hydroxyde de départ, sa transformation en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se fait avec une perte de masse importante en termes de vapeur d'eau entre 1100 et 1200°C (**Mackenzie et al., 1999**). En pratique, la haute pression de vapeur d'eau créée au niveau des grains résultant de la transformation thermique induit la formation de boehmite comme le montre l'équation ci-dessous.



Ces calcinations se font généralement dans un four rotatif, les alumines calcinées représentent le quart de la production d'alumine. Elles entrent dans la fabrication des ciments, verres, réfractaires, fibre minérale comme la mullite. Les alumines calcinées trouvent des applications spécifiques dans la réalisation de polissage, de détournage de freins et de prothèses biocompatibles (**Perrin et al., 2002 ; Boch et al., 2007**).

#### ❖ Les alumines frittées

Les alumines frittées sont des céramiques d'alumine calcinée entre 1600 et 1900°C (**Boch et al., 2007**). Le précurseur utilisé est composé de sphères d'alumine (2 cm de diamètre) calcinés et broyés, formé initialement par agglomération ou extrusion et le plus souvent par ajout de liant organique qui se libère lors du chauffage. Le procédé d'élaboration consiste en un frittage continu de ces sphères dans un four vertical de plusieurs mètres de hauteur équipé de hummer à gaz. De toute évidence, de gros cristaux de 50 à 300  $\mu\text{m}$  de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à haute pureté sont obtenus sous forme de pastilles hexagonales allongées et cela justifie l'appellation d'alumines tabulaires donnée à ce type d'alumines (**Perrin et al., 2002**) ainsi, les alumines frittées sont disponibles après concassage et tamisage dans différentes classes granulométriques. Les propriétés de ces produits sont à la fois apparentées à celles de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et celles des céramiques notamment à haute densité (3400-3600 Kg/m<sup>3</sup>), faible porosité et bonne résistance abrasive aux charges et chocs thermiques (**Perrin et al., 2002**). Elles représentent 10 % en masse de la production globale d'alumine. Cependant, les utilisations majeures d'alumines frittées se situent dans les domaines

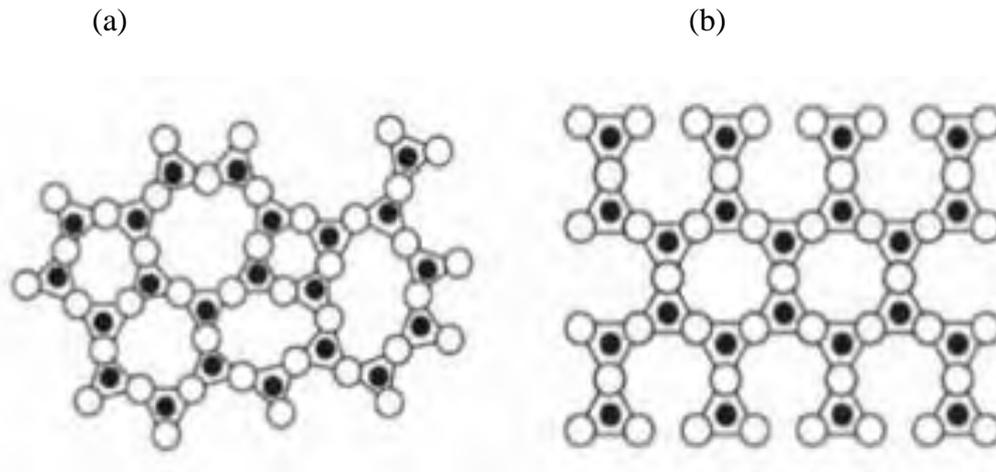
des réfractaires, des céramiques, filtres pour métaux fondus, des charges minérales pour résines, des supports pour catalyseurs et échangeurs thermiques (**Perrin et al., 2002 ; Boch et al., 2007**).

#### ❖ Alumines ultrapures

La pureté de ces alumines (99,99%) est obtenue soit en utilisant la voie de production d'alcoolate de gel à partir d'aluminium de haute pureté suivie d'une distillation de l'alcoolate d'aluminium obtenu soit en purifiant la gibbsite issue du procédé bayer (**Perrin et al., 2002**). D'une manière, elle peut se faire par dissolution de la gibbsite à l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), suivie d'une neutralisation à l'ammoniac ( $NH_3, H_2O$ ) pour obtenir de l'alum ( $NH_4Al(SO_4)_2, 12H_2O$ ) qui est ensuite calciné. D'une autre manière, la gibbsite peut être recristallisée après dissolution en aluminate ou en procédant par recristallisation de chlorure d'aluminium hexa-hydraté ( $AlCl_3, 6H_2O$ ). Dans tous les cas, les opérations se terminent par une calcination au-dessus de  $1000^\circ C$  (**Perrin et al., 2002**). Toutefois, environ 1000 tonnes d'alumine ultrapure sont produites chaque année pour la fabrication de monocristaux de saphir utilisés en joaillerie et dans les technologies de pointe telle que le laser optique (**Boch et al., 2007**). En outre, ils sont appliqués pour d'autres applications telles que le polissage et le nettoyage de matériaux optiques ou électroniques (**Perrin et al., 2002**).

#### 1-3-3-2- Généralités sur les composés siliceux

Les composés siliceux sont les constituants principaux du manteau et de l'écorce terrestre. La silice est très abondante dans la nature, sous forme de quartz, de la calcédoine et de terre de diatomée, et représente 60 % de la masse de la croûte terrestre continentale (**Rudnick et al., 2003**). Toutefois la silice est la forme naturelle du silicium(IV) oxyde qui entre dans la composition de nombreux minéraux. L'unité structurale de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre. La silice est donc constituée de tétraèdres de silicium reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets d'atomes d'oxygène. La silice peut être décrite à partir de trois phases : la phase cristalline (ordre à longue distance), la phase vitreuse (ordre à courte distance) et la phase amorphe (absence d'ordre). Ces variations d'ordre au sein de la silice entraînent des modifications de réactivité. La silice amorphe est la configuration la plus désordonnée et donc également la plus réactive (**Dove et al., 2008**). Généralement, elle est décrite comme formée d'anneaux de tétraèdres reliés entre eux par des atomes d'oxygène pontés. Ces anneaux sont de dimensions variables et peuvent être constitués de 3 à 8 atomes de silicium (Figure 5 (a) et (b)).



**Figure 5:** Représentation plane du réseau de silice : (a) amorphe et (b) cristalline.

### i)- Sources de silice amorphes

#### ❖ La fumée de silice

La « fumée de silice », ou fumée de silice amorphe, ou fumée condensée de silice ou micro-silice ou encore nano-silice classée dans les particules ultrafines, voir les nanoparticules est un déchet industriel généralement valorisé comme sous-produit de la métallurgie. Elles proviennent précisément de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferrosilicium. Constituant éventuel des ciments et/ou addition éventuelle des bétons, composé de particules vitreuses et sphériques très fines (environ 0,001 mm) contenant 85% en masse de dioxyde de silicium élémentaire, si elle est déterminée conformément à l'ISO 9286, ne doit pas être supérieur à 0,4% en masse. Ce type de silice est couramment utilisé lors de la synthèse de matériaux géopolymères (**Brew et al., 2007 ; Yang et al., 2009**). De forme sphérique, elle est utilisée pour modifier les propriétés microstructurales des matériaux géopolymères du fait qu'elle possède un pourcentage élevé en silice amorphe (**Dutta et al., 2010**).

#### ❖ Cendres de balles de riz

Les cendres de balles de riz proviennent de la calcination de la balle de riz. Au cours de la calcination, la plupart des composants disparaissent lentement et il ne restera majoritairement que les silicates amorphes. La température de calcination pour obtenir une cendre pouzzolanique réactive ne devrait pas excéder 600 °C au risque de provoquer la formation de silice cristallisée moins réactive (**Gao et al., 2013**). Un échantillon de cendre contient en moyenne 90 % en masse de silice et d'autres composés en plus faibles quantités tels que le  $K_2O$  et le  $CaO$  comme présente le tableau V. En raison de son déficit en alumine, il est quasiment impossible que la cendre de balle de riz soit à elle seule un précurseur de géopolymère. Elle est généralement complétée par

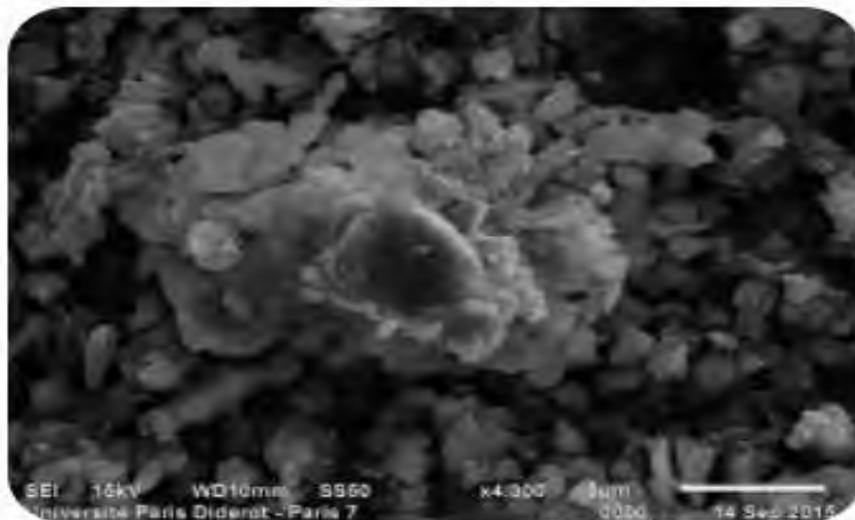
une source d'aluminosilicates ayant une teneur importante en alumine, avant d'être activée par la solution activatrice (**Bewa et al., 2018 ; Kaze et al., 2020**).

**Tableau V** : Composition chimique des cendres de balles de riz (**Gao et al., 2013**).

Minéralisation	Teneur en %
SiO <sub>2</sub>	84 – 97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40 – 0,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trace – 0,54
K <sub>2</sub> O	34 10 <sup>-4</sup> – 2,50
Na <sub>2</sub> O	0,00 – 1,75
CaO	0,30 – 0,80
MgO	0,28 – 0,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20 – 2,85
SO <sub>3</sub>	0,10 – 1,13
Cl	Trace – 0,42
TiO <sub>2</sub>	<0,10
MnO <sub>2</sub>	0,00 – 0,20

#### ❖ Poudre de verre

La poudre de verre est du verre finement broyé comme le montre la micrographie de poudre de verre (Figure 6). Le type de verre broyé a un impact important sur les propriétés de la poudre de verre. Le verre le plus courant est le verre soda-calcique, qui est principalement composé de silicium(IV) oxyde, de sodium oxyde, de calcium(II) oxyde et d'alumine. D'autres ingrédients peuvent être ajoutés en fonction de l'application à laquelle le verre est destiné. Cependant sa composition chimique révèle également la présence d'autres éléments tels que le bore, le phosphore et le germanium sous forme d'oxydes (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et GeO<sub>2</sub>). Les poudres de verre sont souvent utilisées pour la synthèse des solutions de sodium silicate (**Tchakouté et al., 2016**).



**Figure 6:** Observation au microscope électronique à balayage d'une poudre de verre broyé (Bouardham, 2017).

## ii)- Sources de silice cristallisée

Le sable constitué majoritairement de quartz (silice cristalline) est également un matériau très utilisé pour la modification des propriétés mécaniques des matériaux géopolymères (Yunsheng et al., 2008 ; Temuujin et al., 2009 ; Kamseu et al., 2010 ; Prud'homme et al., 2010). En effet, des travaux ont montré que les polymorphes de silice subissaient une réaction d'hydrolyse en milieu alcalin suivant l'équation :



Cette réaction apparaît majoritairement dans le cas de l'attaque de silice amorphe, mais les travaux de Dove et al. (2008) ont montré que le quartz subissait également cette réaction. De plus, l'utilisation de solutions alcalines permet d'accélérer la dissolution hydrothermale du quartz, par action catalytique de  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  en solution, dû à l'adsorption de ces cations à la Surface du quartz (Xiao et Lasaga, 1995). La précipitation de la silice intervient lorsque la solution est sursaturée. Ce phénomène de dissolution /précipitation permettra donc la création d'interactions entre le sable et une matrice basique de type géopolymère, conduisant à la modification des propriétés mécaniques du composite.

Sous forme cristallisée la silice peut encore avoir différente appellation

Ce sont :

- ❖ **Le quartz** : il cristallise dans le système hexagonal. Ce type de silice se trouve très répandu dans la nature et c'est l'un des éléments les plus importants de nombreuses roches. Leur densité est de 2,5.

Sous l'action de la chaleur, le quartz se transforme en tridymite et en cristobalite.

- ❖ **Le tridymite** : il cristallise dans le système orthorhombique. Mais, à plus de 163°C, la cristallisation se fait dans le système hexagonal. Le tridymite a une densité égale à 2,66.
- ❖ **La cristobalite** : ce nom vient du fait que cette variété a été identifiée pour la première fois près de San Cristobal, au Mexique. Il cristallise dans le système quadratique et dans le système cubique pour une température supérieure à 250°C.

#### **1-3-4- Formation in situ du calcium silicate hydraté (CSH), calcium aluminosilicate hydraté (CASH) et du calcium aluminium hydraté (CAH) dans la matrice des matériaux géopolymères**

Les études sur les composites géopolymères ont montré que l'addition d'adjuvants minéraux tels que CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> peut conduire à la formation de deux type de gel à savoir le gel aluminosilicate et/ou le gel calcium silicate hydraté (C-S-H). La coexistence des deux gels ou alors la prédominance de l'un sur l'autre dépend essentiellement de la concentration de la solution de NaOH(>7,5M) utilisée et de la quantité d'adjuvant ajouté au cours de la synthèse (Alonso et Palomo, 2001 ; Granizo et al., 2002 ; Yip et al., 2005, 2008a). La synthèse des matériaux géopolymères à base de metakaolin comme seule matière première d'aluminosilicate conduit uniquement à la formation de la matrice géopolymère. En plus de cette matrice, lorsque l'on utilise un matériau riche en calcium comme additif lors de la synthèse des matériaux géopolymères, il y a la possibilité de la formation du calcium silicate hydraté (CSH) et/ou du calcium aluminosilicate hydraté (CASH) comme produits secondaires. L'apparition de ces produits secondaires dépend de la nature de l'additif utilisé et aussi de son pourcentage de substitution. Toutefois, ces produits secondaires peuvent se former dans la matrice des matériaux géopolymères sans avoir recours à l'additif si à la place du metakaolin, on utilise plutôt les scories volcaniques, les cendres volantes ou les laitiers de hauts fourneaux comme source d'aluminosilicates. Le CSH se forme comme produit secondaire dans les matériaux géopolymères à base de scories volcaniques (Moon et al., 2014) les cendres volantes (Temuujin et Van Riessen, 2009 ; Wijaya et Ekaputri, 2017) et les laitiers de hauts fourneaux (Haha et al., 2011 ; Gebregziabihher et al., 2015 ; Phoo-ngernkham et al., 2015). Plusieurs auteurs ont montré que le CSH et le CASH peuvent se former dans la matrice des composites géopolymères utilisant en plus des matériaux aluminosilicates précédents, leurs homologues riches en calcium tels que Ca(OH)<sub>2</sub>, coquilles d'huîtres et ciment Portland. C'est ainsi que nous pouvons citer les travaux de Phoo-Ngernkham et al. (2013) qui ont synthétisé des matériaux géopolymères composites en utilisant des cendres volantes très riches en calcium et le ciment Portland comme matériaux aluminosilicate. Ils ont obtenu la formation du CSH et du CASH dans le réseau des

matériaux géopolymères synthétisés. Par ailleurs **Djobo et al. (2016)** ont étudié la composition et les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères à base de scories volcaniques et des coquilles d'huîtres. Ils ont constaté que la phase (N, C) -A-S-H a été identifiée comme phase principale dans tous les échantillons et comme phase secondaire le C-S-H (calcium silicate hydraté) dans tous les échantillons synthétisés avec une solution de sodium hydroxyde (NaOH) de concentration de 15M.

## **CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES**

## CHAPITRE 2 : MATERIEL UTILISES ET METHODES EXPERIMENTALES

Le chapitre 2 présente les matières premières nécessaires aux travaux menés au cours de cette étude ainsi que les méthodes utilisées pour la synthèse des matériaux géopolymères. Il présente aussi les méthodes de caractérisations physico-chimiques, microstructurales et les propriétés mécaniques des produits synthétisés.

### 2-1- Matériel

#### 2-1-1- Matériaux aluminosilicates et durcisseurs

##### 2-1-1-1- Rebus de briques de terres cuites

Les déchets de briques de terres cuites fournis par la Mission de Promotion des Matériaux Locaux (MIPROMALO) ont été utilisés comme source d'aluminosilicate dans cette investigation. Cette entreprise est localisée dans la ville de Yaoundé, région du Centre au Cameroun. Cette source d'aluminosilicate a été concassée à l'aide d'un marteau, puis broyée à l'aide d'un broyeur à boulets de marque MGS Srl (annexe) pendant 30 minutes dans une jarre en porcelaine contenant des microsphères d'alumine. La poudre de déchets de briques est tamisée à l'aide d'une tamiseuse électrique de marque Ceramic Instruments Srl (annexe) avec un tamis d'ouverture de maille 125  $\mu\text{m}$ . La poudre de fraction inférieur à 125  $\mu\text{m}$  obtenue a été dénommée WB. La composition chimique (Tableau VI) a été faite par **Beleuk à Mougam et al. (2017)**. La coloration rouge de cette source d'aluminosilicate est due à sa teneur élevée en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  caractéristique de l'hématite.

##### 2-1-1-2- Metakaolin

Le metakaolin blanc standard de formule chimique  $5.4\text{SiO}_2.4\text{Al}_2\text{O}_3$  dénommé MK-BALCO a été fournie par la société BAL-CO, Modéna (Italie). Les deux kaolins locaux dénommés MY33 et Dib2 ont été respectivement collectés dans les localités de Mayouom (région de l'Ouest au Cameroun) et de Dibamba (Région du Littoral au Cameroun). Les kaolins locaux une fois collectés étaient brisés en petit morceau à l'aide d'un marteau. Les fragments obtenus de chaque matériau ont été pulvérisés séparément dans un broyeur. Ces deux kaolins ont été respectivement calcinés à l'aide d'un four électrique de marque MGS Srl pendant 4 h au palier de cuisson à la température de 700 °C avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5°C/min. Les metakaolins obtenus des kaolins de Mayouom et Dibamba sont respectivement dénommés MK-MY33 and MK-Dib2. Les kaolins dénommés MY33 et Dib2 ont été caractérisés et utilisés par **Njoya et al. (2006)** et **Tchakouté et al. (2019 ; 2020)**. Leurs compositions chimiques sont rapportées dans le tableau VI.

**Tableau VI :** Compositions chimiques en pourcentage massique des déchets de briques cuites (WB), du kaolin de Mayouom (MY33), et du kaolin de la Dibamba (Dib 2).

<b>Oxydes</b>	<b>WB</b> (Beleuk à Moungam et al., 2017)	<b>MY33</b> (Njoya et al., 2006)	<b>Dib2</b> (Mélélé et al., 2019)
SiO <sub>2</sub>	60, 98	46, 59	59, 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22, 5	34, 46	25, 40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,635	1, 05	/
TiO <sub>2</sub>	1,728	4, 05	2, 21
MnO	0,138	/	/
MgO	0,323	/	0, 1
CaO	0,104	/	0, 18
K <sub>2</sub> O	0,932	0, 92	0, 32
Na <sub>2</sub> O	/	/	< 0, 1
SO <sub>3</sub>	/	0, 07	< 0, 02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,331	0, 32	0,078
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,025	/	/
ZnO	0,019	/	/
SrO	0, 0049	/	/
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0, 0398	/	/
Rb <sub>2</sub> O	0, 0044	/	/
CuO	0,008	/	/
NiO	0,0106	/	/
Autres	/	/	/
<b>Minéraux (%Quartz)</b>	8	8	
PF	3,10	12,53	10,25

La teneur en quartz contenu dans les metakaolins MK-MY33, MK-Balco et les rebus de briques de terres cuites (WB) est estimée par la soustraction de la teneur en quartz de référence provenant de Fluka dans les différentes matières par un calcul effectué à l'aide du logiciel Sigmaplot 11.0. Les résultats obtenus permettent de conclure que la teneur en quartz a été évaluée à environ 8% en masse pour MK-MY33 et WB, et approximativement 2% en masse pour MK-Balco.

### **2-1-1-3- Bauxite, cendres de balles de riz et coquilles d'œufs**

La bauxite utilisée comme source d'alumine semi-cristalline provient de Minim-Martap, région de l'Adamaoua, Cameroun. Les cendres de balles de riz utilisées pour la synthèse du durcisseur ont été fournies par la compagnie Upper Nyon Valley Developpement Association (UNVDA) situé dans la localité de Ndop, Département du Ngoketundjia, région du Nord-Ouest, Cameroun. Les balles de riz issues de la transformation du riz sont directement calcinées dans un four traditionnel puis laissées à l'air libre par cette société et les poudres blanches de cendres de balles de riz sont obtenues. Les coquilles d'œufs de poules ont été récoltées dans les restaurants de la ville de Yaoundé située dans la région du Centre, Cameroun. Ce déchet riche en calcium a été lavé avec l'eau du robinet et séché à l'air libre au laboratoire pendant 24h. Ces différentes matières premières ont été séparément broyées à l'aide d'un broyeur à boulets de marque MGS Srl (annexe) pendant 30 minutes dans une jarre en porcelaine contenant des microsphères d'alumine et tamisé à 80 µm pour recueillir les différentes poudres de chaque échantillon. Les poudres de bauxite, cendre de balles de riz et de coquilles d'œufs ont respectivement été dénommée BaX, RHA et Eggshell. Les poudres de BaX et Eggshell ont été séparément respectivement calcinées dans un four électrique programmable de marque MGS Sarl à 600 et 900°C pendant 2h à la vitesse de chauffage/refroidissement de 5°C/ min. Les poudres calcinées de BaX et Eggshell ont été respectivement nommée CBaX et Eggshell-900. La composition chimique de la bauxite avait déjà été effectuée par **Tchamba et al. (2008)**. La composition chimique des différentes matières premières est contenue dans le tableau VII.

**Tableau VII :** Compositions chimiques de la bauxite (CBaX), des cendres de balles de riz (RHA) des coquilles d'œufs de poules non calcinées (Eggshell et Eggshell-900).

Oxydes	BaX (Tchamba et al., 2008)	RHA (Mabah et al., 2019)	Eggshell (Mabah et al., 2019)	Eggshell-900 (Mabah et al., 2019)
SiO <sub>2</sub>	1	93, 20	0,243	0,373
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58, 10	0, 58	0,233	0, 24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5, 54	0,196	0,085	0, 11
TiO <sub>2</sub>	2, 40	0, 03	/	/
MnO	/	0,129	/	/
MgO	/	0, 28	0,855	0,961
CaO	0, 08	0,565	/	96,355
CaCO <sub>3</sub>	/	/	93,166	/
K <sub>2</sub> O	/	3,045	0,071	/
Na <sub>2</sub> O	0,136	/	/	/
SO <sub>3</sub>	0, 07	0, 0844	0,206	0,326
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0, 17	0,498	0,476	0,491
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,206	/	/	/
ZnO	0, 03	0, 0085	/	/
SrO	0, 06	/	0,288	/
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0, 08	/	0,206	/
Rb <sub>2</sub> O	/	0, 0131	/	/
CuO	/	0,005	/	/
NiO	/	/	/	/
Autres	/	/	/	/
PF	31,16	1,2	/	/

### 2-1-2- Durcisseurs

Les durcisseurs acide et basique ont été utilisés pour la synthèse des matériaux géopolymères.

### **2-1-2-1- Solution d'acide phosphorique**

Le durcisseur avec une concentration molaire de 10 M a été préparé par dilution de l'acide phosphorique commercial de pureté 85% et une densité égale à 1,69. Il a été fourni par Sigma Adrich, France.

### **2-1-2-2- Solution commerciale de sodium silicate**

Le NaOH a été fournie sous forme de granulés par le laboratoire Sigma, Aldrich, Italie. La solution commerciale de sodium silicate a été fournie par Ingessil, Vérone, Italie. Le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  contenu dans ce réactif chimique est de 1,6.

### **2-1-2-3- Préparation de la solution de sodium silicate à base de cendres de balles de riz**

Le durcisseur est obtenu en mélangeant les pastilles de sodium hydroxyde (NaOH) aux cendres de balles de riz (RHA). L'ensemble est mélangé avec de l'eau distillée de manière à avoir des rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  respectivement égaux à 1,6 et 10. Notons que, le choix de ces rapports molaires découle des travaux de **Gao et al. (2014)** qui ont montré que le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 1,6 dans la solution de sodium silicate est idéal pour la synthèse des ciments géopolymères avec des résistances à la compression élevée. La solution ainsi obtenue est portée sous agitation thermique pendant 1 h à une température de 100 °C à l'aide d'un agitateur magnétique de marque MGS Srl (annexe) afin de faciliter la dissolution de la silice amorphe. Le durcisseur ainsi préparé est laissé fermer dans un bocal pendant au moins une semaine avant utilisation pour permettre la dissolution complète de la silice.

## **2-2- Méthodes expérimentales**

### **2-2-1- Préparation du calcium silicate hydraté et du calcium aluminate hydraté**

Le calcium silicate hydraté et calcium aluminate hydraté ont été synthétisés en mélangeant mécaniquement la poudre de Eggshell-900 (CaO) avec de l'eau distillée pendant 5 minutes dans un mortier en porcelaine afin d'obtenir le gel de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Le gel obtenu a été mélangé séparément avec les cendres de balles de riz et la bauxite calcinée pendant 30 minutes. Les mélanges obtenus ont été ensuite séchés dans une étuve de marque GenlabPrime à 80 °C pendant 24 h. Les différentes poudres obtenues ont été broyées séparément à l'aide d'un broyeur à boulet de marque MGS Sarl afin d'obtenir les poudres de calcium silicate hydraté et le calcium aluminate hydraté avec des rapports molaires  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  égaux à 1,0. Les poudres de calcium silicate hydraté et calcium aluminate hydraté ont été dénommées respectivement CSH et CAH. Les coquilles d'œufs calcinées, le calcium silicate hydraté et le calcium aluminate hydraté ont été utilisés dans ce travail comme source de calcium.

## **2-2-2- Synthèses des matériaux géopolymères**

### **2-2-2-1- Synthèse des matériaux géopolymères en milieu acide par addition de différentes sources de calcium**

#### **❖ Elaboration des matériaux géopolymères à base de déchets de briques de terres cuites**

Les matériaux géopolymères synthétisés en milieu acide contenant ou pas les calcium phosphates ont été préparé en mélangeant séparément la solution d'acide phosphorique à la poudre de déchets de briques. Les mélanges de déchets de briques et Eggshell-900, déchets de briques et CSH, déchets de briques et CAH ont été obtenus par addition de 10, 20, 40 et 50 g de Eggshell-900 ou CSH ou CAH à 100g de déchets de briques. Chaque formulation a été mélangée mécaniquement dans un mortier en porcelaine pendant 5 minutes et chaque pâte fraîche a été introduite dans des moules cubiques avec des dimensions de 40x40x40 mm. Les échantillons façonnés ont été laissés à la température ambiante pendant 24 h puis démoulés, scellés dans les plastiques et ensuite laissés pendant 28 jours à la température ambiante du laboratoire ( $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) avec un taux d'humidité de 68%. Les matériaux géopolymères synthétisés en milieu acide en utilisant des poudres de déchets de briques et la solution d'acide phosphorique ont été dénommés GPWB (appelé référence). Ceux obtenus par addition de 10, 20, 40 et 50g de Eggshell-900 à 100g de déchets de briques ont été respectivement nommés GWBEg10, GWBEg20, GWBEg40 et GWBEg50. Ceux provenant du mélange 100g de déchets de briques et 10, 20, 40 et 50g de CSH ont été nommés GWBCS10, GWBCS20, GWBCS40 et GWBCS50. Tandis que ceux provenant de 100g de déchets de briques et 10, 20, 40 et 50g de CAH ont été respectivement dénommés GWB10, GWBCA20, GWBCA40 et GWB50.

### **2-2-2-2- Synthèse des matériaux géopolymères en milieu alcalin**

#### **❖ Elaboration des matériaux géopolymères à base des metakaolins**

Les matériaux géopolymères provenant des metakaolins MK-MY33, MK-BALCO et MK-Dib2 ont été obtenus en ajoutant séparément la solution de sodium silicate à base de cendres de balles de riz préparé à chaque source d'aluminosilicate dans un mortier en porcelaine. Chaque formulation a été mélangé mécaniquement pendant 5 min et chaque spécimen frais a été introduit dans des moules cubiques de dimensions 40x40x40 mm. Chaque pâte moulée a été recouverte de sachet plastique et maintenue à la température ambiante du laboratoire pendant 24 h avant le démoulage. Les matériaux géopolymères provenant de MK-MY33, MK-BALCO et de MK-Dib2 ont respectivement été dénommés GPMKY33R, GPMKBR and GPMK. Les matériaux géopolymères obtenus ont été démoulé puis scellés dans des sachets en plastiques ensuite laissé

au laboratoire pendant 28 jours à la température de  $27 \pm 2^\circ\text{C}$  et avec un taux d'humidité relative de 60% avant les mesures des résistances à la compression.

❖ **Synthèse des matériaux géopolymères à base des mélanges déchets de briques cuites-alumine semi-cristalline et metakaolin-alumine semi-cristalline**

Les matériaux géopolymères de références sont obtenus en mélangeant séparément le durcisseur aux poudres du metakaolin et de déchets de briques. Ces derniers sont dénommés respectivement GMK0 et GWB0. Par la suite, les formulations sont effectuées en additionnant 25, 50, 75 et 100 g de bauxite calcinée à 250 g de poudre de metakaolin ou à 250 g de poudre de déchets de briques cuites. Les matériaux géopolymères ont été synthétisés en ajoutant d'abord du metakaolin ou des déchets de briques cuites à la bauxite calcinée. Les rapports massiques des matières premières (bauxite calcinée-metakaolin et bauxite calcinée-déchets de briques cuites) conçu comme suit bauxite calcinée/metakaolin ou bauxite calcinée/déchets de briques cuites sont respectivement égaux à 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4. Chaque poudre a été graduellement mélangée avec le durcisseur. Le rapport massique liquide/solide pour chaque matériau géopolymère est constant et égale à 0,65. Chaque composition a été mélangée manuellement pendant 5 minutes dans un mortier en porcelaine pour obtenir les différentes pâtes de matériaux géopolymères. Les pâtes fraîches obtenues ont été introduites dans des moules cubiques de 40 mm puis couvertes avec des plastiques et conservées à température ambiante du laboratoire pendant 24 heures. Ensuite, chaque composition a été démoulée puis conservée dans des plastiques pendant 28 jours à la température du laboratoire située autour de  $26 \pm 2^\circ\text{C}$  avec un taux d'humidité de 67 %. Les matériaux géopolymères obtenus en additionnant 25, 50, 75 et 100g de bauxite calcinée à 250g de metakaolin sont dénommés respectivement GMK25, GMK50, GMK75 et GMK100. De même, ceux obtenus en additionnant 25, 50, 75 et 100g de bauxite calcinée à 250g de rebus de briques de terres cuites sont dénommés respectivement GWB25, GWB50, GWB75 et GWB100. La conception mixte des matériaux géopolymères à partir du metakaolin et des déchets de briques cuites a été rapportée dans les tableaux VIII et IX.

**Tableau VIII** : Conception mixte des matériaux géopolymères issus du metakaolin.

Echantillons	Métakaolin(g)	Bauxite calcinée(g)	Réactif chimique(g)	Bauxite calcinée/métakaolin
GMK0	250	0	187.5	0
GMK25	250	25	187.5	0.1
GMK50	250	50	187.5	0.2
GMK75	250	75	210.8	0.3
GMK100	250	100	227.5	0.4

**Tableau IX** : Conception mixte des matériaux géopolymères issus des déchets de briques de terres cuites.

Echantillons	Déchets de briques(g)	Bauxite calcinée(g)	Réactif chimique(g)	Bauxite calcinée/Déchets de briques
GWB0	250	0	187.5	0
GWB25	250	25	187.5	0.1
GWB50	250	50	187.5	0.2
GWB75	250	75	210.8	0.3
GWB100	250	100	227.5	0.4

### 2-3- Méthodes de caractérisation des matières premières et des matériaux géopolymères

Les comportements de la silice amorphe et cristalline contenue dans la structure du metakaolin et des déchets de briques cuites lorsque l'alumine semi-cristalline a été ajoutée sur les propriétés des matériaux ainsi que la coexistence des réseaux poly(phospho-siloxo) et des calcium phosphates des matériaux géopolymères synthétisés en milieu acide ont été évalués par la mesure des résistances à la compression. Les propriétés structurales des matériaux géopolymères ont été étudiées sur les poudres utilisant la diffractométrie de rayons X et la spectroscopie infrarouge. La microstructure a été étudiée par observation des fragments des matériaux géopolymères issus des résistances à la compression en utilisant un microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

#### 2-3-1- Diffractométrie de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des matières premières et des matériaux géopolymères ont été obtenus à l'aide d'un Bruker D8 avec Lyn Xeve XET opérant par réflexion du rayonnement  $K\alpha$  du cuivre permettant une acquisition simultanée suivant les valeurs de  $2\theta$

comprises entre 5 et 80° avec un pas de 0,03° (2θ). Les phases cristallines présentes dans les matières premières et les matériaux géopolymères sont identifiées en utilisant le logiciel X'pert HighScore Plus. Ces analyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Minéralogie de Leibniz. Université de Hanovre, Allemagne.

### **2-3-2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Les spectres infrarouges des matières premières et des matériaux géopolymères ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre IR de marque Bruker Vertex 80 v en mode absorbance pour un balayage du nombre d'onde qui varie entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. Les spectres ont été enregistrés en utilisant la méthode KBr. Cette méthode consiste à mélanger environ 1 mg de poudre d'échantillon avec environ 200 mg de poudre de KBr. Le mélange est pressé à 100 KN à l'aide d'une presse hydraulique (ENERPAC P392, USA). Afin d'obtenir des pastilles, le nombre de scans est de 32 et la résolution de 2 cm<sup>-1</sup>. Les données ont été collectées à l'aide d'un logiciel OPUS. Cette analyse nous fournit des renseignements sur les groupements fonctionnels présents dans les matières premières et des matériaux géopolymères obtenus. Cette analyse a été réalisée au Département de Minéralogie de Leibniz Université de Hanovre, Allemagne.

### **2-3-3- Mesures des résistances à la compression**

Les résistances à la compression des matériaux géopolymères ont été effectuées avec la norme PR EN/ISO 679 utilisant une presse hydraulique (Impact Test Equipment Limited, UK KA20 3LR) avec une capacité de 250 KN. Elles ont été mesurées sur des échantillons cubiques maintenus pendant 28 jours à la température ambiante du laboratoire. Les résistances à la compression ont été déterminées avec une vitesse de charge maintenue constante à 0,50 MPa/s. Ces mesures ont été effectuées dans le Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Génie des Matériaux de l'Université de Yaoundé I.

### **2-2-4- Microscopie électronique à balayage couplée à EDS**

La microscopie électronique à balayage permet d'étudier la morphologie des échantillons préalablement polis et métallisés avec de l'Or. Les images micrographiques observées ont été couplées avec la microanalyse utilisant la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). L'observation de ces fragments sélectionnés a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type JEOL JSM-6390A avec un voltage de 30.0 KV plusieurs grossissements. Cette analyse a été effectuée dans le laboratoire de Minéralogie de Leibniz Université de Hanovre, Allemagne.

## **CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

### 3-1- Caractérisation des matières premières

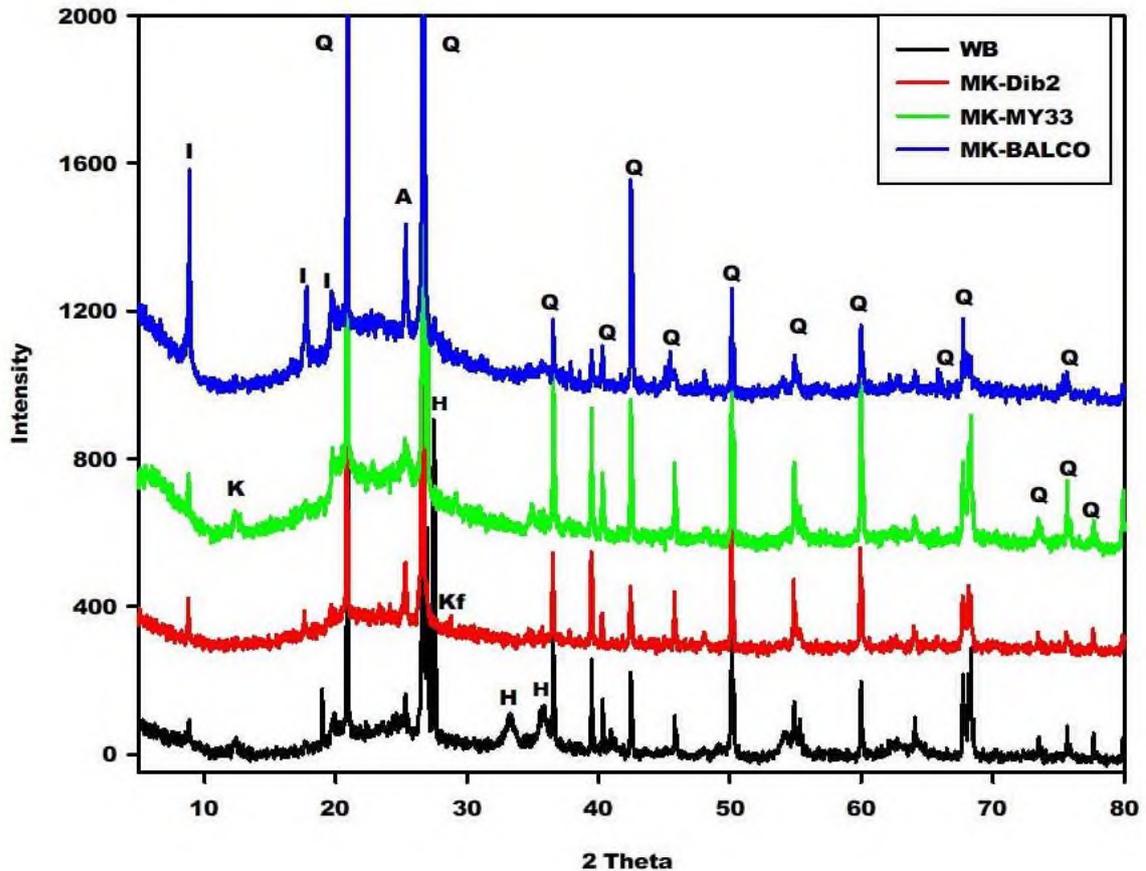
#### Introduction

Il est question dans cette partie du travail de présenter les résultats obtenus après caractérisations des différentes matières premières utilisés et mentionnées au chapitre 2. Les différentes techniques d'analyses effectués sur ces matières premières sont la diffractométrie de rayons X, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier et la microscopie électronique à balayage. Ces caractérisations nous ont permis d'évaluer le caractère amorphe et cristallin des matières premières (rebus de briques de terres cuites, metakaolins, cendres de balles de riz, bauxite, coquilles d'œufs de poules, le calcium silicate hydraté et calcium aluminate hydraté) et la morphologie des particules de metakaolins et les rebus de briques de terres cuites.

#### 3-1-1- Diffractogrammes de rayons X

##### 3-1-1-1- Diffractogrammes de rayons X des rebus de briques cuites et des metakaolins

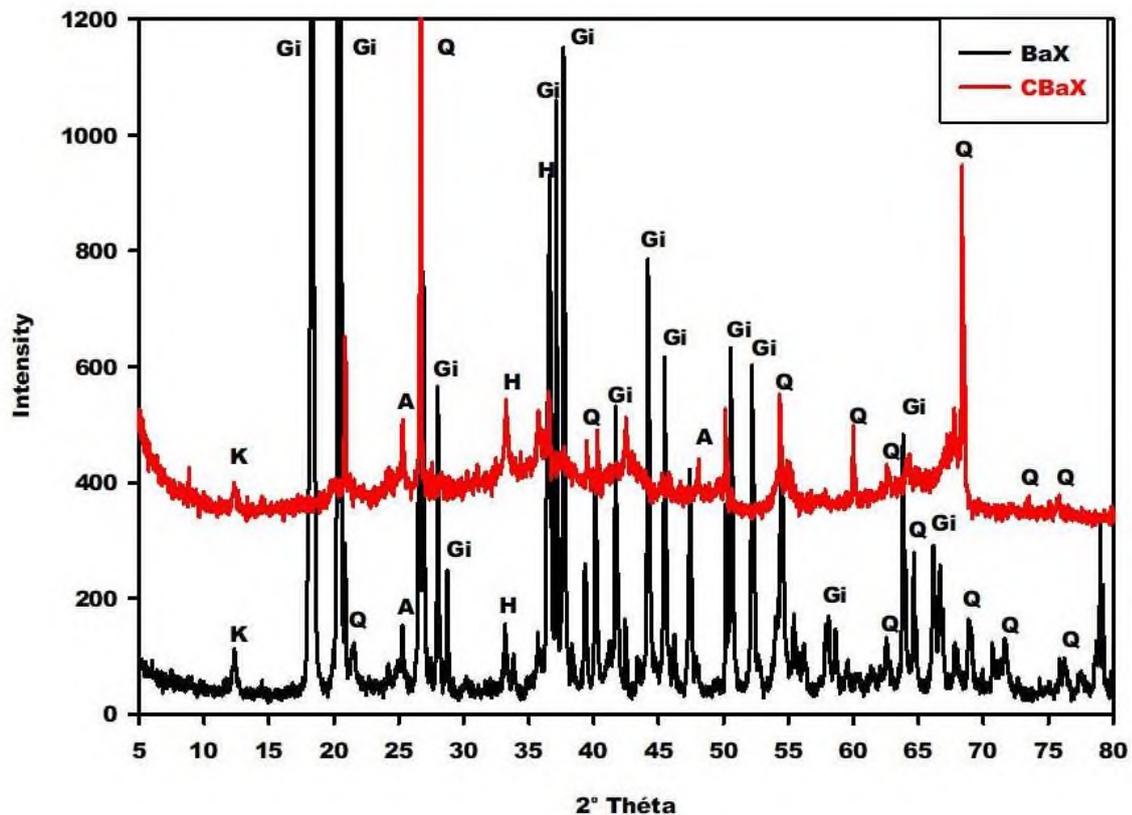
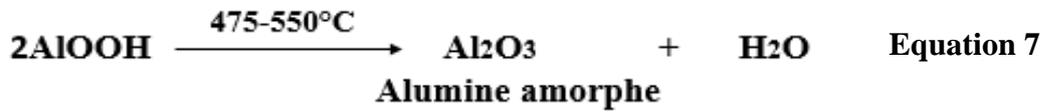
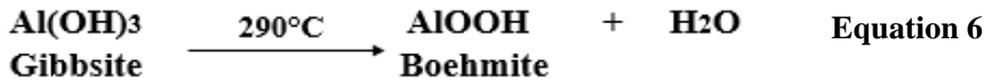
Les diffractogrammes de rayons X des rebus de briques de terres cuites (WB), des metakaolins dénommés MK-MY33, MK-Balco et MK-Dib2 sont présentés sur la Figure 7. Ces diffractogrammes indiquent la présence des pics de l'illite, l'anatase et du quartz. En plus de ces minéraux cristallins, le pic du feldspath potassique est observé à environ  $27,8^\circ(2\theta)$  sur le diffractogramme de rayons X du metakaolin MK-Dib2. Le pic principal de la kaolinite avec une faible intensité apparaît à environ  $12,16(2\theta)$  sur les diffractogrammes de rayons X de WB et MK-MY33. En plus de ces phases cristallines le diffractogramme de rayons X des rebus de briques de terres cuites montre des larges pics de l'hématite. La présence de ce minéral de fer est en accord avec la composition chimique (Tableau VI) qui indique la présence de 9,64% d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et sa coloration rouge. Les larges pics de l'hématite qui apparaissent à environ  $33,29$  et  $35,87^\circ(2\theta)$  suggère la présence des nanoparticules d'hématite (**Londoño-Restrepo et al., 2019**) créant ainsi des sites de nucléation dans la structure de WB. Les diffractogrammes de rayons X de ces matériaux indiquent également la présence d'un large dôme compris entre  $15$  et  $35^\circ(2\theta)$  correspondant à la metakaolinite. L'intensité de ces halos de diffraction sur les diffractogrammes de MK-MY33 et MK-BALCO sont très élevées suggérant que ces matières premières ont une teneur élevée en phase aluminosilicate amorphe.



**Figure 7 :** Diffractogrammes de rayons X des déchets de briques de terres cuites (WB), des metakaolins locaux (MK-MY33 et MK-Dib2) et standard (MK-BALCO). I, K, Kf, Q, A et H désignent respectivement les pics de l’illite, kaolinite, K-feldspath, quartz, anatase et hématite.

### 3-1-1-2- Diffractogrammes de rayons X de la bauxite (BaX) et bauxite calcinée (CBaX)

Les diffractogrammes de rayons X de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée (CBaX) sont présentés sur la Figure 8. Ces diffractogrammes présentent des pics de la kaolinite, anatase, hématite et quelques pics du quartz. Toutefois, le pic de la gibbsite est uniquement observé sur le diffractogramme de la bauxite non calcinée. En plus de ces phases cristallines, le diffractogramme de la bauxite calcinée (CBaX) présente un faible dôme compris entre 18 et 53° (2θ) correspondant à l’alumine amorphe et aux traces de la metakaolinite. On observe également un dôme plus prononcé autour de 67° (2θ) attribué à l’alumine amorphe. Les étapes de la formation de l’alumine amorphe dans la structure de CBaX sont décrites par les équations 6 et 7 ci-dessous :

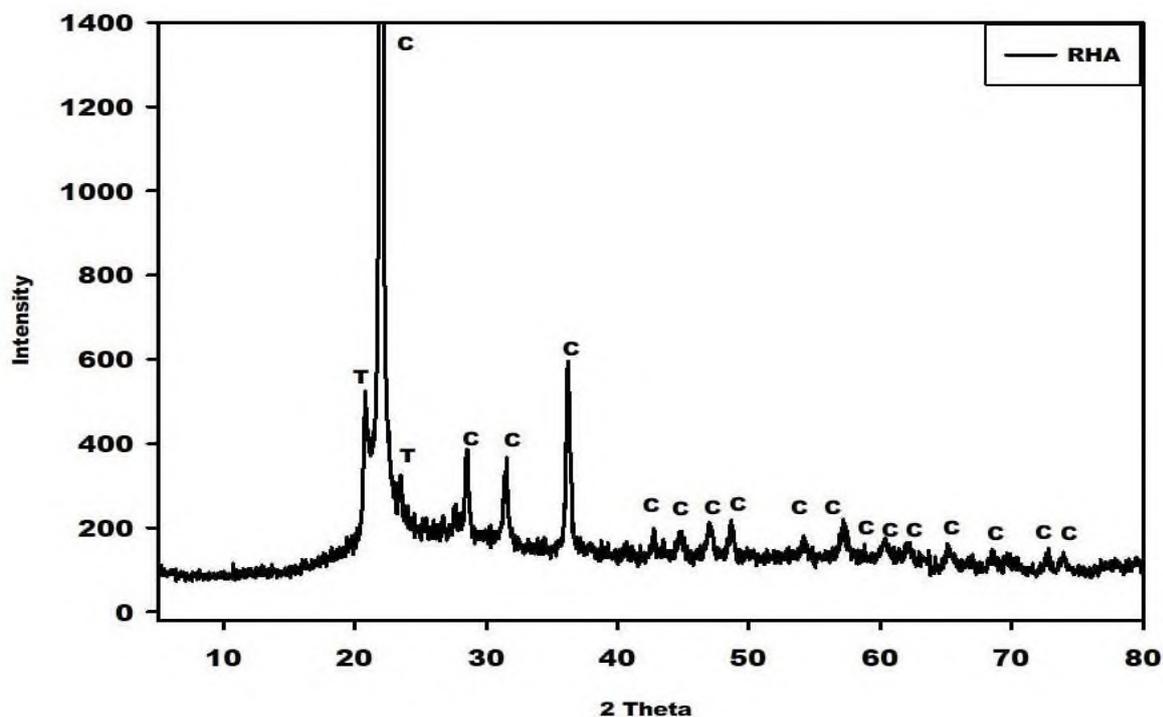


**Figure 8:** Diffractogrammes de rayons X de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée (CBaX).

K, Gi, Q, A et H représente respectivement les pics de kaolinite, gibbsite, quartz, anatase et hématisite.

### 3-1-1-3- Diffractogramme de rayons X des cendres de balles de riz (RHA)

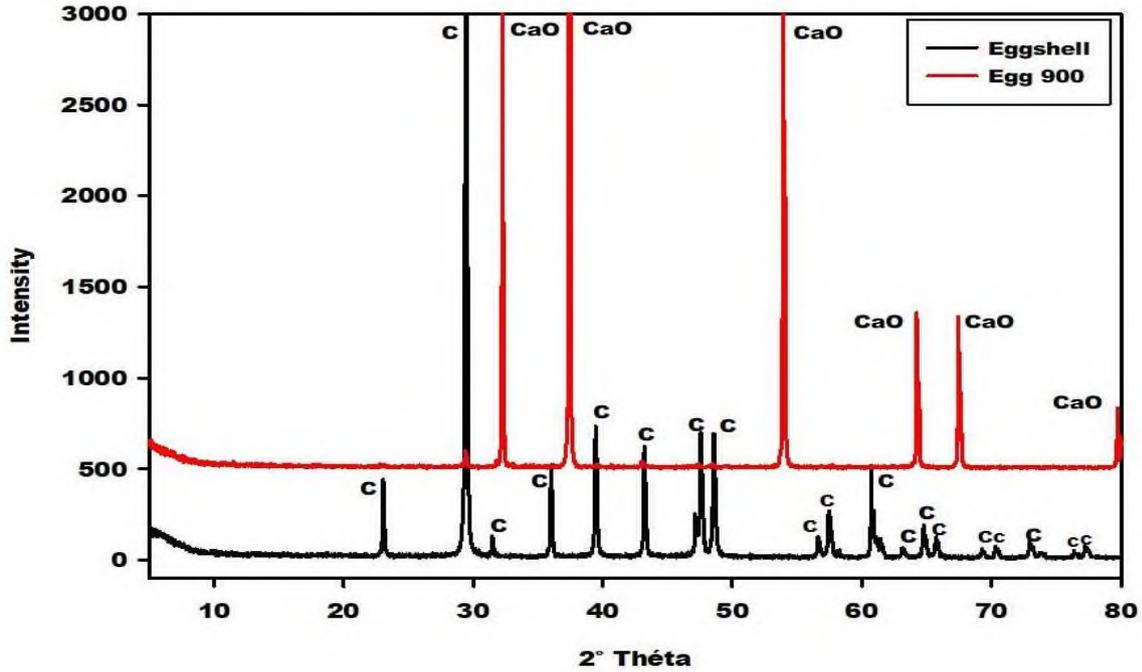
Le diffractogramme de rayons X des cendres de balles de riz (RHA) est présenté sur la Figure 9. Ce diffractogramme montre la présence d'un halo de diffraction compris entre 15 et 45° (2θ). Ce halo de diffraction correspond à la présence de silice amorphe dans la structure des cendres de balles de riz. En plus de cette silice amorphe, le diffractogramme de rayons X des cendres de balles de riz montre la présence des pics de la cristobalite et de la tridymite.



**Figure 9:** Diffractogramme de rayons X des cendres de balles de riz (RHA). C et T représentent respectivement les pics de la cristobalite et la tridymite.

### 3-1-1-4- Diffractogrammes de rayons X de la poudre des coquilles d’œufs non calcinée (Eggshell) et calcinée (Eggshell-900)

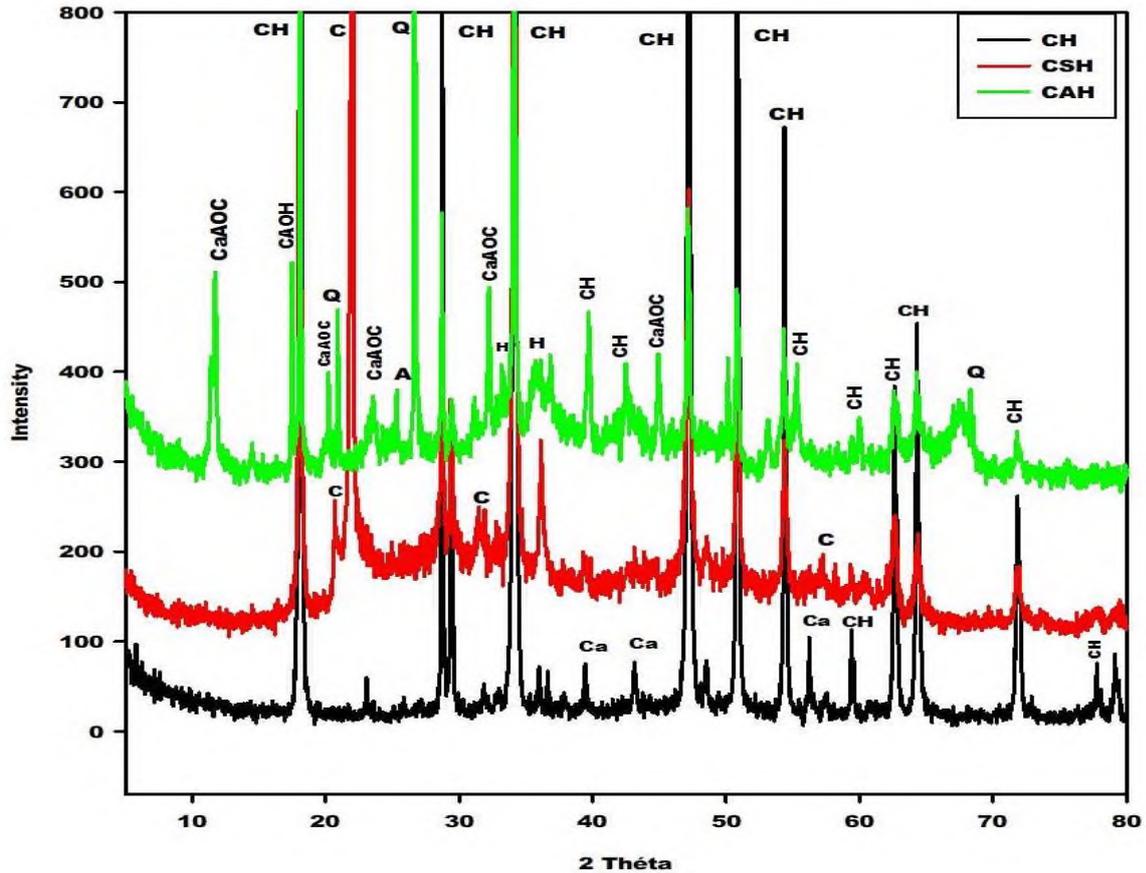
Les diffractogrammes de rayons X de la poudre de coquilles d’œufs (Eggshell) et coquilles d’œufs calcinées (Eggshell-900) sont présentés sur la Figure 10. Le diffractogramme de rayons X des poudres de coquilles d’œufs présente les pics caractéristiques de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Celui des coquilles d’œufs calcinées à  $900^\circ\text{C}$  (Eggshell-900) indique les pics de calcium oxyde (CaO) avec des distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) à 2,76 ; 2,39 ; 1,69 ; 1,44 ; 1,38 et 1,20 Å. Outre les pics de CaO, des pics résiduels de calcite ont été observés à 3,02 et 2,41 Å sur le diffractogramme de rayons X des coquilles d’œufs calcinées (Eggshell-900). Cela suggère une décomposition incomplète de la calcite lors du processus de calcination.



**Figure 10:** Diffractogrammes de rayons X de la poudre de coquilles d'œufs (Eggshell) et coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900), (C : calcite, CaO: calcium oxyde).

### 3-1-1-5- Diffractogrammes de rayons X des différentes sources de calcium

La figure 11, présente les diffractogrammes de rayons X du calcium silicate hydraté (CSH) et calcium aluminate hydraté (CAH). Ces diffractogrammes indiquent la présence des pics du calcium hydroxyde (CH) lesquelles sont comparés au diffractogramme de la portlandite  $[Ca(OH)_2]$  obtenue par ajout de l'eau distillée à la poudre de coquilles d'œufs calcinée (CaO). Le diffractogramme de rayons X du calcium silicate hydraté (CSH) montre les pics de la cristobalite et un dôme situé entre 18 et 45° (2 $\theta$ ). Ce large dôme correspond à la phase amorphe contenue dans la structure du calcium silicate hydraté. Outre les pics du calcium hydroxyde, le diffractogramme de rayons X du calcium aluminate hydraté indique la présence des pics du calcium aluminium oxyde carbonate hydraté (CaAOC) et du calcium aluminium oxyde hydraté (CAOH) associé aux phases telles que le quartz, l'anatase et l'hématite. La formation du CaAOC peut être attribuée à la carbonation du calcium aluminate hydraté. L'alumine amorphe est observée autour de 35,96 ; 55,26 et 67,47° (2 $\theta$ ) et le dôme est situé entre 20 et 65° (2 $\theta$ ).



**Figure 11:** Diffractogrammes de rayons X du Calcium Hydroxyde (CH), Calcium Silicate Hydraté (CSH) et Calcium Aluminate Hydraté (CAH), (CaAOC : Calcium Aluminium Oxyde Carbonate Hydrté, CAO<sub>H</sub> : Calcium Aluminium Oxyde Hydraté, A : anatase, Q; quartz).

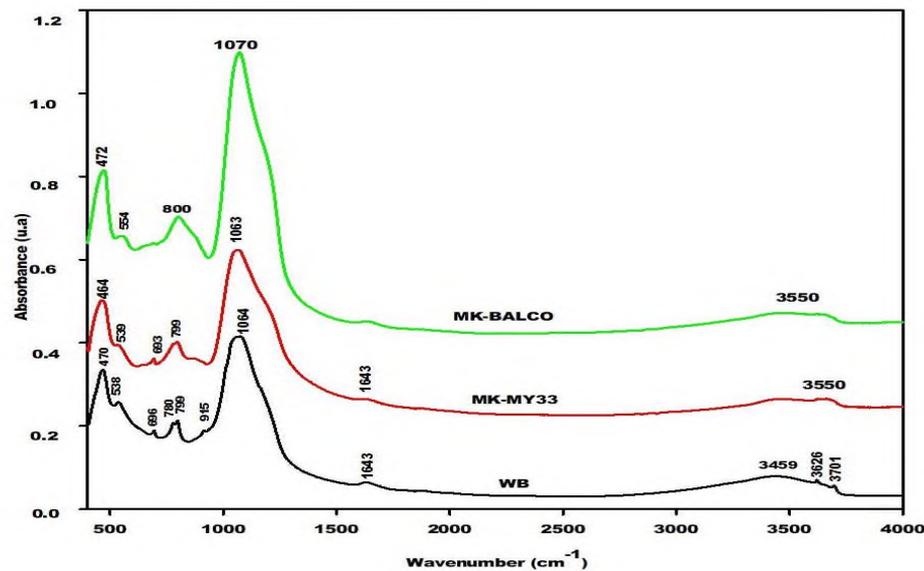
### 3-1-2- Spectres infrarouges

#### 3-1-2-1- Spectres infrarouges et contribution du quartz dans la structure des déchets de brique cuites (WB) et des metakaolins (MK-MY33 et MK-Balco)

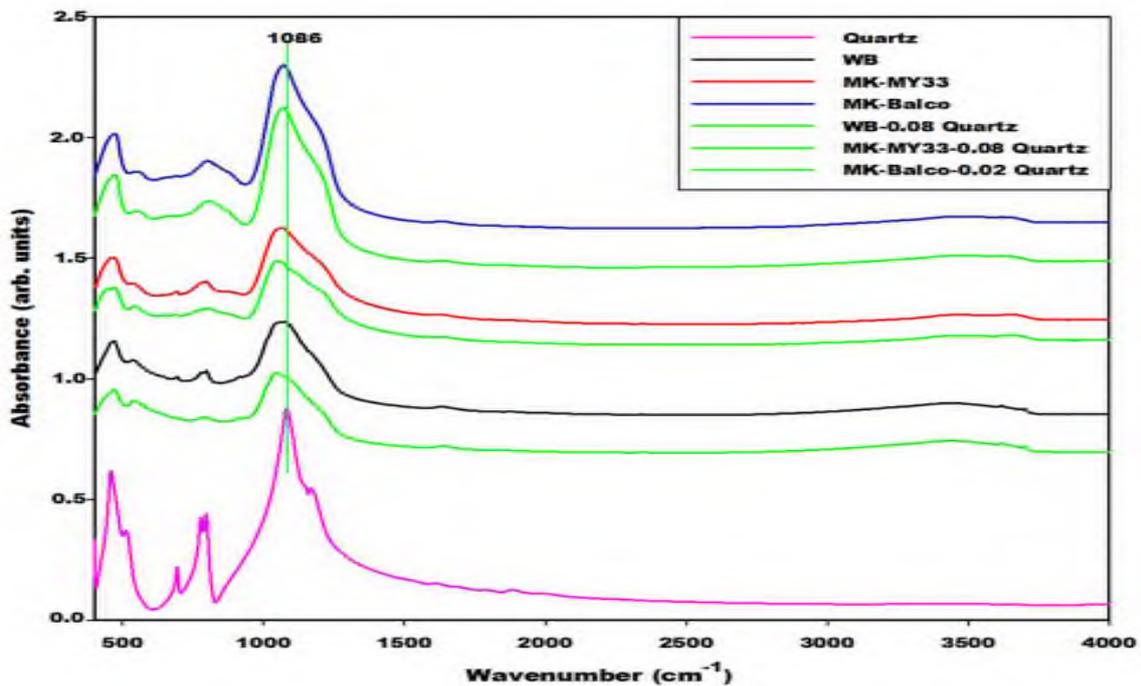
La figure 12 présentent les spectres infrarouges des metakaolins MK-MY33, MK-Balco et des rebus de briques de terres cuites (WB). Les bandes d'absorptions à 464-472, 538-554, 693-696, 780, 799-800, 915, 1643 et 3450-3550  $\text{cm}^{-1}$  ont été déjà décrites par plusieurs chercheurs (Kurczewska et al., 2017 ; Li et al., 2017 ; Tchakouté et al., 2020). La présence des bandes d'absorptions à 915, 3626, 3701  $\text{cm}^{-1}$  et celle à 538  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge des rebus de briques de terres cuites sont attribuées respectivement à la kaolinite résiduelle et aux liaisons Fe-O de l'hématite contenu dans cette matière première. Ceci corrobore bien les résultats du diffractogramme de rayons X des rebus de briques de terres cuites (WB) qui montre le pic principal de la kaolinite. Les bandes d'absorptions à 1064, 1063 et 1070  $\text{cm}^{-1}$  respectivement sur les spectres infrarouges de WB, MK-MY33 et MK-Balco sont attribuées aux vibrations

d'élongation symétrique et asymétrique de Si-O-Si et Si-O-Al. Les valeurs du nombre d'onde de ces bandes sont plus faibles sur les spectres infrarouges de WB et MK-MY33 par rapport à celui de MK-Balco. Concernant MK-MY33, cette valeur inférieure du nombre d'onde pourrait être due à une teneur importante d'atome d'aluminium Al en coordination IV dans sa structure. Tandis que celui de WB pourrait être attribué à la substitution partielle de Al par Fe en coordination IV créant ainsi des sites de nucléation supplémentaires dans la structure de ces déchets riches en aluminosilicates. Cette hypothèse est justifiée par la faible teneur en alumine (22,50%) et une teneur élevée en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9,64%) dans la structure des déchets de briques de terres cuites par rapport à MY33 qui contient 34,46% d'alumine et 1,05% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau VI). La présence des nanoparticules d'hématite dans la structure des rebus de briques de terres cuites est confirmée par les larges pics de l'hématite à 33,29 et 35,85° (2θ) observés sur le diffractogramme de rayons X de WB (Figures 7).

La Figure 13 présente les spectres résultants appelés pratiquement metakaolinite sont représentés par des courbes vertes en dessous de chaque spectre de matière première. Les résultats obtenus permettent de conclure que la teneur en quartz a été évaluée à environ 8% en masse pour MK-MY33 et WB, et approximativement 2% en masse pour MK-Balco. La composition chimique de WB présentée dans le Tableau VI indique la teneur en SiO<sub>2</sub> est de 60,98%. Cela suggère que les déchets de briques de terres cuites contiennent une quantité importante de silice amorphe dans sa structure.



**Figure 12:** Spectres infrarouges des déchets de briques cuites (WB), du metakaolin local (MK-MY33) et du metakaolin standard (MK-Balco).

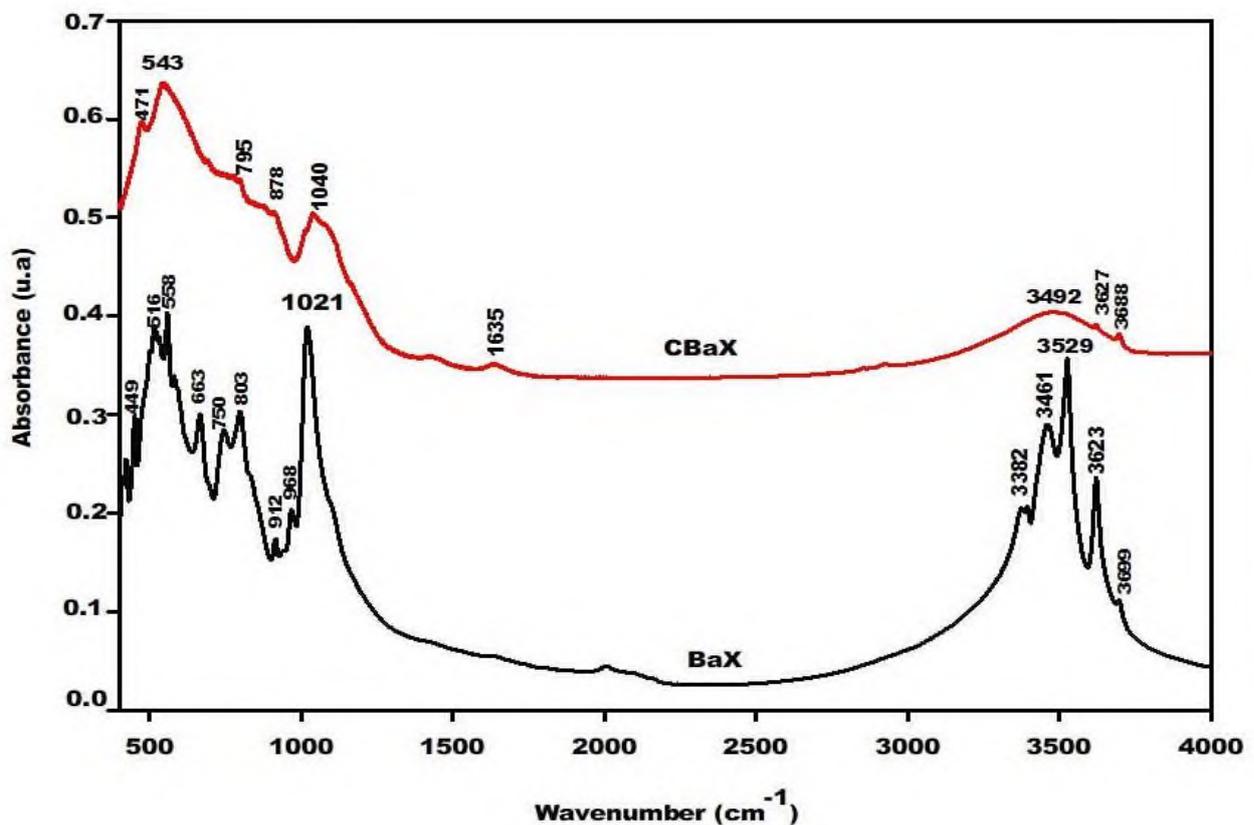


**Figure 13:** Spectres infrarouges des déchets de briques cuites (WB), du metakaolin local (MY33), du metakaolin standard (MK-Balco) et du quartz soustrait (ligne verte) par rapport au quartz.

### 3-1-2-2- Spectres infrarouges de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée (CBaX)

La figure 14 ci-dessous présente les spectres infrarouges de la bauxite (BaX) et bauxite calcinée (CBaX). Les bandes d'absorptions à 3623, 3529, 3461 et 3382  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre IR de BaX sont attribuées aux vibrations d'élongations des groupements hydroxyle (O-H) de la gibbsite d'après **Frost et al. (1999a)**. Les bandes d'absorptions à 3699 et 3627  $\text{cm}^{-1}$  observées sur les spectres infrarouges de BaX et CBaX sont attribuées aux modes de vibrations d'élongations des groupes hydroxyle (O-H) de la kaolinite. Sa présence est confirmée par l'apparition du pic principal de la kaolinite sur le diffractogramme de rayons X de la bauxite (Figure 8). Les spectres infrarouges de BaX et CBaX indiquent la présence d'une bande d'absorption de faible intensité autour de 1635  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes de déformation des molécules d'eau dans la structure des deux échantillons. Les bandes d'absorptions (3382, 3461, 3623 et 3529  $\text{cm}^{-1}$ ) précédemment attribuées à la gibbsite sur le spectre infrarouge de la bauxite (BaX) disparaissent sur le spectre IR de la bauxite calcinée (CBaX). Ceci entraîne la formation d'une large bande autour de 3491  $\text{cm}^{-1}$ . La disparition de ces trois bandes est attribuée à la transformation de la gibbsite en alumine amorphe (**Tchakouté et al., 2015**). Les bandes d'absorptions à 1021, 968 et 912  $\text{cm}^{-1}$  observées sur le spectre de la bauxite (BaX) sont attribuées aux vibrations de

déformations des liaisons O-H. Les bandes à 803, 750, 663, 558 et 516  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibrations de déformations et d'élongations de  $\text{AlO}_6$  (Boumaza et al., 2009). Pan et al. (2018) ont rapportés que la bande d'absorption à 471  $\text{cm}^{-1}$  observée sur le spectre infrarouge de la bauxite calcinée est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons sialates (Si-O-Al). Celle à 543  $\text{cm}^{-1}$  observée sur le spectre IR de CBaX correspond aux modes de vibrations de déformation des liaisons Al-O dans  $\text{AlO}_6$ . Les bandes d'absorptions à 795 et 1040  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre de CBaX sont respectivement assignées aux vibrations d'élongation de Al-O dans la structure de  $\text{AlO}_4$  tétraédrique et la liaison Al-OH (Zidi et al., 2019).

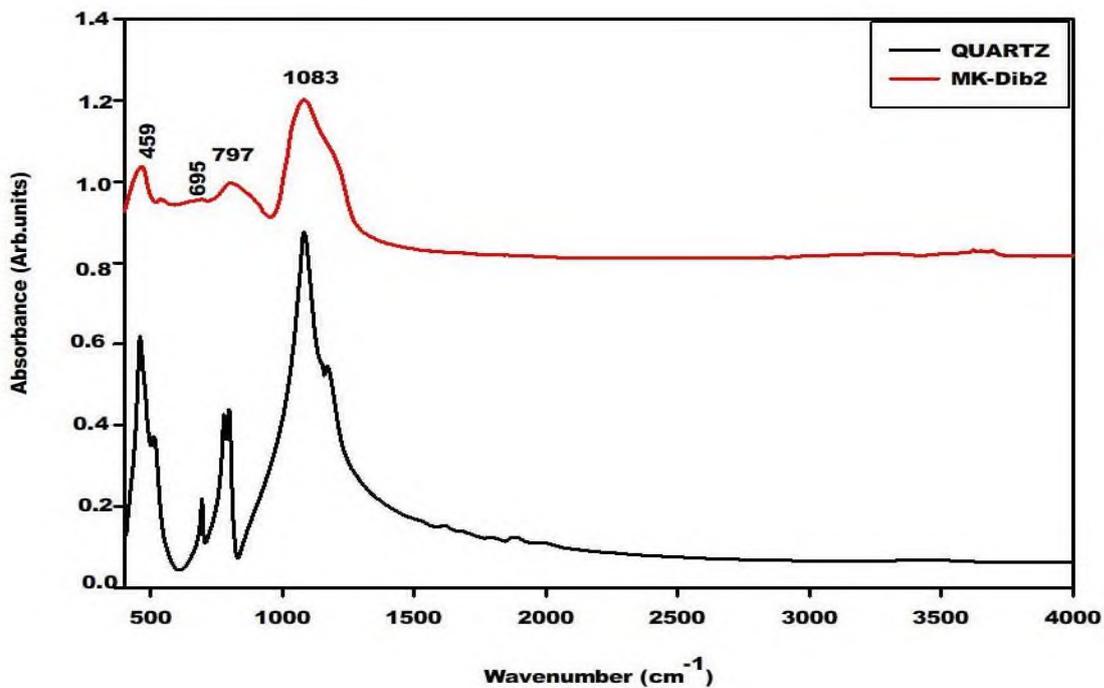


**Figure 14:** Spectres infrarouges de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée (CBaX).

### 3-1-2-3- Spectres infrarouges du metakaolin (MK-Dib2) et du quartz de référence

Les spectres infrarouges du metakaolin et du quartz sont présentés sur la figure 15 ci-dessous. La bande à 459  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge du metakaolin MK-Dib2 est attribuée au mode de vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si (Tironi et al., 2012). Les bandes à 695

et  $797\text{ cm}^{-1}$  appartiennent aux modes de vibrations des liaisons Si-O-Si du quartz (Tchakouté et al., 2015). La bande d'absorption à  $1083\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du metakaolin est attribuée aux modes vibrations d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. Par comparaison au spectre du quartz, il est évident que la bande principale étroite observée sur le spectre du metakaolin pourrait être attribuée à la teneur élevée en quartz. En ce qui concerne la composition chimique du kaolin dans le **Tableau VI**, on observe que le metakaolin contient environ 59,60% de silicium oxyde ( $\text{SiO}_2$ ). La combinaison de la composition chimique et le spectre infrarouge du metakaolin nous amène à conclure que ce dernier est riche en quartz. La teneur élevée en quartz dans MK-Dib2 est également confirmée par les intensités plus élevées des bandes d'absorption à  $459$  et  $797\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR du metakaolin MK-Dib2 comparés à celles observées sur le spectre des rebuts de briques de terres cuites (**Figure 12**).



**Figure 15:** Spectres infrarouges, du metakaolin local (MK-Dib2) et du quartz soustrait (ligne noir) par rapport au quartz.

### 3-1-2-4- Spectre infrarouge des cendres de balles de riz

Le spectre infrarouge des cendres de balles de riz (RHA) est indiqué sur la figure 16. Sur ce spectre, la bande à  $470\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux liaisons Si-O-Si. La bande d'absorption à  $618\text{ cm}^{-1}$  et celle épaulée à  $1198\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à  $\alpha$ -cristobalite (Prasetyoko et al., 2006 ; Tang et al., 2015). Cette observation est confirmée par le diffractogramme de rayons X du RHA qui ne présente que les pics de la cristobalite. Les bandes à  $792$  et  $1098\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la silice

amorphe (Rees et al., 2007 ; Tang et al., 2015). Ce résultat est confirmé sur le diffractogramme de rayons X de RHA (Figure 17) qui présente un dôme situé entre 18 et 40° (2θ) caractéristique de la silice amorphe. Cette silice amorphe joue un rôle important dans la synthèse des matériaux géopolymères car elle est très réactive (Yang et al., 2009). La bande à 1643 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux modes de vibrations des liaisons H-O-H des molécules d'eau.

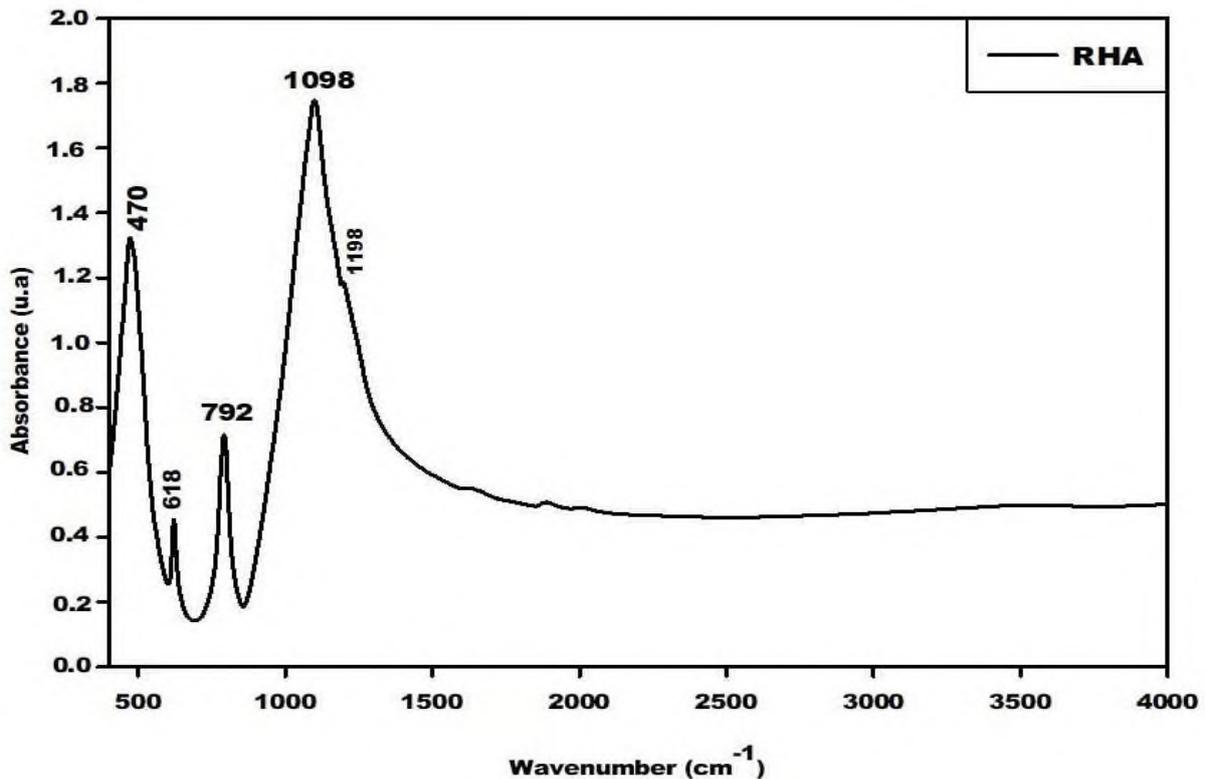
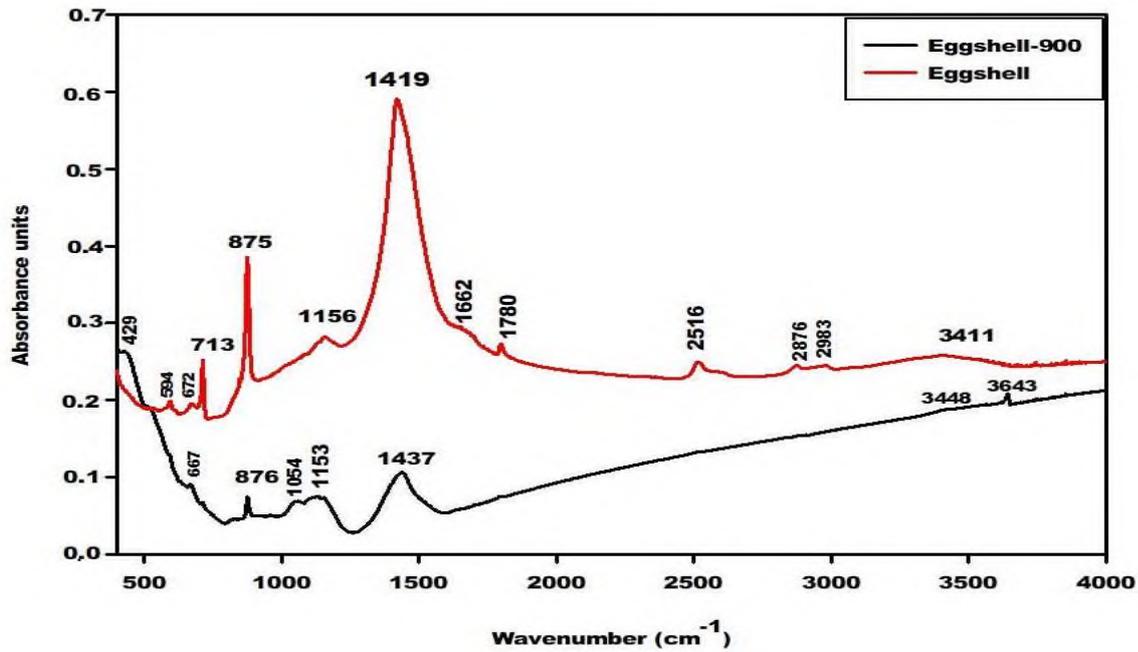


Figure 16: Spectre infrarouge des cendres de balles de riz.

### 3-1-2-5- Spectres infrarouges des poudres de coquilles d'œufs (Eggshell) et coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900).

La figure 17 présente les spectres infrarouges des coquilles d'œufs (Eggshell) et coquilles d'œufs calcinées à 900°C (Eggshell-900). On observe des bandes d'absorptions à 429 et 594 cm<sup>-1</sup> uniquement sur les spectres IR de Eggshell correspondant respectivement aux liaisons O-Ca-O et Ca-O (Anjaneyulu et al., 2014 ; Choudhary et al., 2015). Les bandes d'absorptions à 667 et 672 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes de vibrations du CO<sub>2</sub> (Echigol et al., 2005). Les bandes d'absorptions à 713, 875, 876, 1419 et 1437 cm<sup>-1</sup> observés sur les deux spectres correspondent aux modes de vibrations d'élongation des liaisons C-O de la calcite (Lee et al., 2008 ; Li et al., 2012). L'intensité de ces bandes est plus faible sur le spectre IR de Eggshell-900. Cette observation suggère la décomposition incomplète de la calcite au cours du processus

de calcination. Les bandes d'absorptions à 672, 1054, 1153 et 1156  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux ions  $\text{CO}_3^{2-}$  de la calcite (Hongxia et al., 2011). La bande à 1780  $\text{cm}^{-1}$  observée sur le spectre IR de Eggshell avec une faible intensité sur le spectre IR de Eggshell-900 est associée aux liaisons C=O des carbonates (Tangboriboon et al., 2012). Les bandes à 2516, 2876 et 2983  $\text{cm}^{-1}$  observées uniquement sur le spectre IR de Eggshell sont attribuées aux modes de vibrations des liaisons



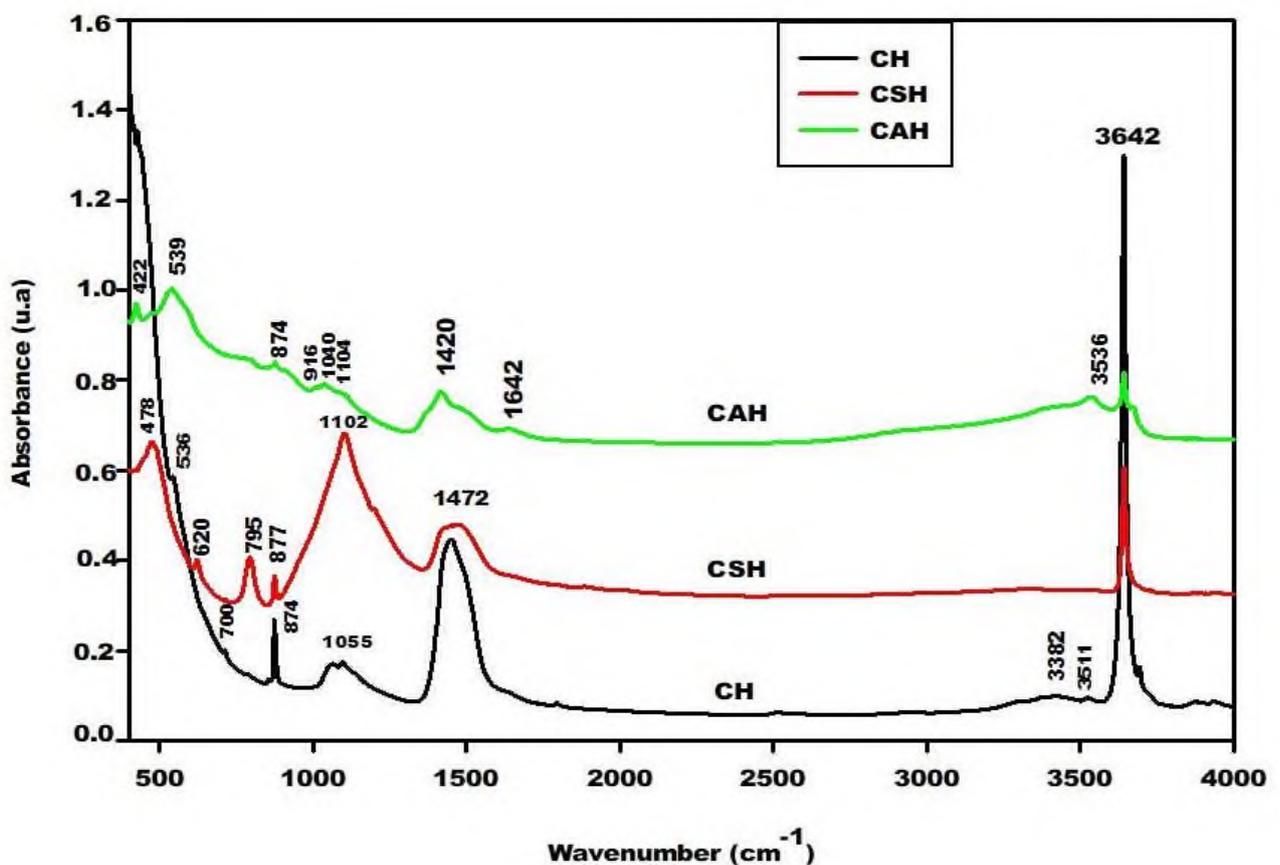
CH et C-O contenues dans la matière organique (Anjaneyulu et al., 2014). Les bandes d'absorptions à 3411 et 3448 puis à 1662  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux liaisons O-H et H-O-H des molécules d'eau. La bande à 3643  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement O-H.

**Figure 17:** Spectres infrarouges des coquilles d'oeufs (Eggshell) et coquilles d'oeufs calcinées (Eggshell-900).

### 3-1-2-6- Spectres infrarouges du calcium hydroxyde (CH), calcium silicate hydraté (CSH) et du calcium aluminate hydraté (CAH).

Les spectres infrarouges du calcium hydroxyde (CH), du calcium aluminate hydraté et du calcium silicate hydraté sont représentés sur la **figure 18**. Il ressort de cette figure que les spectres IR du calcium hydroxyde et celui du calcium aluminate hydraté indiquent la présence des bandes d'absorptions à 874 et 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées aux modes de vibrations des liaisons C-O de l'ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) contenu dans la structure du CAH. Ceci est en accord avec l'apparition des pics de réflexion du calcium aluminium oxyde carbonate hydraté (CaAOC) observés sur le diffractogramme de rayons X du calcium aluminate hydraté (CAH). La bande à 539  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformations des liaisons Al-O dans la structure de  $\text{AlO}_6$  octaédrique.

Celle observée à  $916\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux modes de vibrations du groupement aluminol (Al-OH). D'après **Zidi et al. (2019)**, les bandes à  $1040$  et  $1104\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR du calcium aluminate hydraté sont attribuées aux modes de vibrations des liaisons Al-OH. **Baltakys et al. (2007)** ont rapporté que la bande d'absorption avec une grande intensité à  $3642\text{ cm}^{-1}$  observée sur le spectre IR du calcium aluminate hydraté semi-cristallin et du calcium silicate hydraté est attribuée aux modes de vibrations de O-H du calcium hydroxyde ou de la portlandite. Les spectres infrarouges calcium hydroxyde (CH) préparé par mélange des poudres de coquilles d'œufs calcinées à  $900^\circ\text{C}$  (CaO) avec de l'eau distillée, et celui calcium silicate hydraté (CSH) présentés sur la figure 13 ont été déjà décrit par **Tchakouté et al. (2020)**.



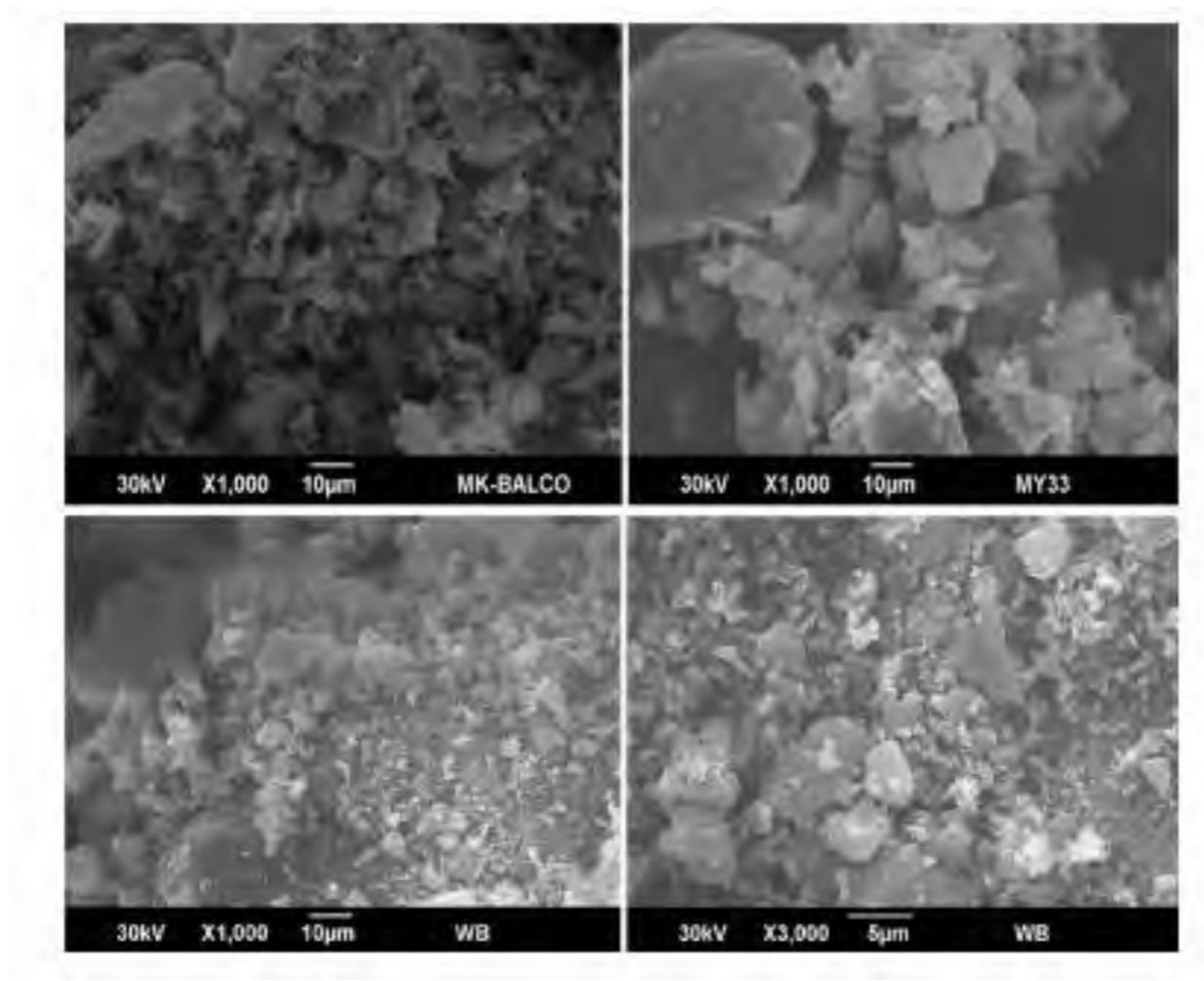
**Figure 18:** Spectres infrarouges du calcium hydroxyde (CH), calcium silicate hydraté (CSH) et calcium aluminate hydraté (CAH).

### 3-1-3- Microstructures

#### 3-1-3-1- Morphologies des déchets de briques cuites et des metakaolins

La figure 19 illustre la morphologie des déchets de briques (WB) et des metakaolins (MK-MY33 et MK-Balco). Les images micrographiques des metakaolins (MK-MY33 et MK-Balco)

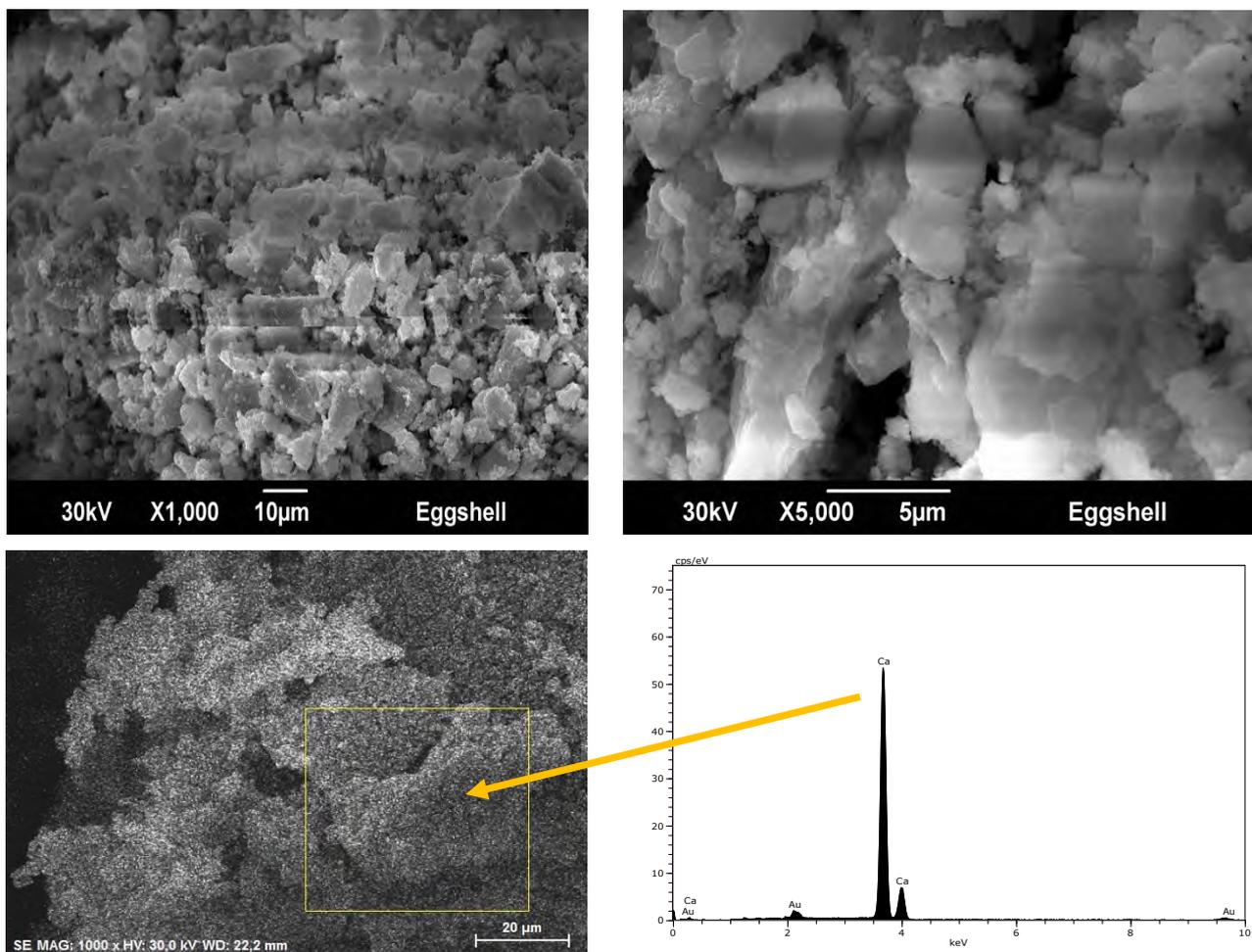
montrent des microstructures qui ont une forme irrégulière et lamellaire avec des grosses particules. Tandis que l'image des déchets de briques cuites (WB) est irrégulière et constituée d'un mélange de particules de forme plate et sphérique de petites tailles. La forme sphérique pourrait être attribuée à la silice amorphe dans la structure des déchets de briques de terres cuites. Les formes sphériques avec des tailles de particules plus petites sont clairement observées sur la micrographie des déchets de briques cuites (WB) à un grossissement de 3000x.



**Figure 19:** Micrographies des metakaolins (MK-MY33, MK-Balco) et des déchets de briques cuites (WB).

### 3-1-3-2- Microstructure des poudres de coquilles d'œufs

La figure 20 présente les micrographies couplées aux microanalyses des poudres des coquilles d'œufs. La morphologie des coquilles d'œufs observée avec un grossissement de 1000x et 5000x montre que les cristaux de la calcite se sont agglomérés. L'EDS de la zone sélectionnée indiquent une forte concentration en Ca, confirmant la teneur élevée en CaO dans les poudres de coquilles d'œufs comme l'a montré les analyses chimiques (Tableau VII).



**Figure 20:** Micrographies couplés aux microanalyses des poudres de coquilles d'œufs de poules.

### 3-1-4- Conclusion

Le but de cette première partie était de caractériser les matières premières afin de déterminer leur aptitude à être utilisées comme matières premières pour la synthèse des matériaux géopolymères en milieu acide et basique. Les diffractogrammes de rayons X des déchets de briques (WB) et des metakaolins (MK-BALCO, MK-MY33 et MK-Dib2) montrent la présence des dômes qui sont attribués aux phases aluminosilicate amorphes (metakaolinite) contenues dans ces matières premières. Les rebuts de briques montrent la présence des pics de l'hématite sur son diffractogramme de rayons X ce que confirme sa composition chimique qui a révélé que ce matériau contenait environ 9,64% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La structure de la bauxite calcinée montre la présence d'un faible dôme sur son diffractogramme. Outre les pics du calcium hydroxyde, le diffractogramme de rayons X du calcium aluminat hydraté indique la présence de nouvelles

phases cristallines telles que le calcium aluminium oxyde carbonate hydraté (CaAOC) et le calcium aluminium oxyde hydraté (CAOH). La formation du CaAOC peut être attribuée à la carbonation du calcium aluminat hydraté. Les déchets de briques cuites présentent une microstructure irrégulière constituée de particules sphériques de petites tailles comparés aux metakaolins qui montrent la présence d'une microstructure irrégulière avec de grosses particules.

### **3-2- Influence du type de durcisseur sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des matériaux géopolymères**

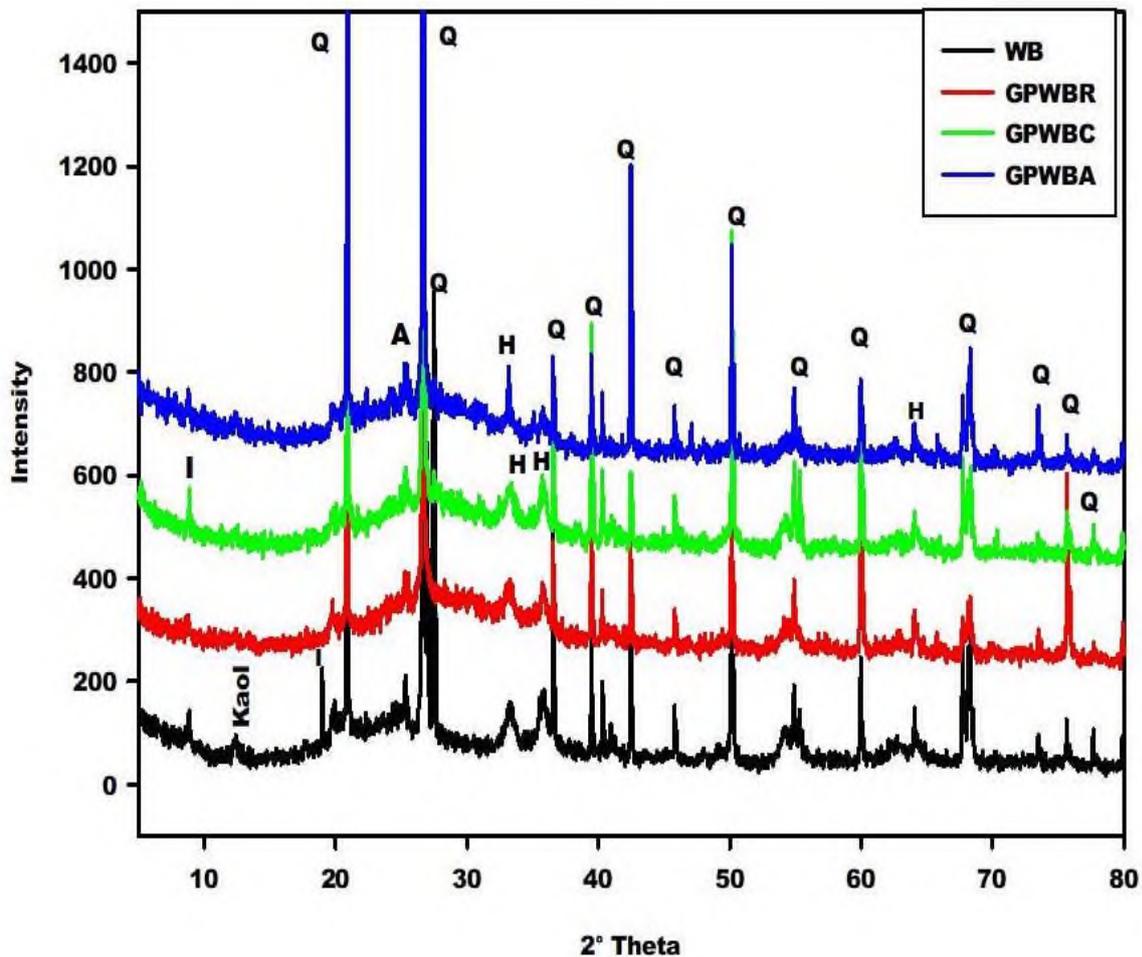
#### **Introduction**

L'objectif principal de cette partie était d'évaluer l'influence de différents types de durcisseurs sur le processus de géopolymérisation d'une source d'aluminosilicate issu des briques de terres cuites. Les déchets de briques cuites ont été utilisés comme principale source d'aluminosilicate dans ce travail et comme durcisseurs nous avons utilisés trois solutions donc deux alcalines (sodium silicate commercial et une solution de sodium silicate à base des cendres de balles de riz) et l'une acide (solution d'acide phosphorique). Les solutions alcalines utilisées avec pour rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal 1,6 et engendrent un réseau appelé poly(sialate-siloxo). Tandis que la solution d'acide phosphorique de concentration molaire 10M engendre un réseau appelé poly(phospho-siloxo). L'influence de chaque durcisseur sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales ont été étudiées en utilisant la diffractométrie de rayons X, la spectroscopie infrarouge, la mesure des résistances à la compression et la microscopie électronique à balayage.

#### **3-2-1- Diffractogrammes de rayons X**

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GPWBR, GPWBA et GPWBC sont présentés sur la figure 21. Ces diffractogrammes indiquent des dômes compris entre  $17$  et  $40^\circ$  ( $2\theta$ ). Ces dômes expriment l'existence de phases amorphes (**Panias et al., 2007**). L'intensité de ce dôme est moins importante sur le diffractogramme de rayons X des rebus de briques de terres cuites. Cependant ce dôme apparaît entre  $15$  et  $38^\circ$  ( $2\theta$ ) sur le diffractogramme de rayons X des rebus de briques cuites. Le déplacement des halos de diffractions des matériaux géopolymères vers des valeurs élevées de degré ( $2\theta$ ) par rapport à celui des rebus de briques de terres cuites est attribué à la formation du liant dans le réseau. Les pics de l'illite, l'anatase, du quartz et de l'hématite sont clairement observés sur les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères et sur celui des rebus de briques cuites. Ceci implique que ces minéraux n'ont pas réagi pendant la dépolymérisation des WB et la polycondensation des précurseurs (sialate et aluminat). Néanmoins, le pic de la kaolinite observé sur le diffractogramme de rayons

X des WB autour de 12,26 ( $2\theta$ ) n'est pas observés sur ceux des matériaux géopolymères. Ainsi ce minéral se dissout dans les différents durcisseurs et participe au processus de polycondensation des précurseurs sialate et aluminate.

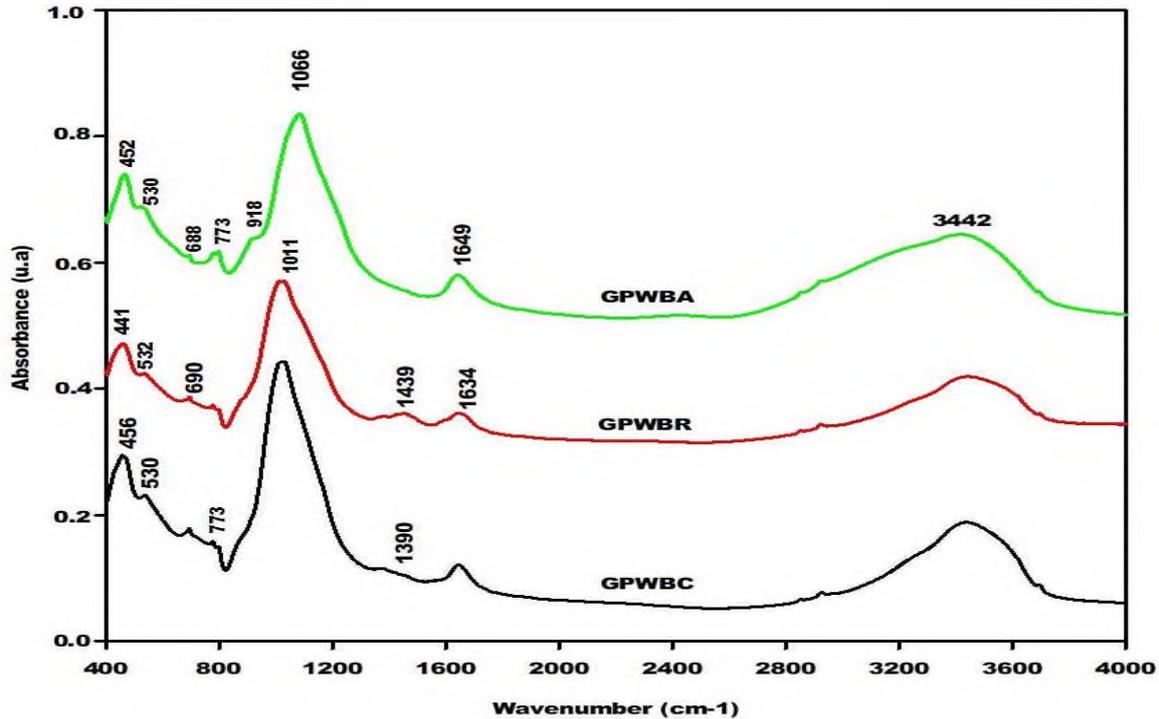


**Figure 21:** Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères. Q, I, A et H désignent respectivement les pics du quartz, illite, anatase et hématite.

### 3-2-2- Spectres infrarouges

La figure 22 présente les spectres IR des matériaux géopolymères GPWBA, GPWBR et GPWBC. Les bandes d'absorptions à 451 et 456  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibrations des liaisons Si-O-Si. Les bandes à 530-539  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibrations des liaisons Si-O-Al avec Al en coordinence IV. Cette bande peut aussi être caractéristique des modes de vibrations des liaisons Fe-O confirmant ainsi la présence de l'hématite dans la structure des rebuts de briques cuites. Les bandes à 690 et 773  $\text{cm}^{-1}$  appartiennent aux modes de vibrations des liaisons Si-O-Si du quartz (Tchakouté et al., 2015) et des liaisons Si-O-Al<sup>IV</sup>. Les bandes à 796

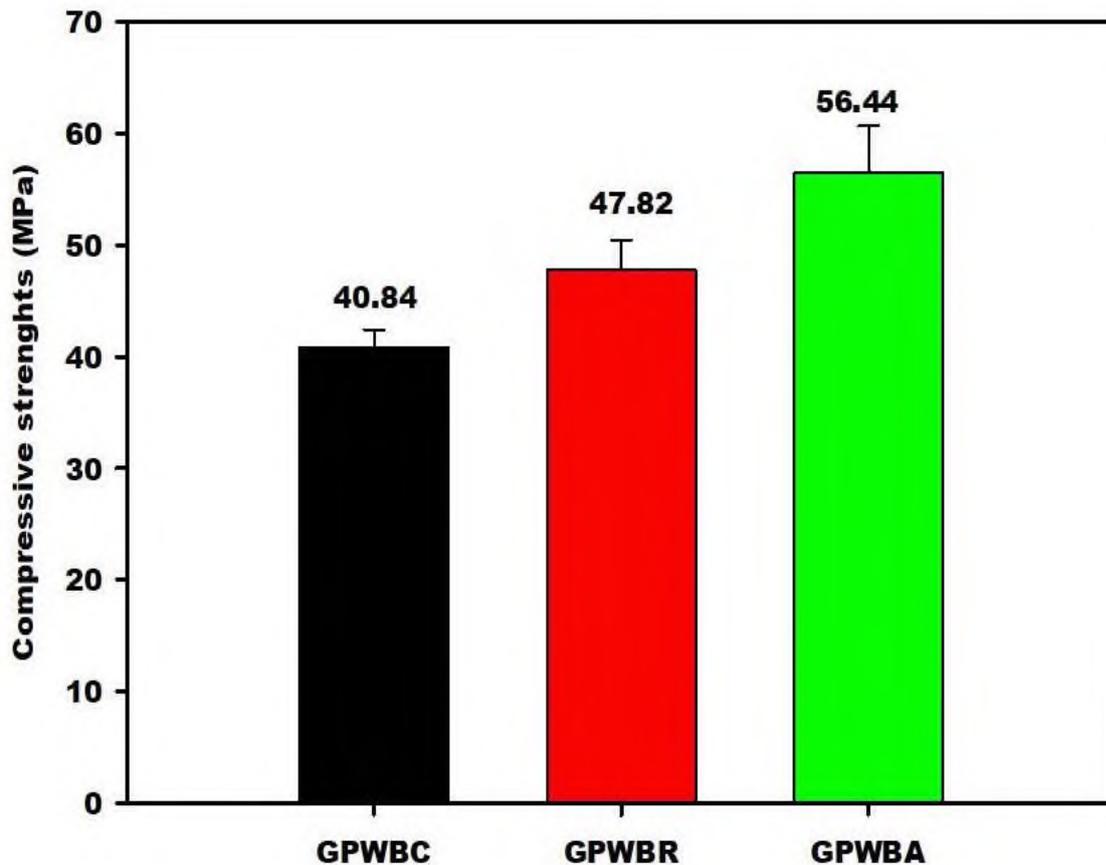
et  $908\text{ cm}^{-1}$  observés sur le spectre de GPWBA sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons phospho-siloxane (Si-O-P) et P-OH (Bewa et al., 2018). La bande du phospho-siloxane se superpose avec celle du quartz laquelle apparaît à  $799\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR des rebuts de briques cuites. Les bandes à  $1390$  et  $1439\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres infrarouges de GPWBC et GPWBR sont attribuées aux vibrations des liaisons C-O de  $\text{NaHCO}_3$ . Les bandes à  $1639$ ,  $3390$  et  $3444\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes de vibrations des liaisons H-O-H et O-H des molécules d'eau, mais aussi des liaisons Si-OH ou P-OH sur le spectre IR de GPWBA. Les spectres IR des matériaux géopolymères synthétisés en milieu alcalin indiquent la présence des bandes principales d'absorptions à  $1011$  et  $1021\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes appartiennent aux modes de vibrations asymétriques et symétriques des liaisons siloxanes (Si-O-Si) et sialate (Si-O-Al). Tandis que celle observée à  $1085\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR du spécimen synthétisé en milieu acide augmente en intensité comparé à celle des rebuts de briques cuites qui était de  $1064\text{ cm}^{-1}$ . Cette augmentation en intensité implique donc un changement de microstructure due à la dépolymérisation et à la polycondensation des précurseurs, suggérant la formation d'une longue chaîne de -Si-O-P-O-Si- du réseau poly(phospho-siloxo).



**Figure 22:** Spectres infrarouges de matériaux géopolymères.

### 3-2-3- Résistances à la compression

Les résistances à la compression des réseaux poly(sialate-siloxo) notamment (GPWBC et GPWBR) et les réseaux poly(phospho-siloxo) noté GPWBA sont présentés sur la figure 23. Les valeurs des résistances à la compression de GPWBC et GPWBR sont respectivement de 40,84 et 47,82 MPa. Tandis que celle de GPWBA est de 56,44 MPa. Il en ressort que la valeur de la résistance à la compression du réseau poly(phospho-siloxo) est supérieur à celle des réseaux poly(sialate-siloxo). Toutefois la valeur élevée de la résistance à la compression de GPWBA pourrait être due au fait que les rebuts de briques cuites contiennent du Fe en coordinance IV dans sa structure confirmée également par la composition chimique de WB qui à révéler environ 9,64% de  $Fe_2O_3$ . **Bewa et al. (2020)** ont montré que les rebuts de briques cuites contiennent une grande quantité de silice amorphe. Ces auteurs ont conclu que la silice amorphe et l'hématite nanocristalline contenus dans les rebuts de briques cuites accélèrent le processus de durcissement des matériaux géopolymères synthétisés en milieu acide. Sur la base des résultats obtenus nous pouvons dire que le Fer(III) oxyde ( $Fe_2O_3$ ), la silice amorphe et le quartz pourraient affecter positivement la résistance à la compression des matériaux géopolymères à base de rebuts de briques cuites.

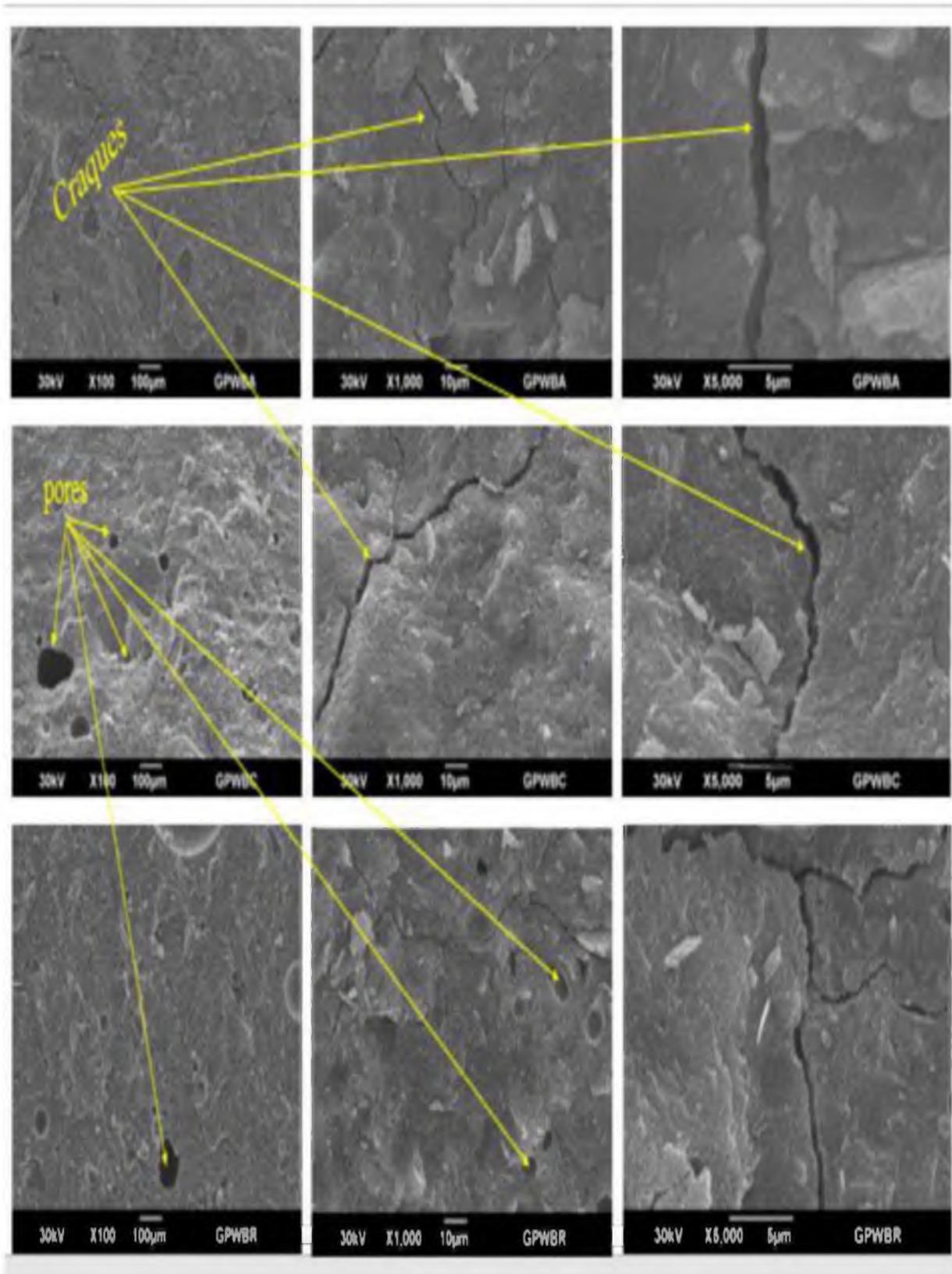


**Figure 23:** Résistances à la compression des matériaux géopolymères.

### 3-2-4- Microstructure

La Figure 24 présente les images micrographiques des matériaux géopolymères aux grossissements de 100x, 1000x et 5000x. Cette figure indique que les images micrographiques des matériaux géopolymères à base d'acide phosphorique (GPWBA) sont compactes, homogènes avec une microstructure dense et une surface lisse. La matrice dense de ce spécimen pourrait être dû aux particules bien connectées dans le réseau poly(phospho-siloxo). Cette observation atteste sa grande valeur de la résistance à la compression (56,43 MPa) indiquant un degré élevé de polycondensation confirmé par la présence de la bande d'absorption à  $918\text{ cm}^{-1}$  sur son spectre IR (Figure 22) comparé à ceux des réseaux poly(sialate-siloxo) noté GPWBC et GPWBR. Les micrographies de tous les réseaux poly(sialate-siloxo) observés aux grossissements de 100x et 1000x indiquent des pores capillaires dus aux bulles d'air qui restent emprisonnées dans la pâte fraîche lors du malaxage. Ainsi les images micrographiques des différents réseaux observées au même grossissement montrent clairement que le matériau géopolymère GPWBC n'est pas bien compact comme GPWBR et GPWBA. Cette observation pourrait être confirmé par la présence de plus de pores capillaires et des fissures dans sa structure après les mesures

mécaniques. Tout ceci confirme la valeur faible de la résistance à la compression GPWBC (40,84 MPa), comparé à GPWBR (47,82 MPa) qui montre une matrice plus compacte et dense comparé à GPWBC. On peut observer que l'utilisation de la solution de sodium silicate commercial contribue à la formation des pores et la non connectivité de certaines particules du réseau des matériaux géopolymères à base des rebus de brique de terre cuites.



**Figure 24:** Micrographies des matériaux géopolymères (GPWBA, GPWBC et GPWBR).

### 3-2-5- Conclusion

Le but principal de cette étude était de voir quel pourrait être l'influence de la nature du durcisseur sur les propriétés mécaniques et microstructurales des matériaux géopolymères. Les rebus de briques de terres cuites ont été utilisés ici comme source d'aluminosilicate, et comme durcisseur nous avons utilisés trois solutions dont deux alcalines (sodium silicate commercial et sodium silicate à base de cendres de balles de riz) et une solution acide (acide phosphorique). Les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères ainsi synthétisés présentent tous un dôme compris entre 17 et 40° (2 $\theta$ ). Comparé à celui des déchets de briques qui était plutôt compris entre 15 et 38° (2 $\theta$ ) on peut confirmer qu'il y'a eu effectivement changement de microstructure après ajout de chaque durcisseur à la source d'aluminosilicate (WB). Le spécimen synthétisé en milieu acide noté GPWBA à une résistance à la compression plus élevée (56,44MPa) comparé à ceux obtenus en milieu alcalin GPWBC (40,84MPa) et GPWBR (47,82MPa). Les images micrographiques aux grossissements de 100x, 1000x et 5000x ont montré que la matrice du réseau poly(phospho-siloxo) (GPWBA) est bien plus compacte et plus dense que celles des réseaux poly(sialate-siloxo). Ce résultat pourrait être dû aux particules de WB qui sont bien plus connectées entre elles en milieu acide qu'en milieu alcalin. **Béwa et al. (2020)** ont montré que la silice amorphe et l'hématite nanocristalline contenus dans la structure des rebus de briques accéléreraient le processus de durcissement de la pâte de ciment géopolymère synthétisé en milieu acide.

### 3-3- Coexistence des réseaux poly(phospho-siloxo) et des calcium phosphates sur les résistances à la compression des matériaux géopolymères obtenus en milieu acide

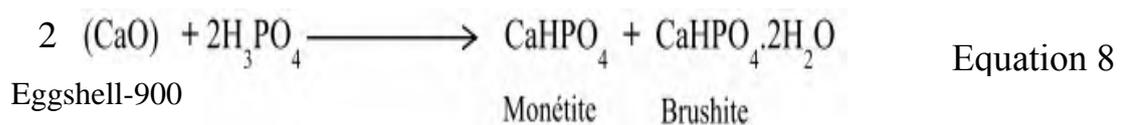
#### Introduction

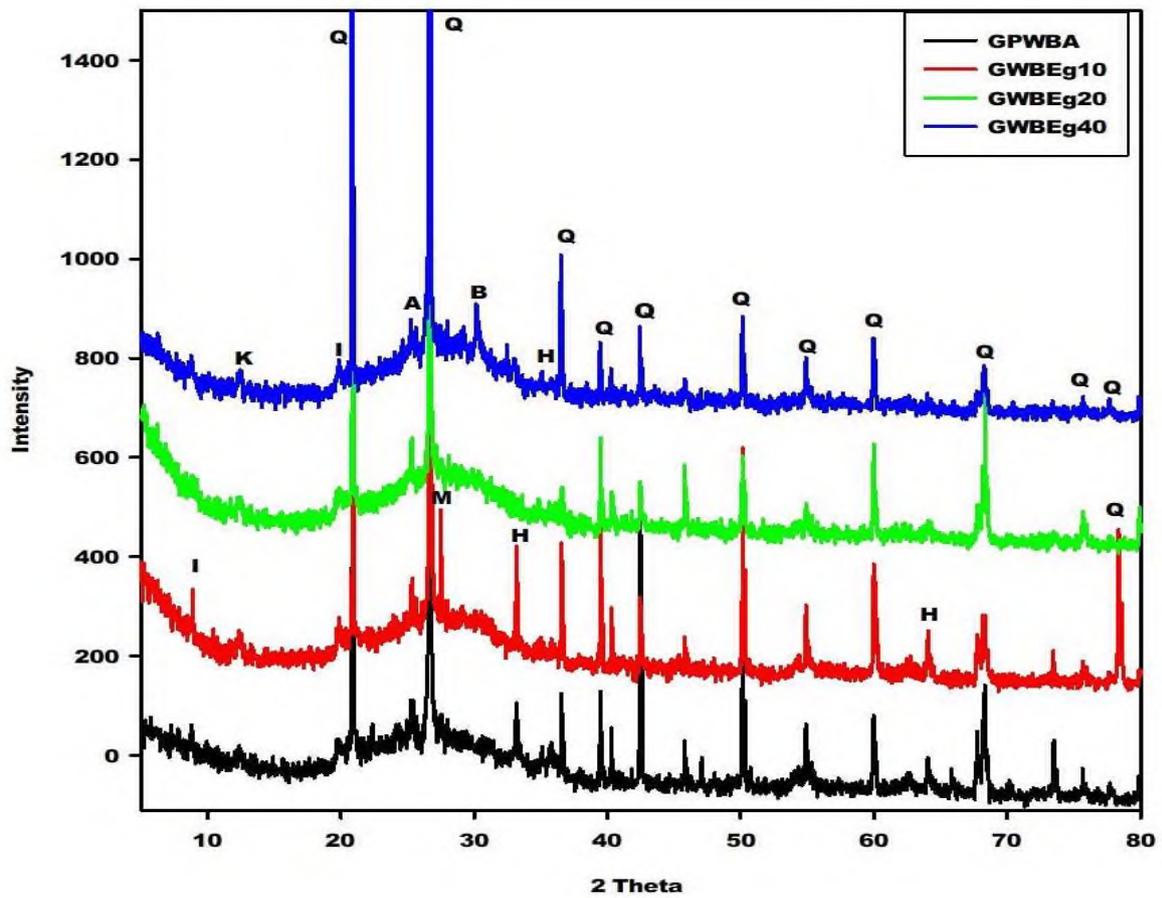
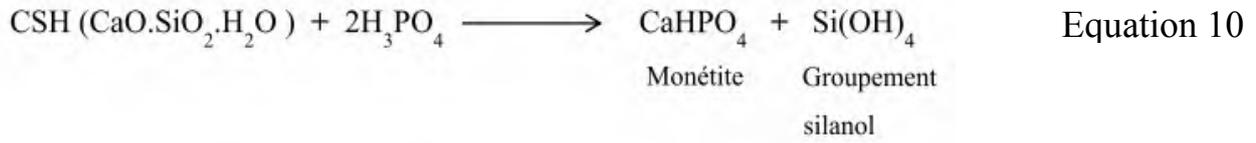
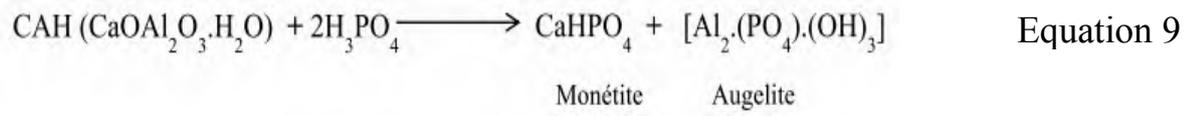
Cette partie vise à étudier la coexistence des composés de calcium phosphates et des réseaux poly(phospho-siloxo) sur les résistances à la compression des matériaux géopolymères obtenus en milieu acide. Les déchets de briques de terres cuites ont été utilisés dans ce travail comme source d'aluminosilicate. D'après **Davidovits (2011)**, les matériaux géopolymères obtenus en milieu acide exigent un gradient d'énergie qui favorise le durcissement rapide du matériau, 24 h après avoir été moulé. Pour éviter le gradient d'énergie durant la préparation des matériaux géopolymères en milieu acide, **Bewa et al. (2020)** ont montré que les pâtes fraîches des matériaux géopolymères en milieu acide provenant des déchets de briques durcissaient à la température ambiante et démoulés après 24h. La coexistence des composés de calcium phosphate et des réseaux poly(phospho-siloxo) dans la structure des matériaux géopolymères obtenus en milieu acide ont été examinée par la mesure des résistances à la compression, la diffractométrie

de rayons X a été effectuée pour identifier les calciums phosphates et la chaîne poly(phospho-silo) dans la matrice géopolymère. Les groupements fonctionnels et les morphologies ont été contrôlés respectivement au moyen de la spectroscopie infrarouge et de la microscopie électronique à balayage.

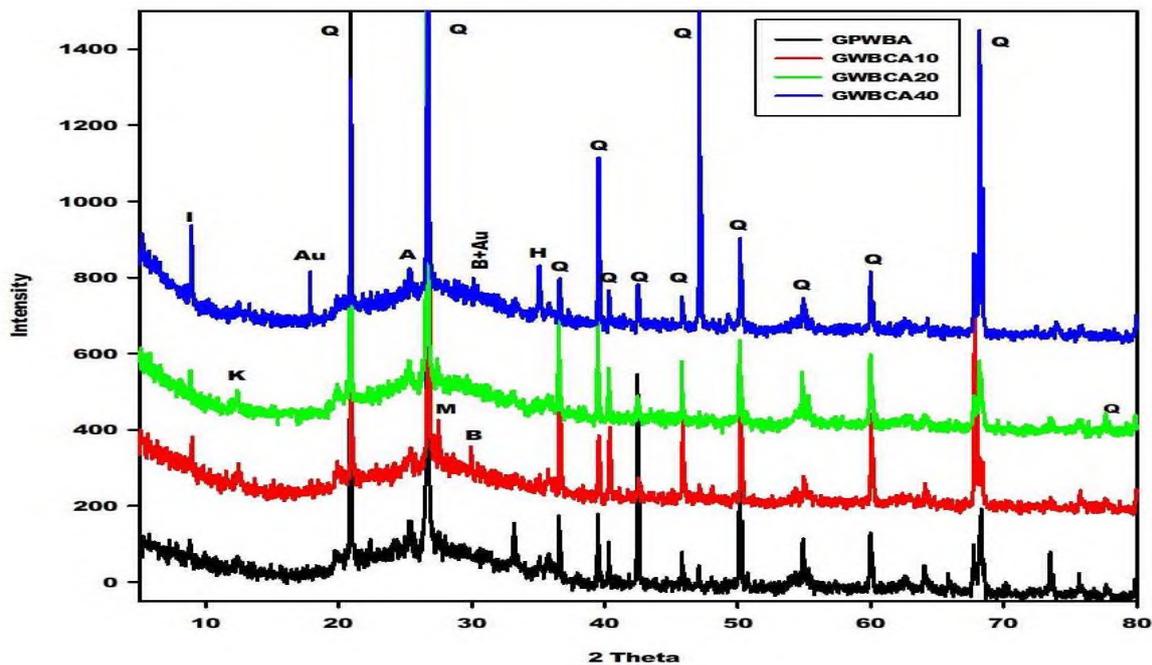
### 3-3-1- Diffractogrammes de rayons X

Les figures 25, 26 et 27 illustrent les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères synthétisés par ajout de 0, 10, 20 et 40g des poudres de coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900) ou du calcium silicate hydraté (CSH) ou du calcium aluminate hydraté (CAH) séparément à aux poudres de déchets de briques de terres cuites. Les diffractogrammes de rayons X de tous les spécimens présentent des pics de l'illite, l'anatase, le quartz, l'hématite et des traces de la kaolinite. Ces minéraux sont également observés sur le diffractogramme de rayons X des déchets de briques (Figure 7). En plus de ces phases cristallines, les diffractogrammes des spécimens obtenus par ajout de 10, 20 et 40g de coquilles d'œufs calcinées (CaO) ou du CAH indiquent la présence des pics de la monétite (CaHPO<sub>4</sub>) et de la brushite (CaHPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O). La formation de la monétite et de la brushite sur le diffractogramme de rayons X des matériaux géopolymères obtenus après addition de coquilles d'œufs calcinées à la poudre de déchets de briques selon l'équation (8). Outre la monétite, le diffractogramme de rayons X des spécimens obtenus après ajout du calcium aluminate hydraté à la poudre de déchets de briques montre les pics de l'Augelite [Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>). (OH)<sub>3</sub>] lesquels sont attribués à la déalumination du calcium aluminate hydraté (CAH) en présence de la solution d'acide phosphorique (équation 9). La présence de la monétite sur le diffractogramme de rayons X des matériaux géopolymères lorsqu'on ajoute le calcium silicate hydraté (CSH) à la poudre des déchets de briques est justifiée par l'équation (10). La présence du groupement silanol supplémentaire pourrait être attribuée à la dissolution de la silice amorphe provenant des cendres de balles de riz durant la dépolymérisation de la matière première (le mélange de poudre de déchets de briques et du calcium silicate hydraté).

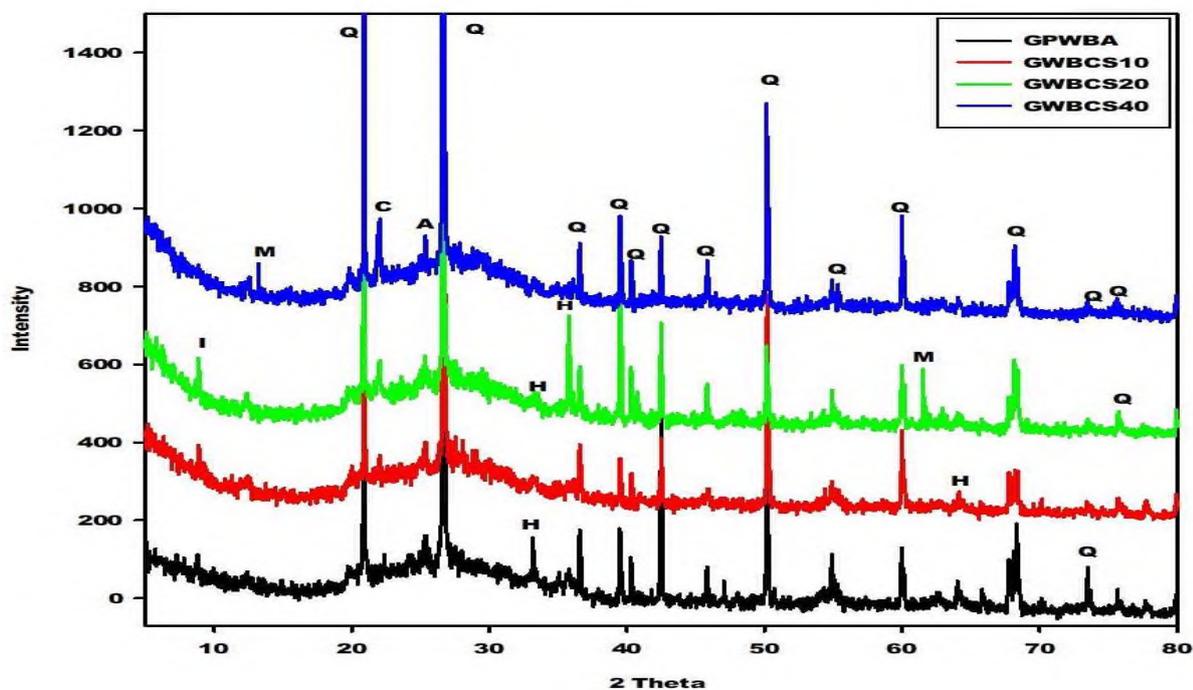




**Figure 25:** Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GPWBA, GWBEg10, GWBEg20 et GWBEg40 (I: illite, K: kaolinite, Q: quartz, H: hématite, A: anatase, M: monétite, B: brushite).



**Figure 26:** Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GPWBA, GWBCA10, GWBCA20 et GWBCA40 (I : illite, K : kaolinite, Q: quartz, H: hématite, A: anatase, M: monétite, B: brushite, Au : augelite).



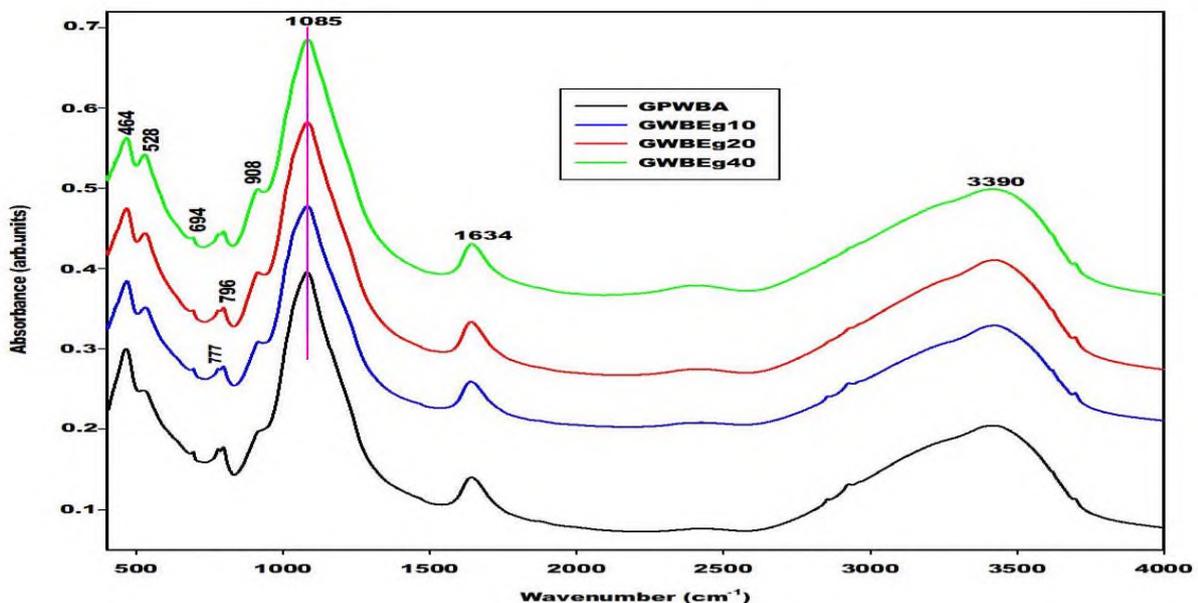
**Figure 27:** Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GPWBA, GWBCS10, GWBCS20 et GWBCS40 (I : illite, K : kaolinite, M : monétite, Q: quartz, C: cristobalite, A: anatase, H: hématite).

Il est important de noter que ces composés de calcium phosphates apparaissent clairement sur le diffractogramme de rayons X des spécimens lorsque 40g de chaque source de calcium est additionnée aux des déchets de briques. Les diffractogrammes de rayons X des spécimens provenant du mélange de déchets de briques et calcium silicate hydraté présentent le pic principal de la cristobalite. Ce minéral est observé sur le diffractogramme de rayons X des cendres de balles de riz (Figure 9) utilisées pour sa préparation (Figure 11). En plus de ce minéral, les diffractogrammes de rayons X des différents matériaux géopolymères montrent la présence d'un large dôme compris entre 18 et 38° (2 $\theta$ ). Ce dôme apparait entre 15 et 32° (2 $\theta$ ) sur le diffractogramme de rayons X des déchets de briques (Figure 7). Ceci suggère la formation d'un réseau poly(phospho-siloxo) amorphe dans la structure des matériaux géopolymères. La présence du réseau poly(phospho-siloxo) et des calcium phosphates (brushite, monétite) ainsi que l'augelite suggère la coexistence de ces composés dans la structure des matériaux géopolymères à base de phosphates synthétisés. Ceci implique que durant la synthèse des matériaux géopolymères, une partie d'acide phosphorique réagit avec la metakaolinite contenu dans la structure des déchets de briques et l'autre partie réagit avec le calcium provenant des différentes sources de calciums ajoutés.

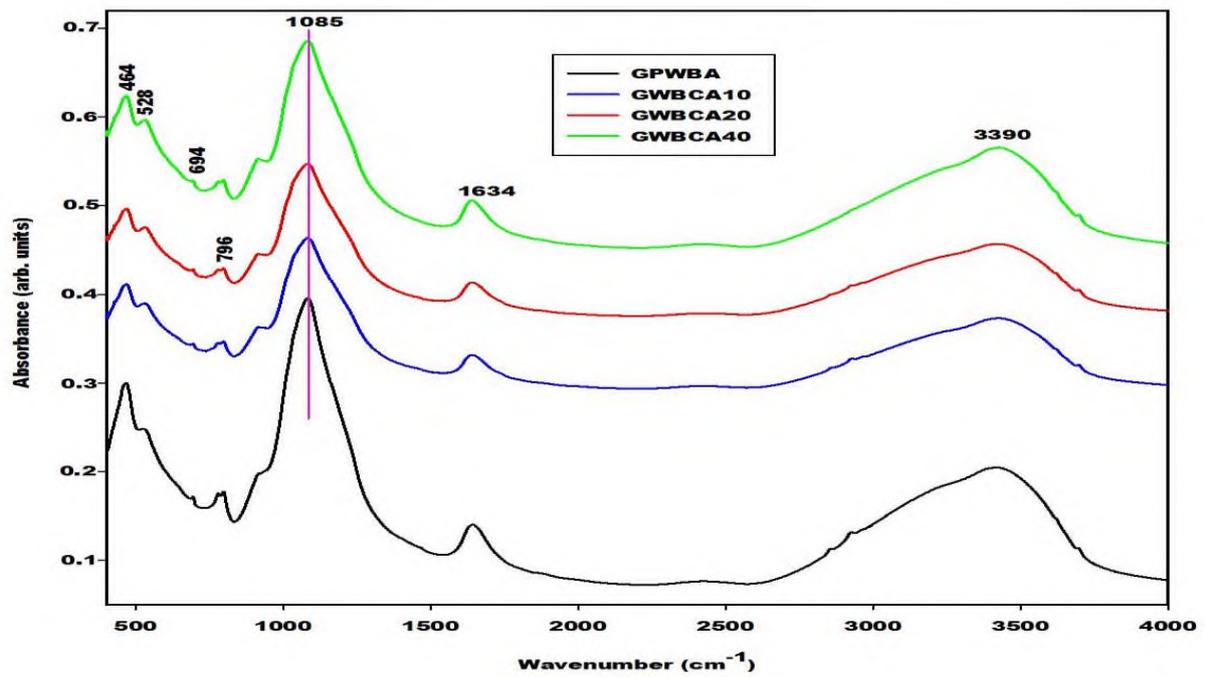
### 3-3-2- Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges des matériaux géopolymères en milieu acide préparés par ajout de 0, 10, 20 et 40g de coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900) : GPWBA, GWBEg10, GWBEg20 et GWBEg40 ou du calcium silicate hydraté (CSH) : GPWBA, GWBCS10, GWBCS20 et GWBCS40 séparément aux déchets de briques sont représentés sur les figures 28, 29 et 30. Les spectres IR de tous les matériaux géopolymères synthétisés en milieu acide indiquent presque les mêmes bandes d'absorptions excepté la bande à 1080 cm<sup>-1</sup>. Les spectres infrarouges des matériaux géopolymères montrent les bandes d'absorptions à 1634 cm<sup>-1</sup> et 3390 cm<sup>-1</sup> lesquelles sont attribuées respectivement aux modes de vibrations de déformations et d'élongations des liaisons O-H des molécules d'eau et Si-OH ou P-OH. Celles à 464 et 528 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations de déformations du siloxane (Si-O-Si) et de la liaison alumino-phosphate (Al-O-P) (Bewa et al., 2018 ; Zhang et al., 2020). La présence de la liaison alumino-phosphate (Al-O-P) peut être lié à la formation de l'aluminium phosphate hydraté amorphe (AlPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) dans la structure des matériaux géopolymères synthétisés en milieu acide (Bewa et al., 2018 ; Tchakouté et al., 2020) et l'augelite dans les spécimens obtenus lorsqu'on ajoute le calcium aluminate hydraté aux déchets de briques. Les bandes à 694 et 777 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons siloxane (Si-O-Si) du quartz

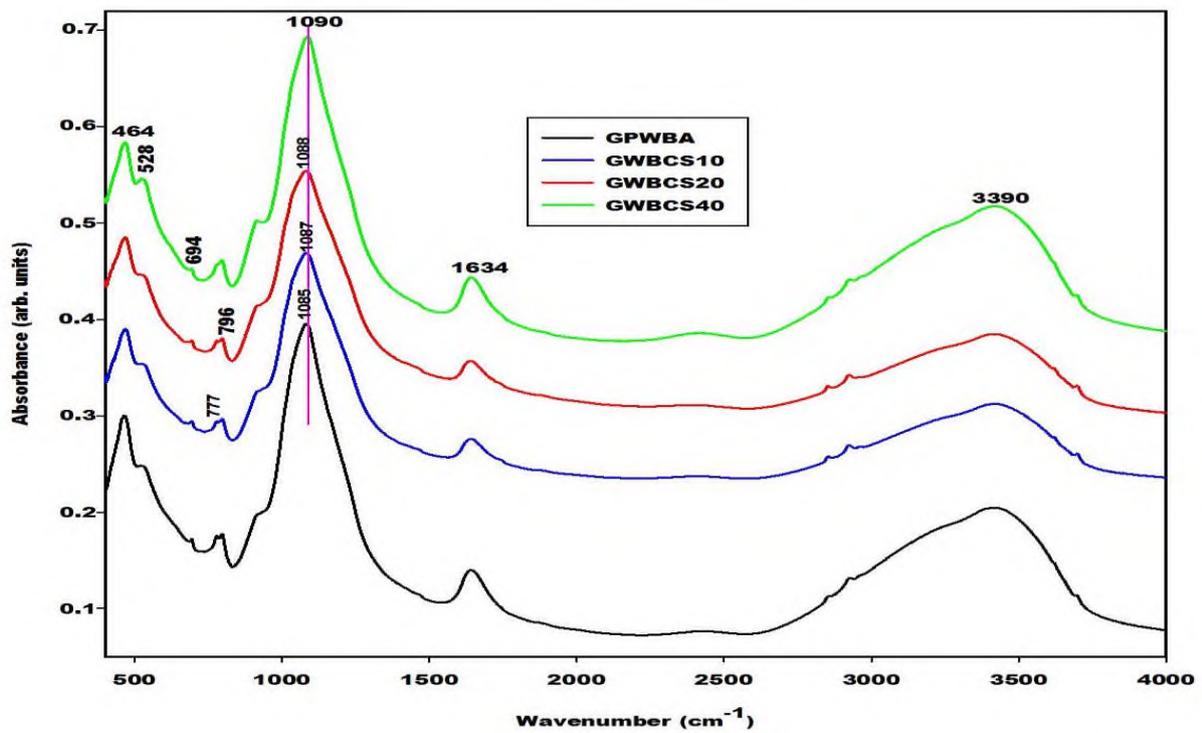
(Tchakouté et al., 2015). Les bandes d'absorptions autour de 796 et 908  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongations des liaisons phospho-siloxane (Si-O-P) et P-OH (Bewa et al., 2018 ; Celerier et al., 2018). La bande du phospho-siloxane est superposée avec celle du quartz laquelle apparaît à 799  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge des déchets de briques (Figure 20). La bande d'absorption qui apparaît à 1085  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres IR de GPWBA, GWBEg10, GWBEg20, GWBEg40, GWBCA10, GWBCA20, GWBA40 (Figures 36 et 37) et celles apparaissant à 1087, 1088 et 1090  $\text{cm}^{-1}$  respectivement sur les spectres IR de GWBCS10, GWBCS20 et GWBCS40 sont liées à la formation de la chaîne poly(phospho-siloxane) par comparaison au spectre des déchets de briques (Figure 20). Ces bandes se déplacent vers des valeurs élevées du nombre d'onde dans le liant poly(phospho-siloxane). Le déplacement est approximativement de 21  $\text{cm}^{-1}$  pour GPWBA, GWBEg10, GWBEg20, GWBEg40, GWBCA10, GWBCA20 et GWBA40. Cela démontre un changement de microstructure qui a lieu pendant le processus de dépolymérisation et de polycondensation résultant de la formation de nouveaux produits avec une microstructure différente de celle des déchets de briques. Ceci en conformité avec le diffractogramme de rayons X qui montre le déplacement du large dôme qui apparaît dans la structure des déchets de briques et compris entre 15 et 32° (2 $\theta$ ) (Figure 7) vers des valeurs élevées de degré 2 $\theta$  [18-38°(2 $\theta$ )] sur les diffractogrammes des matériaux géopolymères obtenus en milieu acide (Figures 25, 26 et 27).



**Figure 28:** Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base des poudres de coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900).



**Figure 29:** Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base du calcium aluminat hydraté semi-cristallin (CAH).

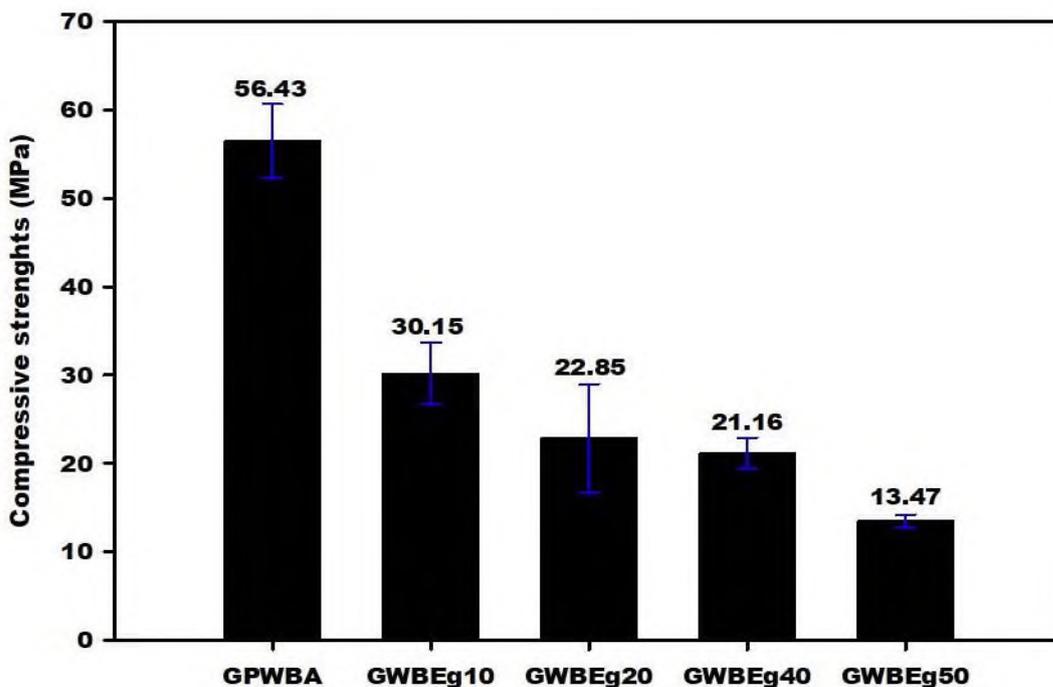


**Figure 30:** Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base du calcium silicate hydraté semi-cristallin (CSH).

### 3-3-3- Résistances à la compression

Les figures 31, 32 et 33 présentent les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères obtenus après ajout de 0, 10, 20, 40 et 50g de coquilles d'œufs calcinées, calcium aluminat hydraté et du calcium silicate hydraté aux déchets de briques. Ces figures montrent que les valeurs des résistances à la compression des spécimens notés GPWBA, GWBEg10, GWBEg20, GWBEg40 et GWBEg50 sont respectivement égales à 56,43 ; 30,15 ; 22,85 ; 21,16 et 13,47 MPa. Celles de GWBCA10, GWBCA20, GWBCA40 et GWBCA50 sont respectivement égales à 32,61 ; 31,58 ; 17,83 et 16,33 MPa. Cependant, celles de GWBCS10, GWBCS20, GWBCS40 et GWBCS50 sont respectivement 44,02 ; 42,71 ; 40,19 et 18,59 MPa. On observe que les résistances à la compression des matériaux géopolymères diminuent lorsque les quantités de chaque source de calcium augmentent. La réduction des valeurs des résistances à la compression lorsque les sources de calcium sont ajoutées aux déchets de briques pourrait être dû au fait qu'une partie de la solution d'acide phosphorique réagit avec les sources de calcium. Tandis que l'autre partie réagit avec l'alumine due à la déalumination des déchets de briques. La formation des calcium phosphates tels que la monétite et la brushite ou la monétite et l'augelite ou la monétite et le groupement silanol lorsqu'on ajoute respectivement la poudre de coquilles d'œufs (Egg-900), le calcium aluminat hydraté (CAH) et le calcium silicate hydraté (CSH) aux déchets de briques (Figures 28, 29 et 30) contribue à la diminution de la quantité de liant poly(phospho-siloxo) dans la structure des matériaux géopolymères. Les composés de calcium phosphates avec une structure presque spongieuse (Wang et al., 2009) ou des particules plates (Stulajterová et al., 2008 ; Mirkovic et al., 2016) dans la structure des matériaux géopolymères ne sont pas connectés à la chaîne poly(phospho-siloxo) et ne réagissent pas comme micro-agrégats. On constate que l'addition des sources de calcium dans la structure des rebuts de briques cuites pendant la synthèse des matériaux géopolymères affecte négativement la résistance à la compression. Par opposition, lorsqu'une source d'aluminosilicate est substituée avec le calcium silicate lors de la synthèse des matériaux géopolymères en milieu alcalin, les résistances à la compression augmentent (Yip et al., 2004 ; Yip et al., 2005 ; Yip et al., 2008b). L'augmentation des résistances à la compression pourrait être attribuée à la morphologie du matériau en forme de plaque identique à celle des CSH, lesquelles tendent à s'accumuler en agglomérat (Moshiri et al., 2020). Il semble que les résistances à la compression des matériaux géopolymères obtenus en milieu acide après ajout de 10, 20 et 40g de calcium silicate hydraté aux déchets de briques ont presque les mêmes valeurs (entre 40 et 44 MPa). Ces valeurs pourraient être attribuées à la silice amorphe contenue dans le calcium silicate hydraté qui produit un groupement additionnel de silanol durant la dépolymérisation des déchets de briques selon

l'équation (5). Ce groupement silanol se condense avec le silicium phosphate  $[\text{Si-O-PO}(\text{OH})_2]$  durant le processus de polycondensation avec formation d'une longue chaîne de siloxane dans le réseau poly(phospho-siloxane). La diminution brusque des résistances à la compression des matériaux géopolymères obtenus en milieu acide lorsqu'on ajoute 50g de calcium silicate hydraté à 100g de déchets de briques pourrait être due à un excès de monétite ou groupement silanol formé dans le réseau et probablement une faible quantité de silicium-phosphate. Ceci entrave le processus de polycondensation. Il faut mentionner que ce comportement se produit uniquement lors de la synthèse des matériaux géopolymères en milieu acide car **Tchakouté et al. (2018)** ont utilisé des calciums phosphates tels que la brushite et l'hydroxyapatite comme additifs pour produire des ciments géopolymères en milieu alcalin. Ils ont rapporté que les matériaux géopolymères contenant 2 % en masse d'hydroxyapatite et 6 % en masse de brushite améliorent les résistances à la compression.



**Figure 31:** Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base des poudres de coquilles d'œufs calcinées (Eggshell-900).

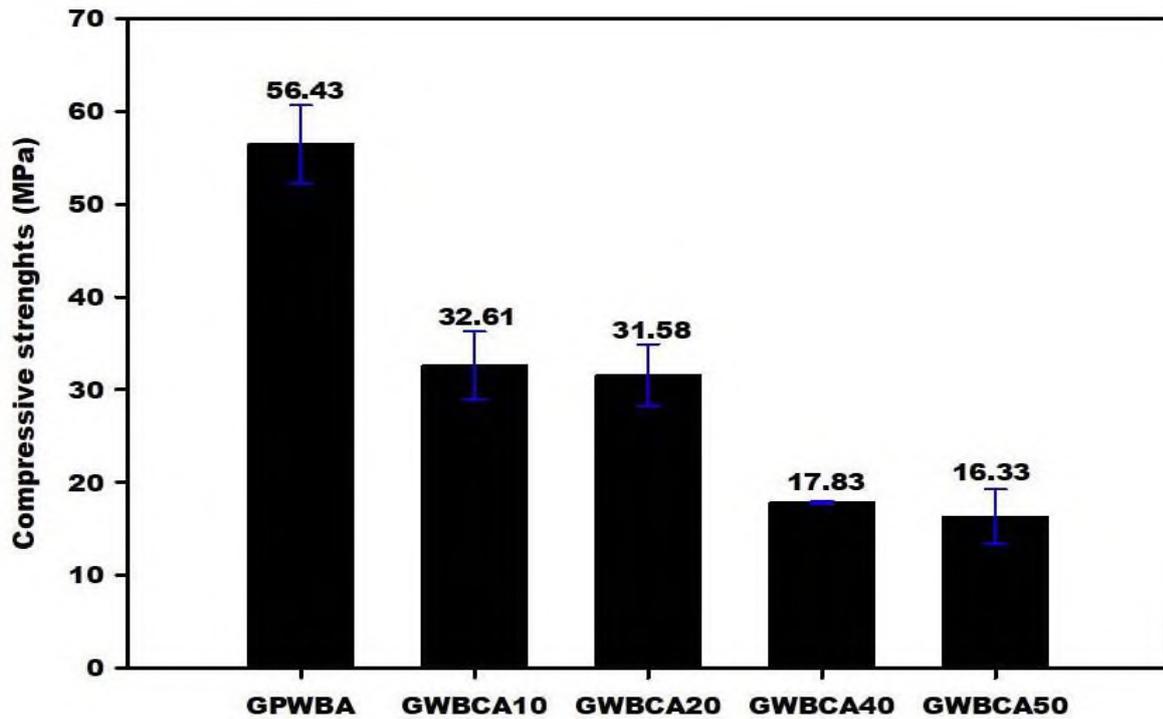


Figure 32: Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base de calcium aluminate hydraté (CAH).

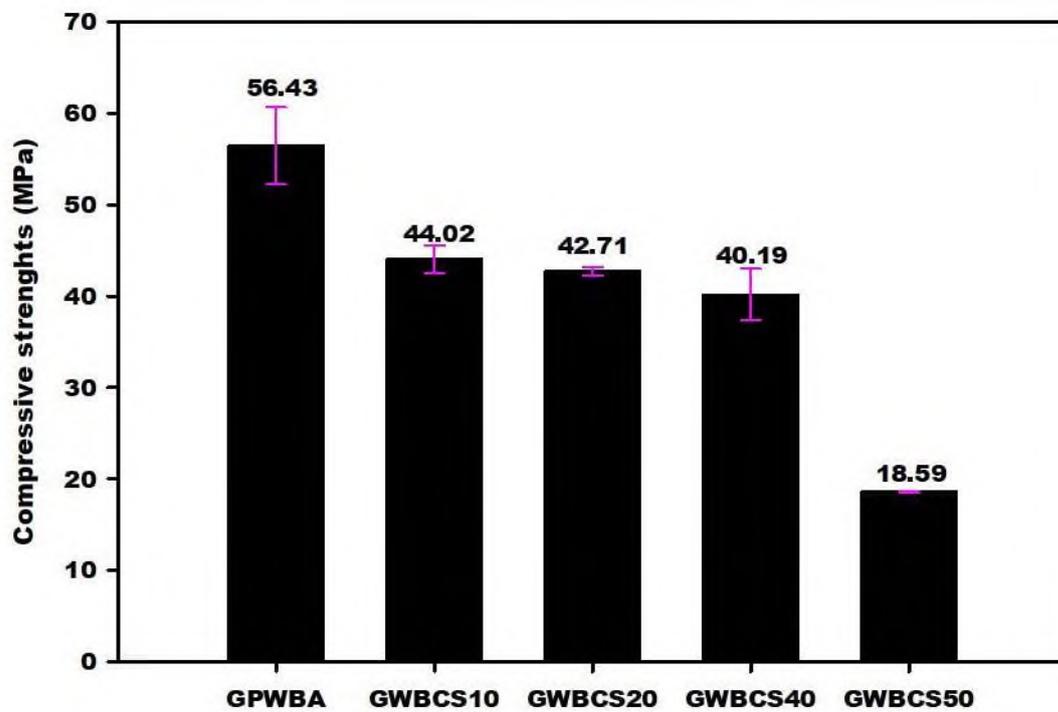
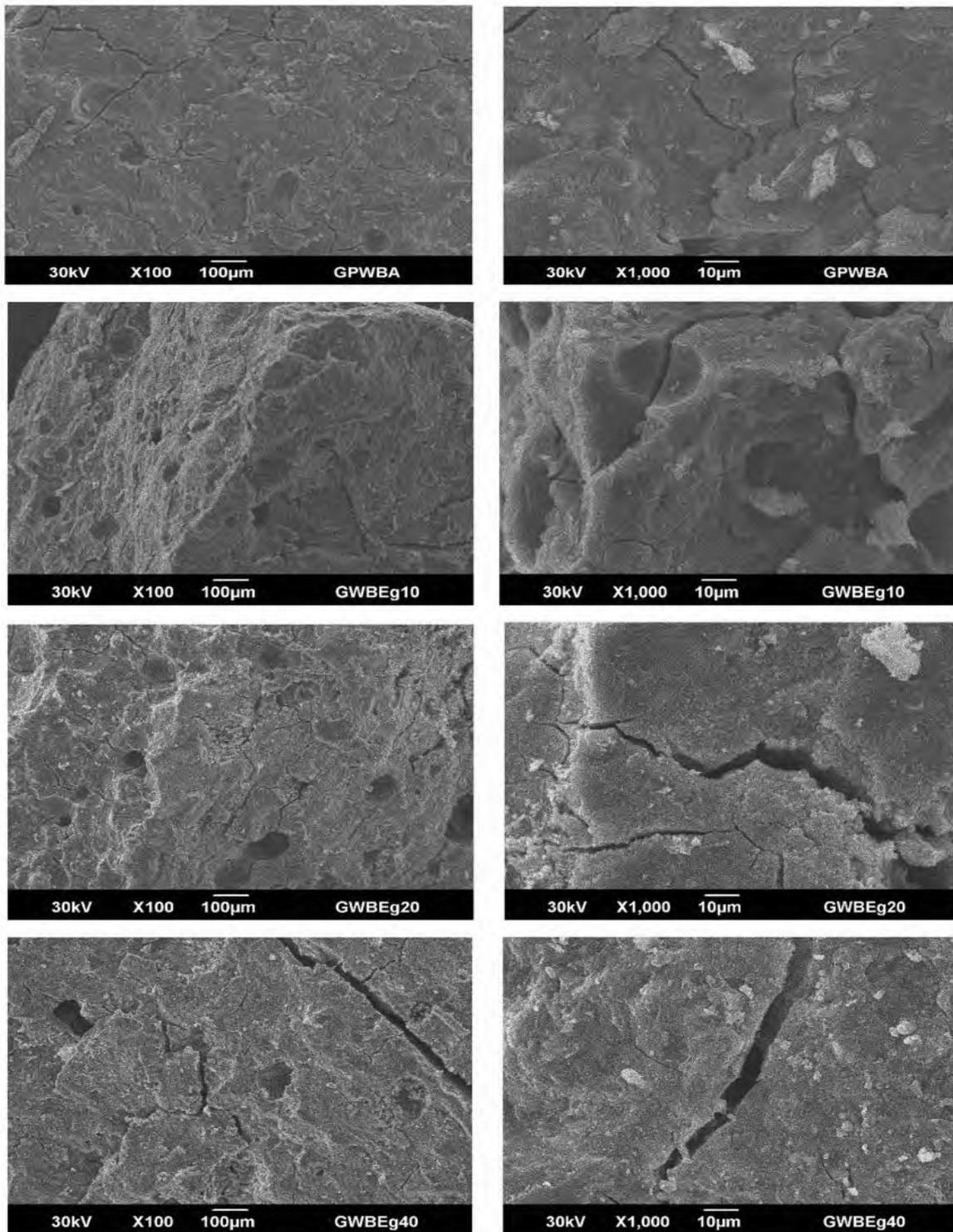


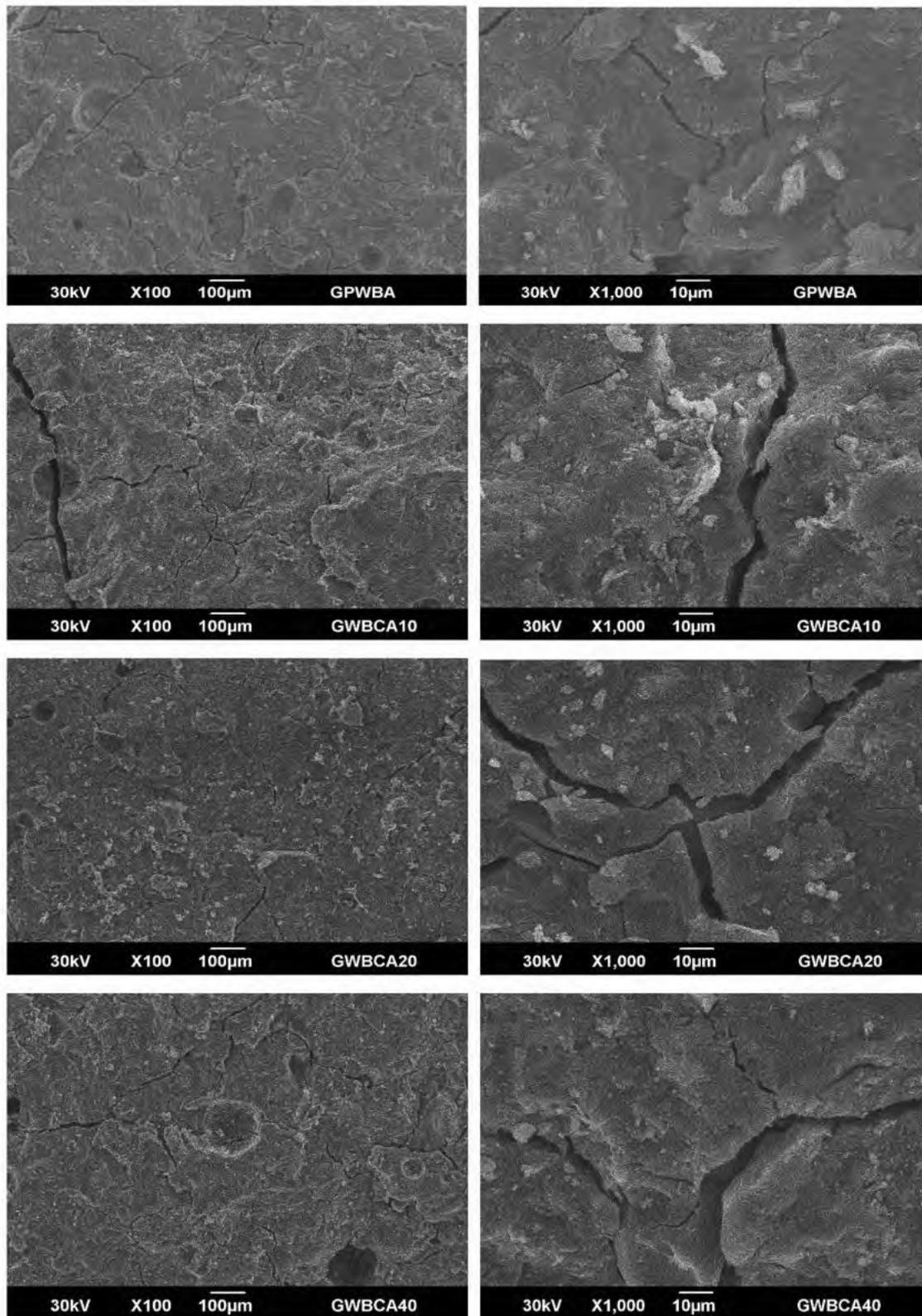
Figure 33: Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base de calcium silicate hydraté (CSH).

### **3-3-4- Micrographies des matériaux géopolymères**

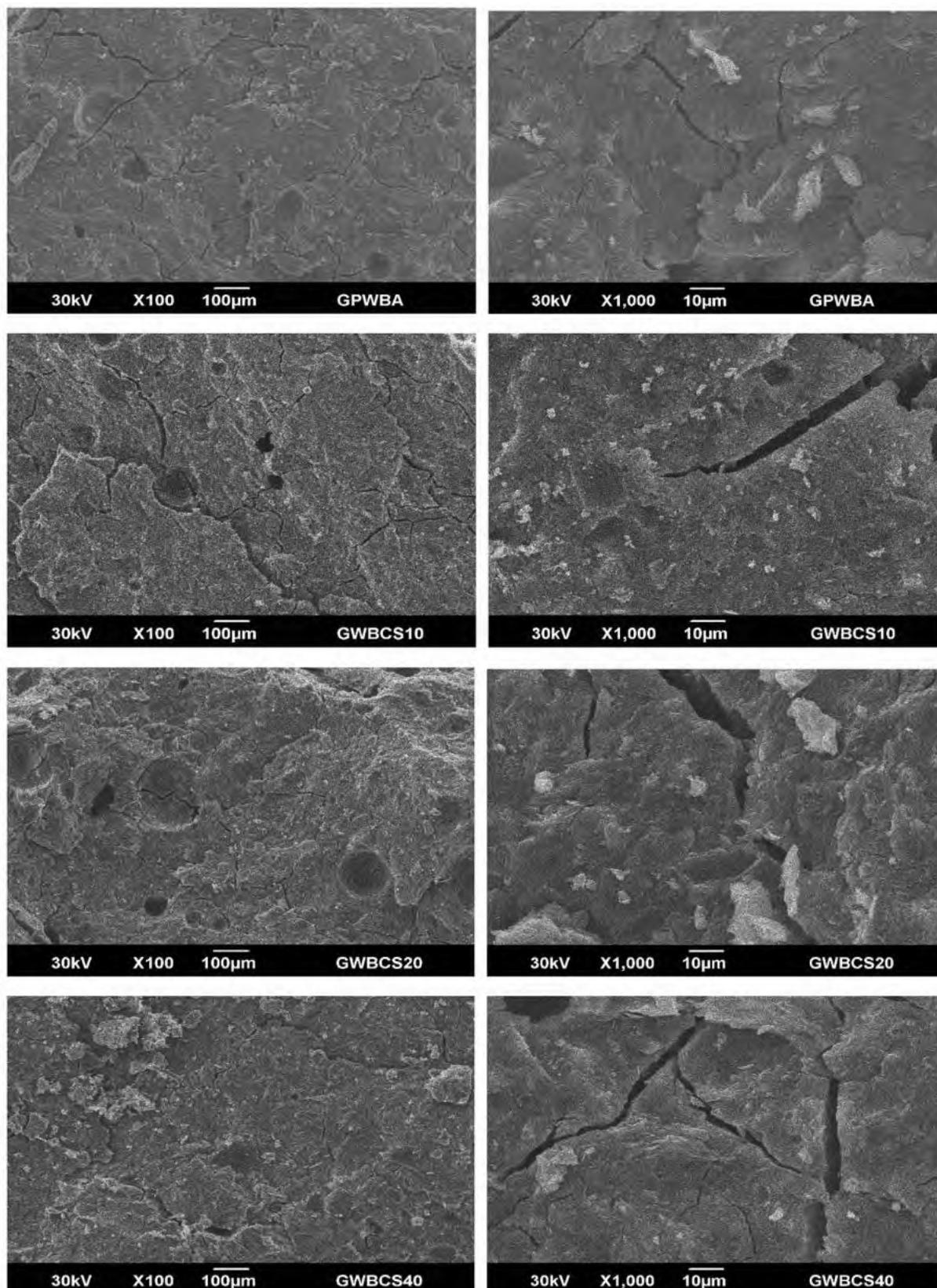
Les figures 34, 35 et 36 présentent les images micrographiques des matériaux géopolymères aux grossissements de 100x et 1000x. Ces figures indiquent que les micrographies des matériaux géopolymères à base d'acide phosphorique sans ajout nommés GPWBA sont compactes, homogènes et ont une microstructure dense avec une surface lisse. La matrice dense de ces spécimens pourrait être dû aux particules proches et bien connectées dans le réseau poly(phospho-siloxo). Ceci est responsable de sa valeur élevée de la résistance à la compression (56,43 MPa) indiquant un degré élevé de polycondensation comparé à ceux obtenus après addition des différentes sources de calcium à la poudre de déchets de briques cuites. La surface des matériaux géopolymères obtenus en milieu acide après addition des sources de calcium (Eggshell-900, CAH et CSH) à la poudre des déchets de briques pourrait être attribuée à la formation des calciums phosphates tels que la monétite et la brushite. Ces composés de calcium phosphate ne forment pas de phase homogène avec le réseau poly(phospho-siloxo) d'où la diminution des résistances à la compression des matériaux géopolymères. Ceci implique que les calciums phosphate ne sont pas connectés à la chaîne poly(phospho-siloxo) et toutefois contribuent à l'affaiblissement de la structure du produit final.



**Figure 34:** Micrographies des matériaux géopolymères obtenus par ajout de 0, 10, 20 et 40g de Eggshell-900 à 100g de poudre de déchets de briques de terres cuites.



**Figure 35:** Micrographies des matériaux géopolymères obtenus par ajout de 0, 10, 20 et 40g de CAH aux déchets de briques de terre cuites.



**Figure 36:** Micrographies des matériaux géopolymères obtenus après ajout de 0, 10, 20 et 40g de CSH aux de déchets de briques de terre cuites

### 3-3-5- Conclusion

Le calcium silicate hydraté et le calcium aluminate hydraté avec les rapports molaires  $\text{CaO/SiO}_2$  et  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  égaux à 1,0 ont été préparés en utilisant la bauxite calcinée comme source d'alumine, les cendres de balles de riz comme source de silice et les coquilles d'œufs calcinées comme source de calcium. Les coquilles d'œufs calcinées, le calcium silicate hydraté et calcium aluminate hydraté préparés ont été additionnés aux déchets de briques (source d'aluminosilicate) afin d'étudier la coexistence des réseaux poly(phospho-siloxo) et des calcium phosphates formés dans la structure des matériaux géopolymères à base d'acide phosphorique à la température ambiante sur les résistances à la compression. Il apparaît que les diffractogrammes de rayons X des composés de calcium synthétisés (Eggshell-900, CAH et CSH) présentent des phases amorphes et de nouvelles phases cristallines telles que le calcium aluminium oxyde carbonate hydraté (CaAOC), le calcium aluminium oxyde hydraté (CAOH). Les diffractogrammes des matériaux géopolymères obtenus après ajout des différents composés de calcium aux déchets de briques indiquent la présence des pics de la monétite, la brushite et l'augelite. Les résistances à la compression des spécimens obtenus après ajout de Eggshell-900, CAH et CSH sont respectivement compris entre 13,47 et 30,15 MPa ; 16,33 à 32,62 MPa et 18,59 à 44,02 MPa. Les résistances à la compression des matériaux géopolymères obtenus après ajout de 10, 20 et 40 g de calcium silicate hydraté aux rebus de briques de terres cuites sont stables (44,02 ; 42,71 et 40,19 MPa) qui sont proches de celle du ciment Portland CEM II 42,5 MPa. On peut conclure que la formation des calcium phosphates dans la structure des matériaux géopolymères obtenus en milieu acide pourrait réduire la quantité de liant poly(phospho-siloxo) et par conséquent réduire les résistances à la compression.

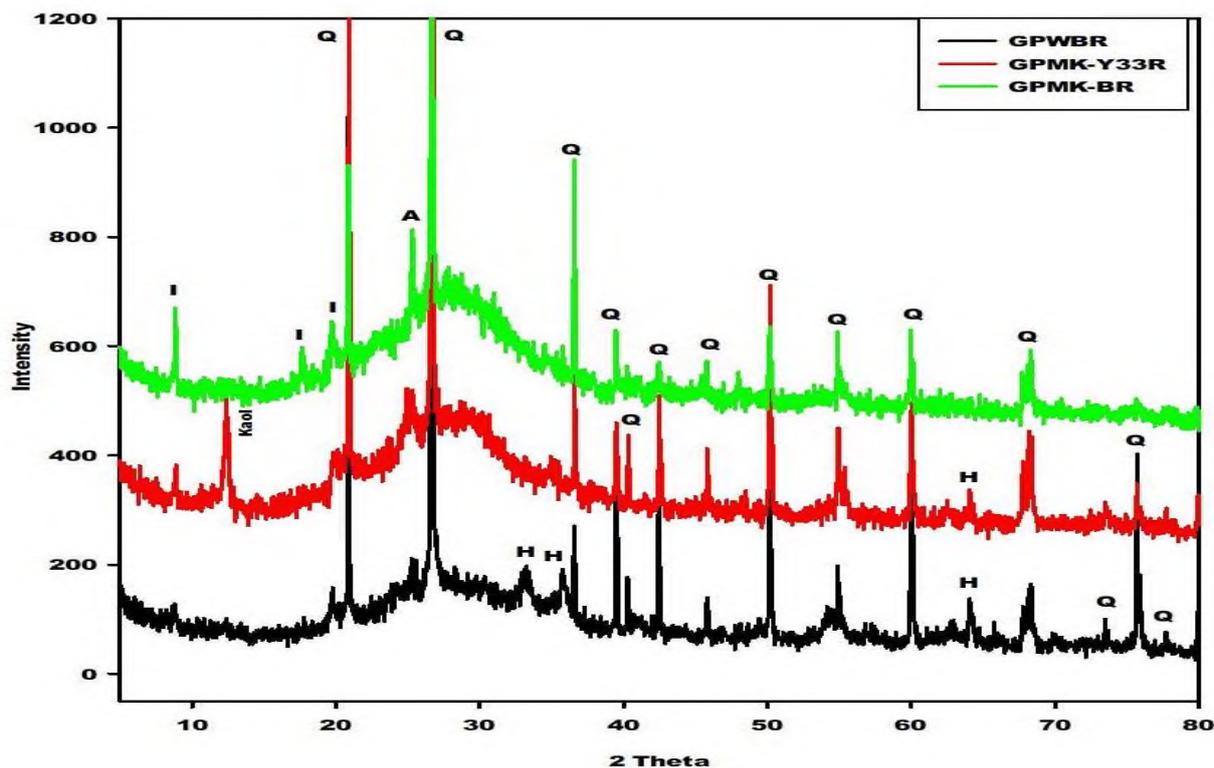
### **3-4- Etude comparative des résistances à la compression et des propriétés microstructurales des matériaux géopolymères à base des metakaolins et des rebus de briques de terres cuites**

#### **Introduction**

Le but de ce travail est de comparer les propriétés des matériaux géopolymères obtenus en utilisant les rebus de briques cuites et les metakaolins comme source d'aluminosilicates. Les matériaux géopolymères synthétisés ont été caractérisés par la mesure des résistances à la compression. La diffractométrie de rayons X et la spectroscopie infrarouge des matières premières (rebus de briques cuites et metakaolins) et des matériaux géopolymères ont été également effectués. La microscopie électronique à balayage a été effectuée sur les fragments des matériaux géopolymères. Toutefois la teneur en quartz contenue dans les deux metakaolins, les rebus de briques de terres cuites et les différents réseaux poly(sialate-siloxo) ont été estimés par la méthode de soustraction du quartz de référence de Fluka sur le logiciel Sigmaplot.

#### **3-4-1- Diffractogrammes de rayons X**

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères à base de déchets de briques cuites, des metakaolins MK-Balco et MK-MY33 notés respectivement GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R, sont représentés sur la Figure 37. Les diffractogrammes de rayons X de ces matériaux géopolymères montrent les pics de l'illite, du quartz et de l'anatase. Le diffractogramme de rayons X du matériau géopolymère GPMKY33R indique le pic principal de la kaolinite à environ  $12,20^\circ$  ( $2\theta$ ) tandis que celui des rebus de briques cuites montre les larges pics de l'hématite. La disparition du pic principal de la kaolinite sur le diffractogramme de rayons X du matériau géopolymère à base des rebus de briques cuites montre que ce minéral réagit au cours du processus de géopolymérisation suggérant ainsi un degré élevé de polycondensation. Le diffractogramme de rayons X du matériau géopolymère GPMKY33R indique l'intensité plus élevée des particules de metakaolin n'ayant pas réagi à environ  $20,22^\circ$  ( $2\theta$ ). Cela suggère que le faible degré du processus de polycondensation peut être dû à la cristallinité plus élevée de cette kaolinite. Outre ces phases cristallines, les diffractogrammes de rayons X de ces matériaux géopolymères montrent un large dôme compris entre  $19$  et  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondant à la formation de chaînes poly(sialate-siloxo).

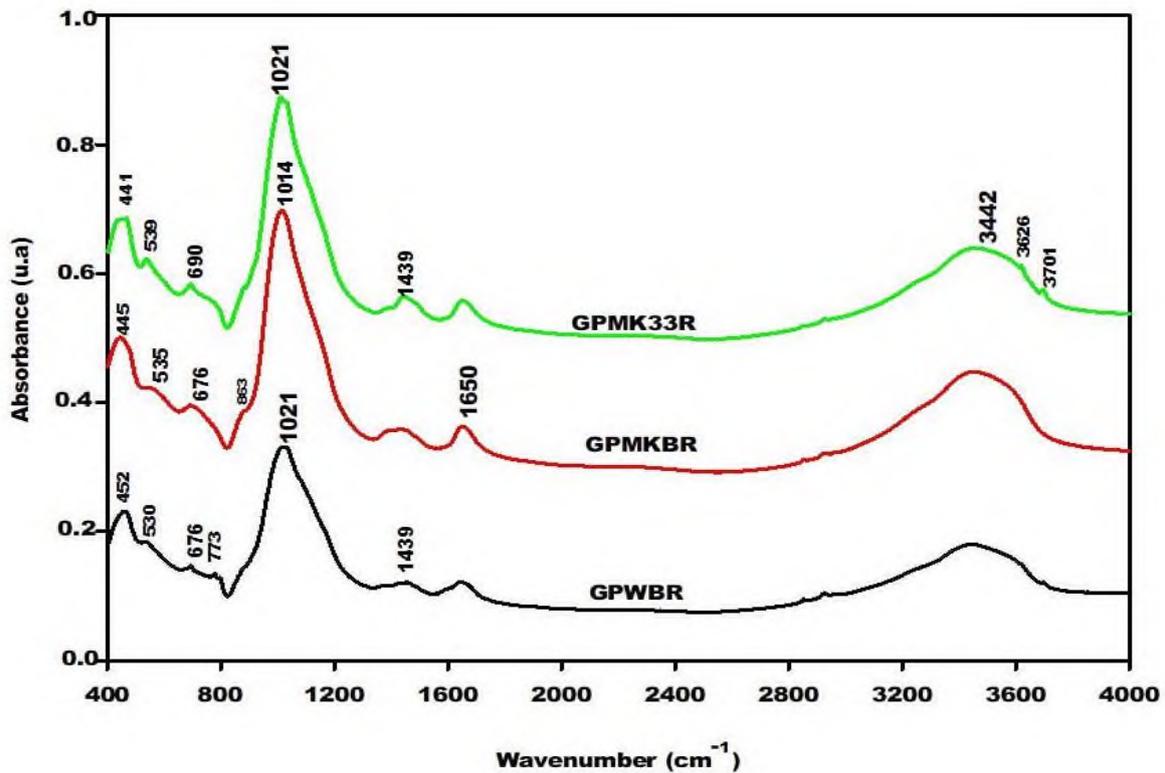


**Figure 37:** Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères, (GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R). I, K, A et H sont respectivement les pics de l'illite, kaolinite, anatase et hématite).

### 3-4-2- Spectres infrarouges et contribution du quartz

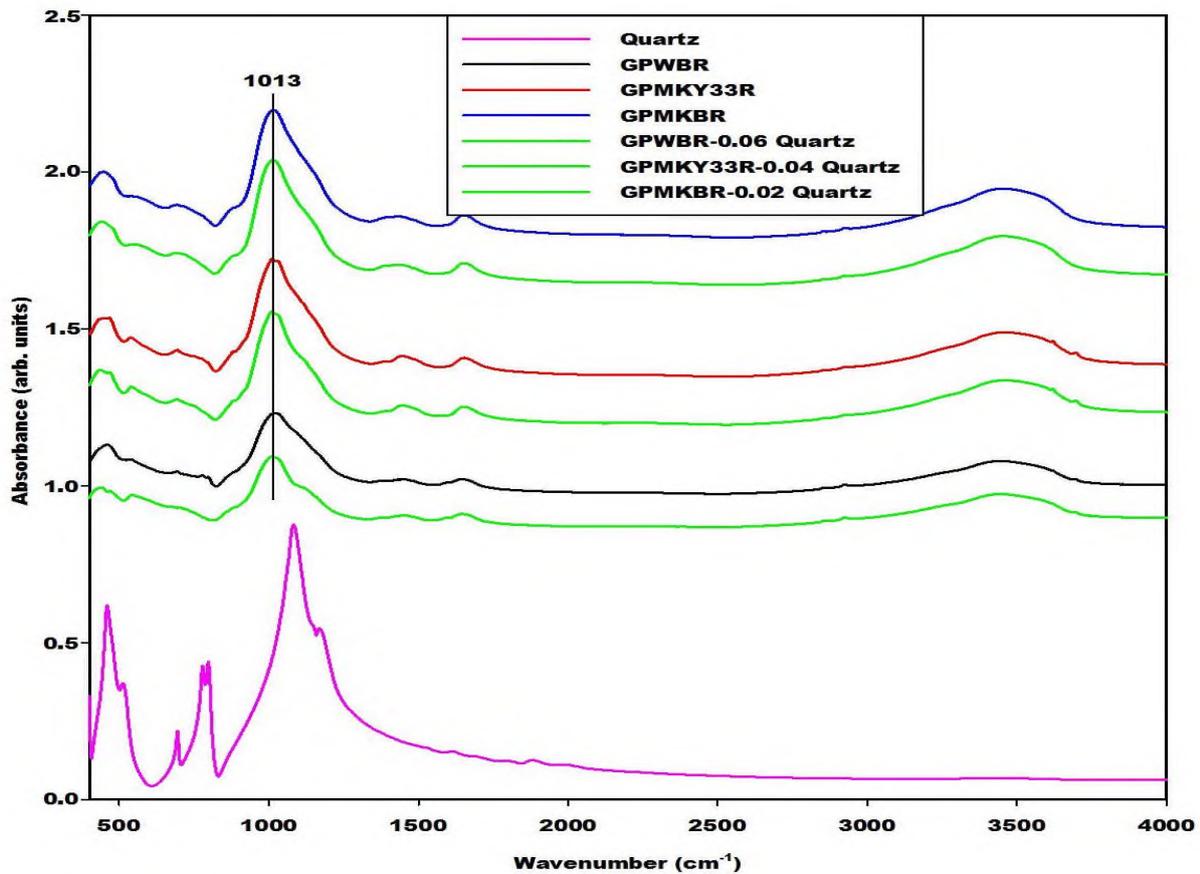
Les spectres infrarouges des matériaux géopolymères dénommés GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R sont illustrés sur la figure 38. Les spectres infrarouges de ces matériaux géopolymères montrent les bandes d'absorptions à 452 et 451  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes de vibrations des liaisons Si-O. Celle à 539  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des liaisons Si-O-Al avec Al en coordinence VI. La bande à 690  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux modes de vibrations des liaisons Si-O-Si des particules de quartz. La bande d'absorption à 720  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres infrarouges de GPMKBR et GPMKY33R et à 773  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge de GPWBR est attribuée à la formation des liaisons sialates (Si-O-Al<sup>IV</sup>). La bande à 1439  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres infrarouges des matériaux géopolymères est attribuée au C-O de NaHCO<sub>3</sub>. Les bandes d'absorptions à 1660 et 3451  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes de vibrations des liaisons H-O-H et OH respectivement des molécules d'eau et des groupements silanol. Les bandes de faible intensité à 915, 3626 et 3701  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres infrarouges de GPWBR et GPMKY33R appartiennent aux bandes caractéristiques de la kaolinite. La présence de ces bandes sur le spectre infrarouge de GPMKY33R est en accord avec le diffractogramme de rayons X de GPMKY33R qui montre le

pic principal de la kaolinite. Les bandes d'absorptions à  $1021\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres infrarouges de GPMKY33R et GPWBR et celle à  $1014\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge de GPMKBR sont attribuées aux modes de vibrations asymétrique et symétrique des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. Les bandes d'absorptions à  $1064$ ,  $1063$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$  apparaissent respectivement sur les spectres infrarouges de WB, MK-MY33 et MK-Balco. Ces bandes se déplacent respectivement de  $43$ ,  $42$  et  $56\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres infrarouges des matériaux géopolymères. Le déplacement de ces bandes vers de faible nombres d'ondes sur les spectres infrarouges des matériaux géopolymères corrobore le changement de structure et le déplacement du dôme entre  $19$  et  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) sur les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères (Figure 37). Ceci confirme la formation des réseaux poly(sialate-siloxo). Ce déplacement est plus important sur la bande principale de MK-Balco après géopolymérisation ( $56\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci pourrait être lié à l'inclusion d'une quantité importante de Al dans les sites tétraédriques de GPMKBR. Selon **Zuhua et al. (2009)** et **Melele et al. (2018)**, la présence d'unité  $\text{AlO}_4$  dans la structure du matériau géopolymère contribue à stabiliser le réseau.



**Figure 38:** Spectres infrarouges des matériaux géopolymères, (GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R).

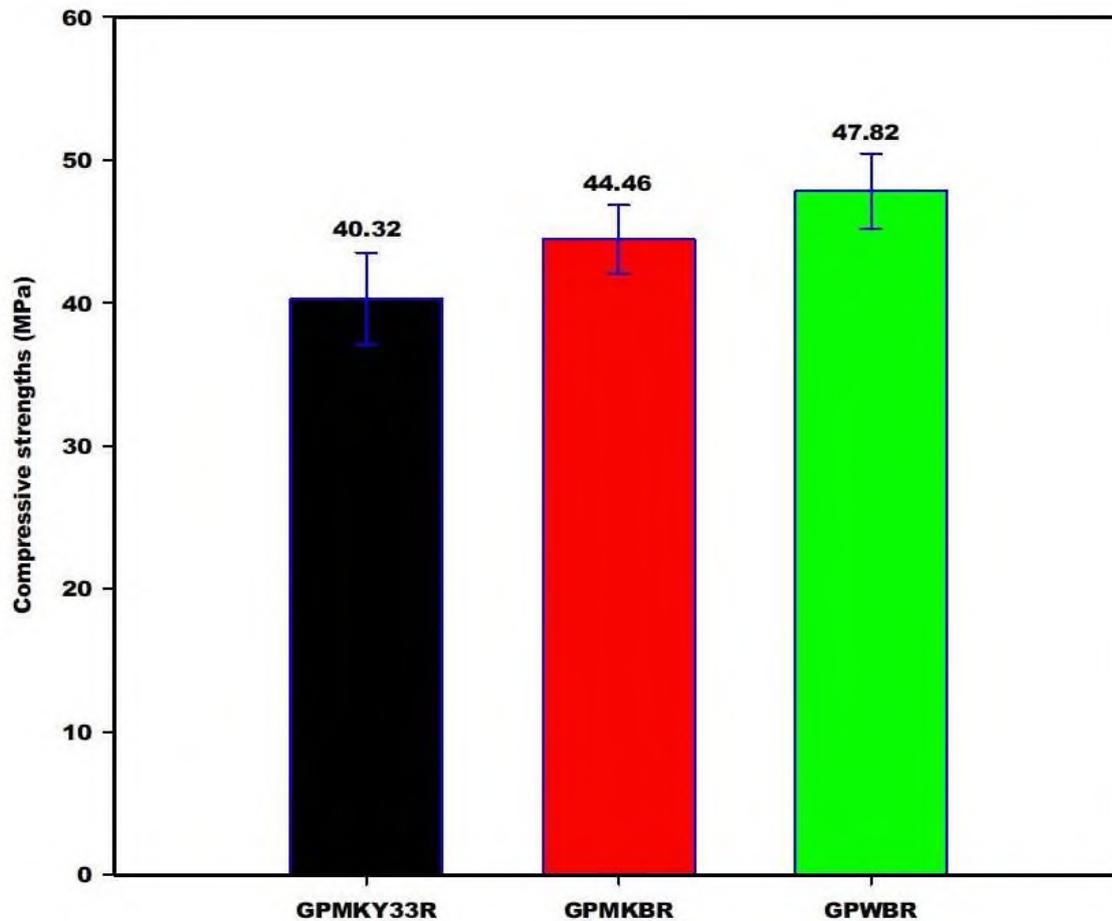
La teneur en quartz dans la structure des matériaux géopolymères a été obtenue avec la même méthode utilisée pour estimer dans la structure des matières premières (WB, MK-MY33 et MK-Balco). Les spectres résultants notés pratiquement poly(sialate-siloxo) sont des courbes vertes sous chaque spectre des matériaux géopolymères GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R (Figure 39). On observe que les teneurs en quartz des matériaux géopolymères GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R sont respectivement d'environ 6, 2 et 4% en masse. Cela indique que certaines particules de quartz dans MK-MY33 et WB ont réagi pendant le processus de géopolymérisation et par conséquent contribuent à la formation d'une longue chaîne de poly(sialate-siloxo). La participation de certaines particules de quartz lors du processus de géopolymérisation est confirmée sur les spectres infrarouges des matériaux géopolymères après soustraction du quartz par le déplacement de la bande principale de 1021 à 1013  $\text{cm}^{-1}$  pour GPWBR et GPMKY33R de 1014 à 1013  $\text{cm}^{-1}$  pour GPMKBR. La participation du quartz à la géopolymérisation pourrait favoriser la formation des zones riches en Si dans la structure des matériaux géopolymères.



**Figure 39:** Spectres infrarouges des matériaux géopolymères et celle du quartz soustrait dans chaque matériaux (ligne verte) en comparaison à celle du quartz de référence.

### 3-4-3- Résistances à la compression

La Figure 40 présente les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R. Cette figure montre que les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères GPMKY33R, GPMKBR et GPWBR sont respectivement de 40,32 ; 44,46 et 47,82 MPa. Il apparaît que la valeur de la résistance à la compression du matériau géopolymère GPWBR issu des rebus de briques de terres cuites est supérieure à celle du metakaolin local (MK-MY33) et légèrement supérieure à celle du metakaolin standard (MK-Balco). La valeur plus élevée de la résistance à la compression de GPWBR pourrait être attribuée à la présence de Fe en coordination IV dans la structure des rebus de briques cuites qui crée des sites de nucléation supplémentaire et par conséquent, contribue à la formation d'un réseau géopolymère hautement plus résistant. Il est important de mentionner que la composition chimique des rebus de briques cuites (WB) présentée dans le tableau 1 indique que la teneur plus élevée en SiO<sub>2</sub> (60,98%) et l'infrarouge indiquent que la teneur en quartz est d'environ 8%. Ceci suggère que les déchets de briques cuites contiennent une quantité importante de silice amorphe ainsi que son matériau géopolymère et par conséquent, possède une longue chaîne siloxane ou siloxo Si-O-Si. Selon, **Al Bakri et al. (2011)**, les liaisons Si-O-Si sont plus fortes que les liaisons Si-O-Al et la présence d'une quantité importante de la chaîne siloxo dans la structure du matériau géopolymère à base des rebus de briques cuites (GPWBR) est également responsable de sa valeur de résistance à la compression élevée. Ceci est également en accord avec les conclusions des travaux de **Fernandez-Jiménez et al. (2006)** qui ont rapporté que le matériau géopolymère contenant une phase riche en Si est plus stable et a fourni une résistance à la compression plus élevée par rapport à celui de la phase riche en Al. Ainsi, la participation du quartz à la géopolymérisation peut affecter positivement la résistance à la compression et la stabilité du matériau géopolymère. La valeur de la résistance à la compression inférieure du matériau géopolymère GPMKY33R par rapport à celles de GPMKBR et GPWBR pourrait être liée à la présence de la kaolinite résiduelle (Figure 37) dans le réseau de GPMKY33R qui est responsable du faible degré de réaction de polycondensation.

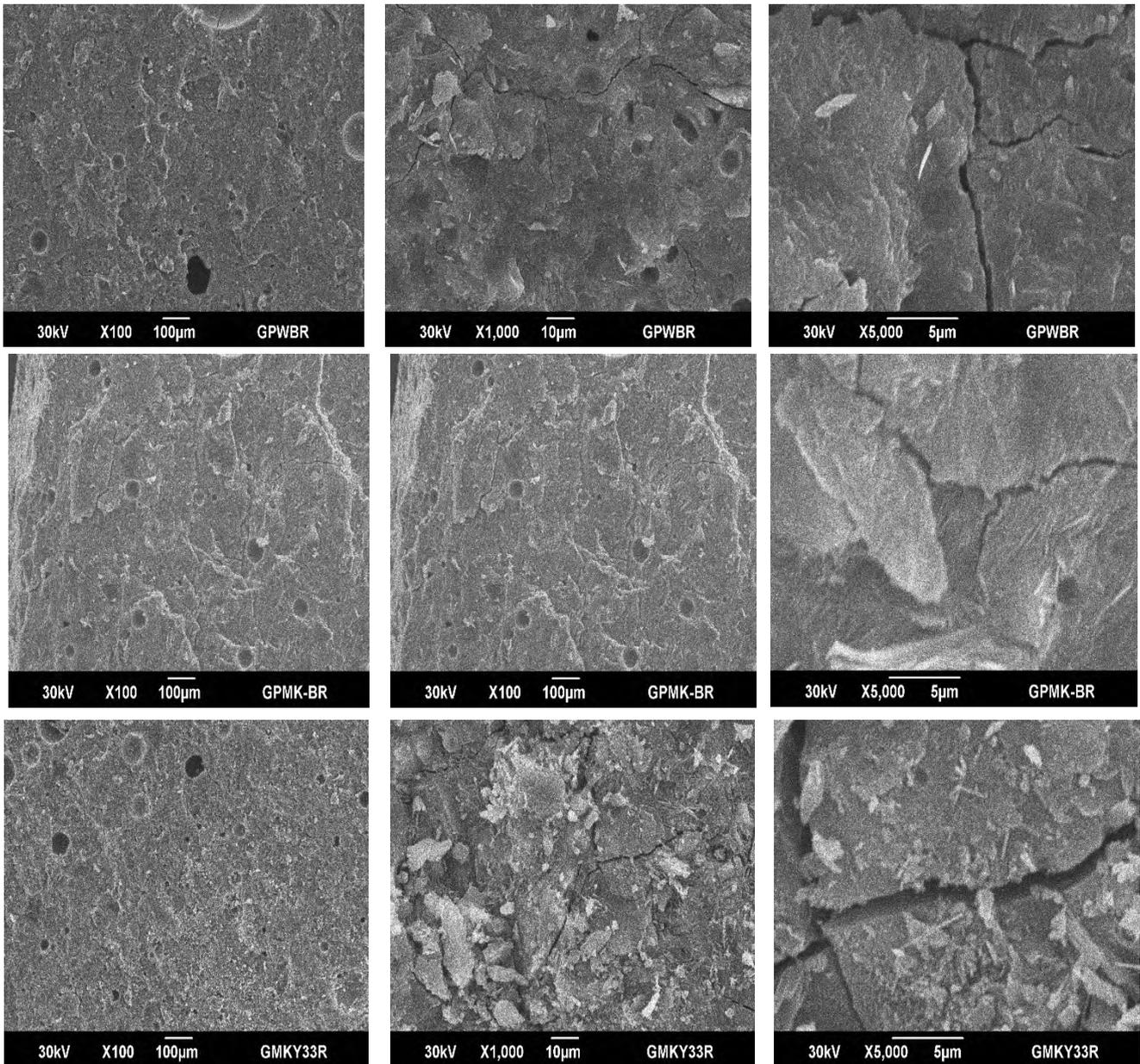


**Figure 40:** Résistances à la compression des réseaux poly(sialate-siloxo), (GPWBR, GPMKBR et GPMKY33R).

### 3-4-4- Micrographies

Les images micrographiques des matériaux géopolymères GPMKY33R, GPMKBR et GPWBR avec différents grossissements 100x, 1000x et 5000x sont présentées sur la Figure 41. Il semble que les micrographies de tous les réseaux poly(sialate-siloxo) observés au grossissement de 100x indiquent la présence des pores capillaires dus à la présence des bulles d'air qui restent emprisonnées dans la pâte fraîche lors du malaxage. Les images micrographiques avec toujours le même grossissement montrent clairement que le matériau géopolymère GPMKY33R n'est pas bien compact comme GPMKBR et GPWBR. Ceci est confirmé par la présence de quelques particules de metakaolin n'ayant pas réagi observées sur les images de ce spécimen aux grossissements de 1000x et 5000x. Ces particules libres pourraient être attribuée aux particules de kaolinite et de metakaolin n'ayant pas réagi observées respectivement à 12,20 et 20,22° (2 $\theta$ ) sur le diffractogramme de rayons X de GPMKY33R (Figure 37). Alors que les micrographies de GPMKBR et GPWBR observées aux grossissements de 1000x et 5000x sont

bien compactes et ont une matrice plus dense. Ces résultats corroborent les valeurs des résistances à la compression (Figure 40) qui montrent les valeurs de la résistance à la compression plus élevées des matériaux géopolymères GPMKBR (44,46 MPa) et GPWBR (47,82 MPa) par rapport à celle du GPMKY33R (40,32 MPa).



**Figure 41:** Micrographies des matériaux géopolymères GPMKY33R, GPMKBR et GPWBR avec pour grossissement 100x, 1000x et 5000x.

### 3-4-5- Conclusion

Les rebus de briques cuites en tant que déchets riches en aluminosilicates et les metakaolins (standard et locaux) ont été utilisés pour comparer les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des matériaux géopolymères. La solution de sodium silicate

contenant un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,6$  synthétisé à partir des cendres de balles de riz a été utilisé comme durcisseur. Les micrographies des rebus de briques cuites montrent des particules de petites tailles de forme sphérique comparé à celles des metakaolins qui sont en forme de plaques. Le diffractogramme de rayons X des rebus de briques cuites montre un dôme compris entre  $15$  et  $35^\circ$  ( $2\theta$ ) tout comme ceux des metakaolins locaux et standards. Les diffractogrammes de rayons X des déchets de briques cuites indiquent la présence des larges pics de l'hématite. La composition chimique des rebus de briques cuites indique la teneur en silicium oxyde la plus élevée (60,98%), mais leur teneur en quartz est plus faible (environ 8%), ce qui indique que les rebus de briques cuites riches en aluminosilicate contiennent une quantité plus élevée de silice amorphe. La valeur de la résistance à la compression du matériau géopolymère à base de déchets de briques cuites est plus élevée (47,82 MPa) par rapport à celles du metakaolin local (40,32 MPa) et du metakolin standard (44,46 MPa). La faible teneur en quartz dans la structure des déchets de briques cuites et, par conséquent, dans son matériau géopolymère suggère la présence de la longue chaîne siloxo dans son réseau. Cette étude montre que, pour des raisons économiques et environnementales, le matériau géopolymère pourrait être préparé à partir de déchets de briques cuites riches en aluminosilicate et la solution de sodium silicate (réactif chimique) à partir des cendres de balles de riz (riche en silice). Ce travail pourrait permettre de réduire encore le coût de production du matériau géopolymère et aussi de réduire significativement la quantité d'énergie et des gaz à effets de serres.

### **3-5- Propriétés microstructurales et résistances à la compression et des matériaux géopolymères résultant de l'ajout d'alumine semi-cristalline aux metakaolins et aux rebus de briques de terres cuites**

#### **Introduction**

Ce travail vise à étudier le comportement de l'alumine semi-cristalline ajoutée aux aluminosilicates riches en silice amorphe et cristalline pendant le processus de géopolymérisation. Comme source d'aluminosilicate riche en silice amorphe et en quartz nous avons utilisés respectivement les rebus de brique cuites et un metakaolin. La bauxite calcinée à  $600^\circ\text{C}$  a été utilisée comme source d'alumine semi-cristalline. 0, 25, 50, 75 et 100 g de cette bauxite calcinée a été ajouté à 250 g de chaque aluminosilicate. Des pâtes de matériaux géopolymères ont été obtenues en ajoutant à chaque composition une solution de sodium silicate. Le durcisseur utilisé est une solution de sodium silicate provenant des cendres de balles de riz contenant un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 1,6. Les pâtes durcies ont été laissées à la température ambiante du laboratoire pendant 28 jours avant d'être caractérisées. Le

comportement de l'alumine semi-cristalline ajoutée aux aluminosilicates riches en silice amorphe et cristalline pendant le processus de géopolymérisation est étudié par la mesure des résistances à la compression. Les propriétés structurales ont été étudiées en utilisant la diffractométrie de rayons X et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La teneur en quartz et en phases amorphes a également été estimée. La microstructure a été observée à l'aide du microscope électronique à balayage couplé à l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

### **3-5-1- Diffractogrammes de rayons X, teneur en phase amorphe et en quartz dans les matériaux géopolymères**

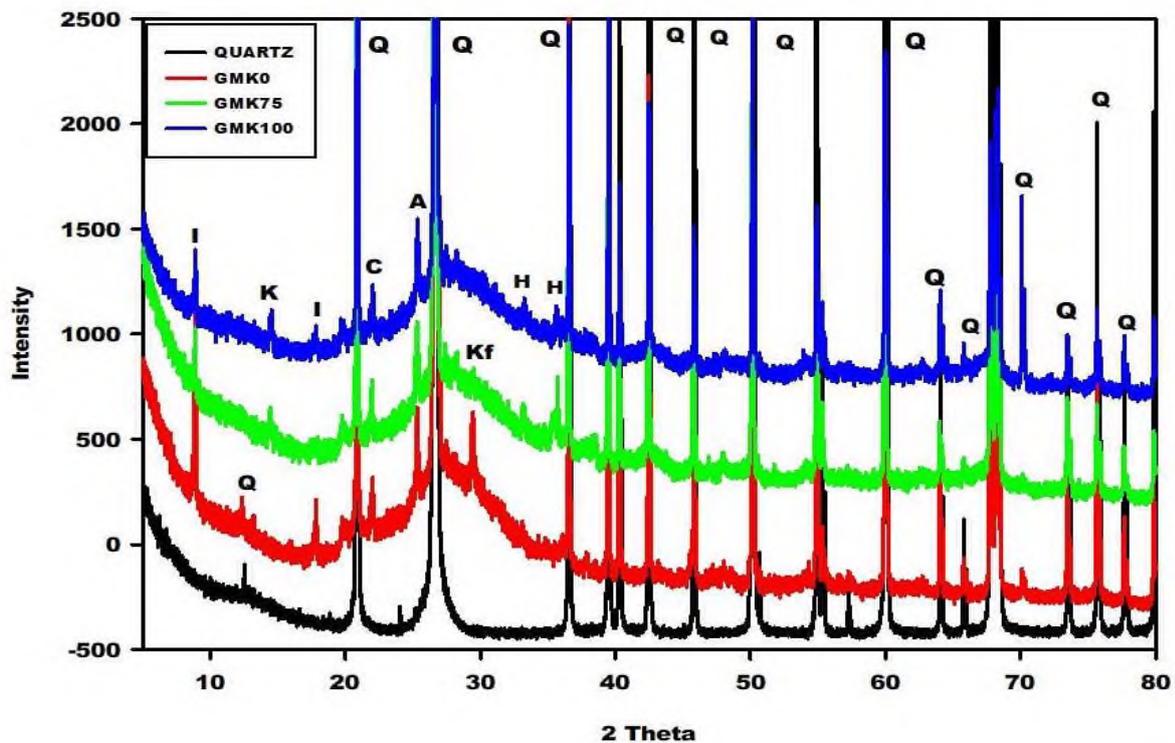
Les diffractogrammes des matériaux géopolymères à base du metakaolin (GMK0, GMK75, GMK100) et des rebuts de briques de terres cuites (GWB0 et GWB100) sont présentés respectivement sur les figures 42 et 43. Les diffractogrammes des matériaux géopolymères présentent les pics de l'illite, anatase, hématite, cristobalite et quartz. La cristobalite présente sur les diffractogrammes des matériaux géopolymères provient de la solution de sodium silicate, ce qui montre que ce minéral ne se dissout pas complètement en milieu alcalin. La présence de l'hématite dans la structure des matériaux géopolymères à base du metakaolin après addition d'alumine semi-cristalline au metakaolin provient de la bauxite calcinée. En plus de ces minéraux, les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères provenant du metakaolin indiquent les pics du feldspath potassique tandis que ceux provenant des déchets de briques de terres cuites présentent les pics de la kaolinite résiduelle. Outre ces phases cristallines, les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères montrent un dôme compris entre 20 et 40° (2 $\theta$ ) correspondant à la formation des liants dans la structure des produits finaux. Ceci montre que les matériaux géopolymères formés sont des matériaux semi-cristallins.

Les teneurs en phases cristallines et amorphes contenues dans les matériaux géopolymères (GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 et GWB100) sont présentées dans le **tableau X**. On observe dans ce tableau que GMK0, GMK75 et GMK100 ont respectivement des quantités en phases amorphes de 36 ; 41,6 et 44% en masse et 50, 57 et 37% en masse de quartz. Tandis que GWB0 et GWB100 ont respectivement des teneurs en phases amorphes 41 et 46% en masse et 31 et 32% en masse en quartz. Il en ressort que les matériaux géopolymères provenant du metakaolin ont une quantité importante en quartz. On observe également que la quantité de phases amorphes dans les matériaux géopolymères augmente avec l'addition d'alumine semi-cristalline dans le metakaolin ou les déchets de briques. Ceci pourrait être attribué à l'augmentation de la quantité de liant dans les matériaux géopolymères. La teneur en quartz dans la structure des matériaux géopolymères à base des rebuts de briques cuites ont presque la même valeur alors que celle provenant du metakaolin augmente de 50 à 57% en masse lorsqu'on ajoute

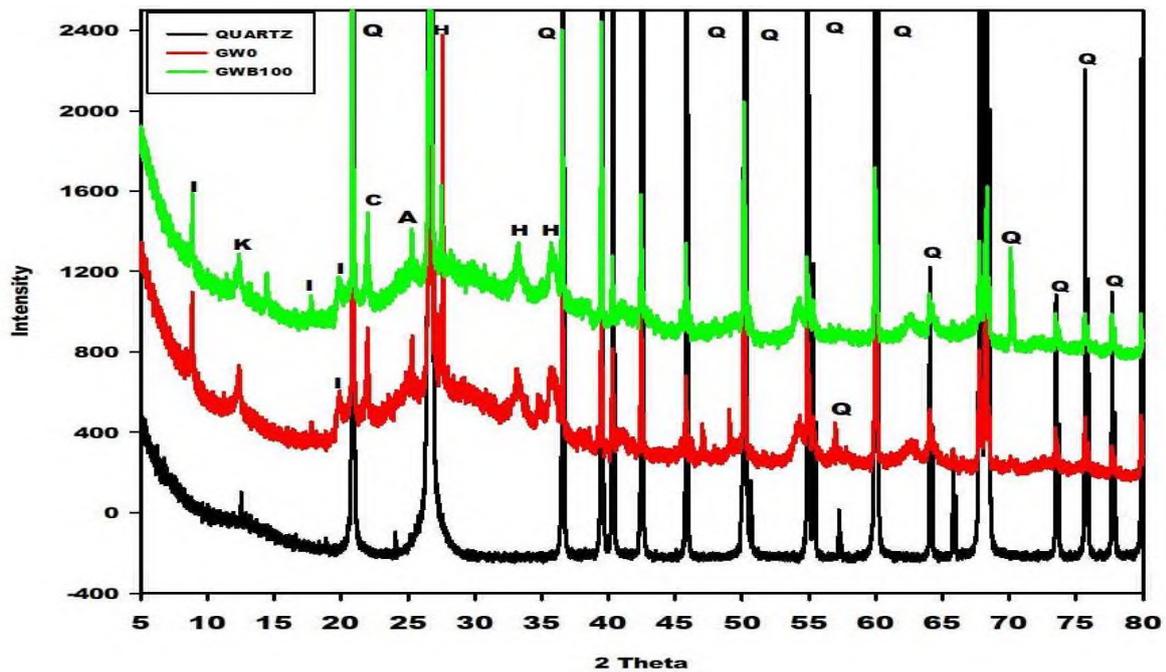
la bauxite calcinée dans le metakaolin. L'augmentation de 100g de la bauxite calcinée à 250g de metakaolin entraîne une diminution de la teneur en quartz. Ceci pourrait signifier que certaines particules de quartz réagissent pendant le processus de géopolymérisation d'après les travaux de **Bewa et al. (2020)**.

**Tableau X** : Teneur en phase amorphe et en quartz dans les matériaux géopolymères

Echantillons	GMK0	GMK75	GMK100	GWB0	GWB100
Quartz (%)	50	57	37	31	32
Autres phases Cristallines (%)	14	1,6	19	28	22
Phases amorphes (%)	36	41,6	44	41	46



**Figure 42:** Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères à base du metakaolin. K, Q, C, I, A et H représente respectivement les pics de la kaolinite, quartz, cristobalite, illite, anatase et hématite.



**Figure 43:** Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères à base de déchets de briques cuites. K, Q, C, I, A et H représente respectivement les pics de la kaolinite, quartz cristobalite, illite, anatase et hématite.

### 3-5-2- Spectres infrarouges

Les figures 44 et 45 présentent les spectres infrarouges des matériaux géopolymères (GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 et GWB100). Les modes de vibrations de flexions Fe-O observés sur les spectres de GWB0 et GWB100 (figure 45) qui apparaissent à  $535\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence de l'hématite observé sur leurs diffractogrammes de rayons X (Figure 43). Les bandes d'absorptions apparaissant à  $677$  et  $792\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres IR de GMK0, GMK75 et GMK100 et celles observées à  $676$  et  $767\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres IR de GWB0 et GWB100 sont comparées au spectre du quartz. On constate que ces bandes sont attribuées aux liaisons siloxane (Si-O-Si) du quartz. Les bandes qui apparaissent entre  $859$  et  $857\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres de GMK0, GMK75 et GMK100 sont attribuées aux groupements silanol (Si-OH). Cette bande n'apparaît pas sur le spectre IR de GWB0, ce qui montre un degré de polycondensation plus élevé. Les bandes principales apparaissent à  $1011\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres de GMK0, GMK75 et GMK100, à  $1015\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres de GWB0 et GWB100. Ces bandes qui appartiennent aux modes de vibrations asymétriques et symétriques des liaisons siloxanes (Si-O-Si) et sialate (Si-O-Al), apparaissent à  $1083$  et  $1084\text{ cm}^{-1}$  respectivement sur les spectres IR du metakaolin et des déchets de briques cuites. La bande d'absorption de faible intensité à  $918\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations des liaisons Al-OH est observée sur le spectre IR de GWB100. Ceci serait dû au fait que l'alumine

semi-cristalline ajoutée aux déchets de briques ne participe pas au processus de géopolymérisation. Un faible degré de polycondensation pourrait également être confirmé par une intensité élevée de la bande d'absorption qui apparaît à  $1388\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de GWB100 comparé à celui de GWB0. Cette bande est attribuée aux vibrations C-O de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme celle allant de  $1432$  à  $1389\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres IR de GMK0, GMK75 et GMK100. Les bandes à  $1636$  et  $3426\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes de vibrations des liaisons H-O-H et -OH des molécules d'eau. Celles ayant les plus faibles intensités qui apparaissent à  $3618$  et  $3686\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres de GWB0 et GWB100 sont attribuées à la kaolinite résiduelle.

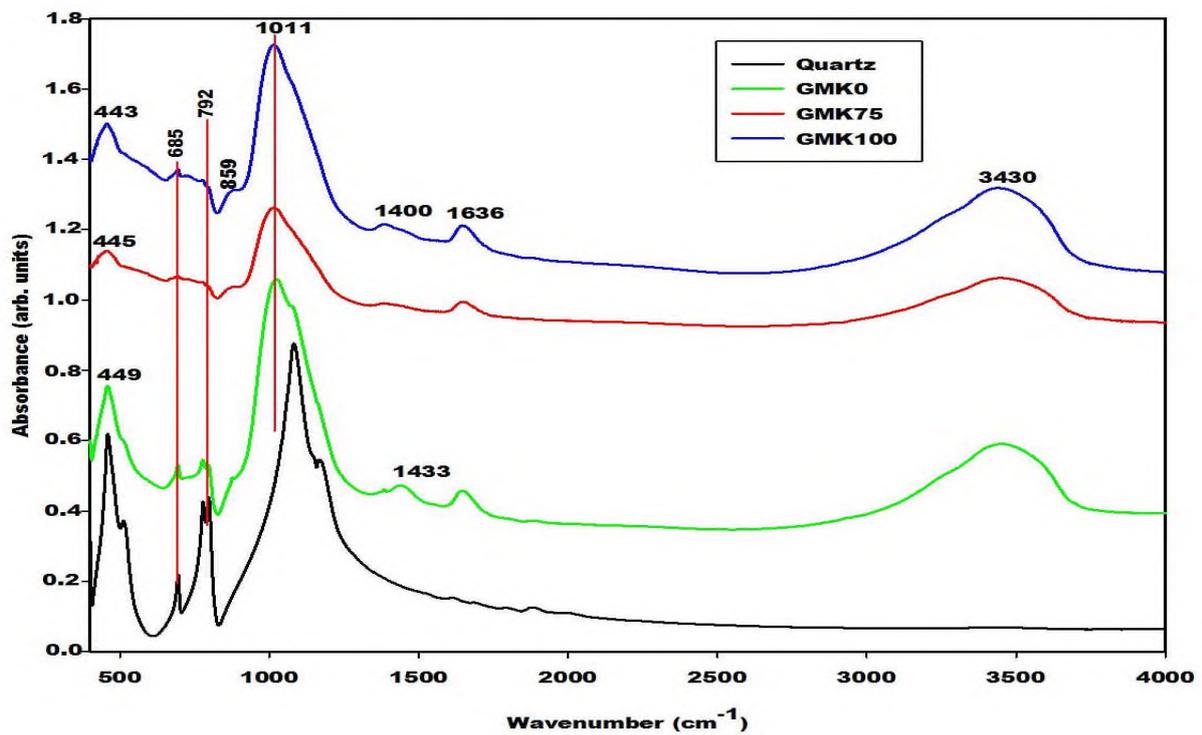


Figure 44: Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base du metakaolin.

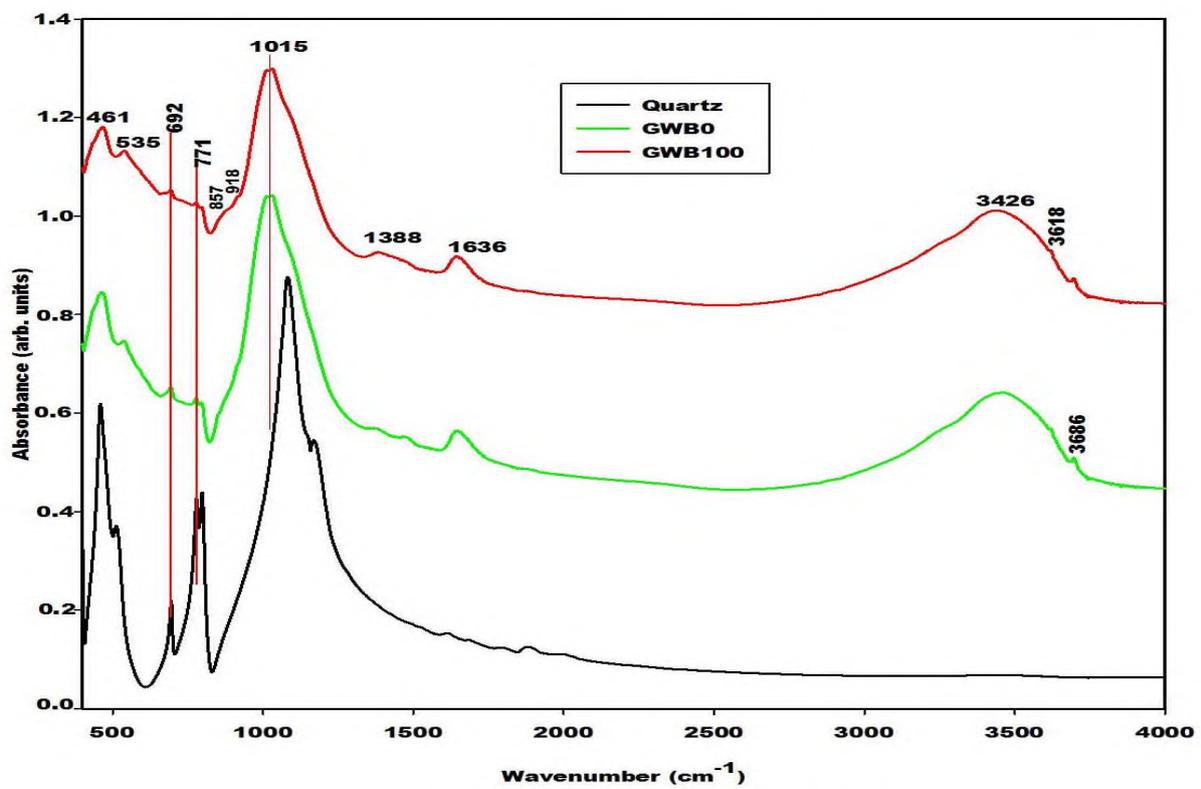
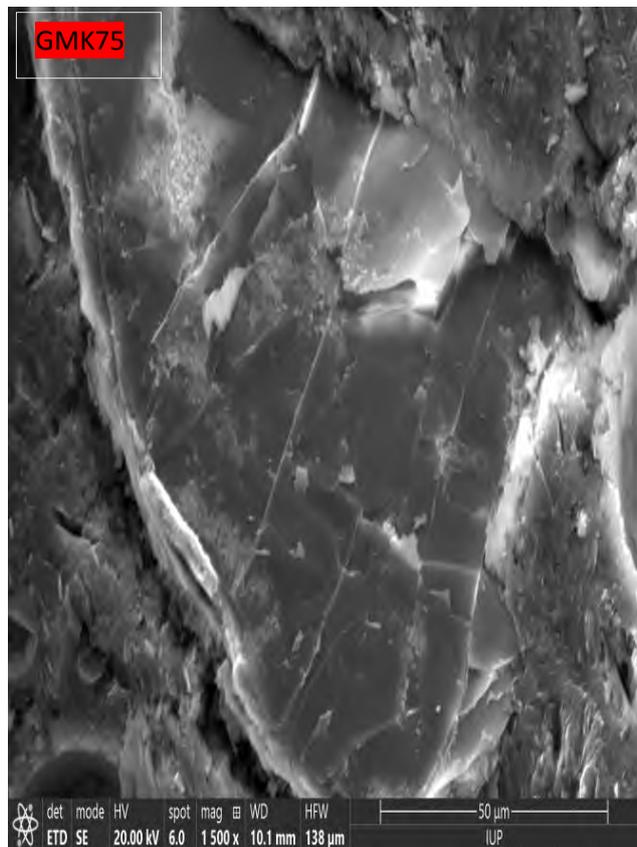
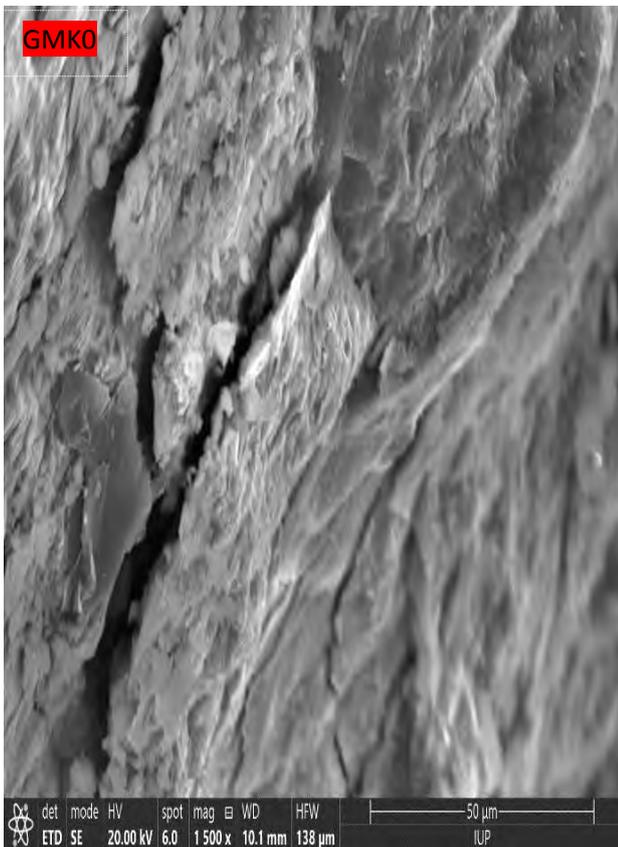


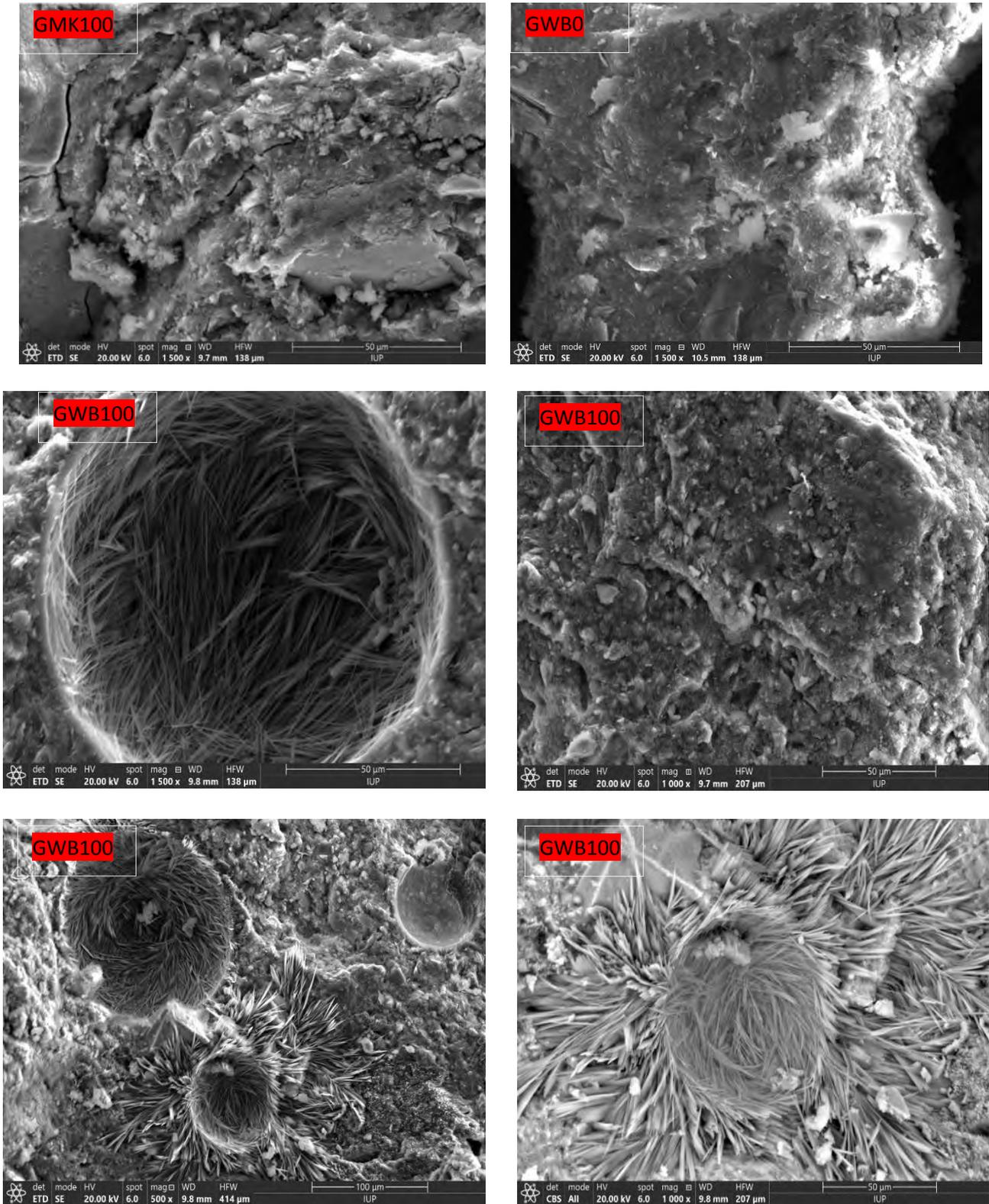
Figure 45: Spectres infrarouges des matériaux géopolymères à base de déchets de briques cuites.

### 3-5-3- Micrographies couplées à l'EDS

#### 1- Micrographies

Les images micrographiques des matériaux géopolymères (GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 et GWB100) sont illustrées sur la figure 46. On peut observer que les micrographies de GMK0, GMK75, GMK100 et GWB0 sont compactes et elles ont une structure homogène. La structure homogène de GMK0, GMK75 et GMK100 pourrait être attribuée aux particules de quartz encastrées dans la matrice et donc agit comme une charge minérale. Tandis que la structure homogène de GWB0 pourrait être liée à la formation d'une quantité importante de chaîne siloxane dans le réseau en raison de la présence d'une quantité importante de silice amorphe. Les images micrographiques de GWB100 présentent des fibres dans sa structure. La présence de ces fibres dans le réseau de GWB100 pourrait contribuer à diminuer sa résistance à la compression.





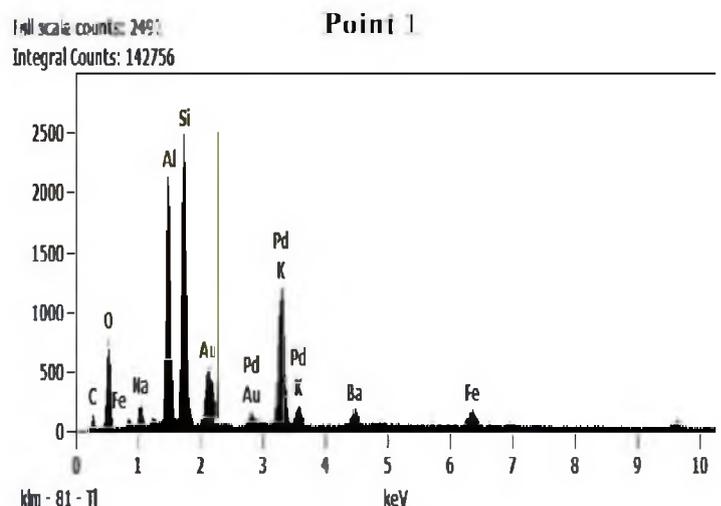
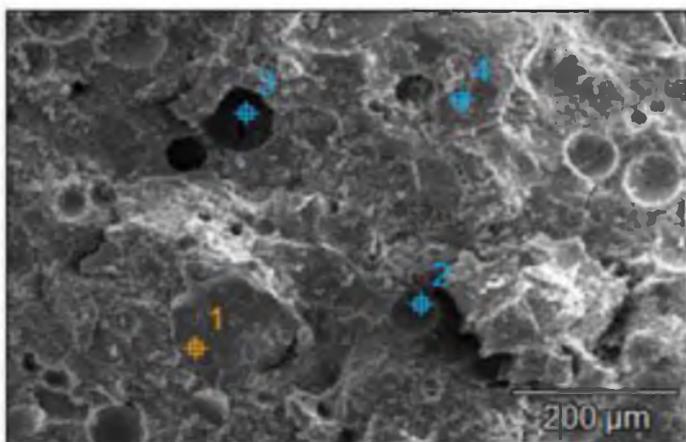
**Figure 46 :** Micrographies des matériaux géopolymères (GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 et GWB100).

## 2- Investigation des spectres de rayons X à dispersion d'énergie

Les spectres de l'analyse de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des matériaux géopolymères à base du metakaolin sont collectés à différentes zones sur les images micrographiques à différentes échelles (Figure 47, 48 et 49). Il est important de noter que la position des pics observés sur chaque spectre EDS indique l'élément et que l'intensité de chaque signal correspond à la concentration de chaque élément. L'image de GMK0 observée sur 4 points à 200  $\mu\text{m}$  notés 1, 2, 3 et 4. Tandis que celle à 20  $\mu\text{m}$  observée sur 3 points noté 1, 2 et 3 (Figure 47). Les spectres de la première image (1, 2, 3 et 4) montrent que les réseaux géopolymères sont riches en silice et l'image observée à 20  $\mu\text{m}$  (Figure 47) présente la même tendance mais contient des zones riches en quartz (point 1) encastré dans la matrice du géopolymère. Le spectre de GMK75 (Figure 48) représente 4 points à 25  $\mu\text{m}$  (1 à 4). Les points 1 et 3 sont des matrices géopolymères alors que les points 2 et 4 sont les zones riches en quartz. Le point 3 contient une teneur plus élevée en aluminium due à l'alumine semi-cristalline ajoutée au metakaolin pendant la préparation des matériaux géopolymères. Les spectres de GMK75 montrent que l'alumine semi-cristalline s'est répandue dans les réseaux du matériau géopolymère. La présence de quartz dans la structure du matériau géopolymère pourrait agir comme une charge minérale. L'image de GMK100 (Figure 49) observée à 10, 25 et 100  $\mu\text{m}$  présente également différents points indiquant certains spectres contenant des réseaux géopolymères (10  $\mu\text{m}$  : point 1, 25  $\mu\text{m}$  : point 2 et 100  $\mu\text{m}$  : point 1) associés à un réseau géopolymère riche en Al (10  $\mu\text{m}$  : points 2, 3 et 4), 25  $\mu\text{m}$  : points 1 et 3 ; 100  $\mu\text{m}$  : points 2, 3 et 4).

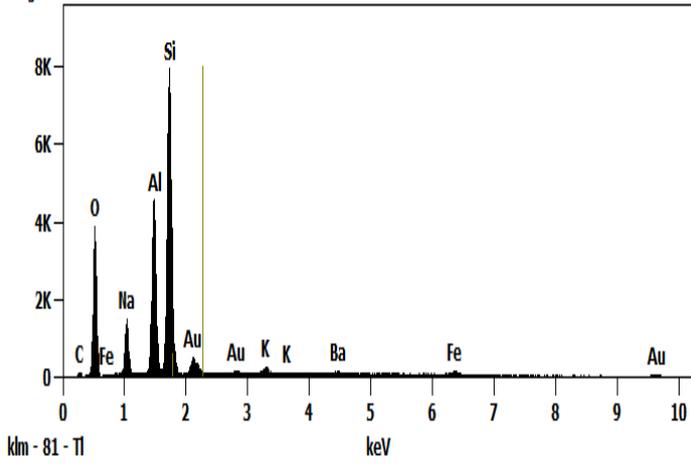
### ➤ Spectres EDS de GMK0, GMK75 et GMK100

#### GMK0



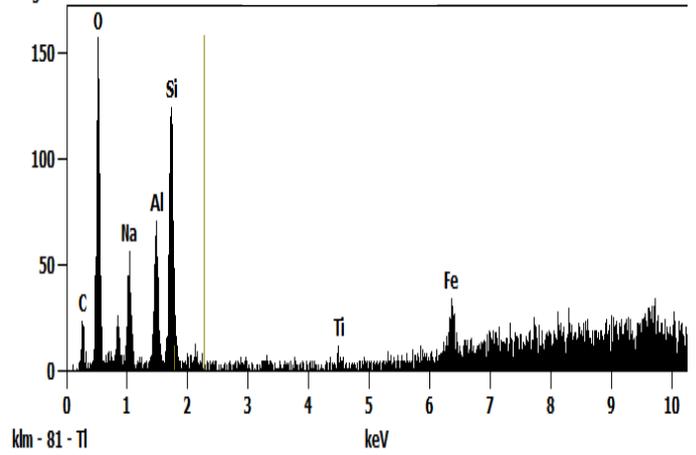
Full scale counts: 7972  
Integral Counts: 263761

### Point 2



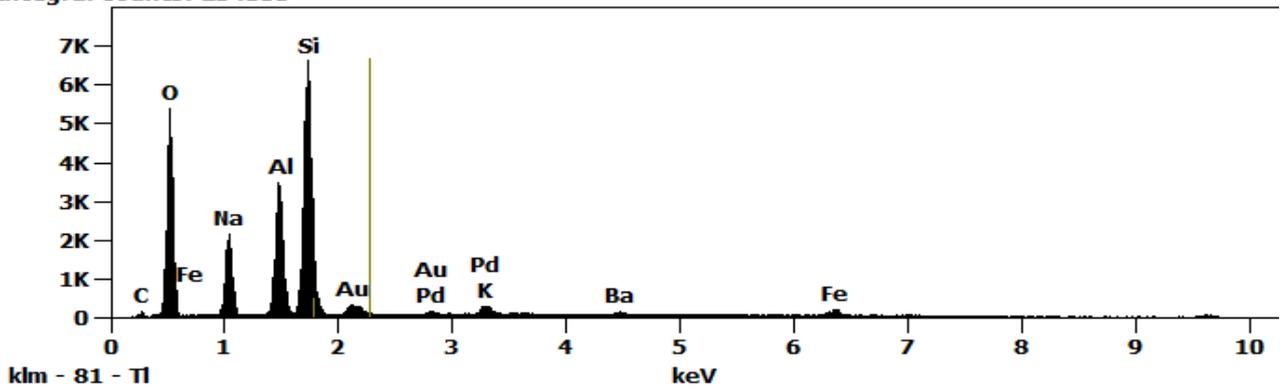
Full scale counts: 158  
Integral Counts: 19097

### Point 3

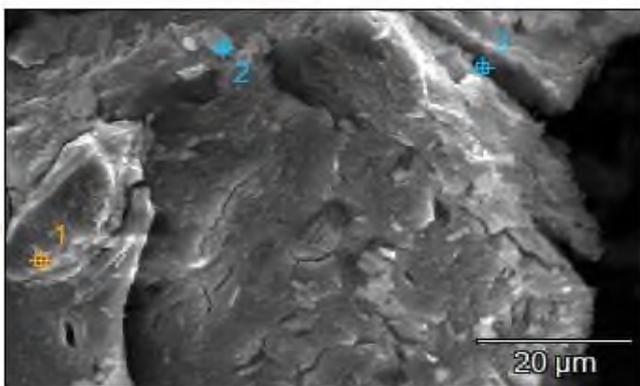


Full scale counts: 6647  
Integral Counts: 254355

### Point 4

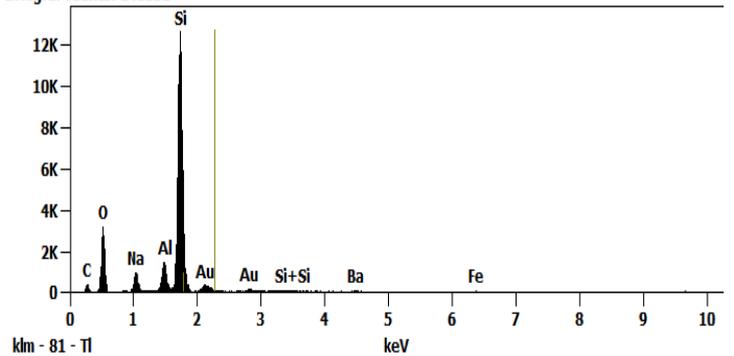


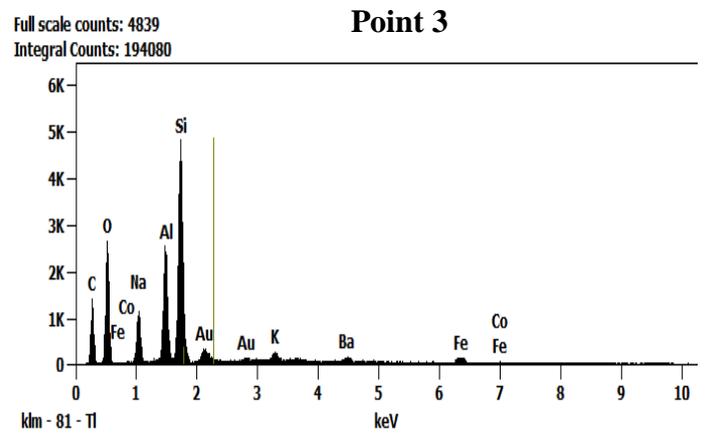
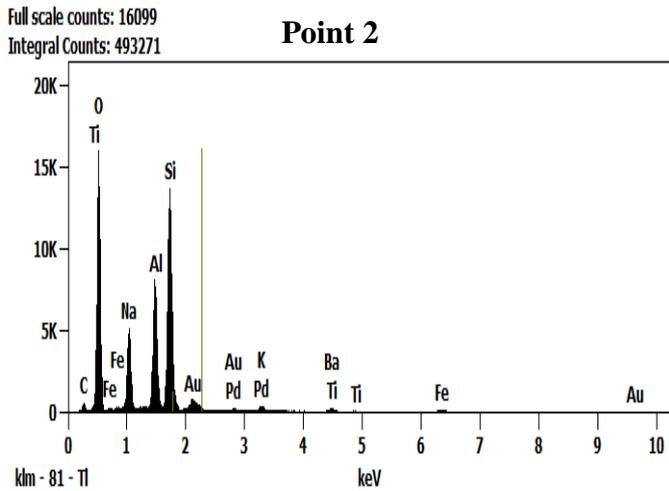
### GMK0



Full scale counts: 12690  
Integral Counts: 248351

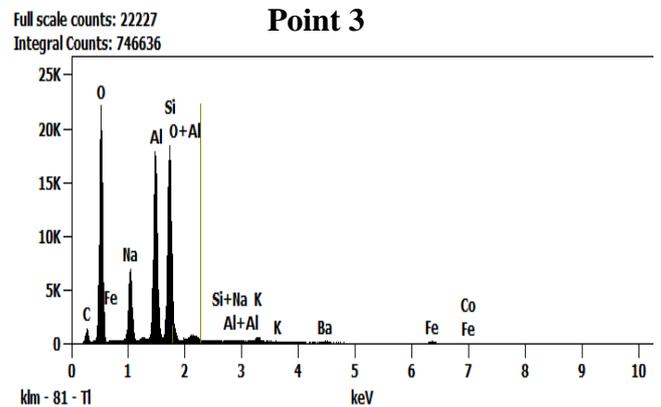
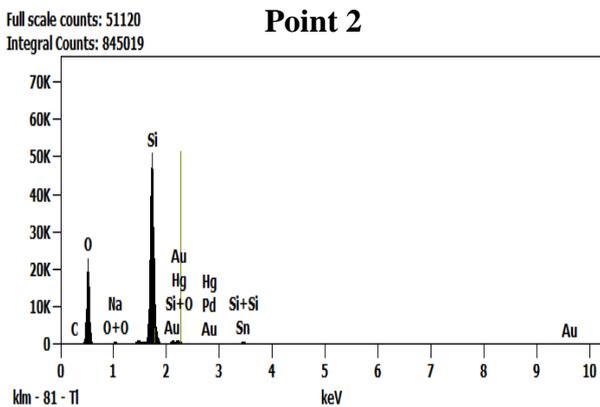
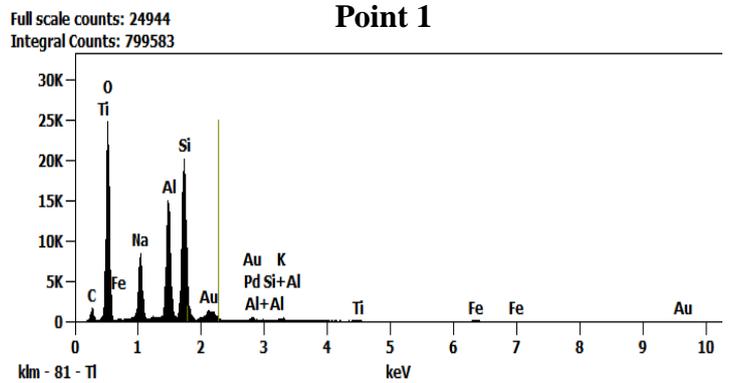
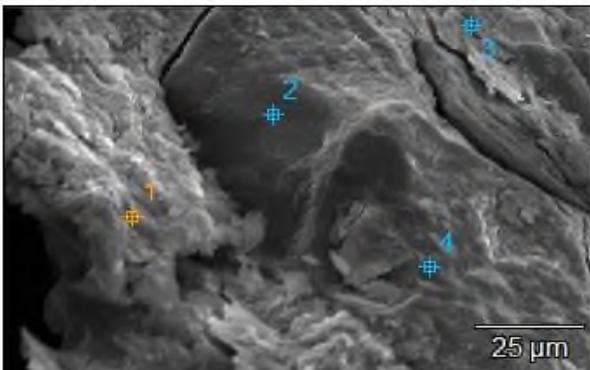
### Point 1





**Figure 47** : Spectres de la microanalyse (EDS) du matériaux géopolymères de référence à base de metakaolin dénommés GMK0 à 200 et 20  $\mu\text{m}$ .

### GMK75



Full scale counts: 49022  
Integral Counts: 795102

Point 4

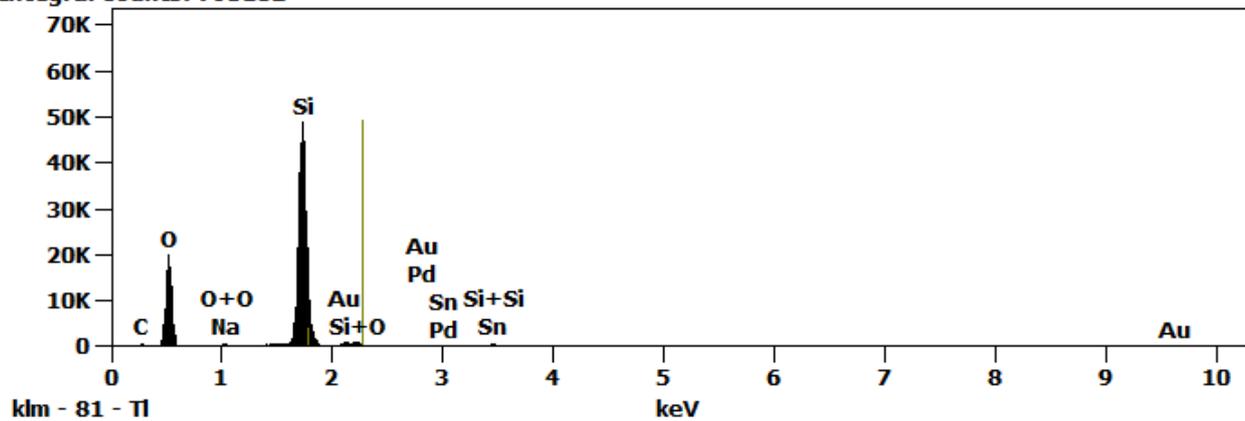
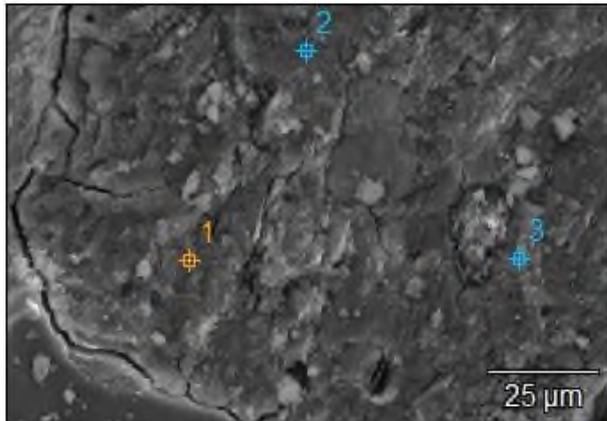


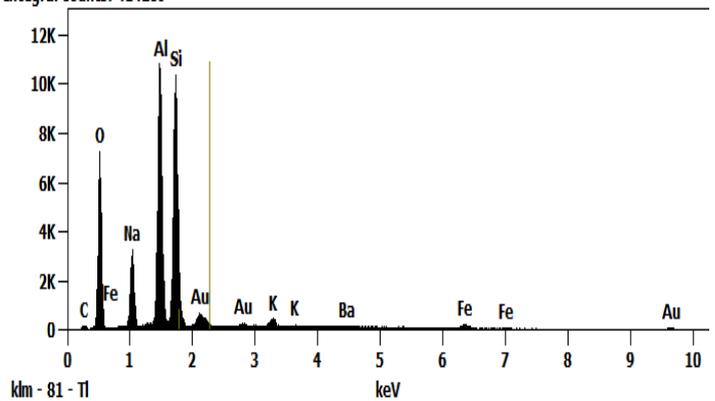
Figure 48 : Spectres de la microanalyse (EDS) des matériaux géopolymères à base du metakaolin et de la bauxite calcinée dénommés GMK75 à 25 µm.

GMK100



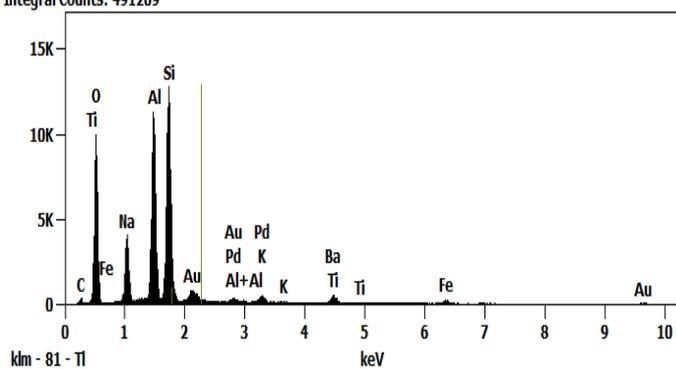
Full scale counts: 10867  
Integral Counts: 414289

Point 1



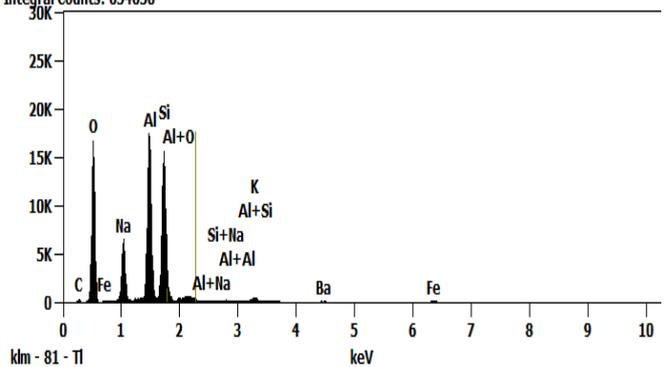
Full scale counts: 12846  
Integral Counts: 491209

Point 2



Full scale counts: 17626  
Integral Counts: 654630

Point 3

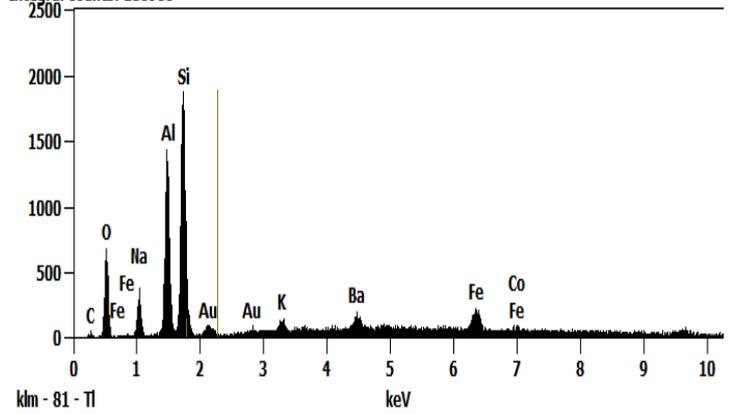


**GMK100**



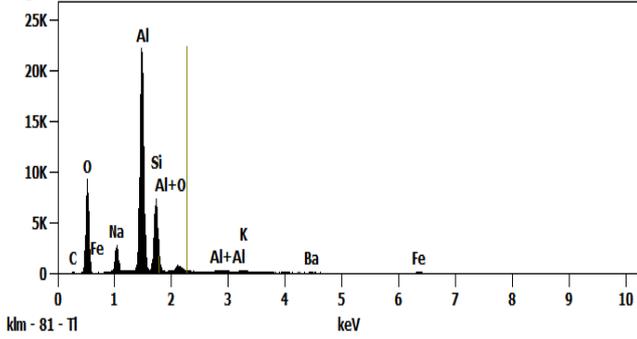
**Point 1**

Full scale counts: 1887  
Integral Counts: 106968



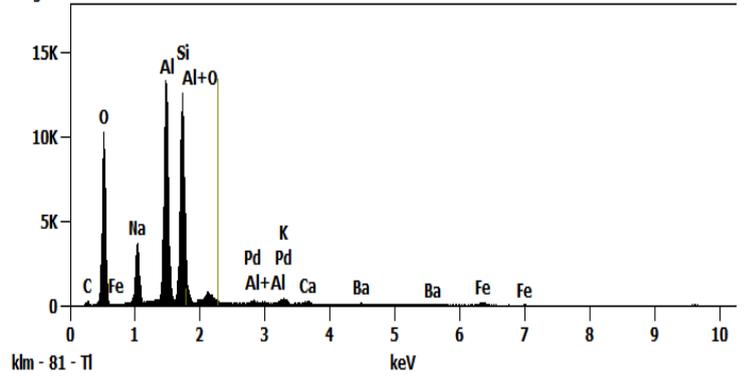
**Point 2**

Full scale counts: 22291  
Integral Counts: 512498



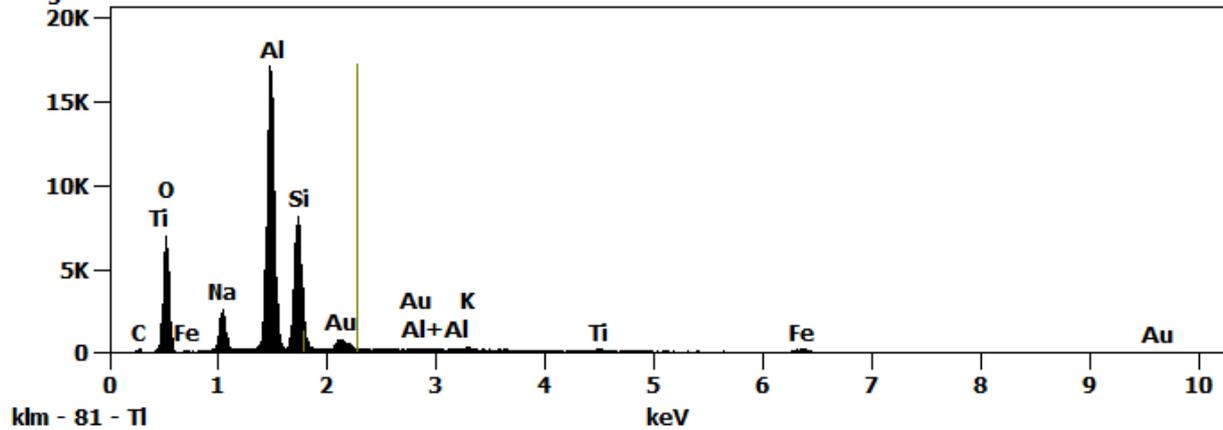
**Point 3**

Full scale counts: 13422  
Integral Counts: 506796

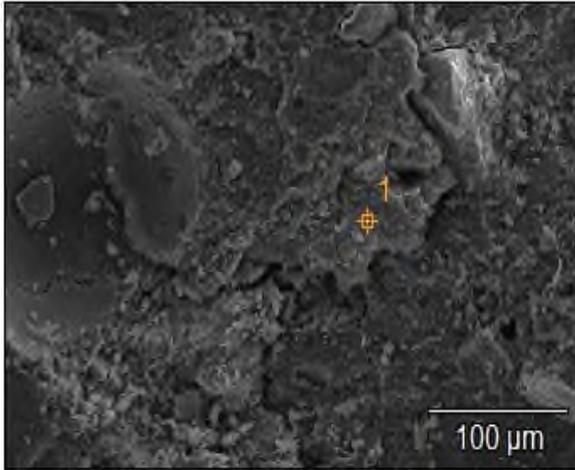


**Point 4**

Full scale counts: 17140  
Integral Counts: 453260

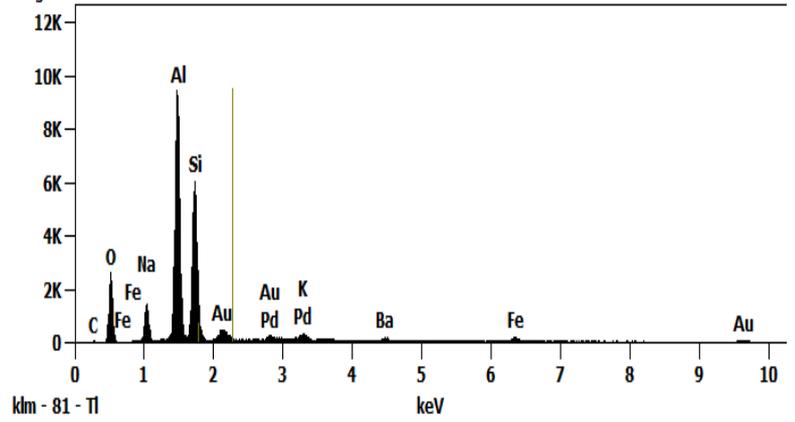


**GMK 100**

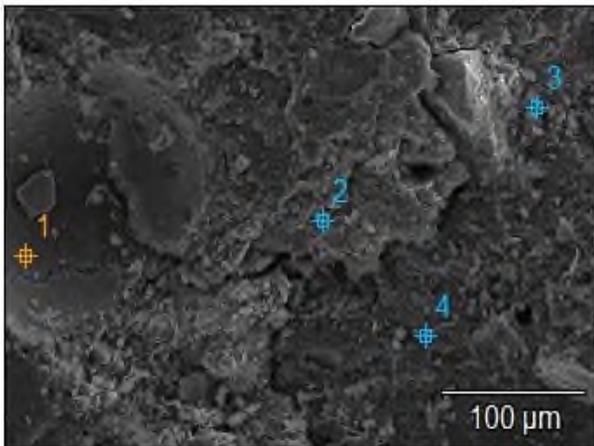


Full scale counts: 9502  
Integral Counts: 299740

**Point 1**

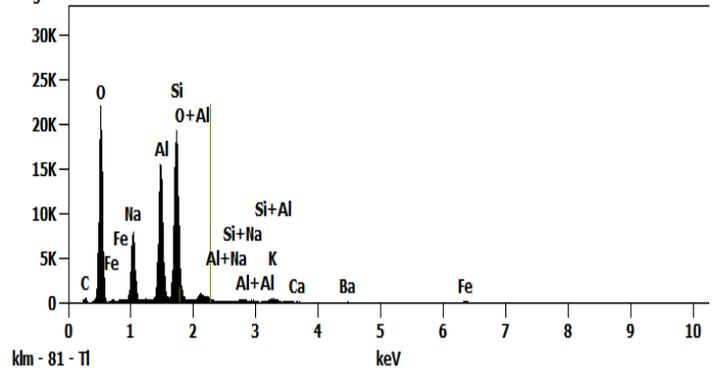


**GMK 100**



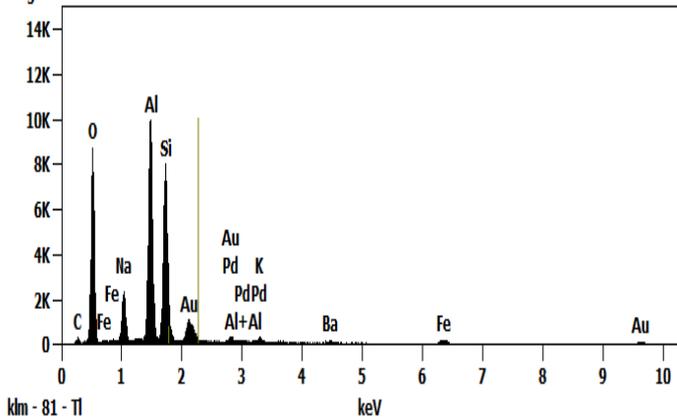
Full scale counts: 22152  
Integral Counts: 751886

**Point 1**



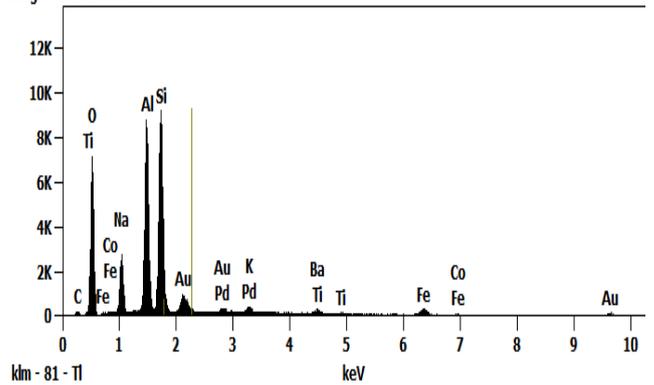
Full scale counts: 10016  
Integral Counts: 392806

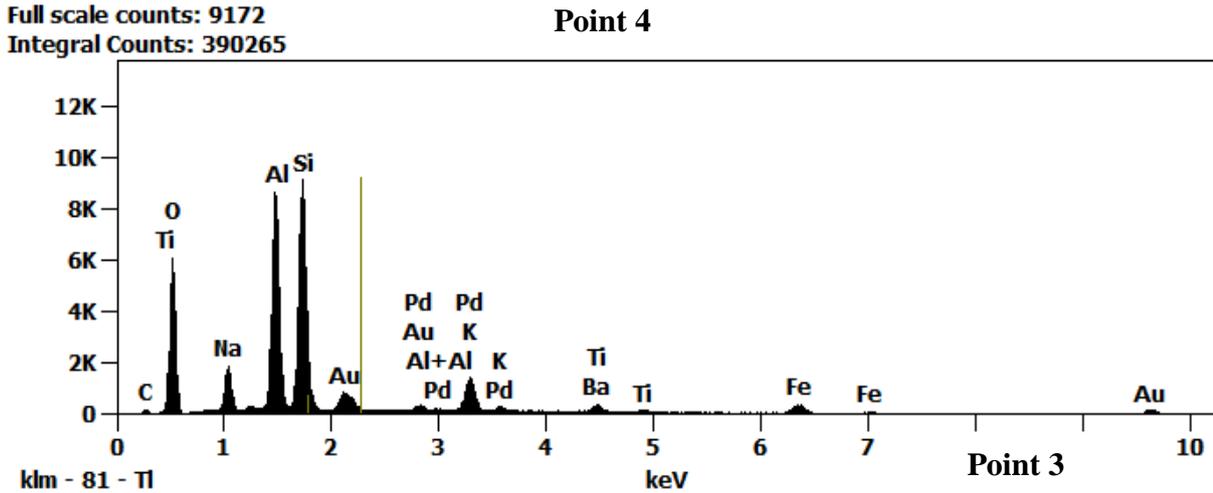
**Point 2**



Full scale counts: 9248  
Integral Counts: 393326

**Point 3**



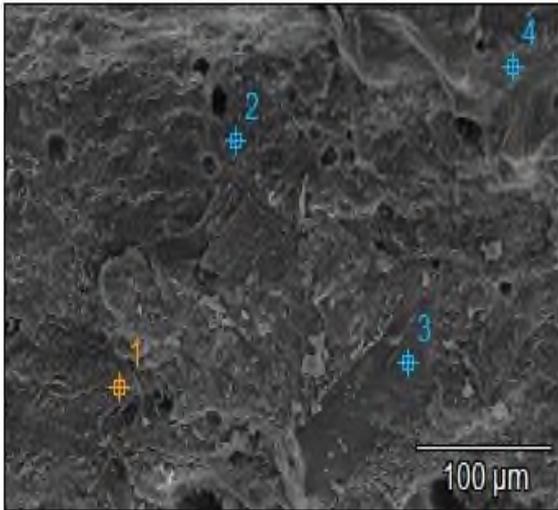


**Figure 49** : Spectres de la microanalyse (EDS) des matériaux géopolymères à base de metakaolin et de la bauxite calcinée dénommé GMK100 à 10, 25 et 100  $\mu\text{m}$ .

➤ **Spectres EDS de GWB0**

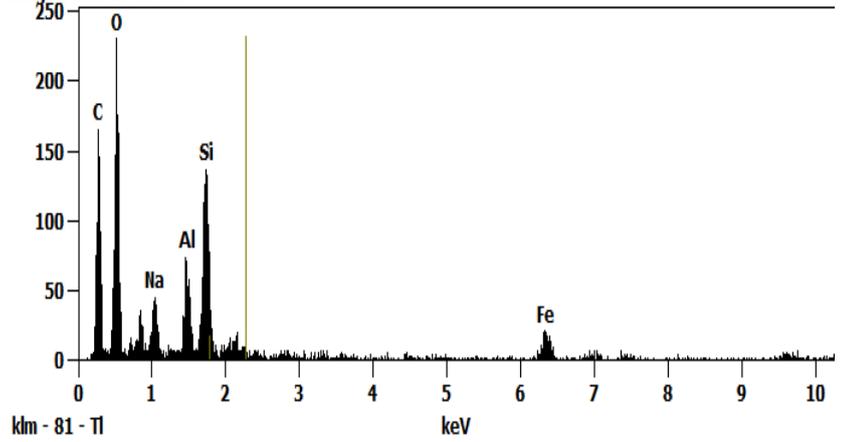
Les spectres de l'analyse EDS des matériaux géopolymères à base de rébus de briques de terres cuites collectés à différentes zones sur les images micrographiques à différentes échelles sont présentés (Figure 50 et 51). Les spectres de GWB0 sont observés sur les images avec les échelles égales à 100  $\mu\text{m}$  aux points 1, 2, 3 et 4 et 500  $\mu\text{m}$  aux points 1, 2 et 3 (Figure 50). Ces spectres indiquent la formation de matériaux géopolymères riches en Si contenant du fer dans leurs structures. La présence de cette silice est confirmée par la composition chimique des rebus de briques de terres cuites qui ont révélé environ 61% de  $\text{SiO}_2$ . Cette silice est principalement de la silice amorphe d'après l'analyse du spectre IR et contribution du quartz (Figure 13). La présence du fer est également confirmée par la composition chimique des rebus de briques soit 9,267% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Tableau VI).

# GWB0



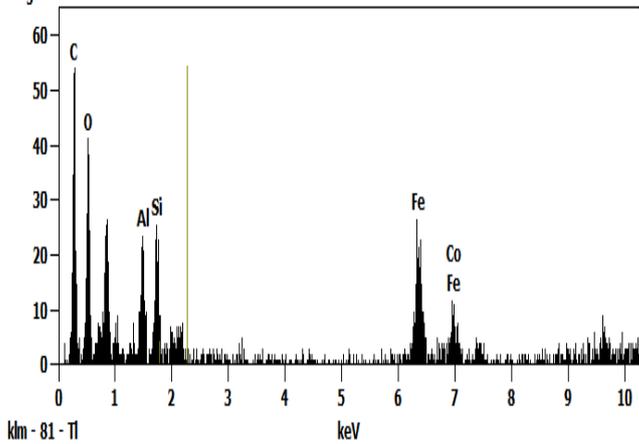
Full scale counts: 232  
Integral Counts: 10405

## Point 1



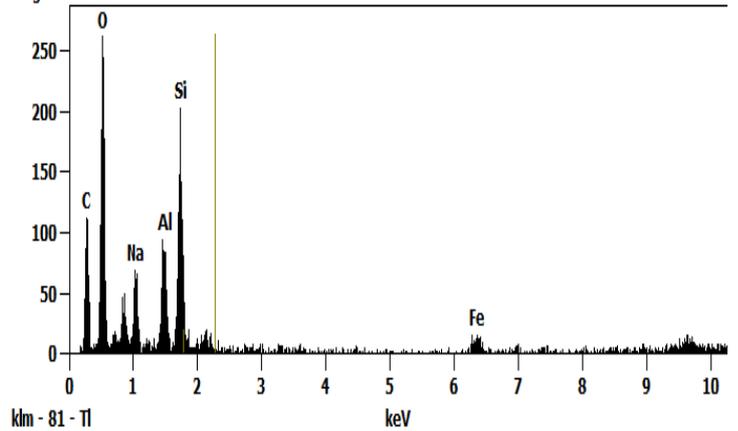
Full scale counts: 55  
Integral Counts: 5676

## Point 2



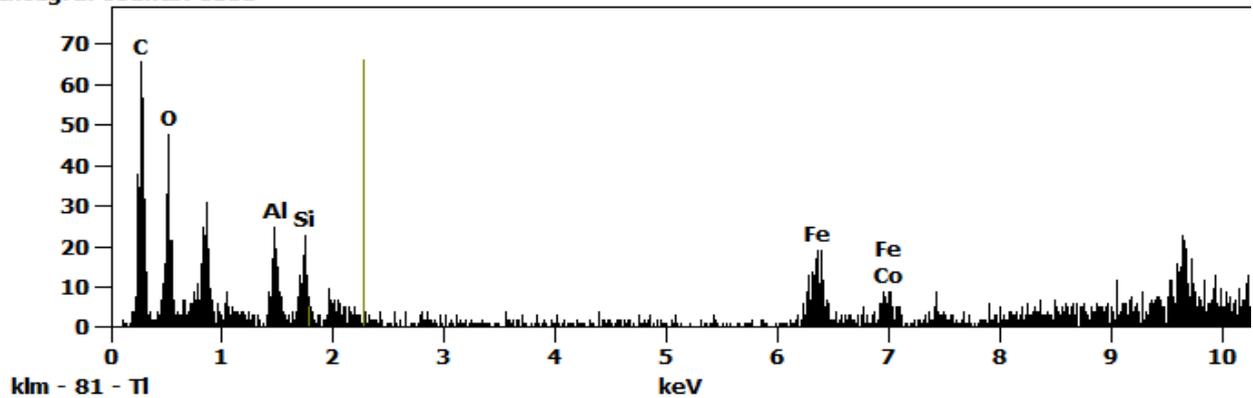
Full scale counts: 263  
Integral Counts: 13525

## Point 3

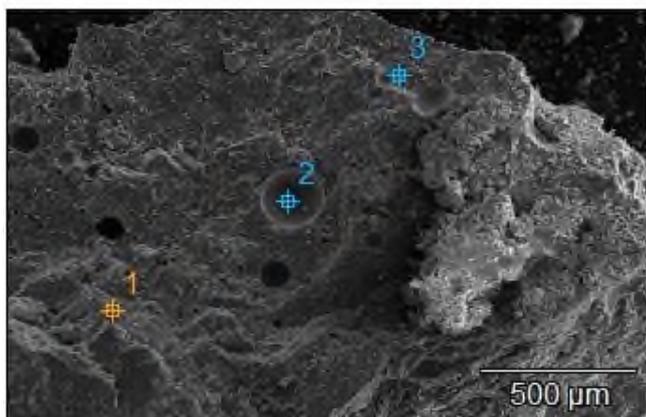


Full scale counts: 66  
Integral Counts: 8353

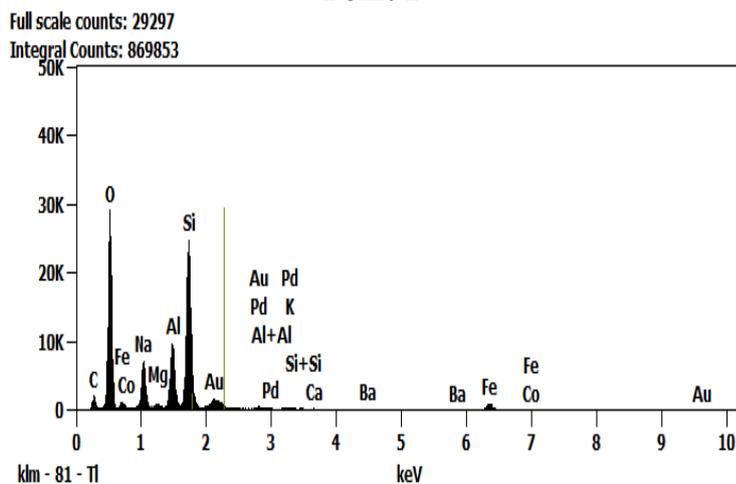
## Point 4



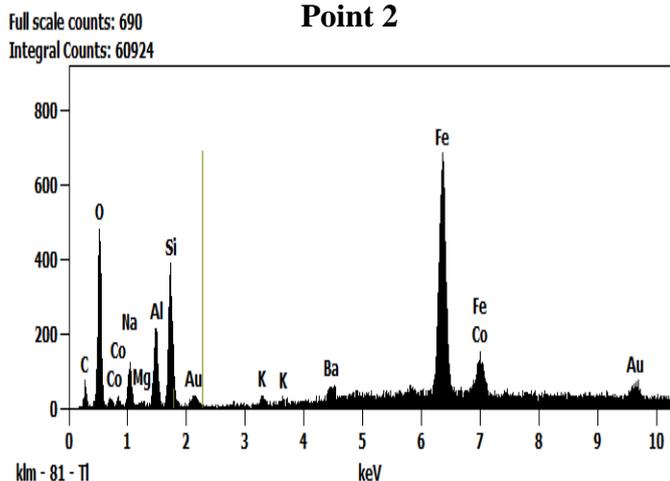
## GWB0



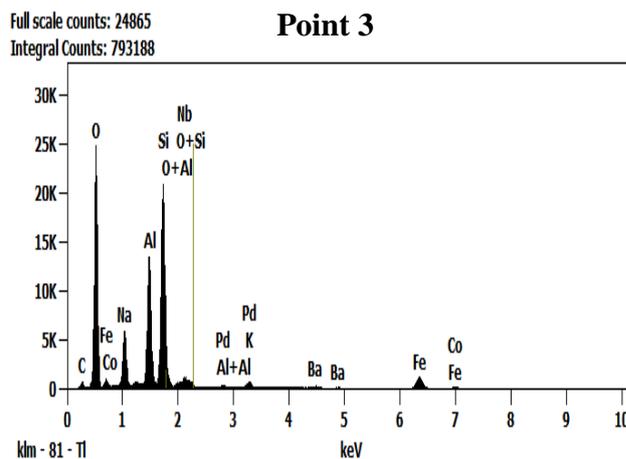
## Point 1



## Point 2



## Point 3



**Figure 50** : Spectres de la microanalyse (EDS) des matériaux géopolymères de référence à base de rebus de briques de terres cuites (GWB0).

### ➤ Spectres EDS de GWB100

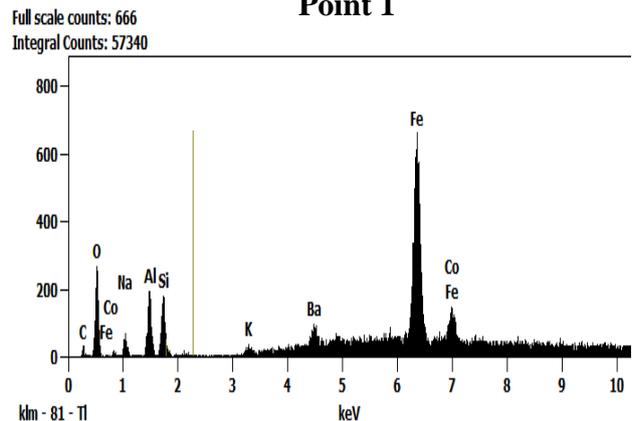
Les spectres EDS de GWB100 rapportés dans la Figure 51 montrent que les produits finaux sont principalement constitués de matériaux géopolymères riches en Al associés au fer en raison de la présence de l'hématite. L'image de GWB100 observée à 25 µm indique l'intensité plus élevée du pic de Na probablement due à la dissolution plus faible de la matière première (déchets de brique + bauxite calcinée). Cette observation est confirmée par l'intensité plus élevée

de la bande d'absorption qui apparaît à  $1388\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre infrarouge de GWB100 (Figure 45) comparé à celui de GWB0. L'intensité plus élevée du pic de Al observé au point 5 (GWB100) pourrait confirmer la formation de Al-OH qui apparaît sur le spectre de GWB100 à  $918\text{ cm}^{-1}$  (Figure 45). Tout se passe comme si l'ajout d'alumine semi-cristalline aux déchets de briques cuites en présence de la solution de sodium silicate entraînerait une agglomération des ions  $\text{Fe}^{3+}$  d'un côté et  $\text{Al}^{3+}$  de l'autre côté pendant la réaction de polycondensation. Cela empêche ces entités de s'inclure dans le réseau géopolymère et ceci pourrait affecter négativement les valeurs de résistances à la compression. Il semble que l'hématite contenu dans la structure de GWB0 s'est répandue dans le réseau alors qu'il est aggloméré dans la structure de GWB100 lorsque l'alumine semi-cristalline a été ajoutée à la brique cuite. D'après les résultats EDS de GWB100, les fibres observées dans la structure de GWB100 (Figure 46) sont attribuées à l'agglomération d'oxyde de fer.

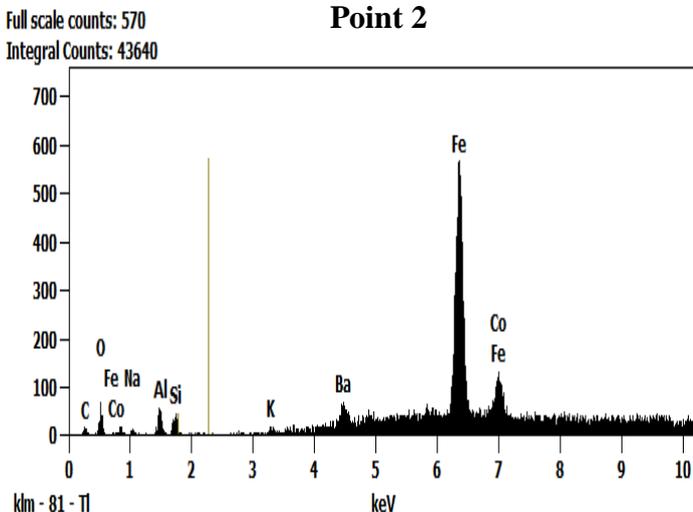
### GWB100



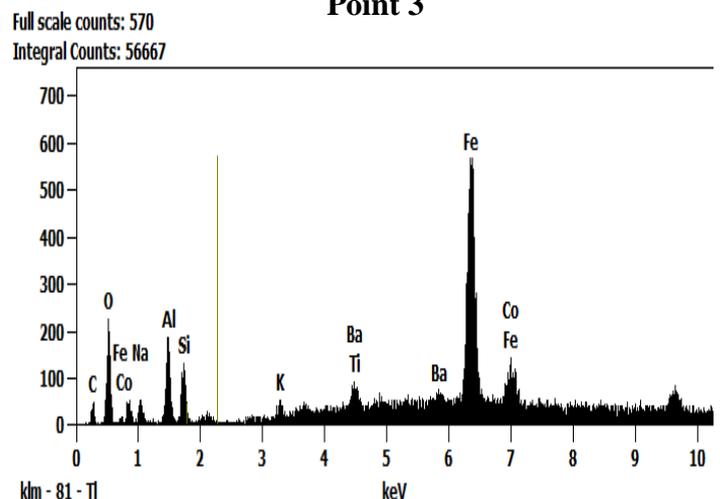
### Point 1



### Point 2

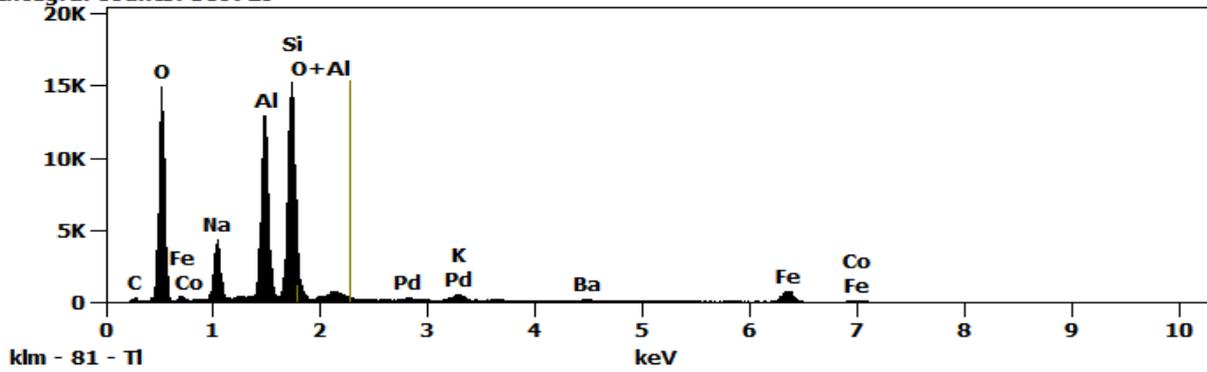


### Point 3

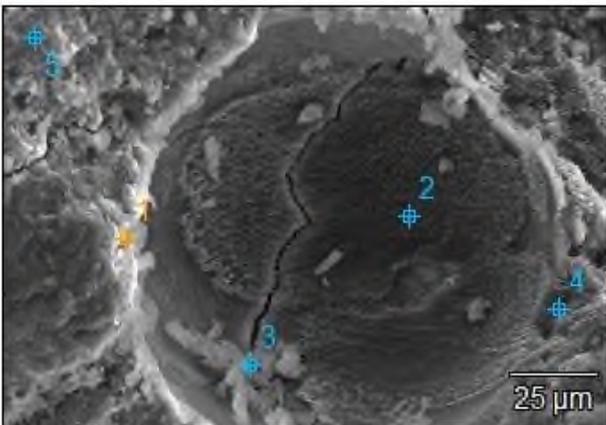


Full scale counts: 15279  
Integral Counts: 589729

### Point 4

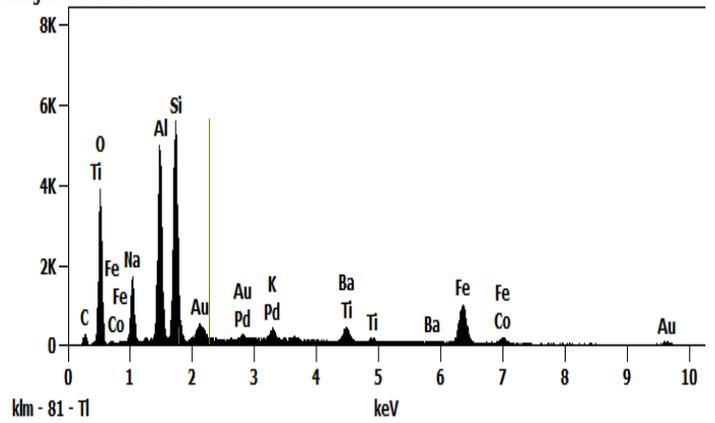


### GWB 100



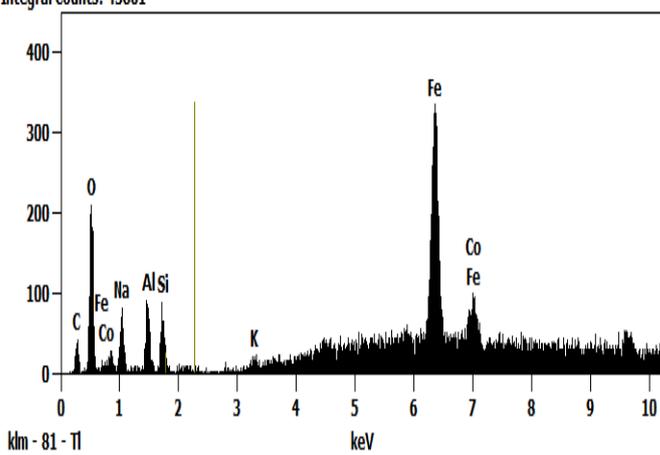
Full scale counts: 5616  
Integral Counts: 287154

### Point 1



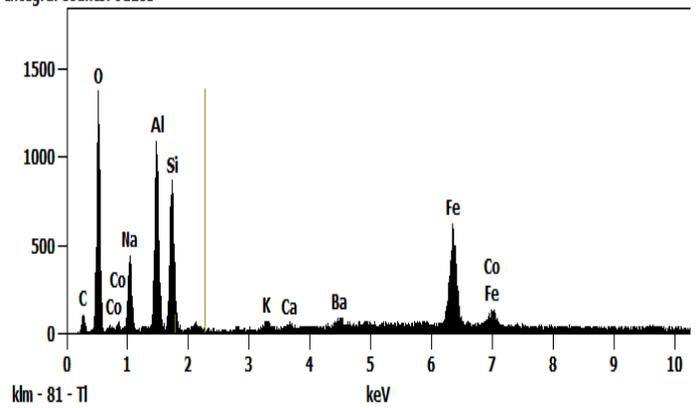
Full scale counts: 337  
Integral Counts: 43861

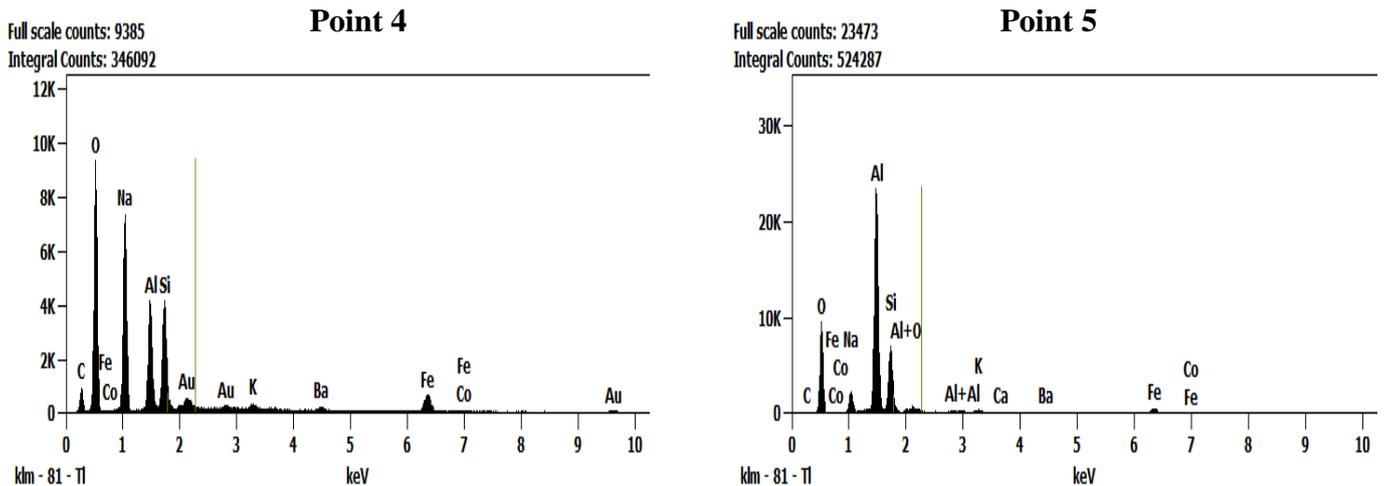
### Point 2



Full scale counts: 1378  
Integral Counts: 91285

### Point 3



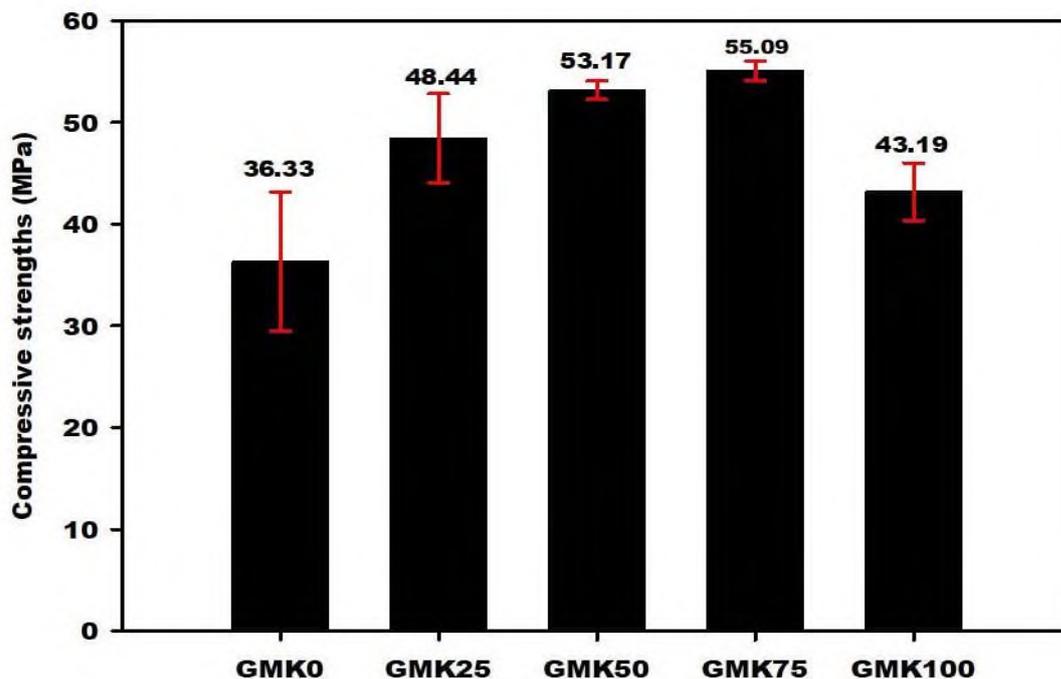


**Figure 51** : Spectres de la microanalyse (EDS) des matériaux géopolymères à base des rebus de briques de terres cuites obtenus après ajout de la bauxite calcinée (GWB100).

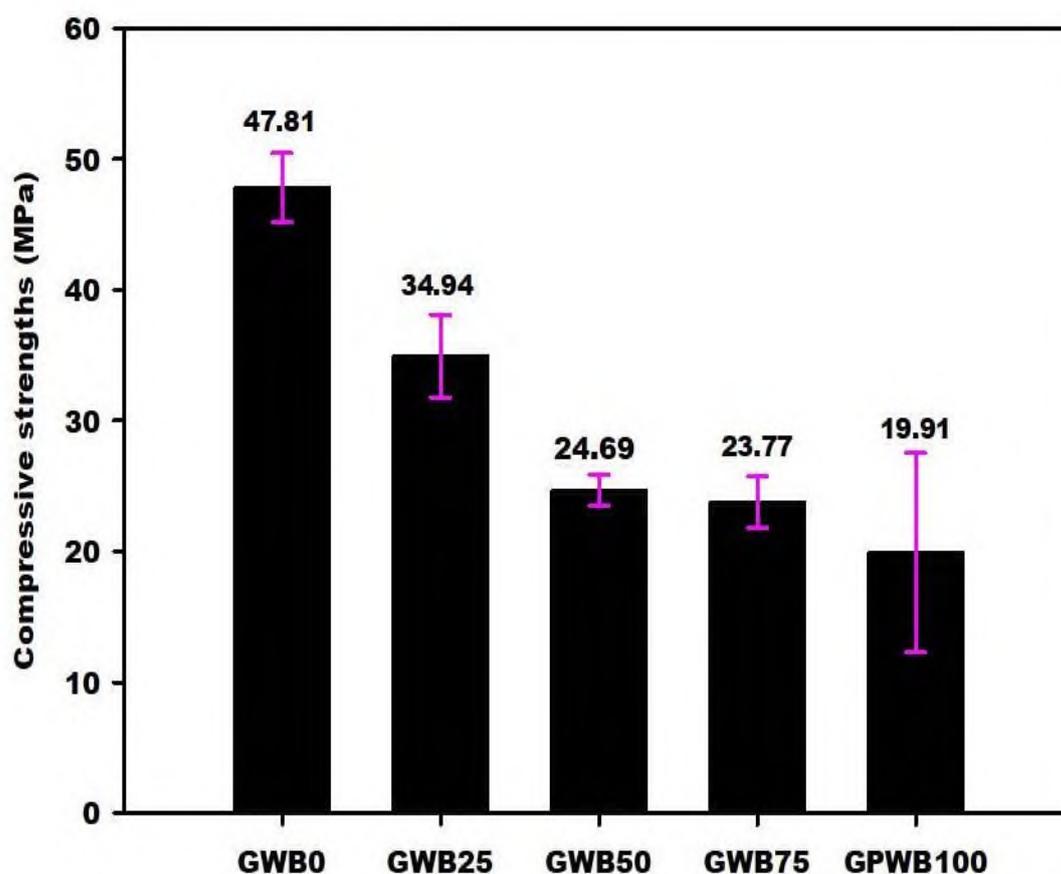
### 3-5-4- Résistances à la compression

Les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères, GMK0, GMK25, GMK50, GMK75 et GMK100 sont présentées sur la Figure 52 et celles de GWB0, GWB25, GWB50, GWB75 et GWB100 sont présentées sur la Figure 53. Ces figures montrent que les valeurs des résistances à la compression de GMK0, GMK25, GMK50, GMK75 et GMK100 sont respectivement de 36,33 ; 48,44 ; 53,17 ; 55,09 et 43,19 MPa. Celles de GWB0, GWB25, GWB50, GWB75 et GWB100 sont respectivement de 47,81 ; 34,94 ; 24,69 ; 23,77 et 19,91 MPa. On constate que les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères provenant du metakaolin augmentent de 36,33 à 55,09 MPa lorsque la quantité de bauxite calcinée augmente de 0 à 75 g et chutent de 55,09 à 43,19 MPa lorsque la quantité de bauxite calcinée augmente de 75 à 100 g. Alors que celles provenant des déchets de briques cuites diminuent lorsque la quantité de bauxite calcinée ajoutée augmente. L'augmentation de la résistance à la compression de 36,33 à 55,09 MPa des matériaux géopolymères issus du metakaolin peut être attribuée à la distribution régulière de l'alumine semi-cristalline dans le réseau. La diminution des résistances à la compression des matériaux géopolymères à base du metakaolin pourrait être liée à la formation des matériaux géopolymères riches en Al dans certaines zones. Ce résultat est confirmé par les analyses d'EDS (Figure 49) qui présentent certains spectres avec une intensité plus élevée de Al (image GMK100, 10  $\mu$ m, points 2 et 4). Même si les résistances à la compression des matériaux géopolymères issus du metakaolin diminuent de 55,09 à 43,19 MPa, celui contenant la plus grande quantité d'alumine semi-cristalline (c'est-à-dire la quantité élevée de bauxite calcinée (100g) est plus élevé comparé à

celui préparé sans l'ajout d'alumine semi-cristalline. Cela pourrait être attribué à la distribution de l'alumine semi-cristalline dans le réseau de GMK100 et également lié à la teneur en phase amorphe plus élevée dans GMK100 (44 % en masse) par rapport à celle de GMK0 qui a 36 % en masse de phase amorphe (Tableau X). La valeur de la résistance à la compression plus élevée de GWB0 (47,81 MPa) par rapport à celle de GMK0 (36,33 MPa) pourrait être liée à la teneur en silice amorphe plus élevée dans les déchets de briques cuites par rapport à celle provenant du metakaolin. Cette silice amorphe contribue à augmenter la chaîne siloxane dans la structure du matériau géopolymère et donc à augmenter sa valeur de la résistance à la compression. Cela pourrait également être attribué à la présence de  $Fe^{3+}$  dans la structure des déchets de briques cuites qui crée des sites de nucléations supplémentaires. La diminution des valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères lorsque l'alumine semi-cristalline a été ajoutée aux déchets de briques cuites pourrait montrer que cette alumine semi-cristalline ne réagit pas avec la silice amorphe contenue dans les déchets de briques cuites lors de la réaction de géopolymérisation.



**Figure 52** : Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base du metakaolin et de la bauxite calcinée.



**Figure 53** : Résistances à la compression des matériaux géopolymères à base de rebus de briques de terres cuites et de la bauxite calcinée.

### 3-5-5- Conclusion

L'objectif principal de cette étude était d'étudier le comportement de l'alumine semi-cristalline lorsqu'elle est ajoutée aux sources d'aluminosilicates riches en quartz et en silice amorphe pendant la synthèse des matériaux géopolymères. Les résultats des compositions chimiques et des spectres infrarouges montrent que le metakaolin et les déchets de briques cuites sont respectivement des aluminosilicates riches en quartz et en silice amorphe. Les matériaux géopolymères issus de l'ajout de 0, 75 et 100 g de bauxite calcinée à 250 g de metakaolin ont respectivement 36 ; 41,6 et 44% en masse de phases amorphes et 50 ; 57 et 37% en masse de quartz. Ceux obtenus après ajout de 0 et 100 g de bauxite calcinée aux déchets de briques cuites présentent respectivement 41 et 46 % en masse de phases amorphes 31 et 32 % en masse de quartz. Les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères issus de l'ajout de 0, 25, 50, 75 et 100 g de la bauxite calcinée au metakaolin sont respectivement de 36,33 ;

48,44 ; 53,17 ; 55,09 et 43,19 MPa. Celles provenant des déchets de briques sont respectivement de 47,81 ; 34,94 ; 24,69 ; 23,77 et 19,91 MPa. Les images micrographiques des matériaux géopolymères montrent des structures compactes et homogènes. Les spectres de l'analyse des rayons X à dispersion d'énergie des matériaux géopolymères à base du metakaolin avec différentes quantités de bauxite calcinée et ceux issus des déchets de briques cuites synthétisés sans ajouter l'alumine semi-cristalline indiquent la formation de réseaux géopolymères riches en Si. Alors que celle provenant des déchets de briques cuites après ajout d'alumine semi-cristalline est principalement composée de structures géopolymères riches en Al associées à l'hématite. Au terme de cette partie nous pouvons conclure que l'alumine semi-cristalline ajoutée au metakaolin réagit avec la silice amorphe contenue dans la structure du metakaolin pendant la préparation des matériaux géopolymères et se répand donc dans le réseau des produits finaux. Alors que cette alumine semi-cristalline ne réagit pas avec la silice amorphe contenue dans les déchets de briques cuites pendant la géopolymérisation entraînant la formation de zones plus riches en Al.

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette recherche était la valorisation des rebus de briques de terres cuites tant que nouvelle matière première riche en aluminosilicate pour la géopolymérisation. Les déchets de briques de terres cuites et les metakaolins (standard et locaux) ont été respectivement utilisés comme sources d'aluminosilicates riches en silice amorphe et en quartz pour la synthèse des matériaux géopolymères. Au cours de la synthèse de ces différents matériaux géopolymères l'incorporation de certains additifs (coquilles d'œufs calcinées, le calcium silicate hydraté et l'aluminate hydraté, et l'alumine semi-cristalline) aux metakaolins et aux rebus de briques cuites a permis d'optimiser les caractéristiques et les propriétés des matériaux synthétisés. Une solution commerciale de sodium silicate, une solution de sodium silicate à base de cendres de balles de riz et une solution d'acide phosphorique (10 M) ont été utilisées comme durcisseurs. Les solutions de sodium silicates contiennent un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 1,6. Cependant nous avons remarqué que l'ajout d'additifs aux rebus de briques cuites en milieu alcalin comme l'acide affectait négativement les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères synthétisés.

La composition chimique des rebus de brique de terres cuites a révélé qu'ils contenaient 60,98% en masse de  $\text{SiO}_2$ , 22,5% en masse de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 9,64% en masse de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'analyse par diffraction aux rayons X a montré que cette matière première est semi-cristalline comportant une partie amorphe (metakaolinite) et des phases cristallines (Béwa et al., 2020). Les matériaux géopolymères ont été synthétisés à base des metakaolins et rebus de briques de terres cuites.

Le calcium silicate hydraté et le calcium aluminate hydraté avec des rapports molaires  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , égaux à 1,0 ont été préparés en utilisant la bauxite calcinée comme source d'alumine, les cendres de balles de riz comme source de silice et les coquilles d'œufs calcinées comme source de calcium. Après étude de la coexistence des réseaux poly(phosphosiloxy) et des calcium phosphates dans la structure des matériaux géopolymères en milieu acide phosphorique sur les résistances à la compression. Il en ressort que la résistance à la compression du matériau géopolymère provenant des déchets de briques sans ajout est de l'ordre de 56,43 MPa. Celles obtenus après ajout des poudres de coquilles d'œufs calcinées, calcium aluminate hydraté et du calcium silicate hydraté sont respectivement comprise entre 13,47 et 30,15 MPa ; 16,33 et 32,62 MPa et 18,59 à 44,02 MPa. Toutefois, lorsqu'on ajoute 10, 20 et 40g de CSH aux déchets de briques, les résistances à la compression ont presque les mêmes valeurs. Les matériaux géopolymères obtenus après ajout du calcium silicate hydraté en milieu acide ont des résistances à la compression proches de celle du ciment Portland CEM II 42,5 MPa. On peut conclure que la formation des calcium phosphates dans la structure des matériaux géopolymères pourrait

réduire la quantité de liant poly(phospho-siloxo) et par conséquent réduire les résistances à la compression.

Les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères issus de l'ajout de 0, 25, 50, 75 et 100 % en masse de la bauxite calcinée au metakaolin MK-Dib2 sont respectivement de 36,33 ; 48,44 ; 53,17 ; 55,09 et 43,19 MPa. Celles provenant des déchets de briques sont respectivement de 47,81 ; 34,94 ; 24,69 ; 23,77 et 19,91 MPa. L'augmentation des résistances à la compression des spécimens à base de metakaolin pourrait pour non seulement être attribuée à l'augmentation de la quantité de phase amorphe et cristalline (quartz) mais également à la distribution régulière de l'alumine semi-cristalline dans le réseau des matériaux. Les images micrographiques des matériaux géopolymères montrent des structures compactes et homogènes. On peut conclure que l'alumine semi-cristalline ajoutée au metakaolin réagit avec la silice amorphe contenue dans la structure du metakaolin pendant la préparation des matériaux géopolymères et se répand donc dans le réseau des produits finaux. Alors que cette alumine semi-cristalline ne réagit pas avec la silice amorphe contenue dans les déchets de briques cuites pendant la géopolymérisation entraînant la formation de zones riches en Al. Toutefois il en ressort de cette étude que les rebuts de briques de terre cuites peuvent être utilisés pour la synthèse des matériaux géopolymères en milieu acide avec des propriétés mécaniques plus élevées que ceux synthétisés en utilisant comme sources d'aluminosilicates les metakaolins. Il en ressort également de ce travail que l'ajout d'un additif aux rebuts de briques cuites pour la synthèse des matériaux géopolymères diminue systématiquement les résistances à la compression des produits finaux.

Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour cette étude. Premièrement faire une étude comparative des propriétés des matériaux géopolymères en utilisant comme additif les ferrisilicates et les rebuts de briques de terres cuites comme source d'aluminosilicate. En suite faire une étude du comportement thermique et de la durabilité des mortiers et bétons géopolymères. Enfin nous utiliserons les déchets de briques de terres cuites comme additifs dans la synthèse des matériaux géopolymères en utilisant plusieurs sources d'aluminosilicate afin de voir celui qui donnera les meilleures propriétés mécaniques.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ahmari S., Ren X., Toufigh V., Zhang L.,** Production of geopolymeric binder from waste concrete powder and fly ash. *Construction and Building Materials* 35 (2012) 718–729.
- Al Bakri M.A.M., Kamarudin H., Omar A.K., Norazian M.N., Ruzaidi C.M., Rafiza A.R.,** The effect of alkaline activator ratio on the compressive strength of fly ash-based geopolymers. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 5 (2011) 1916–1922.
- Allahverdi A., Kani E.N.,** Construction wastes as raw materials for geopolymer binders. *International Journal of Civil Engineering* 7 (2009) 154–160.
- Allahverdi, A., Najafi, E.,** Construction Wastes as Raw Materials for Geopolymer Binders. *International Journal of Civil Engineering* 7 (2009) 249–257.
- Allo G., Can A.H.U.D., Wahba R., Vogel N., Goeser T., Kütting F., Waldschmidt D.,** Nanoliposomal irinotecan in combination with leucovorin and 5-fluorouracil in advanced biliary tract cancers. *National Center for Biotechnology Information* 16 (2022) 1–6.
- Alonso A., Palomo A.,** Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 25 – 30.
- Amaruzzaman M.,** A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 327–363.
- Anjaneyulu U., Sasikumar S.,** Bioactive nanocrystalline wollastonite synthesized by sol-gel combustion method by using eggshell waste as calcium source. *Bulletin of Materials Science* 37 (2014) 207–212.
- Baltakys K., Jauberthie R., Siauciunas R., Kaminskas R.,** Influence of modification of SiO<sub>2</sub> on the formation of calcium silicate hydrate. *Material Science-Poland* 25 (2007) 663–670.
- Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D.,** Synthesis and thermal behaviour of potassium silicate geopolymers. *Materials Letters* 57 (2003) 1477–1482.

- Barbosa V.F.F., MacKenzie, K.J.D., Thaumaturgo, C.,** Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2000) 309-317.
- Baronio G., Binda L.,** Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials* 11 (1997) 41-46.
- Beleuk à Moungam, L.M., Mohamed H., Kamseu E., Billong N., Melo U.C.,** Properties of geopolymers made from fired clay bricks wastes and rice husk ash (RHA)-sodium hydroxide (NaOH) activator. *Materials Sciences and Applications* 8 (2017) 537–552.
- Bewa C.N., Tchakouté H.K., Banenzoué C., Cakanou L., Mbakop T.T., Kamseu E., Rüscher C.H.,** Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials. *Applied Clay Science* 198 (2020) 105813.
- Bewa C.N., Tchakouté H.K., Fotio D., Claus H.R., Kamseu E., Leonelli C.,** Water resistance and thermal behavior of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. *Journal of Asian Ceramic Societies* 6 (2018) 271–283.
- Boch P., Niepce J.C.,** *Ceramic Materials: Processes, properties and applications.* ISTE Ltd, (2007) 1-28.
- Boonserm K., Sata V., Pimraksa K., Chindaprasirt P.,** Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash and using waste gypsum as additive. *Cement and Concrete Composites* 34 (2012) 819-824.
- Boudarham G.,** *Microphotographie d'une poudre de verre cosmétique. Conseils et Expertises en Criminalistique/ Laboratoire LPC-Expert. Thèse de Doctorat/ PhD Université Pierre et Marie Curie* (2017) 238-249.
- Boumaza A., Favaro L., Lédion J., Sattonnay G., Brubach J.B., Berthet P., Hunt A.M., Roy P., Tétot R.,** Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1171-1176.
- Bravo M., De Brito J., Pontes J., Evangelista L.,** Mechanical performance of concrete made with aggregates from construction and demolition waste recycling plants. *Journal Cleaner Production* 99 (2015) 59–74.

- Brew D.R.M., Mackenzie K.J.D.,** Geopolymer synthesis using silica fume and sodium aluminate. *Journal of Materials Science* 11 (2007) 3990-3993.
- Buchwald A., Hohmann M., Posern K., Brendler E.,** The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Applied Clay Science* 46 (2009) 300-304.
- Cao Y.F., Pan Z., Wuhrer R., Tao Z.,** Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured ambient temperature. *Construction and Building Materials* 191 (2018) 242-252.
- Castaño J., Rodríguez R., Lasso L., Gómez A., Ocampo S.,** Waste management from construction and demolition (RCD) in Bogota: prospects and limitations. *Gestión de residuos de construcción y demolición (RCD) en Bogotá : Perspectivas y limitantes. Revista Tecnura* 38 (2013) 121–129.
- Castaño J., Rodríguez R., Lasso L., Gómez A., Ocampo S.,** Waste management from construction and demolition (RCD) in Bogota: prospects and limitations. *Gestión de residuos de construcción y demolición (RCD) en Bogotá : Perspectivas y limitantes. Revista Tecnura* 17 (2013) 121–129.
- Celerier H., Jouin J., Mathivet V., Tessier-Doyen N., Rossignol S.,** Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers. *Journal of Non-Crystalline Solids* 493 (2018) 94–98.
- Chang-Ming G., Kai-tuo W., Meng-yi L., Xuan-hai L., Xue-min C.,** Preparation and characterization of acid-based geopolymer using metakaolin and disused polishing liquid. *Ceramics International* 16 (2016) 2-7.
- Chen X., Sutrisno A., Struble L.J.** Effects of calcium on setting mechanism of metakaolin-based geopolymer. *Journal of American Ceramic Society* 1 (2018) 957–968.
- Cheng H.,** Reuse research progress on waste clay brick. *Procedia Sciences de L'environnement* 31 (2016) 218–226.
- Cheng T.W., Lee M.L., Ko M.S., Ueng T.H., Yang S.F.,** The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 56 (2012) 90-96.

- Chindaprasirt P., Rattanasak U., Taebuanhuad S.,** Role of microwaveradiation in curing the fly ash geopolymer. *Advanced Powder Technology* 24 (2013) 703–707.
- Choudhary R., Koppala S., Swamiappan S.,** Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis. *Journal of Asian Ceramic Societies* 3 (2015) 173–177.
- Dahlbo H., Bacher J., Lahtinen K., Jouttijarvi T., Suoheimo P., Mattila T., Sironen S., Myllymaa T., Saramaki K.,** Construction and demolition waste management eaholistic evaluation of environmental performance. *Journal Cleaner Production* 107 (2015) 333–341.
- Davidovits J.,** Chemistry of geopolymeric systems, terminology. *Journal of Geopolymer Composite* 99 (1999) 9-39.
- Davidovits J.,** *Geopolymer Chemistry and Applications*. Third edition Institute Geopolymer. Saint-Quentin, France (2011) 3-32.
- Davidovits J.,** Geopolymer chemistry and properties. In: J. Davidovits, J. Orlins, editor, *Proceedings of the first European conference of soft mineralogy. The geopolymer Institute Compiegne* 1 (1988) 25-48.
- Davidovits J.,** Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991) 1633-1656.
- Davidovits J.,** Global warming impact on the cement and aggregates industries. *World Resources Review* 6 (1994) 263-278.
- De Silva P., Sagoe-Crenstil K., Sirivivatnanon V.,** Kinetics of geopolymerization: Role of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ . *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 512- 518.
- Delebecque R.,** *Éléments de Construction "Bâtiment"*, Edition Delagrave 1990.
- Derrien A.C.,** Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères. Application : cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau  $CaCO_3$  synthétique. Thèse Doctorat PhD, Univresité de Rennes 1, France (2004) 233p.
- 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.

- Djobo J.N.Y., Elimbi A., Dika Manga J., Djon Li Ndjock I.B.,** Partial replacement of volcanic ash by bauxite and calcined oyster shell in the synthesis of volcanic ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 113 (2016) 673-681.
- Djourhi M.,** confection d'une brique à base de sable de dunes. Mémoire de thèse de Doctorat en Génie Civil, Université KASDI Merbah de Ouargla, Algérie (2007) 20-82.
- Dove P.M., Han N., Wallace A.F., De Yoreo J.J.,** Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105 (2008) 9903-9908.
- Dutta D., Thokchom S., Ghosh P., Ghosh S.,** Effect of silica fume additions on porosity of fly ash geopolymers. *Journal of Engineering and Applied Sciences* 10 (2010) 74-79.
- Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L, Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J.** Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42 (2007) 2917-2933.
- Echigo T., Kimata M., Kyono A., Shimizu M., Hatta T.,** Re-investigation of the crystal structure of whewellite [ $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] and the dehydration mechanism of caoxite [ $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]. *Mineralogical Magazine* 69 (2005) 77-88.
- El Fgaie F.,** Conception, production et qualification des briques en terres cuites et en terre crue. Ecole Centrale de Lille (2013).
- Elimbi A., Tchakouté H.K., Njopwouo D.,** Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2805–2812.
- Essama R.B., Kazé C.R., Nemaleu J.G.D., Djaoyang V.B., Nkwaju Y.R., Lemougna N.P., Owono M.F.,** Thermal behaviour of metakaolin-bauxite blends geopolymer: microstructure and mechanical properties. *Journal of Applied Sciences* 2 (2020) 1-12.
- Faheem M., Tahir M., Mustafa M., Bakri A., Kamarudin H., Binhussain M.,** Application of Clay--Based Geopolymer in Brick Production: A Review Application of Clay - Based Geopolymer in Brick Production: A Review. *Advanced Materials Research* 626 (2013) 878-882.
- Favier A.,** Mécanisme de prise et rhéologie de liants modèles géopolymères. Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, Paris, France. (2013) 55-125.

- Fernandez-Jiménez A, Palomo J.G, Puertas F.,** Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behavior. *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1313–1321.
- Fernandez-Jiménez A., De la Torre A.G., Palomo A., Lopez-Olmo G., Alonso M.M., Aranda M.A.G.,** Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction. *Fuel* 85 (2006a) 1960–1969.
- Fernandez-Jimenez A., Palomo A.,** Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82 (2003a) 2259–2265.
- Fernandez-Jimenez A., Palomo A., Criado M.,** Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1204–1209.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J.,** The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (2006) 111–119.
- Frost R.L., Kloprogge J.T., Russell S.C., Szetu J.L.,** Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite. *Journal of Applied Spectroscopy* 53 (1999) 423-434.
- Gamarra P., Salhofer S.,** A comparison of waste management in Peru and some Latin-American countries: an overview of major problems, characteristics and needs in the Region. In “Management of Solid Wastes in Developing Countries.” CISA, ISBN 978-88-6265-000-7. Universität für Bodenkultur Wien, Allemagne Publisher (2007).
- Gao K., Lin K., Wang D., Hwang C., Le B., Tuan A., Shiu H.,** Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 48 (2013) 441-447.
- Gao R., Yang W., Duan Z., Liu H., Deng Q., Hua M.** effect of ordinary Portland cement on mechanical properties and microstructures of metakaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 15 (2022) 9007.
- Gebregziabier B.S., Thomas R., Peethamparan S.** Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites* 55 (2015) 91–102.

- Giovanni P.**, La brique fabrication et tradition constructives. Edition EYROLLES-Collection Au pied du mur. Boulevard Saint-Germain à Paris 5<sup>e</sup>, France (2004) 1-110.
- Görhan G., Kürklü G.**, the influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. *Composites Part B: Engineering* 58 (2014) 371–377.
- Guggenheim S., Alietti A., Bain D. C., Drits V.A., Formoso M.L.L., Galan E., Hudnall W., Köster H.M., Paquet H., Watanabe T.**, Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 1996. *Clay Minerals* 32 (1997) 493–495.
- Guo X., Shi H., Dick W.A.**, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites* 32 (2010) 142-147.
- Habert G., d'Espinose de Lacaillerie J.B., Roussel N.**, An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal Cleaner Production* 19 (2011) 1229–1238.
- Haha M.B., Le Saout G., Winnefeld F., Lothenbach B.** Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 301–310.
- Hardjito D., Rangan B.V.**, Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. Research Report GC 1, Faculty of Engineering. Curtin University of Technology Perth, Australia (2005) 58-64.
- Heah C.Y., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri A.M., Luqman M., Khairul Nizar I., Liew Y.M.**, Potential application of kaolin without calcine as greener concrete. *Journal Basic Applied Science* 5 (2011) 102-116.
- Hestin M., Trarieux M., Mimid S., Domrose L., Van Acoleyen M., Mudgal S.**, Study on the Management of Construction and Demolition Waste in the EU. Contract 07.0307/2009/540863/SER/G2, Final report for the European Commission (DG Environment) (2011) 38-64.
- Hongxia G., Zhenping Q., Peng Q., Peng Y., Suping C., Wei W.**, Crystallization of aragonite CaCO<sub>3</sub> with complex structures. *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 777-783.

- Itulamyia M., Arsène L., Fabienne C., Nathalie F.,** The raw earth brick: a building material to meet the needs of local populations. International Conference ARCC-EAAE 112 (2018) 1–6.
- Kadir A.A., Mohajerani A., (2011)** Bricks: an excellent building material for recycling wastes- a review. In: Environmental management and engineering conference (EME 2011), Calgary, Canada, July 4–6 (2011) 108–115.
- Kamseu E., Leonelli C., Pereira D.S., Melo U.C., Lemougna P.N.,** Investigation of volcanic ash-based geopolymers as potential building materials. International Ceramic Review 58 (2009) 136-140.
- Kamseu E., Rizzuti A., Leonelli C., Perera D.,** Enhanced thermal stability in  $K_2O$  metakaolin-based geopolymer concretes by  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  fillers addition. Journal of Materials Science 45 (2010) 1715-1724.
- Kaze C.R., Venyite P., Nana A., Nemaleu, D., Tchakouté H.K., Rahier H., Kamseu E., Chinje U., Leonelli C.,** Meta -halloysite to improve compactness in iron-rich laterite-based alkali activated materials. Materials Chemistry and Physics 239 (2020) 122268.
- Kobor D., Ndiaye L.G., Touré M., Ndioukame R., Diédhiou A., Boyo A.,** Etude de quelques paramètres physiques et thermo-physiques des briques de terres cuites à différentes températures. Conférence : workshop Energie Renouvelables et Développement Durable (2014) 2-12.
- Koffi L.K.,** Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de Doctorat en Matériaux Céramique et Traitement de Surface. Université de Limoges, Belgique, (2006) 1-144.
- Komnitsas K.,** Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. Procedia Engineering 21 (2011) 1023–1032.
- Komnitsas K., Zaharaki D., Bartzas G.,** Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers. Applied Clay Science 73 (2013) 103–109.
- Komnitsas K., Zaharaki D., Perdikatsis V.,** Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 760–768.

- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Vlachou, A., Bartzas, G., & Galetakis, M.** (2015). Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. *Advanced Powder Technology* 26 (2015) 368–376.
- Kong D.L.Y., Sanjayan J.G.,** Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 334–339.
- Kornman M.,** Matériaux de terres cuites-Propriétés et produits. Société de l'industrie minérale, Paris, France (2009).
- Kurczewska J., Pecyna P., Ratajczak M., Gaje M., Schroeder G.,** Halloysite nanotubes as carriers of vancomycin in alginate-based wound dressing. *Saudi Pharmaceutical Journal* 25 (2017) 911–920.
- Lee S W., Kim Y M., Kim H.R., Choi S.C.,** Nano-structured biogenic calcite: A thermal and chemical approach to folia in oyster shell. *Micron* 39 (2008) 380–386.
- Lemougna P. N., Mackenzie K.J.D., Melo U.C.,** Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structure and refractory applications from volcanic ash. *Ceramics International* 37 (2011) 3011-3018.
- Li H.Y., Ye-Qiang T., Zhang L., Zhang Y-Z., Song YH., Ye Y., Xia MS.,** Bio-filler from waste shellfish shell: Preparation, characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites. *Journal of Hazardous Materials* 217–218 (2012) 256–262.
- Li Y., Zhang Y., Zhang Y., Liu M., Zhang F., Wang L.,** Thermal behavior analysis of halloysite selected from Inner Mongolia Autonomous Region in China. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 129 (2017) 1333–1339.
- Liu L., Xue-min C., Shu-Heng Q., Jun-Li Y., Zhang L.,** Preparation of phosphoric acid- based porous geopolymers. *Applied Clay Science* 50 (2010) 600-603.
- Londoño-Restrepo S., Jeronimo-cruz R., Millân-Malo B., Rivera-Muñoz E., Rodriguez-Garcia M.,** Effect of the nano crystal size on the X-ray diffraction patterns of biogenic hydroxyapatite from human, bovine and porcine bones. *Scientific Reports* 9 (2019) 5915.
- Mabah D.E.T., Tchakouté H.K., Fotio D., Rüscher C.H., Kamseu E., Bignozzi M.C., Leonelli C.** Influence of the molar ratios CaO/SiO<sub>2</sub> contained in the sustainable

- microcomposites on the mechanical and microstructural properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) networks. *Materials Chemistry and Physics* 238 (2019b) 121928.
- Mabah D.E.T., Tchakouté H.K., Rüscher C.H., Kamseu E., Elimbi A., Leonelli C.,** Design of low-cost semi-crystalline calcium silicate from biomass for the improvement of the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Materials Chemistry and Physics* 223 (2019a) 98–108.
- MacKenzie K.J.D., Smith M.E., Wong A.** A multinuclear MAS NMR study of calcium-containing aluminosilicate inorganic polymers. *Journal of Material Chemistry* 17 (2007) 5090–5096.
- Mackenzie K.J.D., Temuujin J., Okada K.,** Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. *Thermochimie Acta* 327 (1999) 103–108.
- Malengreau N., Muller J-P. et Calas G.,** "Fe-speciation in kaolins: a diffuse reflectance study", *Clays and Clay minerals* 42 (1994) 137-147.
- Martín A., Pastor J.Y., Palomo A., Fernández Jiménez A.,** Mechanical behaviour at high temperature of alkali-activated aluminosilicates (geopolymers). *Construction and Building Materials* 93 (2015) 1188-1196.
- Marzouk M., Azab S.,** Environmental and economic impact assessment of construction and demolition waste disposal using system dynamics. *Resources, Conservation and Recycling* 82 (2014) 41–49.
- Medri V., Fabbri S., Dedeced J., Sobalik Z.,** Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. *Applied Clay Science* 50 (2010) 538-545.
- Melele S.J.K., Tchakouté H.K., Banenzoué C., Fotio D., Rüscher C.H.,** Improvement of the reactivity of soda-lime-silica glass solution as a hardener for producing geopolymer materials. *Applied Clay Science* 10 (2019) 1-16.
- Melele S.J.K., Tchakouté H.K., Banenzoué C., Kamseu E., Rüscher C.H., Andreola F., Leonelli C.,** Investigation of the relationship between the condensed structure and the chemically bonded water content in the poly(sialate-siloxo) network. *Applied Clay Science* 156 (2018) 77–86.
- Messaoudene I., Ezziane M., Boucenna I., Madji A.,** Effet de l'ajout de Déchets De Brique sur la Rhéologie Des Bétons Aux Etats Frais et durci, 2ème séminaire internationale de

Génie Civil 2018 (SIGC2018) Oran, Algérie. Hal Open Science 27 au 28 Novembre (2018).

**Miao X., Pang X., Li S., Wei H., Yin J., Kong X.** Mechanical strength and the degradation mechanism of metakaolin based geopolymer mixed with ordinary Portland cement and cured at high temperature and high relative humidity. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 60 (2023) 118-130.

**Mimboe A.G., Abo M.T., Djobo J.N.Y., Tome S., Kaze R.C., Deutou J.G.N.,** Lateritic soil based-compressed earth bricks stabilized with phosphate binder, *Journal of Building Engineering* 31 (2020) 101465.

**Mirkovic´M.M., Pašti T.D.L., Došen A.M., Čebela M.Z., Rosic´A.A., Matovic´ B.Z., Babic´ B.M.,** Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite. *RSC Advances* 6 (2016) 12219–12225.

**Moshiria A., Stefaniuka D., Smithb S.K., Morshedifard A., Rodrigues D.F., Qomi M.J., Krakowiak K.J.,** Structure and morphology of calcium-silicate-hydrates cross-linked with dipodal organosilanes. *Cement and Concrete Research* 133 (2020) 1060-1076.

**Nkoumbou C., Njoya A., Njoya D., Grosbois C., Njopwouo D., Yvon J., Martin F.,** kaolin from Mayouom (Western Cameroon): Industrial suitability evaluation. *Applied Clay Science* 43 (2009) 118-124.

**Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., Jalali S.,** Alkali-activated binder: A review. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials* 22 (2008) 1315-1322.

**Pacheco-Torgal F., Jalali S.,** (2010) Reusing ceramic wastes in concrete. *Construction and Building Materials* 24 (2010) 832–838.

**Pan X., Zhang D., Wu Y., Yu H.,** Synthesis and characterization of calcium aluminate compound from gehlenite by high-temperature solid State reaction. *Ceramic International* 44 (2018) 13544-13550.

**Panias D., Giannopoulou I., Perraki T.** Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physico-Chemical Engineering Aspects* 301 (2007) 246-254.

- Pathak, A., Kumar, S., Jha, V.,** Development of Building Material from Geopolymerization of Construction and Demolition Waste (CDW). *Transactions of the Indian Ceramic Society* 73 (2014) 133–137.
- Perez-Cortes P., Cabrera-Luna K., Escalante-Garcia J.I.** Alkali-activated limestone/metakaolin cements exposed to high temperatures: Structural changes. *Cement and Concrete Composites* 122 (2021) 104147.
- Perez-Cortes P., Escalante-Garcia J.I.** Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaolin – A comparison of strength, microstructure and sustainability with Portland cement and geopolymers. *Journal of Cleaner Production* 273 (2020) 123118.
- Perrin R., Scharff J.P.,** *Chimie Industrielle, 2eme édition.* Paris, Dunod, 2002.
- Phoo-Ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Hanjitsuwan S., Hatanaka S.** The effect of adding nano-SiO<sub>2</sub> and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Materials and Design* 55 (2014) 58-65.
- Phoo-ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Pangdaeng S., Sinsiri T.** Properties of high calcium fly ash geopolymer pastes with Portland cement as an additive. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials* 20 (2013) 214-220.
- Phoo-ngernkham T., Maegawa A., Mishima N., Hatanaka S., Chindaprasirt P.** Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA–GBFS geopolymer. *Construction and Building Materials* 91 (2015) 1-8.
- Prasetyoko D., Ramli Z., Endud S., Hamdan H., Sulikowski B.,** Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *Waste Management* 26 (2006) 1173 – 1179.
- Provis J.L., Duxson P., van Deventer J.S.J.,** the role of particle technology in developing sustainable construction materials. *Advanced Powder Technology* 21 (2010) 2-7.
- Prud'homme E., Michaud P., Joussein E., Peyratout C., Smith A., Arrii-Clacens S.,** Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature. *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 1641-1648.
- Prud'homme E.,** Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses. Thèse de Doctorat PhD, Université de Limoges, France, (2011) 150p.

- Puertas F.**, Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. *Journal of Cleaner Production* 90 (2015) 397-408.
- Rakhimova, N., & Rakhimov, R.**, Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste. *Materials and Design* 85 (2015) 324-331.
- Rattanasak U., Pankhet K., Chindaprasirt P.**, Effect of chemical admixtures on properties of high calcium fly ash geopolymer. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials* 18 (2011) 364-370.
- Rees C.A., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J.**, In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir* 23 (2007) 9076-9082.
- Reig L., Tashima M.M., Borrachero M.V., Monzó J., Cheeseman C.R., Payá J.**, Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials* 43 (2013) 98-106.
- Reig, L., Soriano, L., Borrachero, M., Monzó, J., Payá, J.**, Influence of calcium aluminate cement (CAC) on alkaline activation of red clay brick waste (RCBW). *Cement and Concrete Composites* 65 (2016) 177-185.
- Robayo R., Matthey P., Burgos D., Silva Y., Delvasto S.**, Construction and demolition wastes: analysis of its management and reuse in Cali. *Los residuos de la construcción y demolición en la ciudad de Cali : un análisis hacia sugerión, manejo y aprovechamiento* Revista Tecnura 44 (2015) 157-170.
- Robayo R., Mulford A., Munera J., Mejía de Gutiérrez R.**, Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials* 128 (2016) 163-169.
- Rudnick R.L., Gao S.**, “Composition of the Continental Crust”. In: Heinrich D., Holland and Karl Turekian, K Elsevier, United Kingdom. *Treatise on Geochemistry* 3 (2003) 1-64.
- Si R., Guo S., Dai Q.** Influence of calcium content on the atomic structure and phase formation of alkali-activated cement binder. *Journal of American Ceramic Society* 102 (2019) 1479-1494.
- Sindhunata A.**, Conceptual model of geopolymerisation. Bachelor of engineering (Hong), University of Melbourne, Department of chemical and biomolecular engineering. PhD thesis (2006) 262p.

- Štulajterová R., Medvecký L.,** Effect of calcium ions on transformation brushite to hydroxyapatite in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 316 (2008) 104-109.
- Sun Z., Cui H., An H., Tao D., Xu Y., Zhai J., Li Q.,** Synthesis and thermal behaviour of geopolymer-type material from waste ceramic. *Construction and Building Materials* 49 (2013) 281-287.
- Tang C., Zhu J., Lid Z., Zhu R., Zhou Q., Wei J., He H., Tao Q.,** Surface chemistry and reactivity of SiO<sub>2</sub> polymorphs: A comparative study on  $\alpha$ -quartz and  $\alpha$ -cristobalite. *Applied Surface Science* 355 (2015) 1161-1167.
- Tangboriboon N., Kunanuruksapong R., Sirivat A.,** Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. *Material Science-Poland* 30 (2012) 313-322.
- Tchakouté H.K., Bewa C.N., Kesseng A.N., Rüscher C.H., Kamseu E., Andreola F., Ali N.B., Leonelli C.,** Production of porous poly(phospho-siloxo) networks for thermal insulations using low-value calcium-rich wastes as pore-forming agents. *Waste Biomass Valorization* 11 (2020) 5857-5875.
- Tchakouté H.K., Rüscher C.H., Djobo J.N.Y., Kenne B.B.D., Njopwouo D.** Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Applied Clay Science* 107 (2015) 188-194.
- Tchakouté H.K., Rüscher C.H., Kong S., Kamseu E., Leonelli C.,** Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study. *Construction and Building Materials* 114 (2016) 276–289.
- Tchakouté K.H., Elimbi A., Kenne B.B. D., Mbey J.A., D. Njopwouo.,** Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /Na<sub>2</sub>O molar ratio of soda–volcanic ash. *Ceramics International* 39 (2013) 269–276.
- Tchakouté K.H., Elimbi A., Mbey J.A., Ngally Sabouang C.J., Njopwouo, D.** The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. *Construction and Building Materials* 35 (2012) 960–969.
- Tchakouté K.H., Fotio D., Rüscher Claus H., Kamseu K., Djobo J.N.Y., Maria C.,** The effect of synthesized calcium phosphate compounds on the mechanical and microstructural

- properties of metakaolin-based geopolymer Cements. *Construction and Building Materials* 163 (2018) 776-792.
- Tchakouté K.H., Mabah D.E.T., Rüscher C.H., Kamseu E., Andreola F., Bignozzi M.C., Leonelli C.,** Preparation of low-cost nano and microcomposites from chicken eggshell, nano-silica and rice husk ash and their utilisations as additives for producing geopolymer cements. *Journal of Asian Ceramic Societies* 8 (2020) 149-161.
- Tchakouté K.H., Rüscher C.H., Kamseu E., Fernanda A., Leonelli C.** Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin phosphate-based geopolymer cements. *Applied Clay Science* 147 (2017) 184-194.
- Tchamba A.B., Yongue R., Melo U.C., Kamseu E., Njoya D., Njopwouo D.,** Caractérisation de la bauxite de Haléo-Danielle (Minim-Martap, Cameroun) en vue de son utilisation industrielle dans les matériaux à haute teneur en alumine. *Silicates Industriels* 73 (2008) 77-84.
- Tchouateu R.A.K., Tome S., Tchadjie L.N., Chongouang J., Eguekeng I., Spieß A., Fetzer N.A.M., Janiak C., Kamseu E., Etoh M.N.,** Stabilization of compressed earth blocks (CEB) by pozzolana based phosphate geopolymer binder: Physico-mechanical and microstructural investigations. *Cleneer Materials* 4 (2022) 100062.
- Tchuenté F.M., Tchakouté H.K., Banenzoué C., Rüscher C.H., Kamseu E., Andreola F., Leonelli C.,** Microstructural and mechanical properties of (Ca, Na) -poly(sialate-siloxo) from metakaolin as aluminosilicate and calcium silicate from precipitated silica and calcined chicken eggshell. *Construction and Building Materials* 201 (2019) 662-675.
- Temuujin J., Rickard W., van Riessen A.,** Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications. *Advanced Powder Technology* 24 (2013) 495–498.
- Temuujin J., van Riessen A.** Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 634-639.
- Tho-in T., Sata V., Chindaprasirt P., Chai J.,** Pervious high-calcium fly ash geopolymer concrete. *Construction and Building Materials* 30 (2012) 366–371.
- Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F.,** Kaolinitic calcined clays: factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials* 28 (2012) 276-281.

- Vafaei M., Allahverdi A.** Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan. *Construction and Building Materials* 114 (2016) 290–296.
- Van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J.,** Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 3932-3941.
- Wallah S.E., Rangan B.,** Low calcium fly ash based geopolymers concrete long-term properties. Research report GC2, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology Perth, Australia (2006) 94p.
- Wang H., Li H., Yan H.,** Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A* 268 (2005) 1–6.
- Wang J., Zhao H., Zhou S., Lu X., Feng B., Duan C., Weng J.** One-step in situ synthesis and characterization of sponge-like porous calcium phosphate scaffolds using a sol-gel and gel casting hybrid process. *Journal of Biomedical Materials Research* 90 (2009) 401-410.
- Wang S., Scrivener K.L.,** Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 561-571.
- Weng L., Sagoe-Crentsil K.,** Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science* 42 (2007) 2997-3006.
- Wijaya A.L., Ekaputri J.J.** Factors Influencing Strength and Setting Time of Fly Ash Based-Geopolymer Paste. In *Proceedings of the MATEC Web of Conferences 6th International Conference of Euro Asia Civil Engineering Forum, Seoul, Korea, 22–25 August (2017).*
- Xiao Y., Lasaga A.C.,** Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH<sup>-</sup> catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 2283–2295.
- Xu H., Van Deventer J.S.J.,** Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15 (2002) 1131-1139.
- Yang Z.X., Ha N.R., Jang M.S., Hwang K.H.,** Geopolymer concrete fabricated by waste concrete sludge with silica fume. *Journal of Materials Science Forum* 622 (2009) 791-794.

- Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y.,** Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochemical Acta* 493 (2009) 49–54.
- Yip C.K., Lukey G.C., Provis J.L., van Deventer J.S.,** Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 554-564.
- Yip C.K., Lukey G.C., van Deventer J.S.J.,** The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrates at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1688– 1697.
- Yip C.K.,** The role of calcium in geopolymerization, University of Melbourne, Australia, PhD Thesis, (2004) 358p.
- Yip C.K., van Deventer J.S.J.** Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Material Science* 38 (2003) 3851-3860.
- Youssef N., Rabenantoandro A.Z., Dakhli Z., Chapiseau C., Waendendries F., Chehade F.H., Lafhaj Z.,** Reuse of waste bricks: a new generation of geopolymer bricks. *SN Applied Sciences* 1 (2019) 1252.
- Yunsheng Z., Xing J., Yu L., Li J.,** Preparation and characterization of functional geopolymer. *Advanced Materials Research* 47 (2008) 977-979.
- Zawrah M., Gado, R., Feltin, N., Ducourtieux, S., & Devoille, L. (2016).** Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production. *Process Safety and Environmental Protection* 103 (2016) 237–251.
- Zhang B., Guo H., Yuan P., Deng L., Zhong X., Li Y., Wang Q., Liu D.,** Novel acid-based geopolymer synthesized from nanosized tubular halloysite: The role of precalcination temperature and phosphoric acid concentration. *Cement and Concrete Composites* 110 (2020) 103601.
- Zidi Z., Ltifi M., Ben Ayadi Z., El Mir L.,** Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer. *Journal of Asian Ceramic Societies* 7 (2019) 524-535.
- Zuhua Z., Xiao Y., Huajun Z., Yue C.,** Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 43 (2009) 218–223.

**LISTE DES COMMUNICATIONS ET  
PUBLICATIONS ISSUES DES TRAVAUX DE  
THESE**

## Communications Scientifiques

1- **Hamed I. Riyap**, Charles Banenzoué, Hervé K. Tchakouté, C.P. Nanseu-Njiki, Claus H. Rüscher. A comparative study of the compressive strengths and microstructural properties of geopolymer cements from metakaolin and waste fired brick as aluminosilicate sources. *Journal of the Korean Ceramic Society* 58 (2021) 236-247. **14<sup>th</sup> to 17<sup>th</sup> Septembre 2021**: Symposium on Geopolymer Research and Application in Central Africa, GRA 2021, University of Yaounde I and The Local Materials Promotion Authority in Yaoundé.

2- **Hamed I. Riyap**, Charles Banenzoué, Hervé K. Tchakouté, C.P. Nanseu-Njiki, Claus H. Rüscher. A comparative study of the compressive strengths and microstructural properties of geopolymer cements from metakaolin and waste fired brick as aluminosilicate sources. *Journal of the Korean Ceramic Society* 58 (2021) 236-247. **29<sup>th</sup> to 30<sup>th</sup> December 2021**: Participation in the first International Seminar FLAIR 2021, organized by the Local Materials Promotion Authority (Cameroon) and the University of Sheffield (United Kingdom), in Yaoundé.

3- **Hamed I. Riyap**, Brenda K. Ngongang, Hervé K. Tchakouté, C.P. Nanseu-Njiki, Claus H. Rüscher. Compressive strengths and microstructural properties of geopolymeric materials arising from the addition of semi-crystalline alumina to silica-rich aluminosilicate sources. *Silicon* 14 (2022) 10535-10558. **24<sup>th</sup> to 26<sup>th</sup> August 2022**: Chemical Analytic day, Yaoundé, Cameroon. Plateforme D'intégration Scientifique Régionale

## Publications Scientifiques

1- **Hamed I. Riyap**, Charles Banenzoué, Hervé K. Tchakouté, C.P. Nanseu-Njiki, Claus H. Rüscher. A comparative study of the compressive strengths and microstructural properties of geopolymer cements from metakaolin and waste fired brick as aluminosilicate sources. *Journal of the Korean Ceramic Society* 58 (2021) 236-247.

2- **Hamed I. Riyap**, Franklin K. Tazune, Daniel Fotio, Hervé K. Tchakouté, Charles N.P. Nanseu, Claus H. Rüscher. The coexistence of the poly(phospho-siloxo) network and calcium phosphates on the compressive strengths of the acid-based geopolymers obtained at room temperature. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 8 (2021) 3301-3323.

3- **Hamed I. Riyap**, Brenda K. Ngongang, Hervé K. Tchakouté, C.P. Nanseu-Njiki, Claus H. Rüscher. Compressive strengths and microstructural properties of geopolymeric materials arising from the addition of semi-crystalline alumina to silica-rich aluminosilicate sources. *Silicon* 14 (2022) 10535-10558.

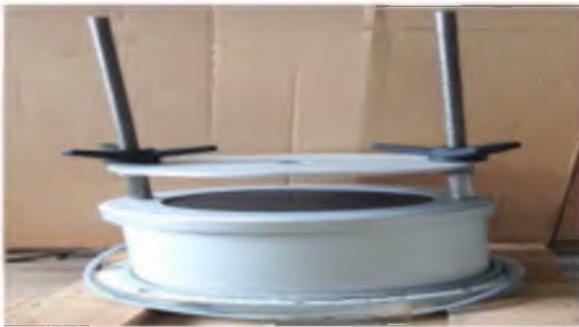
# **ANNEXES**

## ANNEXE 1

### Equipements de Laboratoire utilisés



**1 Mortier ro-hydraulique**



**Tamiseuse électrique**



**Etuve**



**Broyeur à boulets**



**Four électrique**



**Table vibrant**



**Malaxeur**

## **ANNEXE 2**

### **Tirés-a-part des publications scientifiques**

*A comparative study of the compressive strengths and microstructural properties of geopolymer cements from metakaolin and waste fired brick as aluminosilicate sources*

**Hamed I. Riyap, Charles Banenzoué,  
Hervé Kouamo Tchakouté, Charles  
N. P. Nanseu & Claus H. Rüschler**

**Journal of the Korean Ceramic  
Society**

#####

ISSN 1229-7801

Volume 58

Number 2

J. Korean Ceram. Soc. (2021) 58:236-247

DOI 10.1007/s43207-020-00097-y

**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by The Korean Ceramic Society. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



# A comparative study of the compressive strengths and microstructural properties of geopolymer cements from metakaolin and waste fired brick as aluminosilicate sources

Hamed I. Riyap<sup>1</sup> · Charles Banenzoué<sup>3</sup> · Hervé Kouamo Tchakouté<sup>1,2</sup> · Charles N. P. Nansu<sup>1</sup> · Claus H. Rüscher<sup>2</sup>

Received: 1 July 2020 / Revised: 2 October 2020 / Accepted: 28 October 2020 / Published online: 24 November 2020  
© The Korean Ceramic Society 2020

## Abstract

The main target of this work is to compare the compressive strengths and the microstructural properties geopolymer cements from waste fired brick as low-value aluminosilicate-rich waste and metakaolin. The chemical reagent used in this investigation is a sodium waterglass from rice husk ash. The obtained results show that waste fired brick contains a higher amount of SiO<sub>2</sub> (60.98 wt%). The quartz content in the waste fired brick, standard and local metakaolins was estimated at approximately 8, 2 and 8 wt%, respectively. The X-ray patterns of these aluminosilicates indicate the broad hump structure between 15 and 35° (2θ) corresponding to the amorphous aluminosilicate phase. Besides this amorphous phase, waste fired brick shows the broad bands of hematite at 33.29 and 35.87° (2θ) indicating that some Al is replaced by Fe in IV-fold coordination. The micrographs of metakaolins show the platy-shaped with coarse-grain particles and the one of waste fired bricks indicates the platy- and spherical-shaped with smaller particle sizes. The compressive strength values of geopolymer cements from local and standard metakaolins are 40.32 and 44.46 MPa, respectively. Whereas the one from waste fired brick is 47.82 MPa. It was found that waste fired brick could be used as an alternative low-value aluminosilicate-rich waste for producing geopolymer cements with high compressive strength.

**Keywords** Waste fired brick · Metakaolin · Rice husk ash · Chemical reagent · Geopolymer cements · Compressive strength

## 1 Introduction

Geopolymer cement is an inorganic polymer network of mineral molecules linked by covalent bonds. A large number of studies have been carried out in the field of geopolymers. Several researchers prepared geopolymers using metakaolin, volcanic ash, fly ash, ground blast furnace slag, and so on. Some authors used waste fired brick as raw material for producing geopolymer cement. For example, Reig et al. [1] investigated the properties and the microstructure of

alkali-activated red clay brick waste. These authors study the influence of type and concentration of hardener (commercial sodium waterglass) on the mechanical strength and microstructure of the final products. They reported that the the type and concentration of the alkaline solution can be optimised for producing mortars with compressive strengths up to 50 MPa after curing for 7 days at 65 °C. These authors cured the final products at 65 °C in an oven whereas many researchers recommend for producing cement at room temperature. Gao et al. [2] investigated the influence of the molar ratios SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O contain in the sodium waterglass and the mass ratios liquid/solid on the properties of geopolymer cement from waste fired clay bricks. These authors reported that the molar ratio SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O of 1.5 contains in the alkaline solution exhibited more strength and less porosity. Others authors used waste fired brick as additive for producing geopolymer cement or Portland cement paste. Youssef et al. [3] used waste brick as an additive to substitute blast furnace slag and the obtained products were used for producing geopolymer cements. They concluded that the optimal compressive

✉ Hervé Kouamo Tchakouté  
htchak@yahoo.fr; hervetchakoute@gmail.com

<sup>1</sup> Department of Inorganic Chemistry, Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

<sup>2</sup> Institut Für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover, Callinstrasse 3, 30167 Hannover, Germany

<sup>3</sup> The University of Douala, Faculty of Science, P.O. Box 24157, Douala, Cameroon

strength is 89.91 MPa when the slag was replaced by 20 wt% of waste fired brick. Wongsu et al. [4] used clay brick and pumice aggregates in lightweight geopolymer concrete. They reported that the lightweight high-calcium fly ash geopolymer concrete produced with crushed clay brick aggregate is suitable for structural lightweight concrete with low compressive strength. Naceri and Hamina [5], Aliabdo et al. [6], Cheng [7] and Robayo-Salazar [8] used waste fired brick as partial replacement of Portland cement in a mortar. The Local Materials Promotion Authority (MIPROMALO) in Yaounde (Cameroon), produces about 3750 Million tons of fired bricks with 17 wt% of wastes (wreck) per year [9, 10]. A part of this waste is crushed at the factory for the production of 'chamotte'. The huge part dumped in nature, causing damage to the land and serious disposal problems. The recycling of this low-value aluminosilicate-rich waste is therefore imperative. It is worth to mention that the red clay minerals used by MIPROMALO for producing bricks are alluvial clays containing in the range 55–60 wt% of  $\text{SiO}_2$ . It is important to note that if the red clays used are too plastic, quartz sand should be added to degrease them. It worth to mention that besides MIPROMALO in Cameroon, many private persons also produce fired bricks. About 40 countries from six continents around the world showed a critical value of overall construction and demolition waste production that reached more than 3.0 billion tonnes. This aluminosilicate waste material could be used for producing geopolymer cement owing to the presence of high amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content in its network [10]. The main advantages of using waste fired brick as alternative aluminosilicate powder for producing cements are reducing the energy used during the transformation of kaolin to metakaolin (600–800 °C) and being considered environmental friendly approach. The re-use of this aluminosilicate-rich waste by recycling it into new starting material for producing geopolymer cement is considered a practical solution for reducing many environmental problems related to pollution. Up till now, no researchers have compare the properties of geopolymer cements from metakaolin and waste fired brick as aluminosilicate sources.

The main target of this work is to compare the properties of geopolymer cements from waste fired brick as low-value aluminosilicate-rich waste and metakaolin using sodium waterglass from rice husk ash. The novelty of the present study is to devise new aluminosilicate-rich waste material for producing geopolymer cement with higher compressive strength. The obtained geopolymer cements were characterized by measuring the compressive strength. The X-ray patterns and the infrared spectra of the raw materials (waste fired brick, local and standard metakaolins) and geopolymer cements were recorded. The micrograph images were observed using scanning electron microscopy on the fragments of the geopolymer cements. The quartz content

in both metakaolins, waste fired brick and the prepared poly(sialate-siloxo) networks was estimated.

## 2 Materials and experimental procedure

### 2.1 Materials

Standard white metakaolin with chemical formula  $5.4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$  named MK-Balco was provided by BALCO, Modena (Italy), local kaolin collected in the locality of Mayouom in the West region of Cameroon and waste fired brick provided by the Local Materials Promotion Authority (MIPROMALO) were used as aluminosilicate-rich waste. Rice husk ash harvests in the locality of Ndop, Department of Ngoketundjia, region of North-West (Cameroon) was used as a low-value silica-rich waste for the preparation of sodium waterglass. Local kaolin and waste fired brick, once gathered were broken with a hammer. The obtained fragments of each material and rice husk ash were separately pulverized in the ball mill (MGS Srl) to obtain the fine powders of each material. The powders of kaolin, rice husk ash and waste fired brick were denoted MY33, RHA and WB, respectively. MY33 was calcined in an electric programmable furnace (MGS Srl) for 4 h at 700 °C using a heating and cooling rate of 5 °C/min to get metakaolin called MK-MY33. Metakaolins MK-MY33 and MK-Balco were already characterized by Tchakouté et al. [11, 12]. Rice husk ash was previously used by Mabah et al. [13, 14] and Tchakouté et al. [15] for producing low-cost micro-composite for enhancing the properties of geopolymer cements. Beleuk à Mounkam et al. [9] used waste fired brick for producing alkali-activated material. The NaOH pellet (96 wt%) was provided by Sigma Aldrich, Italy. Quartz from Fluka was used as a reference to estimate approximately the quartz content in the starting materials and the obtained geopolymer cements.

### 2.2 Experimental procedures

Sodium waterglass with molar ratios  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  kept constant at 1.5 and 10, respectively, was obtained by mixing rice husk ash and sodium hydroxide pellet in a beaker (glassware). Water was added to the precedent mixture and cured at 100 °C for 1 h using a magnetic stirrer to enhance the dissolution of the amorphous silica contained in the structure of rice husk ash. This method was already described by Tchakouté et al. [16].

The geopolymer cements from MK-MY33, MK-Balco and WB were obtained by adding the prepared sodium waterglass separately to each starting material in the porcelain mortar. Each blend was mixed mechanically for 5 min and each fresh specimen was cast in the cubic

moulds with the dimensions of 40 × 40 × 40 mm. Each moulded paste was covered with plastic and kept at room temperature for 24 h in the laboratory before de-molding. The geopolymer cements from MK-MY33, MK-Balco and WB were denoted GPMKY33R, GPMKBR and GPWBR, respectively. The obtained geopolymer cements were matured at the room temperature of the laboratory for 28 days at 27 ± 2 °C and 60% of the relative humidity before compressive strength testing.

### 2.3 Methods of characterization of raw materials and poly(sialate-siloxo) networks

The compressive strengths of the poly(sialate-siloxo) network GPMKY33R, GPMKBR and GPWBR were measured with the loading rate kept constant at 0.500 MPa/s using an automatic hydraulic press with a maximum capacity of 250 kN according to ASTM C349 standard. After measured the compressive strengths, each fragment was pulverized in the porcelain mortar and the powders were used to register the X-ray patterns and infrared spectra. The other fragments were used for scanning electron microscope observations.

The X-ray patterns of the powders of MK-MY33, MK-Balco, WB and the prepared geopolymer cements were recorded using a CuK $\alpha$  (1.5406 Å) radiation at 40 kV and 40 mA between 5 and 80° (2 $\theta$ ) for 7 h in steps of 0.03° using a Bruker D4. The crystalline phases were identified using X'Pert HighScore Plus software.

The infrared spectrum of each sample was done on a Bruker Vertex 80v using the KBr method. In this method, approximately 1 mg of each sample was mixed with about 200 mg of KBr and press at 100 kN using a hydraulic press (ENERPAC P392, USA). The infrared spectrum of each pellet was registered in the range 400–4000 cm<sup>-1</sup> using the resolution of 2 cm<sup>-1</sup> with 32 scans. The infrared spectrum of each specimen and the one of quartz (reference) were used to estimate the quartz content in the specimens. This was done by subtracting of quartz in the structure of these samples using quartz reference.

The micrograph images were observed on the powders of metakaolins MK-MY33, MK-Balco and WB and the fragments of geopolymer cements with an acceleration voltage of 30.0 kV using a JEOL JSM-6390A Scanning Electron Microscope (SEM). Each sample was firstly covered with a fine layer of Au/Pt on its surface before microscope observation.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Characterization of the starting materials

#### 3.1.1 Chemical composition of waste fired brick

The chemical compositions of the waste fired brick (WB) are shown in Table 1. Those of MY33 and rice husk ash already studied by Njoya et al. [17] and Mabah et al. [13, 14], respectively, are also indicated in Table 1. This table indicates that WB is mainly constituting of 60.98 wt% of silicon dioxide and 22.50 wt% of alumina associated with 9.64 wt% of iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The higher Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is responsible for the reddish colour of the waste fired brick suggesting the presence of iron mineral. The presence of 0.93 wt% of K<sub>2</sub>O and 1.728 wt% of TiO<sub>2</sub> could indicate a micaceous or K-feldspars mineral and anatase, respectively, in the structure of this raw material.

#### 3.1.2 X-ray patterns of waste fired brick and metakaolins

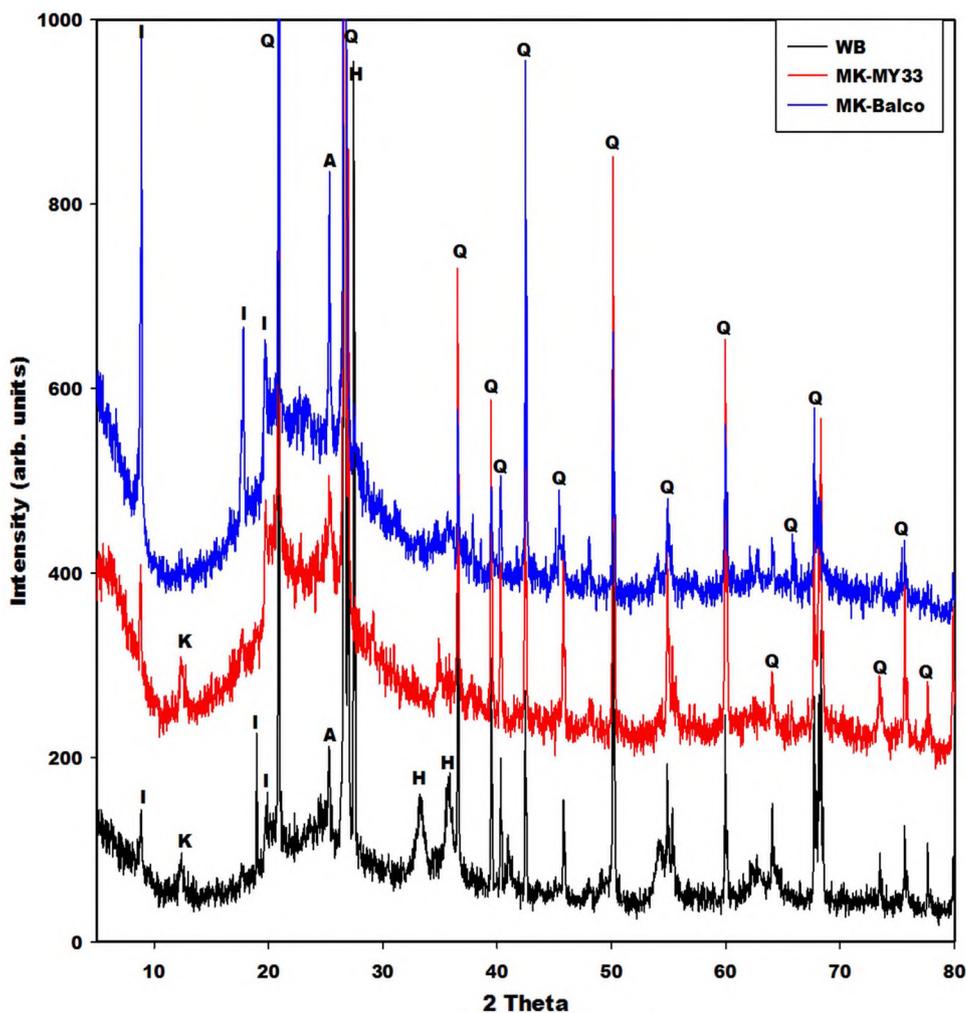
The X-ray patterns of waste fired brick (WB), metakaolins MK-MY33 and MK-Balco are displayed in Fig. 1. They

**Table 1** Chemical compositions of kaolin: MY33, waste fired brick: WB and rice husk ash: RHA in wt%

Samples oxides	MY33 (Njoya et al. 2006)	WB (Beleuk à Mougam et al. 2017)	RHA (Mabah et al. 2019a,b)
Na <sub>2</sub> O	/	/	/
MgO	/	0.323	0.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.46	22.50	0.58
SiO <sub>2</sub>	46.59	60.98	93.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	0.331	/
SO <sub>3</sub>	0.07	/	/
K <sub>2</sub> O	0.92	0.932	3.05
CaO	/	0.104	0.57
TiO <sub>2</sub>	4.05	1.728	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	0.0251	/
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.05	9.635	2.20
ZnO	/	0.019	/
SrO	/	0.0049	/
ZrO <sub>2</sub>	/	0.06185	/
MnO	/	0.138	/
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	/	0.0398	/
Rb <sub>2</sub> O	/	0.0044	/
CuO	/	0.008	/
NiO	/	0.0106	/
Others	/	/	1.78
LOI	12.53	3.10	1.2

LOI Loss on Ignition at 1000 °C for 2 h

**Fig. 1** X-ray patterns of waste fired brick (WB), local metakaolin (MK-MY33) and standard metakaolin (MK-Balco). I, K, Q, A and H denote peaks of illite, kaolinite, quartz, anatase and hematite



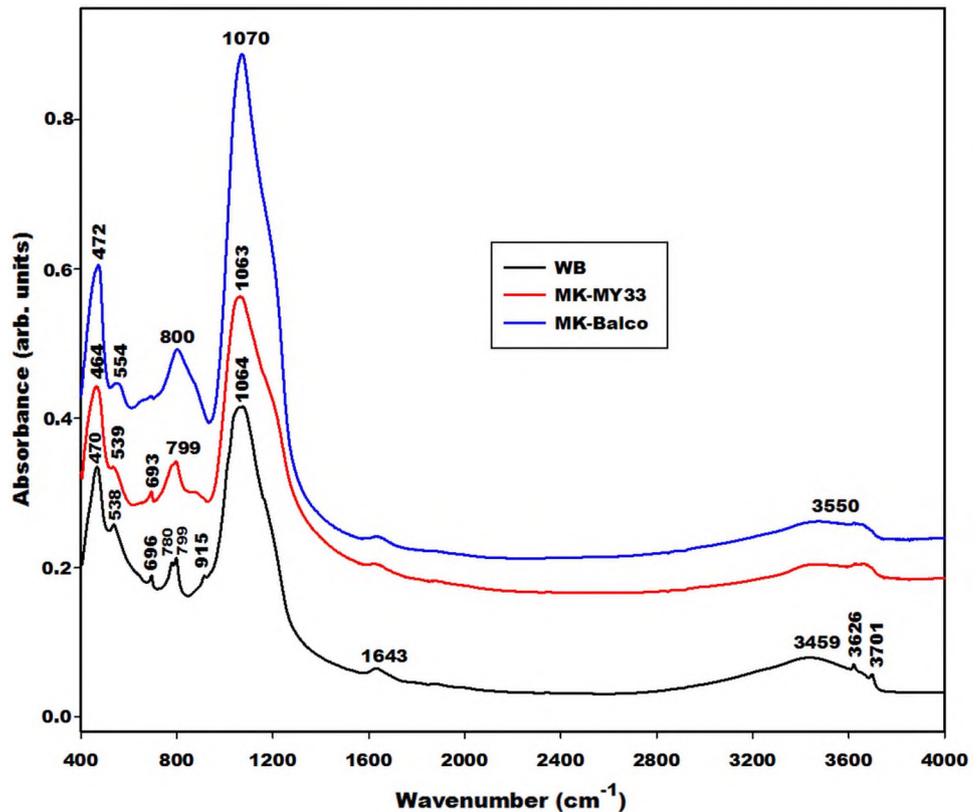
indicate the reflection peaks of illite, quartz and anatase. The main reflection peak with the lowest intensity of kaolinite at about  $12.16^\circ$  ( $2\theta$ ) appears on the X-ray patterns of WB and MK-MY33. In addition to these crystalline phases, the X-ray pattern of waste fired brick shows the broad reflection peaks of hematite. The presence of this iron mineral is in agreement with the chemical composition (Table 1) which indicates the presence of 9.64 wt% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The broad reflection peak of hematite that appears at about  $33.29^\circ$  and  $35.87^\circ$  ( $2\theta$ ) suggests the presence of Fe in the IV-fold coordination providing more nucleation sites in the structure of WB. The X-ray patterns of these starting materials also indicate the broad hump structure between  $15$  and  $35^\circ$  ( $2\theta$ ) corresponding to the metakaolinite. The intensity of this diffuse halo structure is higher on the X-ray patterns of MK-MY33 and MK-Balco suggesting that these raw materials have a higher amorphous aluminosilicate content. It can be seen that the X-ray patterns of MK-MY33 and MK-Balco present the broad peak with higher intensity at about  $20.22^\circ$  ( $2\theta$ ) compared to the one of WB. The higher intensity of this peak could be attributed to the incomplete dehydroxylation

of kaolinite during the calcination process. This is because metakaolins were obtained by calcination at  $700^\circ\text{C}$  whereas the bricks were obtained by calcination at about  $900^\circ\text{C}$ . The calcination of brick at about  $900^\circ\text{C}$  could contribute to breakdown some crystalline quartz particles leading to the formation of amorphous silica, as discussed below.

### 3.1.3 Infrared spectra and the contribution of quartz in the structure of waste fired brick and metakaolins

Figure 2 presents the infrared spectra of MK-MY33, MK-Balco and waste fired brick. The infrared spectra of the absorption bands at  $464$ – $472$ ,  $538$ – $554$ ,  $693$ – $696$ ,  $780$ ,  $799$ – $800$ ,  $915$ ,  $1643$  and  $3450$ – $3550\text{ cm}^{-1}$  are tremendously described by many researchers [12, 18, 19]. The presence of the absorption bands at  $915$ ,  $3626$  and  $3701\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of waste fired brick is attributed to the residual kaolinite in this raw material. This corroborates the X-ray pattern of WB which shows the main peak of kaolinite. The absorption bands at  $1064$ ,  $1063$  and  $1070\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectra of WB, MK-MY33 and MK-Balco,

**Fig. 2** Infrared spectra of waste fired brick (WB), local metakaolin (MK-MY33) and standard metakaolin (MK-Balco)



respectively, were assigned to the symmetrical and asymmetrical stretching vibration of Si–O–Si and Si–O–Al. The values of the wavenumber of these bands are lower on the infrared spectra of WB and MK-MY33 compared to the one MK-Balco. Concerning MK-MY33, this lower value of the wavenumber could be due to the presence of more Al in IV-fold coordination in its structure. Whereas, the one of WB could be ascribed to the partial substitution of Al by Fe in the IV-fold coordination providing thus more nucleation sites in the structure of this low-value aluminosilicate-rich waste. This hypothesis is justified by the low content of alumina (22.50 wt%) and higher Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.635 wt%) content in the structure of waste fired brick compared to MY33 which contains 34.46 wt% of alumina and 1.05 wt% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Table 1). The presence of the Fe in IV-fold coordination in the structure of waste fired brick is confirmed by the broad peaks of hematite at 33.29 and 35.87° (2θ) observed in the X-ray pattern of WB (Fig. 1).

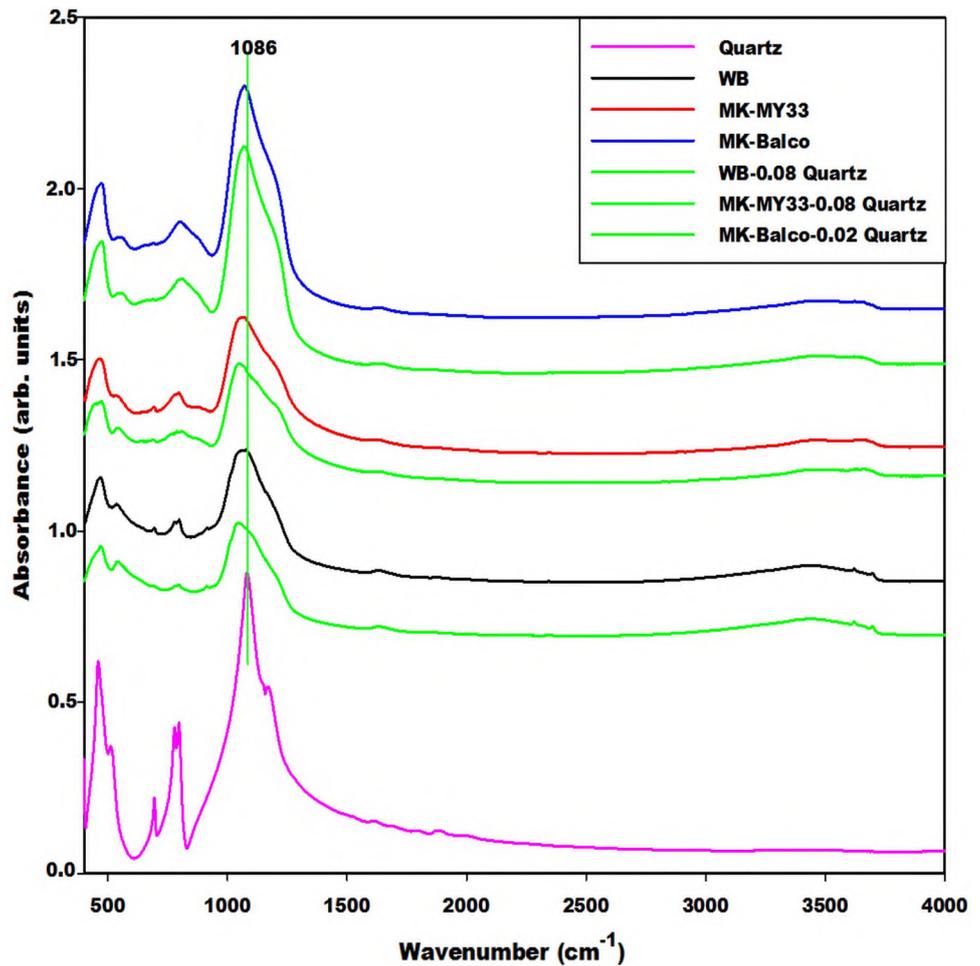
The quartz content is estimated in the metakaolins MK-MY33, MK-Balco and waste fired brick by subtracting the quartz content into each raw material to the one of quartz references from Fluka. The resulting spectra called practically metakaolinite were green curves below each spectrum of raw material (Fig. 3). The obtained results enable to conclude that the quartz content was assessed at about 8 wt% for MK-MY33 and WB and approximately 2 wt% for MK-Balco.

The chemical composition of WB presented in Table 1 indicates that the SiO<sub>2</sub> content is 60.98 wt% and the quartz is estimated at 8 wt%. This suggests that waste fired brick contains a higher amount of amorphous silica compared to those of MK-MY33 and MK-Balco. It can be concluded that waste fired brick is a pozzolanic material.

### 3.1.4 Morphologies of waste fired brick and metakaolins

Figure 4 illustrates the morphologies of waste fired brick (WB) and metakaolins (MK-MY33 and MK-Balco) used in this investigation. The micrograph images of metakaolins (MK-MY33 and MK-Balco) show the irregularly and platy-shaped microstructures with coarse-grain particles. Whereas the image of waste fired brick (WB) is also irregular and constituted with the mixture of the plate- and spherical-shaped with smaller particle sizes. The spherical-shaped could be related to the presence of higher amorphous silica content in the structure of waste fired brick. The spherical shapes with smaller particle sizes are clearly observed on the micrograph of WB at 3000× magnification.

**Fig. 3** Infrared spectra of waste fired brick (WB), local metakaolin (MK-MY33), standard metakaolin (MK-Balco) and quartz substrate (green line) in comparison to quartz



## 3.2 Characterization of poly(sialate-siloxo) networks

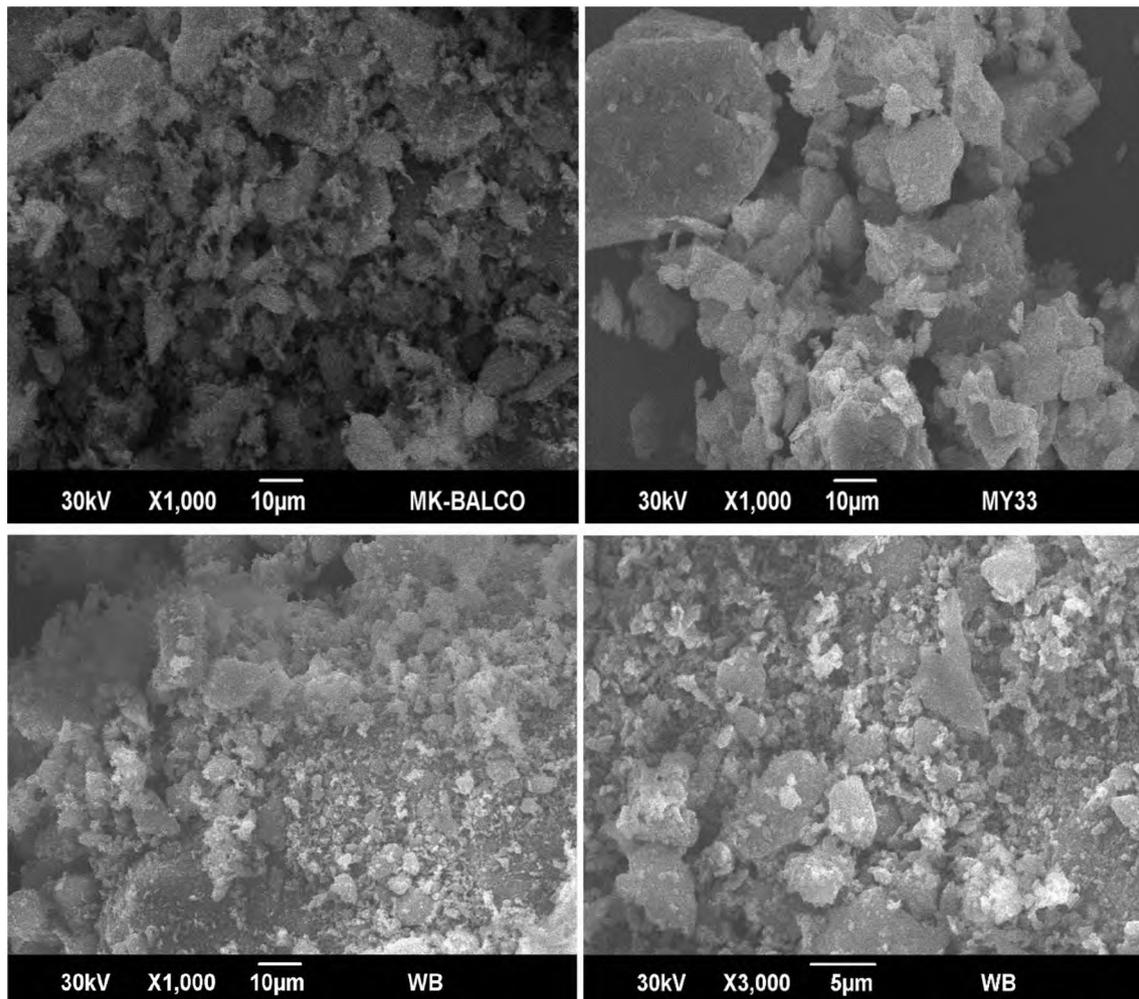
### 3.2.1 X-ray patterns

The X-ray patterns of geopolymer cements from waste fired brick, metakaolins MK-Balco and MK-MY33 denoted GPWBR, GPMKBR and GPMKY33R, respectively, are displayed in Fig. 5. The X-ray patterns of these geopolymer cements show the reflection peaks of illite, quartz and anatase. The X-ray pattern of geopolymer cement GPMKY33R indicates the main reflection peak of kaolinite at about  $12.20^\circ$  ( $2\theta$ ) whereas the one from waste fired brick shows the broad reflection peaks of hematite. The disappearance of the main reflection peak of kaolinite on the X-ray pattern of geopolymer cement from waste fired brick implies that this mineral reacts during the geopolymerization process suggesting the higher degree of the poly-condensation process. The X-ray pattern of geopolymer cement GPMKY33R indicates the higher intensity of the unreacted metakaolin particles at about  $20.22^\circ$  ( $2\theta$ ). This suggests the lower degree of the poly-condensation process may be due

to the higher crystallinity of this kaolinite. Besides these crystalline phases, the X-ray patterns of these geopolymer cements show the broad hump structure between  $19$  and  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) corresponding to the formation of poly(sialate-siloxo) chains.

### 3.2.2 Infrared spectra and the contribution of quartz

The infrared spectra of geopolymer cements GPWBR, GPMKBR and GPMKY33R are shown in Fig. 6. The infrared spectra of these geopolymer cements show the absorption bands at  $452$  and  $451\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the vibration modes of Si–O bonds. The one at  $539\text{ cm}^{-1}$  is ascribed to the vibrations of Si–O–Al with Al in VI-fold coordination. The band at  $690\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the vibration modes of Si–O–Si of quartz particles. The absorption band at  $720\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectra of GPMKBR and GPMKY33R and  $773\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of GPWBR is ascribed to the formation of sialate (Si–O–Al<sup>IV</sup>) bonds. The band at  $1439\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectra of geopolymer cements is assigned to the C–O of NaHCO<sub>3</sub>. The absorption bands at  $1660$  and  $3451\text{ cm}^{-1}$  correspond



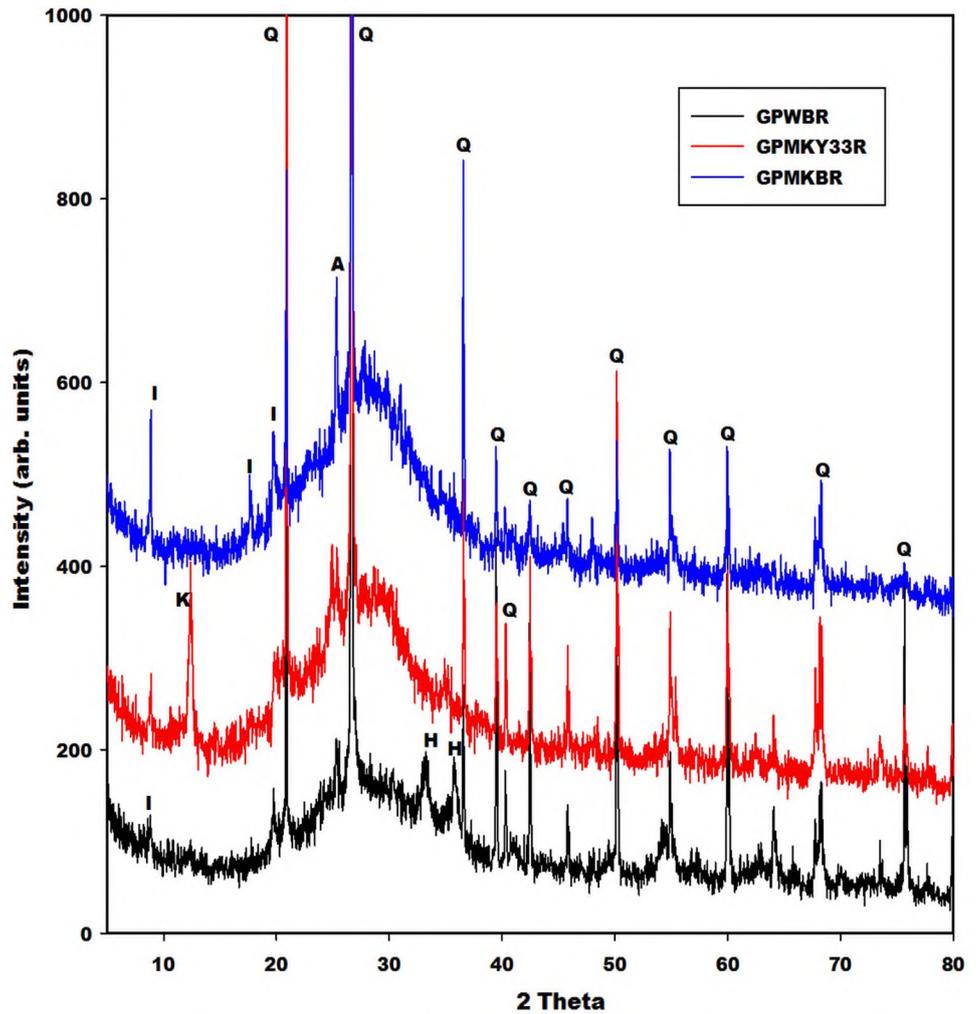
**Fig. 4** Micrographs of metakaolins MK-MY33, MK-Balco and waste fired brick (WB)

to the vibration modes of H–O–H and OH of water molecules and silanol groups, respectively. The bands with lower intensity at 915, 3626 and 3701  $\text{cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of GPMKY33R belong to the characteristic bands of kaolinite. The presence of these bands on the infrared spectrum of GPMKY33R is in agreement with the X-ray pattern of GPMKY33R which indicates the main reflection peak of kaolinite. The absorption bands at 1021  $\text{cm}^{-1}$  on the infrared spectra of GPMKY33R and GPWBR and the one at 1014  $\text{cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of GPMKBR are ascribed to the asymmetrical and symmetrical vibration modes of Si–O–Si and Si–O–Al bonds. These bands appear at 1064, 1063 and 1070  $\text{cm}^{-1}$  on the infrared spectra of WB, MK-MY33 and MK-Balco, respectively. It seems that after geopolymerization, these bands shift to 43, 42 and 56  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The displacement of these bands towards the lower wavenumbers on the infrared spectra of geopolymer cements corroborates the shift of the broad hump structure between 19 and 40° ( $2\theta$ ) on the X-ray patterns of

geopolymer cements (Fig. 5). This confirms the formation of poly(sialate-siloxo) networks. The higher displacement of the main band of MK-Balco after geopolymerization (56  $\text{cm}^{-1}$ ) could be related to the inclusion of more Al in the tetrahedral network of GPMKBR. According to Zuhua et al. [20] and Melele et al. [21], the presence of more  $\text{AlO}_4$  units in the structure of geopolymer cement contributes to stabilizing the network.

The quartz content in the structure of geopolymer cements was obtained with the same method used to estimate it in the structure of the starting materials (WB, MK-MY33 and MK-Balco). The resulting spectra denoted practically poly(sialate-siloxo) were green curves below each spectrum of geopolymer cements GPWBR, GPMKBR and GPMKY33R (Fig. 7). It can be seen that the quartz contents in the geopolymer cements GPWBR, GPMKBR and GPMKY33R are approximately 6, 2 and 4 wt%, respectively. This indicates that some quartz particles in MK-MY33 and WB react during the geopolymerization process and, therefore,

**Fig. 5** X-ray patterns of poly(sialate-siloxo) networks (GPWBR, GPMKBR and GPMKY33R). I, K, A, and H denote peaks of illite, kaolinite, anatase and hematite



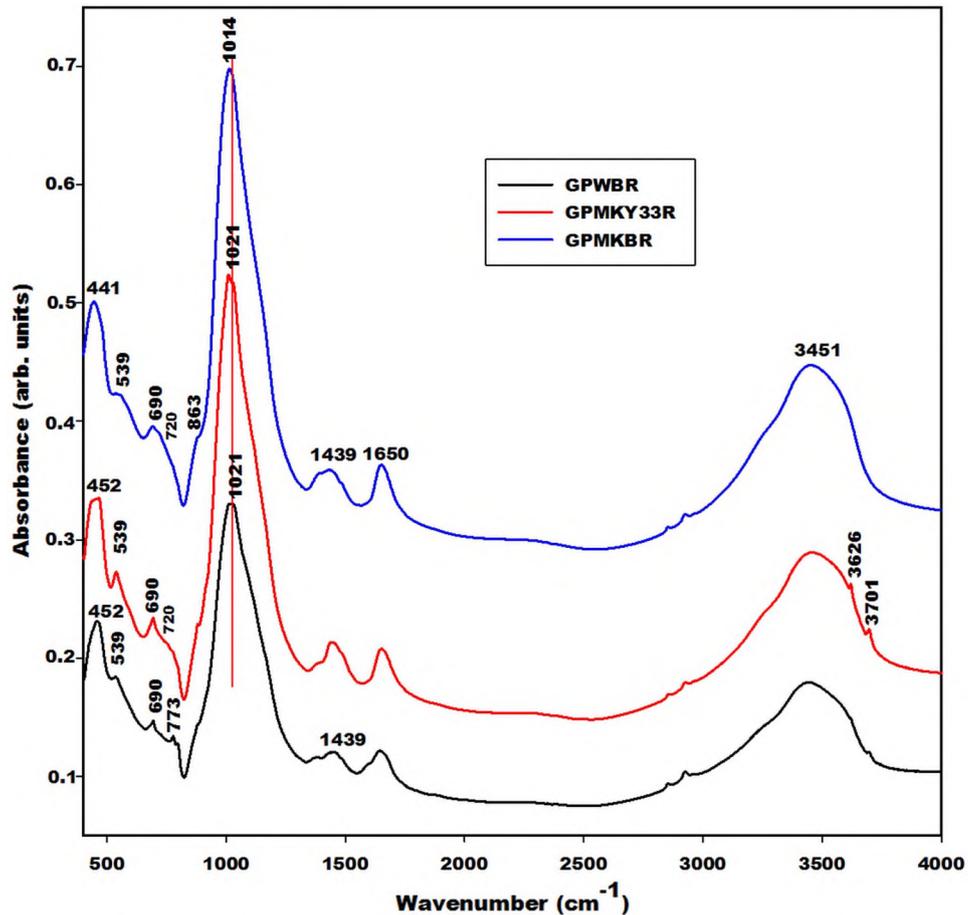
contribute to the formation of the long chain of poly(sialate-siloxo). The participation of some quartz particles during the geopolymerization process is confirmed on the infrared spectra of geopolymer cements after quartz subtracted by the shift of the main band from 1021 to 1013  $\text{cm}^{-1}$  for GPWBR and GPMKY33R from 1014 to 1013  $\text{cm}^{-1}$  for GPMKBR. The participation of quartz in the geopolymerization could favour the formation of Si-rich zones in the structure of geopolymer cements.

### 3.2.3 Compressive strengths

Figure 8 displays the compressive strength values of the geopolymer cements GPWBR, GPMKBR and GPMKY33R. This figure shows that the compressive strength values of geopolymer cements GPMKY33R, GPMKBR and GPWBR are 40.32, 44.46 and 47.82 MPa, respectively. It appears that the compressive strength value of geopolymer cement GPWBR from waste fired brick is higher compared to the one from local metakaolin (MK-MY33) and slightly higher compared to the one from the standard metakaolin

(MK-Balco). The higher compressive strength value of GPWBR could be ascribed to the presence of Fe in IV-fold coordination in the structure of waste fired brick which provides more nucleation sites and, therefore, contribute to the formation of a highly cross-linking geopolymer network. It is important to mention that the chemical composition of WB presented in Table 1 indicates that the higher  $\text{SiO}_2$  content (60.98 wt%) and the infrared indicates that the quartz content is approximately 8 wt.%. This suggests that waste fired brick contains a higher amount of amorphous silica as well as its geopolymer cement and, therefore, more Si–O–Si bonds. According to Al Bakri et al. [22], the Si–O–Si bonds are stronger than Si–O–Al bonds and the appearances of more Si–O–Si bonds in the structure of geopolymer cement from waste fired brick (GPWBR) are also responsible to their higher compressive strength value. This is also in agreement with the findings works of Fernández-Jiménez et al. [23] which reported that geopolymer cement containing Si-rich phase is more stable and provided higher compressive strength compared to the one of Al-rich phase. Hence, the participation of quartz in the geopolymerization can affect

**Fig. 6** Infrared spectra of poly(sialate-siloxo) networks (GPWBR, GPMKBR and GPMKY33R)



positively the compressive strength and the stability of the geopolymer cement. The lower compressive strength value of geopolymer cement GPMKY33R compared to those of GPMKBR and GPWBR could be related to the presence of the residual kaolinite (Figs. 5 and 6) in the network of GPMKY33R which is responsible to the low degree of polycondensation reaction.

### 3.2.4 Micrograph images

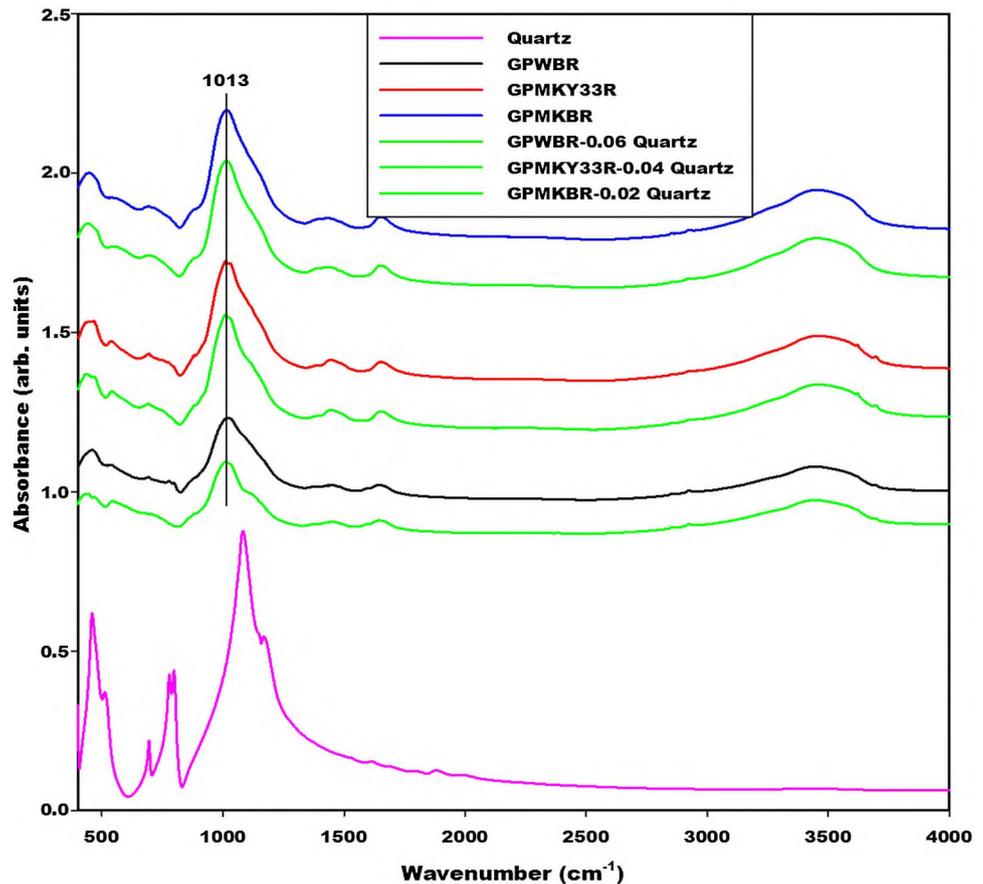
The micrograph images of geopolymer cements GPMKY33R, GPMKBR and GPWBR with different magnifications 100 $\times$ , 1000 $\times$  and 5000 $\times$  are presented in Fig. 9. It seems that the micrographs of all poly(sialate-siloxo) networks observed with the magnification 100 $\times$  indicate some capillary pores due to the air bubbles that remain entrapped into the fresh paste during the mixing. The micrograph images with always the same magnification show clearly that the geopolymer cement GPMKY33R is not well compact like GPMKBR and GPWBR. This is confirmed by the presence of some unreacted metakaolin particles observed on the images of this specimen with magnification 1000 $\times$  and 5000 $\times$ . These free particles could be

assigned to the unreacted kaolinite and metakaolin particles observed at 12.20 and 20.22 $^\circ$  ( $2\theta$ ), respectively, on the X-ray pattern of GPMKY33R (Fig. 5). Whereas the micrographs of GPMKBR and GPWBR observed with the magnification 1000 $\times$  and 5000 $\times$  are well compact and denser matrix. These results corroborate the compressive strength values (Fig. 8) which show the higher compressive strength values of geopolymer cements GPMKBR (44.46 MPa) and GPWBR (47.82 MPa) compared to the one of GPMKY33R (40.32 MPa).

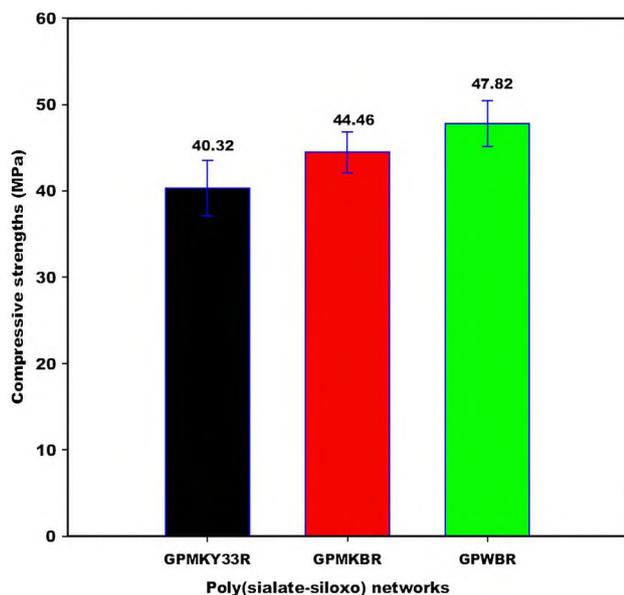
## 4 Conclusion

Waste fired brick as an aluminosilicate-rich waste and metakaolins (standard and local) were used to compare the mechanical and microstructural properties of geopolymer cements. To produce geopolymer cements with higher mechanical properties, sodium waterglass from rice husk ash as silica source was used as a chemical reagent. Waste fired brick has a spherical shape with low particle sizes compared to those of metakaolins which are platy-shaped with coarse grains. The X-ray pattern of waste fired brick shows

**Fig. 7** Infrared spectra of poly(sialate-siloxo) networks (GPWBR, GPMKBR and GPMKY33R) and quartz substrate (green line) in comparison to quartz

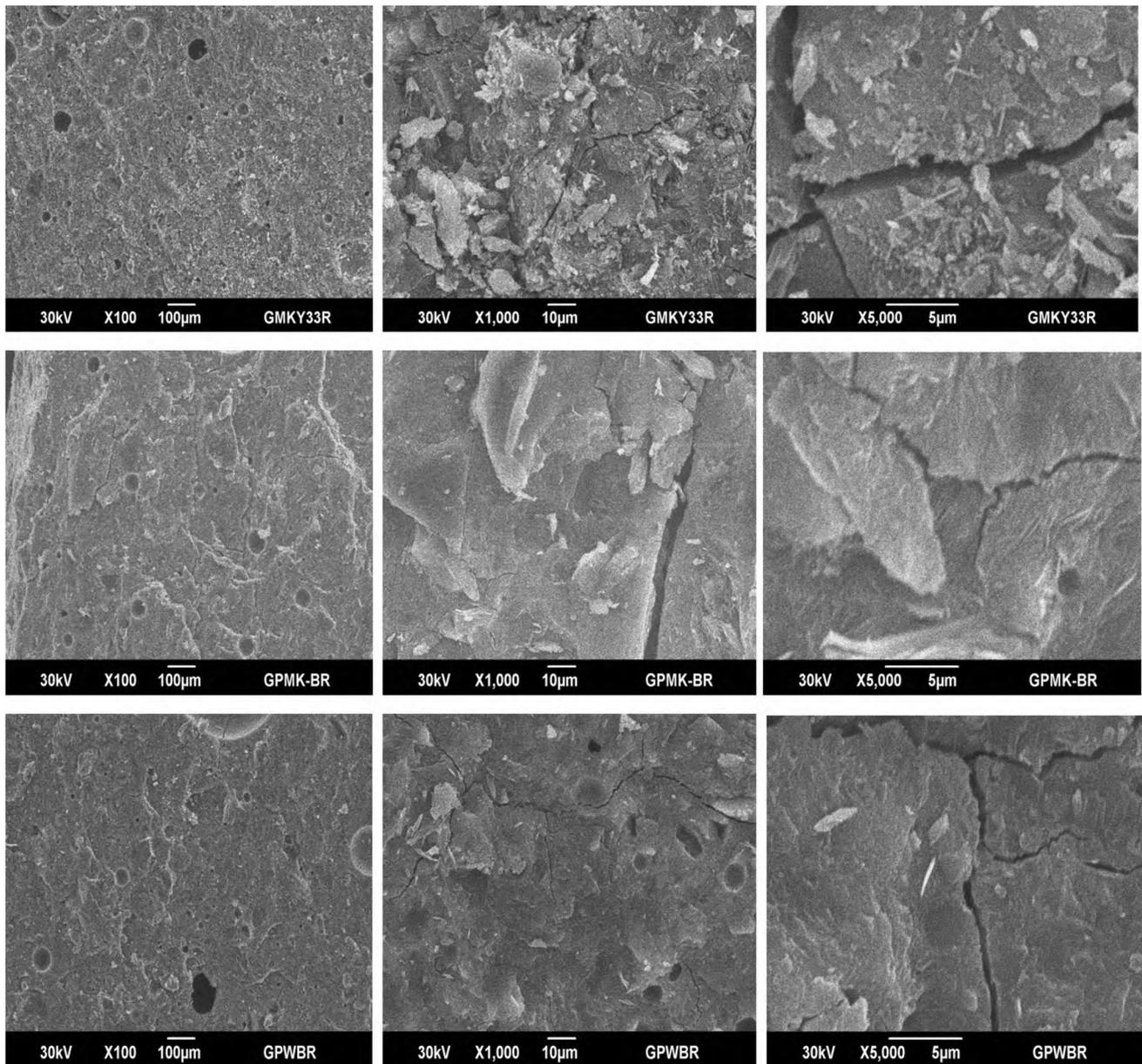


the broad hump structure between 15 and 35° ( $2\theta$ ) like local and standard metakaolins. The X-ray pattern of waste fired brick indicates the broad reflection peaks of hematite. The



**Fig. 8** Compressive strengths of poly(sialate-siloxo) networks (GPWBR, GPMKBR and GPMKY33R)

chemical composition of waste fired brick indicates the higher silicon dioxide content (60.98 wt%) but it has the lowest quartz content (about 8 wt%) indicating that the low-value aluminosilicate-rich waste contains a higher amount of amorphous silica. The compressive strength value of geopolymer cement from waste fired brick is higher (47.82 MPa) compared to those from local metakaolin (40.32 MPa) and standard metakaolin (44.46 MPa). The low quartz content in the structure of waste fired brick and, therefore, in its geopolymer cement suggests the presence of the long chain of siloxo in its network. The long chain of Si–O–Si in the structure of geopolymer cement from waste fired brick could be responsible for the higher compressive strength. This investigation indicates that due to the economic and environmental reasons, geopolymer cement could be prepared using low-value aluminosilicate-rich waste, such as waste fired brick and sodium waterglass (chemical reagent) from rice husk ash (low-value silica-rich waste). This work could help to further reduce the cost of producing geopolymer cement and also reduce significantly the amount of energy and greenhouse gases. The results obtained in this work also show that the calcination of kaolin during the preparation of geopolymer cement could be avoided by the direct utilization of waste fired brick as low-value aluminosilicate-rich waste.



**Fig. 9** Micrographs of geopolymer cements GPMKY33R, GPMKBR and GPWBR with 100x, 1000× and 5000× magnifications

The higher compressive strength of the geopolymer cement from waste fired brick compared to the one of metakaolin shows more advantages from environmental point of view are achieved from this research: (a) avoided landfill disposal of waste fired brick; (b) minimization of the natural raw materials consumption; reduction of emissions relative the extraction; the geopolymer cements from waste fired brick obtained do not cause a further pollution.

**Acknowledgements** Dr. Tchakouté Kouamo Hervé gratefully acknowledges the Alexander von Humboldt Foundation for its financial support

this work under Grant No. KAM/1155741 GFHERMES-P. The authors would like to thank Dr. Valerie Petrov for SEM observations.

### Compliance with ethical standards

**Conflict of interest** The authors declare that they have no competing interests.

## References

1. L. Reig, M.M. Tashima, M.V. Borrachero, J. Monzó, C.R. Cheeseman, J. Payá, Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Constr. Build. Mater.* **43**, 98–106 (2013)
2. K. Gao, K.-L. Lin, D.Y. Wang, C.-L. Hwang, H.-S. Shiu, Y.-M. Chang, T.-W. Cheng, Effects SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO<sub>2</sub> metakaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* **53**, 503–510 (2014)
3. N. Youssef, A.Z. Rabenantoandro, Z. Dakhli, C. Chapiseau, F. Waendendries, F.H. Chehade, Z. Lafhaj, Reuse of waste bricks: a new generation of geopolymer bricks. *SN Appl. Sci.* **1**, 1252 (2019)
4. V. Wongsu, P. Sata, P. Nuaklong, Chindaprasirt, Use of crushed clay brick and pumice aggregates in lightweight geopolymer concrete. *Constr. Build. Mater.* **188**, 1025–1034 (2018)
5. M.C. Naceri, Hamina, Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar. *Waste Manag.* **29**, 2378–2384 (2009)
6. A.A. Aliabdo, M. Abd-Elmoaty, H.H. Hassan, Utilization of crushed clay brick in concrete industry. *Alex. Eng. J.* **53**, 151–168 (2014)
7. H. Cheng, Reuse research progress on waste clay brick. *Procedia Environ. Sci.* **31**, 218–226 (2016)
8. R.A. Robayo-Salazar, J.M. Mejía-Arcila, R. Mejía de Gutierrez, Eco-efficient alkali-activated cement based on red clay brick wastes suitable for the manufacturing of building materials. *J. Clean. Prod.* **166**, 242–252 (2017)
9. L.M. Beleuk à Mougam, H. Mohamed, E. Kamseu, N. Billong, U.C. Melo, Properties of geopolymers made from fired clay bricks wastes and rice husk ash (RHA)-sodium hydroxide (NaOH) activator. *Mater. Sci. Appl.* **8**, 537–552 (2017)
10. C.N. Bewa, H.K. Tchakouté, C. Banenzoué, L. Cakanou, T.T. Mbakop, E. Kamseu, C.H. Rüschler, Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials. *Appl. Clay Sci.* **198**, 105813 (2020)
11. H.K. Tchakouté, C.N. Bewa, N.A. Kesseng, C.H. Rüschler, E. Kamseu, F. Andreola, N.B. Ali, C. Leonelli, Production of porous poly(phospho-siloxo) networks for thermal insulations using low-value calcium-rich wastes as pore-forming agents. *Waste Biomass Valor* (2019). <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00846-z>
12. H.K. Tchakouté, S.J.K. Melele, A.T. Djamen, C.R. Kaze, E. Kamseu, C.N.P. Nansou, C. Leonelli, C.H. Rüschler, Microstructural and mechanical properties of poly(sialate-siloxo) networks obtained using metakaolins from kaolin and halloysite as aluminosilicate sources: a comparative study. *Appl. Clay Sci.* **186**, 105448 (2020)
13. D.E.T. Mabah, H.K. Tchakouté, C.H. Rüschler, E. Kamseu, A. Elimbi, C. Leonelli, Design of low-cost semi-crystalline calcium silicate from biomass for the improvement of the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Mater. Chem. Phys.* **223**, 98–108 (2019)
14. D.E.T. Mabah, H.K. Tchakouté, D. Fotio, C.H. Rüschler, E. Kamseu, M.C. Bignozzi, C. Leonelli, Influence of the molar ratios CaO/SiO<sub>2</sub> contained in the sustainable microcomposites on the mechanical and microstructural properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) networks. *Mater. Chem. Phys.* **238**, 121928 (2019)
15. H.K. Tchakouté, D.E.T. Mabah, C.H. Rüschler, E. Kamseu, F. Andreola, M.C. Bignozzi, C. Leonelli, Preparation of low-cost nano and microcomposites from chicken eggshell, nano-silica and rice husk ash and their utilisations as additives for producing geopolymer cements. *J. Asian Ceram. Soc.* **8**, 149–161 (2020)
16. H.K. Tchakouté, C.H. Rüschler, S. Kong, E. Kamseu, C. Leonelli, Comparison of metakaolin-based geopolymer cements from commercial sodium waterglass and sodium waterglass from rice husk ash. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **78**, 492–506 (2016)
17. C. Njoya, C. Nkoumbou, D. Grosbois, D. Njopwouo, A. Njoya, J. Courtin-Nomade, F. Yvon, Martin, Genesis of Mayouom kaolin deposit (Western Cameroon). *Appl. Clay Sci.* **32**, 125–140 (2006)
18. J. Kurczewska, P. Pecyna, M. Ratajczak, M. Gaje, G. Schroeder, Halloysite nanotubes as carriers of vancomycin in alginate-based wound dressing. *Saudi Pharm. J.* **25**, 911–920 (2017)
19. Y. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, M. Liu, F. Zhang, L. Wang, Thermal behavior analysis of halloysite selected from Inner Mongolia Autonomous Region in China. *J. Therm. Anal. Calor.* **129**, 1333–1339 (2017)
20. Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue, Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Appl. Clay Sci.* **43**, 218–223 (2009)
21. S.J.K. Melele, H.K. Tchakouté, C. Banenzoué, E. Kamseu, C.H. Rüschler, F. Andreola, C. Leonelli, Investigation of the relationship between the condensed structure and the chemically bonded water content in the poly(sialate-siloxo) network. *Appl. Clay Sci.* **156**, 77–86 (2018)
22. M.A.M. Al Bakri, H. Kamarudin, A.K. Omar, M.N. Norazian, C.M. Ruzaidi, A.R. Rafiza, The effect of alkaline activator ratio on the compressive strength of fly ash-based geopolymers. *Aust. J. Basic Appl. Sci.* **5**, 1916–1922 (2011)
23. A. Fernández-Jiménez, I. Palomo, J. Sobrados, Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Mater.* **91**, 111–119 (2006)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



# The Coexistence of the Poly(phospho-siloxo) Networks and Calcium Phosphates on the Compressive Strengths of the Acid-Based Geopolymers Obtained at Room Temperature

Hamed I. Riyap<sup>1</sup> · F. Kenne Tazune<sup>1</sup> · Daniel Fotio<sup>3</sup> · Hervé K. Tchakouté<sup>1,2</sup> · Charles P. Nanseu-Njiki<sup>1</sup> · Claus H. Rüscher<sup>2</sup>

Received: 25 December 2020 / Accepted: 15 February 2021 / Published online: 27 February 2021  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC part of Springer Nature 2021

## Abstract

This work aims to investigate the coexistence of the poly(phospho-siloxo) networks and calcium phosphates on the compressive strengths of the acid-based geopolymers obtained at room temperature. Waste fired brick and phosphoric acid were used as an aluminosilicate and chemical reagent, respectively. Calcium aluminate hydrate was prepared by mixing calcium hydroxide from the calcined eggshell and calcined bauxite. Calcium silicate hydrate was obtained by the mixture of rice husk ash and calcium hydroxide. The molar ratios  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  in the calcium aluminate and calcium silicate hydrates are equal to 1.0. The X-ray patterns of the acid-based geopolymers indicate the broad hump structure between  $18$  and  $38^\circ(2\theta)$ . In addition to this broad band, those from the mixture of calcium sources show the reflection peaks of monetite and brushite. The compressive strength of the reference is 56.43 MPa. Those obtained with the addition of 10, 20, 40 and 50 g of calcined eggshell are 30.15, 22.85, 21.16 and 13.47 MPa, respectively. The ones from calcium aluminate hydrate are 32.62, 31.58, 17.83 and 16.33 MPa, respectively. Whereas those containing calcium silicate hydrate are 44.02, 42.71, 40.19 and 18.59 MPa, respectively. This work demonstrates that the formation of calcium phosphates in the structure of the acid-based geopolymers decreases the poly(phospho-siloxo) chains and therefore reduces their compressive strengths. The moderate addition of calcium silicate hydrate reduces slightly the compressive strengths of the acid-based geopolymers which can be comparable to the one of CEM II 42.5R.

**Keywords** Waste fired brick · Calcium sources · Acid-based geopolymers · Poly(phospho-siloxo) · Monetite · Brushite

## 1 Introduction

Geopolymer material is a class of semi-crystalline inorganic polymer with a three-dimensional structure constituted of poly(sialate-siloxo) or poly(phospho-siloxo) chains. This material is obtained from the chemical reactions between a semi-crystalline aluminosilicate source and alkaline reagents

(sodium or potassium waterglass) or acid reagents (humic or phosphoric acids). Several researchers reported that the semi-crystalline aluminosilicates used for the preparation of this inorganic polymer could be natural raw materials such as kaolin [1] and volcanic ash [2–6], industrial by-products such as fly ash [7, 8] and ground granulated blast furnace slag [9] and synthetic material like metakaolin [10]. Among these raw materials, ground granulated blast furnace slag and fly ash denoted fly ash class C has approximately 40 and 20 wt% of calcium oxide, respectively [11]. Geopolymer networks obtained in an alkaline reagent from both latter raw materials indicated the coexistence of the calcium silicate hydrate (CSH) and/or calcium aluminate silicate hydrate (CASH) and the poly(sialate-siloxo) network in their structures. According to the findings work of Yip et al. [12], CSH and/or CASH present in the structure of the geopolymer material acts as filler or micro-aggregate and enhance its strength. Mabah et al. [13] and Tchakouté

✉ Hervé K. Tchakouté  
htchak@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

<sup>2</sup> Institut Für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover, Callinstrasse 3, 30167 Hannover, Germany

<sup>3</sup> Department of Chemistry in Higher Teacher Training College, University of Maroua, P.O. Box 55, Maroua, Cameroon

et al. [14] used semi-crystalline CSH as an additive for the preparation of (Ca, Na)-geopolymer cements. These authors reported that the incorporation of 10 wt% of this calcium source enhances the compressive strength of the geopolymer cement. Mackenzie et al. [15] reported that the amorphous calcium silicate used as an additive includes in the geopolymer network and Tchuenté et al. [16] concluded that the compressive strengths of the specimens decrease with increasing the amorphous calcium silicate hydrate content in the geopolymer mortars. Yip et al. [11] used different crystalline calcium silicate sources such as Ordinary Portland cement, ground granulated blast furnace slag, wollastonite, hornblende, tremolite, prehnite and anorthite containing 64.70, 43.00, 47.50, 21.39, 22.57, 25.77 and 15.43 wt% of CaO, respectively, as additives to metakaolin for producing geopolymer cements. They reported that the substitution of metakaolin by 20 wt% of any calcium silicate source provides higher compressive strength value. Tchakouté et al. [17] used calcium phosphates such as brushite and hydroxyapatite as additives for producing geopolymer cements using sodium waterglass as chemical reagent. They reported that geopolymer cements containing 2 wt% of hydroxyapatite and 6 wt% of brushite provide higher compressive strengths. This indicates that the presence of calcium phosphate compounds in the structure of geopolymer cements from alkaline medium improve their compressive strengths. Gualtieri et al. [18] investigated the thermal properties of the acid-based geopolymer foams by in situ XRPD and Rietveld refinements using limestone as pore forming agent. They reported that  $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  is formed in the structure of the non-heated geopolymer. These authors did not say anything concerning the compressive strength. Apart geopolymer cement, other polymers such as poly(p-anisidine) nanocomposites have been prepared by Boutaleb et al. [19]. Up to now, no previous work does not investigate the behaviour of calcium phosphate compounds in the structure of acid-based geopolymers. Many researchers used metakaolin [20–22] and laterite [23, 24] as aluminosilicates for the production of the acid-based geopolymers. To obtain the hardened acid-based geopolymers, these authors cured the fresh paste at 60 °C in an oven for 24 h. According to Davidovits [25], geopolymer material obtained in an acidic medium requires an energy gradient which favours quickly the formation of the hardened material. In order to avoid the energy gradient during the synthesis of the acid-based geopolymers, it would be interesting to use an aluminosilicate source able to produce specimens which can be handled after maintained at room temperature of the laboratory and demoulded after 24 h.

This work deal to study the coexistence of the calcium phosphates and poly(phospho-siloxo) networks on the compressive strength of the acid-based geopolymers obtained at room temperature. Waste fired brick was used in this

investigation as an aluminosilicate source. In order to avoid the energy gradient during the preparation of the acid-based geopolymer, Bewa et al. [26] showed that the obtained fresh paste of the acid-based geopolymer from waste fired brick hardened at room temperature of the laboratory and demoulded after 24 h. The coexistence of the calcium phosphate compounds and poly(phospho-siloxo) networks in the structure of the acid-based geopolymers were examined by measuring their compressive strengths. The X-ray diffraction was performed in order to identify the calcium phosphates and the poly(phospho-siloxo) chains in the structure of the acid-based geopolymers. The functional groups and morphologies were monitored using the infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, respectively.

## 2 Materials and Experimental Procedures

### 2.1 Materials

Waste fired brick provides by the Local Promotion Materials Authority (Mipromalo) was used as an aluminosilicate source in this investigation. This company is located in the Centre region of Cameroon. The chicken eggshells (calcium carbonate source) were harvested from nearby restaurant in Yaounde situated in the Centre region of Cameroon. This calcium-rich waste was washed with tap water and dried in air. Bauxite was collected in Minim-Martap in the Adamawa region of Cameroon. Rice husk ash denotes RHA with white colour was provided by the Upper Nun Valley Development Authority (UNVDA) situated in Ndop in the North-West region of Cameroon. One collected, waste fired brick and bauxite were broken using a hammer whereas dried chicken eggshells were broken with hand into smaller pieces. The fragments of waste fired brick, bauxite, pieces of chicken eggshells and rice hush ash were finely crushed separately for 30 min in the ball mill (MGS Srl) and sieved at 80  $\mu\text{m}$  in order to get different smaller powders of each sample. The fine powders of waste fired brick, bauxite and chicken eggshells were denoted WB, BaX and Eggshell, respectively. The fine powders of eggshell and BaX were separately calcined in the electric programmable furnace (MGS Srl) at 900 and 600 °C, respectively for 2 h using a heating and cooling rate of 5 °C/min. The obtained calcined powders of eggshell and BaX were denoted Eggshell\_900 and CBaX, respectively. Waste fired brick was already characterized by Bewa et al. [26]. They reported that this aluminosilicate-rich waste is constituted of around 61 wt% of silicon dioxide and has only approximately 8 wt% of quartz. Chicken eggshell and rice husk ash were characterized by Mabah et al. [13] and bauxite was characterized by Tchamba et al. [27]. The chemical compositions of these

**Table 1** Chemical compositions of waste fired brick (WB), rice husk ash (RHA), eggshell, eggshell-900 and bauxite (BaX), wt%

Samples Oxides	WB	RHA	Eggshell	Eggshell-900	BaX
Na <sub>2</sub> O	/	/	0.136	/	/
MgO	0.323	0.28	0.855	0.961	/
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.50	0.58	0.233	0.24	58.10
SiO <sub>2</sub>	60.98	93.20	0.243	0.373	1.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.331	/	0.476	0.491	0.17
SO <sub>3</sub>	/	/	0.206	0.326	0.07
K <sub>2</sub> O	0.932	3.05	0.071	/	/
CaO	0.104	0.57	/	96.355	0.08
CaCO <sub>3</sub>	/	/	93.166	/	/
TiO <sub>2</sub>	1.728	0.03	/	/	2.40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0251	/	/	/	0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.635	2.20	0.085	0.11	5.54
ZnO	0.019	/	/	/	0.03
SrO	0.0049	/	0.288	/	0.05
ZrO <sub>2</sub>	0.06185	/	/	/	0.08
Others	0.2008	1.78	/	/	0.75
LOI	3.10	1.2	/	/	31.67

LOI loss on ignition

raw materials are given in Table 1. The chemical reagent with molar concentration 10 M was prepared by a dilution of a commercial phosphoric acid with 85 wt% of purity and the specific gravity equal to 1.69. It was provided by Sigma Aldrich, France.

## 2.2 Experimental Procedures

### 2.2.1 Preparation of Semi-crystalline Calcium Aluminate Hydrate and Calcium Silicate Hydrate

In order to prepare the semi-crystalline calcium silicate hydrate and calcium aluminate hydrate, the powder of Eggshell\_900 (CaO) was mixed mechanically with distilled water for around 5 min in the porcelain mortar to obtain gel of Ca(OH)<sub>2</sub>. The prepared gel was separately mixed with rice husk ash and calcined bauxite for 30 min using a rapid ball mill in order to have the gel of semi-crystalline calcium silicate hydrate and calcium aluminate hydrate with molar ratios CaO/SiO<sub>2</sub> and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equal to 1.0. These homogeneous and Ca(OH)<sub>2</sub> gels were dried in an electric oven (GenLabPrime) at 80 °C for 24 h. The different agglomerated specimens obtained were separately crushed in a rapid ball mill for 30 min to get the powders of semi-crystalline calcium silicate hydrate and calcium aluminate hydrate named CS et CA, respectively. Calcined eggshell, semi-crystalline calcium silicate and

calcium aluminate hydrates were used in this work as calcium sources.

### 2.2.2 Synthesis of acid-Based Geopolymer Cements Containing Calcium Phosphates

Acid-based geopolymer cements without or containing calcium phosphates were prepared by mixing separately phosphoric acid solution to the powders of waste fired brick, the mixture of waste fired brick and calcined eggshell or semi-crystalline calcium silicate hydrate or semi-crystalline calcium aluminate hydrate. It is worth to mention that the mixture of waste fired brick and Eggshell\_900, waste fired brick and CS, waste fired brick and CA were obtained by the addition of 10, 20, 40 and 50 g of Eggshell\_900 or CS or CA to 100 g of waste fired brick. Each whole mixture of the material was blended mechanically in a porcelain mortar for about 5 min and each fresh paste was moulded in the cubic moulds with the dimension of 40 × 40 × 40 mm. The moulded samples were cured at room temperature for 24 h, demoulded and sealed in the plastic bag for 28 days at 25 ± 2 °C with 68% of humidity. The acid-based geopolymer from the powders of waste fired brick and phosphoric acid was denoted GPWBA (called reference). Those obtained from the addition of 10, 20, 40 and 50 g of Eggshell\_900 to 100 g of waste fired brick were labelled GWBEg10, GWBEg20, GWBEg40 and GWBEg50, respectively. Those from 100 g of waste fired brick and 10, 20, 40 and 50 g of CS were called GWBCS10, GWBCS20, GWBCS40 and GWBCS50, respectively. The ones from 100 g of waste fired brick and 10, 20, 40 and 50 g of CA were called GWBCA10, GWBCA20, GWBCA40 and GWBCA50, respectively.

### 2.3 Methods of Characterisation of Starting Materials and Acid-Based Geopolymer Cements

The coexistence of calcium phosphates and poly(phosphosilo) networks were studied by the determination of the compressive strengths, mineralogical compositions and the functional groups in the structures of the acid-based geopolymers. The compressive strengths of each specimen were measured according to PR EN/ISO 679 standard using an automatic hydraulic press (Impact Test Equipment Limited, UK KA20 3LR) with a 250 kN capacity. They were measured on the cubic moulds maintained for 28 days at room temperature of the laboratory. The compressive strengths were determined using a loading rate kept constant at 0.50 MPa/s. All tests were done on the three parallel specimens and the arithmetic mean value was adopted as the final value of the compressive strength and standard deviation of each composition. After measuring the compressive strength, the fragments of the selected samples were used to observe the

morphology of the final products. Others samples were finely pulverized in the ball mill and used to determine the mineralogical compositions and functional groups present in the structure of the obtained specimens.

The mineralogical compositions of bauxite, calcined bauxite, semi-crystalline calcium aluminate hydrate, semi-crystalline calcium silicate hydrate and the selected acid-based geopolymers were performed on a X-ray diffractometer named Bruker D4. The X-ray pattern of each specimen was recorded using  $\text{CuK}\alpha$  radiation at 40 kV and 40 mA between 5 and  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) for 7 h in steps of  $0.03^\circ$ . The crystalline phases present in the structure of each sample were identified using X'Pert HighScore Plus software.

The functional groups were evaluated using KBr method on an infrared spectrometer denoted Bruker Vertex 80v. The infrared spectrum of each sample was registered with a resolution of  $2\text{ cm}^{-1}$  and 32 scans using the pellet prepared by the addition of about 200 mg of KBr to around 1 mg of BaX or CBaX or CS or CA or the selected acid-based geopolymers.

The micrography images with  $\times 100$  and  $\times 1000$  magnifications of the fragments of the reference acid-based geopolymer and those containing 10, 20 and 40 g of each calcium source after gold-coating were observed using a JEOL JSM-6390A Scanning Electron with an acceleration voltage of 30.0 kV.

## 3 Results and Discussion

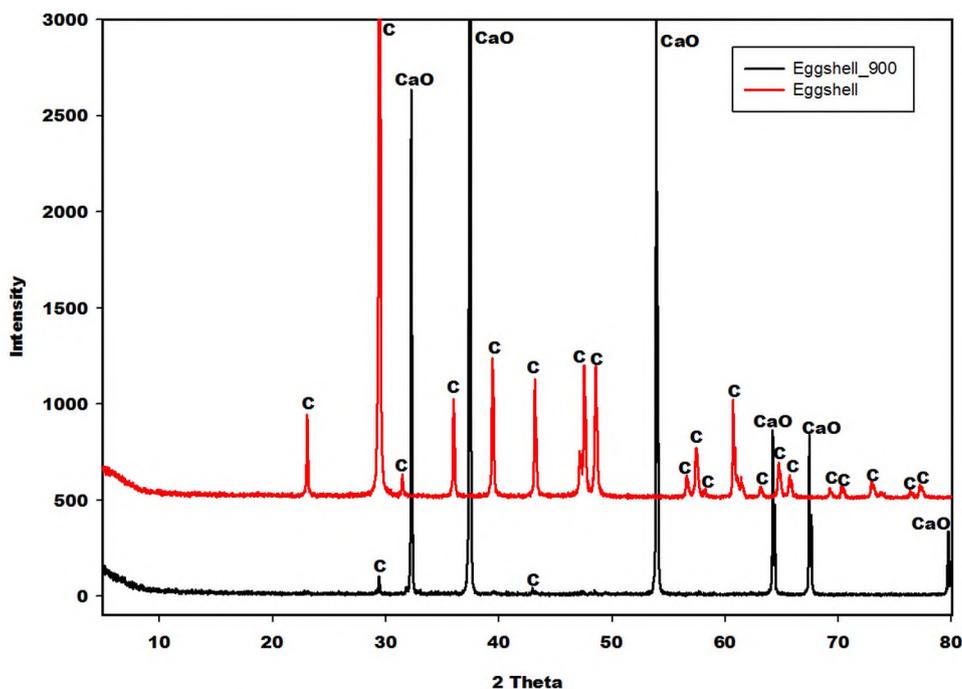
### 3.1 Characterization of Raw Materials and Calcium Sources

The X-ray patterns and infrared spectra of chicken eggshell and calcined eggshell are presented in Figs. 1 and 2, respectively. They are already discussed by Mabah et al. [13].

#### 3.1.1 X-ray Patterns

The X-ray patterns of waste fired brick (WB) and rice husk ash (RHA) are displayed in Fig. 3. Those of bauxite and calcined bauxite are depicted in Figs. 4 and 5 illustrate the X-ray patterns of semi-crystalline calcium silicate hydrate (CS) semi-crystalline calcium aluminate hydrate (CA) and calcium hydroxide. The X-ray patterns of waste fired brick and rice husk ash indicate the halo diffractions between  $15$  and  $35^\circ(2\theta)$  and ranging from  $15$  to  $45^\circ(2\theta)$ , respectively. These halo diffractions correspond to the presence of amorphous aluminosilicate phase and amorphous silica in the structure of waste fired brick and rice husk ash, respectively. In addition to these amorphous phases, the one of waste fired brick shows the reflection peaks of illite, quartz, anatase, hematite (broad peaks) and the residual peak of kaolinite. Whereas the one of rice husk ash indicates the reflection peaks of cristobalite. The X-ray patterns of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX) depicts in Fig. 4 present the peaks of gibbsite only on the X-ray pattern of BaX, kaolinite,

**Fig. 1** X-ray patterns of eggshell and calcined eggshell (Eggshell\_900). C and CaO denote the reflection peaks of calcite and calcium oxide, respectively



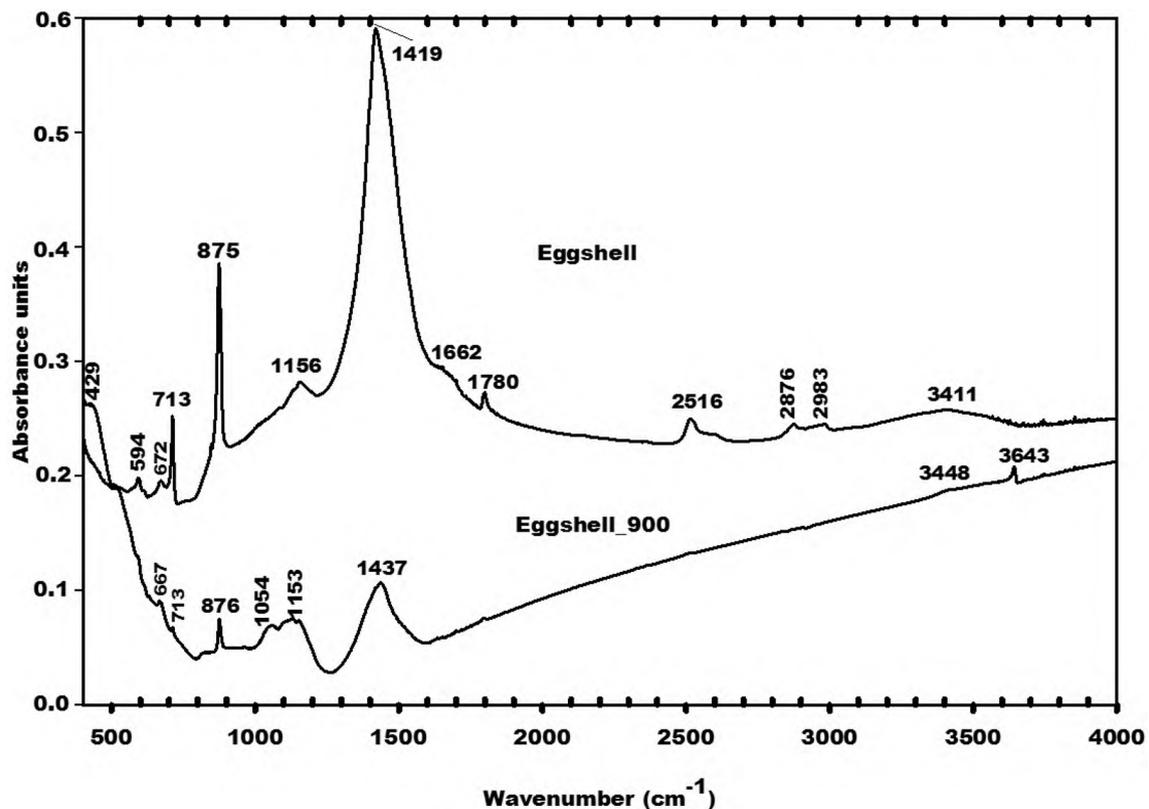
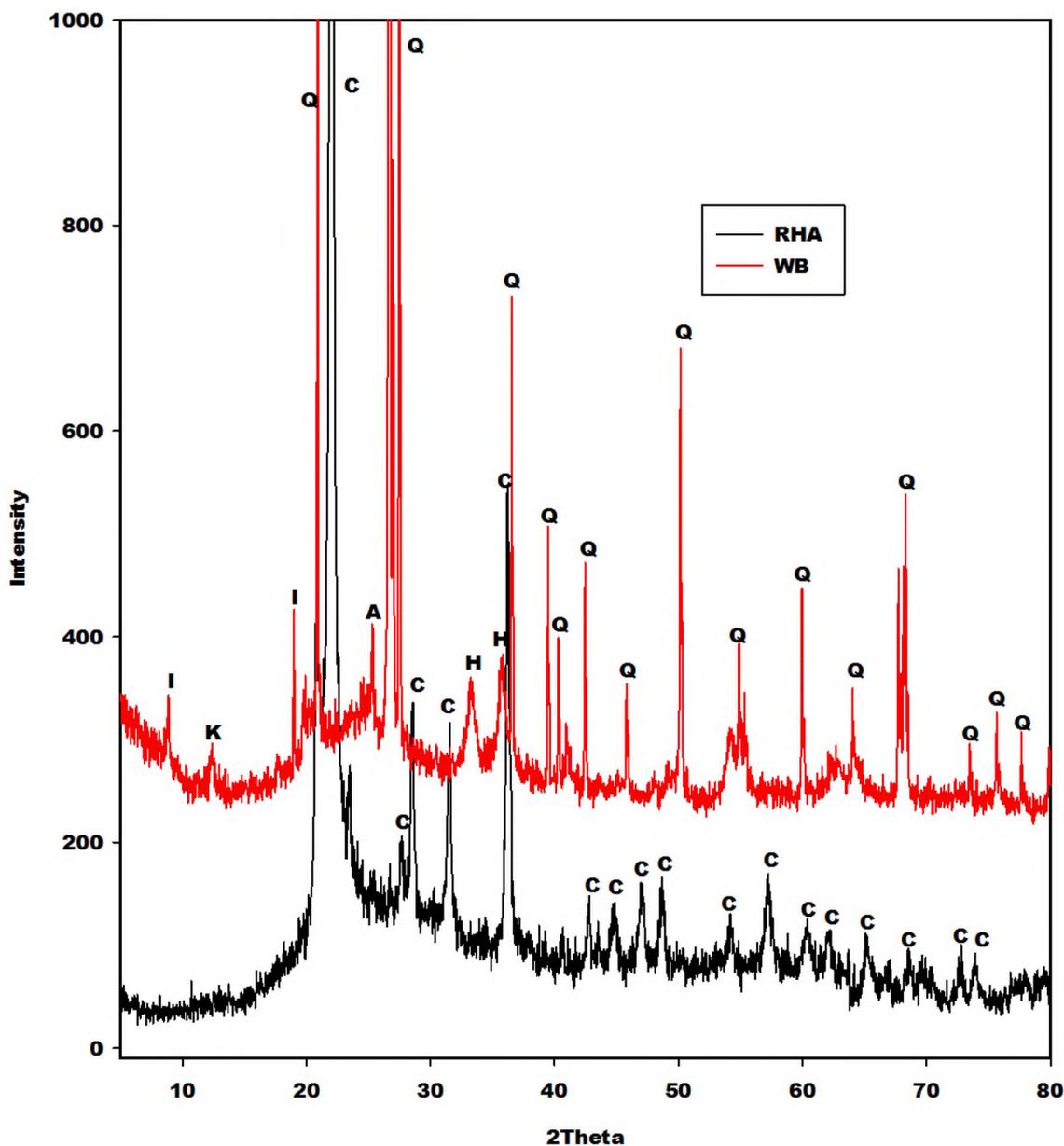


Fig. 2 Infrared spectra of eggshell and calcined eggshell (Eggshell\_900)

hematite, anatase and the lower reflection peaks of quartz. In addition to these crystalline phases, the diffractogram of calcined bauxite shows a slightly broad hump structure in the range  $18\text{--}53^\circ(2\theta)$  belonging to the amorphous alumina and the trace of metakaolinite. It also indicates the broad peak at around  $67^\circ(2\theta)$  corresponding to the amorphous alumina. The X-ray patterns of the semi-crystalline calcium silicate hydrate and semi-crystalline calcium aluminate hydrate reported in Fig. 5 indicate the reflection peaks of calcium hydroxide which are compared to the pattern of the portlandite  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  obtained by adding distilled water to the calcined eggshell (CaO). The X-ray pattern of semi-crystalline calcium silicate hydrate reported also the peaks of cristobalite and the broad band situated between  $18$  and  $45^\circ(2\theta)$ . This broad band corresponds to the amorphous phase contained in the structure of the semi-crystalline calcium silicate hydrate. In addition to the reflection peaks of calcium hydroxide, the X-ray pattern of the semi-crystalline calcium aluminate hydrate indicates the peaks of calcium aluminum oxide carbonate hydrate (CaAOC) and calcium aluminum oxide hydrate (CAOH) associated with quartz, anatase and hematite. The formation of CaAOC could be ascribed to the carbonation of CA. The amorphous alumina is observed at around  $35.96$ ,  $42.63$ ,  $55.26$  and  $67.47^\circ(2\theta)$  and the broad amorphous phase between  $20$  and  $52^\circ(2\theta)$ .

### 3.1.2 Infrared Spectra

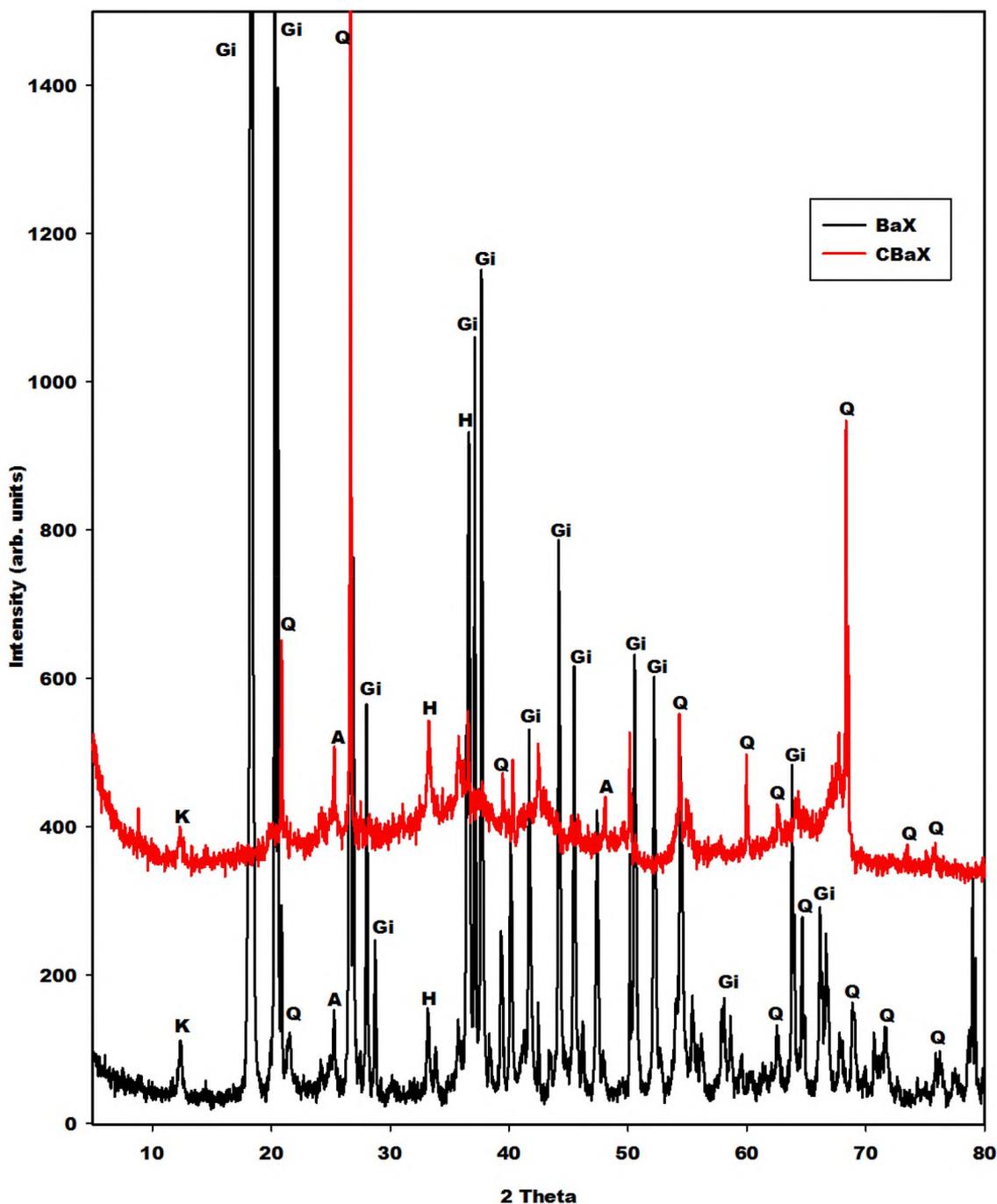
The infrared spectra of waste fired brick and rice hush ash illustrate in Fig. 6 indicate the absorption bands at  $470$  and  $792\text{--}799\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the bending and stretching vibration modes, respectively, of the siloxane (Si–O–Si) bonds of amorphous silica. The bands at  $620$  and  $1199\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of rice husk ash are ascribed to the bending and stretching vibration modes, respectively of Si–O–Si bonds of  $\alpha$ -cristobalite [28]. The one at  $1098\text{ cm}^{-1}$  is ascribed to the stretching vibration modes of amorphous silica. The absorption band at  $1640\text{--}1643\text{ cm}^{-1}$  observed on both spectrums is ascribed to the stretching vibrations of H–O–H of water molecules. The one at  $538\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of WB is ascribed to the bending vibration modes of Si–O–Al with Al in VI-fold coordination. The absorption bands at  $696$  and  $780\text{ cm}^{-1}$  observed on the infrared spectrum of WB is attributed to the stretching vibrations of Si–O–Si of quartz [29]. Those with low intensities at  $915$ ,  $3626$  and  $3701\text{ cm}^{-1}$  on the spectrum of waste fired brick are ascribed to the stretching vibration modes of  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{--O}$  corresponding to the residual kaolinite. The presence of the trace of kaolinite is confirmed by the appearance of the main reflection peak of kaolinite at around  $12.22^\circ(2\theta)$  on



**Fig. 3** X-ray patterns of rice husk ash (RHA) and waste fired brick (WB). C, I, K, A, Q and H denote the reflection peaks of cristobalite, illite, kaolinite, anatase, quartz and hematite, respectively

the XRD pattern of WB. The wavenumber of the main band of WB that appears at  $1064\text{ cm}^{-1}$  is ascribed to the asymmetrical and symmetrical stretching vibration modes of Si–O–Si and Si–O–Al bonds. The infrared spectra of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX) are shown in Fig. 7. The spectrum of BaX shows four absorption bands at 3623, 3529, 3461 and  $3382\text{ cm}^{-1}$ . According to Frost et al. [30], these bands are assigned to the stretching vibrations of hydroxyl groups (O–H) of gibbsite. The absorption bands at 3699 and  $3623\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectra of BaX and CBaX are attributed to the stretching

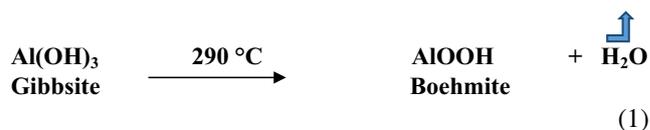
vibration modes of hydroxyl groups (O–H) of kaolinite. The presence of the kaolinite on the spectra of both samples and gibbsite on the spectrum of bauxite is consistent with the X-ray patterns reported in Fig. 4. The infrared spectra of BaX and CBaX indicate the absorption band with the lowest intensity at about  $1635\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the bending vibration modes of water molecules in the structure of both samples. It can be observed that the absorption bands ( $3382$ ,  $3461$  and  $3529\text{ cm}^{-1}$ ) which are previously attributed to the gibbsite on the infrared

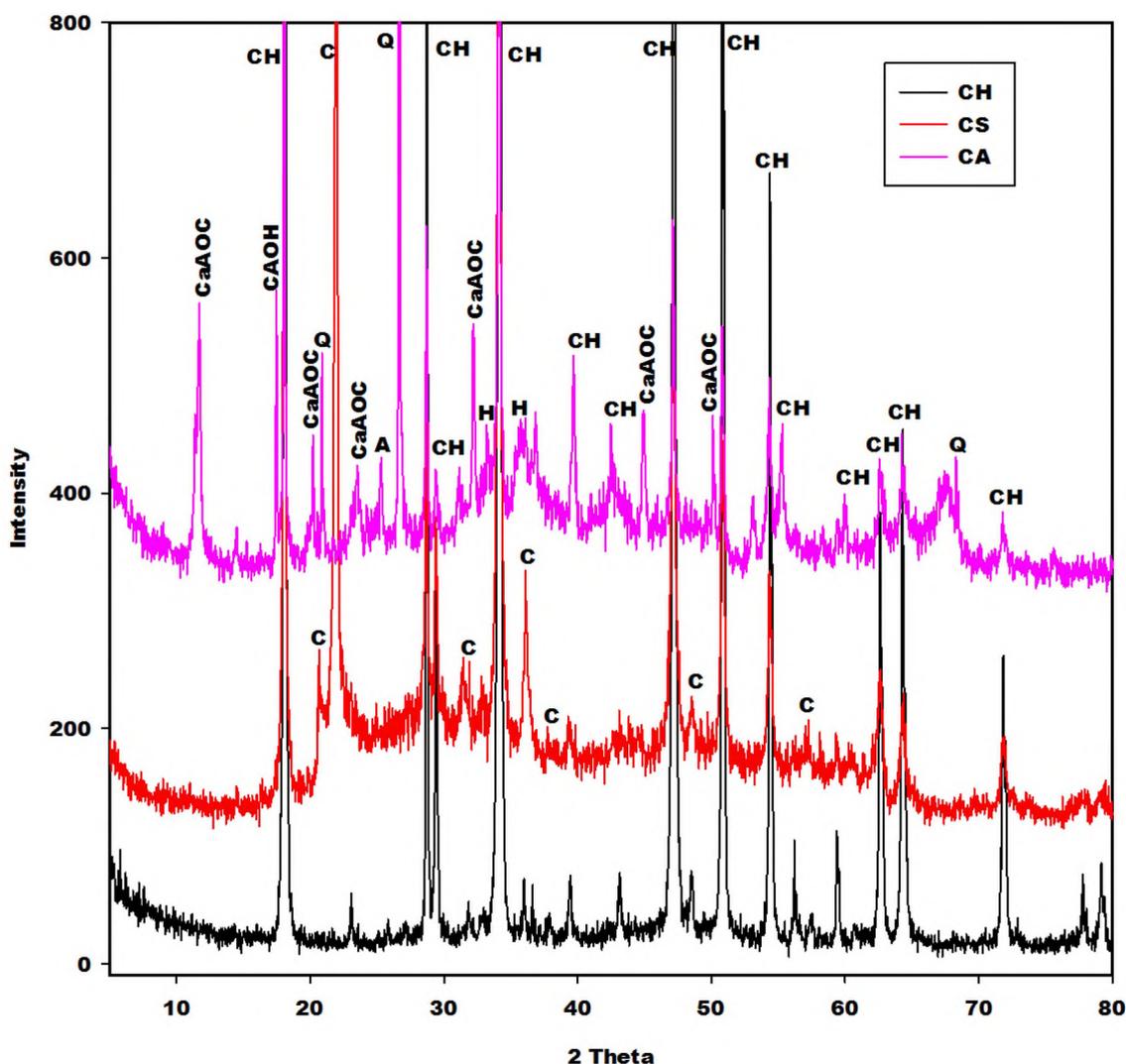


**Fig. 4** X-ray patterns of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX). K, Gi, Q, A and H denote the reflection peaks of kaolinite, gibbsite, quartz, anatase and hematite, respectively

spectrum of bauxite (BaX) disappear on the spectrum of calcined bauxite (CBaX). This leads to the formation of a broad band at around  $3491\text{ cm}^{-1}$ . The disappearance of these three bands is ascribed to the transformation of gibbsite to amorphous alumina following Eqs. (1) and (2). This is also confirmed on the X-ray diffractogram of CBaX

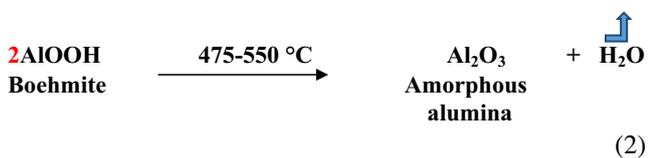
by the disappearance of the reflection peaks of gibbsite (Fig. 4).





**Fig. 5** X-ray patterns of portlandite (CH), semi-crystalline calcium silicate hydrate (CS) and semi-crystalline calcium aluminum hydrate (CA). CH, C, CaAOC, CAO, Q, A and H denote the reflection

peaks of calcium hydroxide, cristobalite, calcium aluminum oxide carbonate hydrate, calcium aluminum oxide hydrate, quartz, anatase and hematite, respectively



According to Frost et al. [29, 31], the absorption bands at 1021, 968 and 912  $\text{cm}^{-1}$  on the spectrum of BaX are attributed to the deformation vibration modes of O–H. The bands at 803, 750, 663, 558 and 516  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the stretching and bending vibrations of  $\text{AlO}_6$  [32]. Pan et al. [33] reported that the absorption band at 471  $\text{cm}^{-1}$  observed on the infrared spectrum of calcined bauxite is recorded to the stretching vibrations of sialate (Al–O–Si) bonds. The one at 543  $\text{cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of

CBaX records to the bending vibration modes of Al–O bonds in the octahedral  $\text{AlO}_6$ . The absorption bands at 795 and 1040  $\text{cm}^{-1}$  on the spectrum of CBaX are assigned to the stretching vibrations of Al–O in the  $\text{AlO}_4$  tetrahedra and Al–OH bonds, respectively [34]. Calcium hydroxide (CH) prepared by mixing Eggshell\_900 (CaO) and distilled water and semi-crystalline calcium silicate hydrate (CS) present in Fig. 8 are already described by Tchakouté et al. [14]. The infrared spectrum of the semi-crystalline calcium aluminate hydrate (CA) reported in Fig. 8 indicates the absorption bands at 874 and 1420  $\text{cm}^{-1}$ . They are ascribed to the vibration modes of C–O of carbonate ions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) in the structure of the prepared semi-crystalline calcium aluminate hydrate. This is consistent with the apparition of the reflection peaks of calcium aluminum

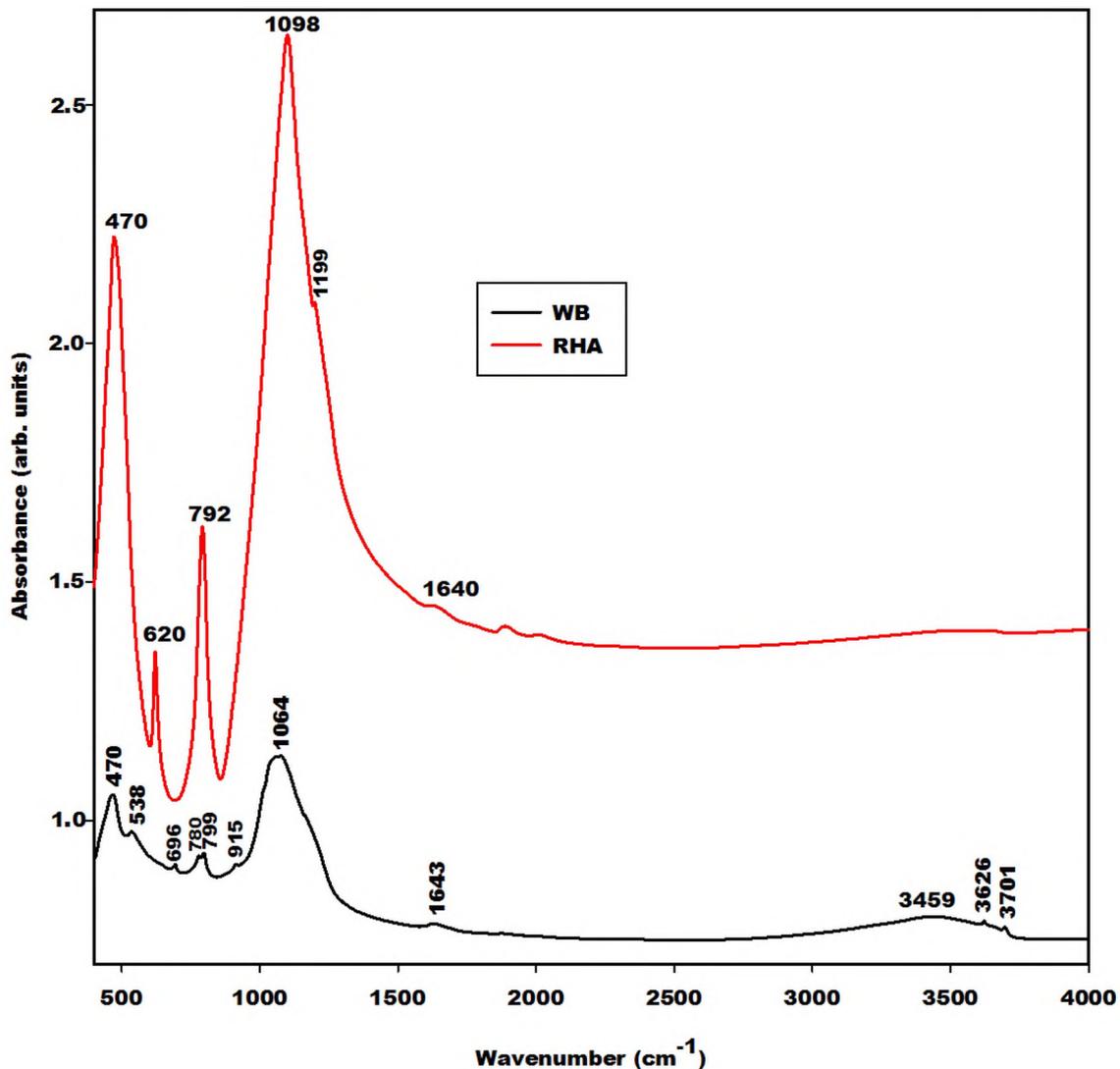


Fig. 6 Infrared spectrums of rice husk ash (RHA) and waste fired brick (WB)

oxide carbonate hydrate observed on the X-ray pattern of CA. The band at  $539\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the bending vibrations of Al-O bonds in the  $\text{AlO}_6$  octahedral. The one at  $916\text{ cm}^{-1}$  is recorded to the vibration modes of aluminol groups (Al-OH) in the structure of the semi-crystalline calcium aluminate hydrate. The presence of the bands at  $1642$  and  $3472\text{ cm}^{-1}$  confirms the formation of water molecules and aluminol groups. According to Zidi et al. [34], the bands at  $1040$  and  $1104\text{ cm}^{-1}$  on the spectrum of the semi-crystalline calcium aluminate hydrate are ascribed to the vibration modes of Al-OH bonds. Baltakys et al. [35] reported that the absorption band with higher intensity at  $3642\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of the prepared semi-crystalline calcium aluminate hydrate and calcium silicate hydrate is assigned to the vibration modes of O-H of calcium hydroxide or portlandite.

## 3.2 Characterization of Acid-Based Geopolymer Cements

### 3.2.1 X-ray Patterns

Figure 9 illustrates the X-ray patterns of the acid-based geopolymer cements prepared by adding 0, 10, 20 and 40 g of the calcined eggshell (Eggshell\_900) or calcium silicate hydrate (CS) or calcium aluminate hydrate (CA) separately to 100 g of waste fired brick powders. The X-ray patterns of all specimens present the reflection peaks of illite, anatase, quartz, hematite and the trace of kaolinite. These minerals are also observed on the diffractogram of waste fired brick (Fig. 3). In addition to these phases, the X-ray patterns of the specimens obtained by adding 10, 20 and 40 g of Eggshell\_900 (CaO) or CA indicate the peaks of monetite ( $\text{CaHPO}_4$ ) and brushite ( $\text{CaHPO}_4$ ).



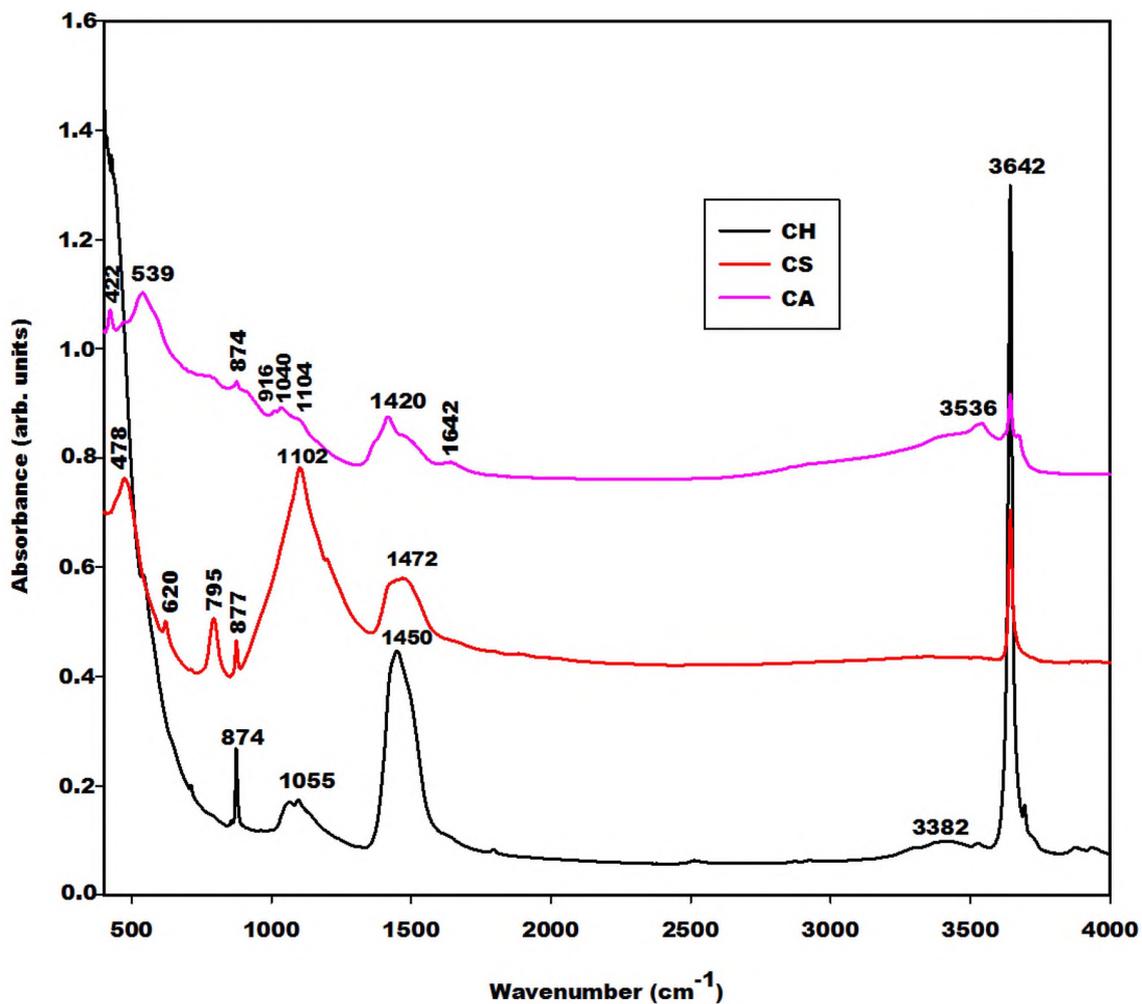
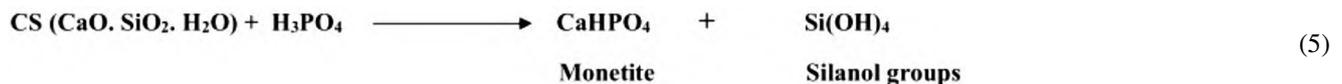
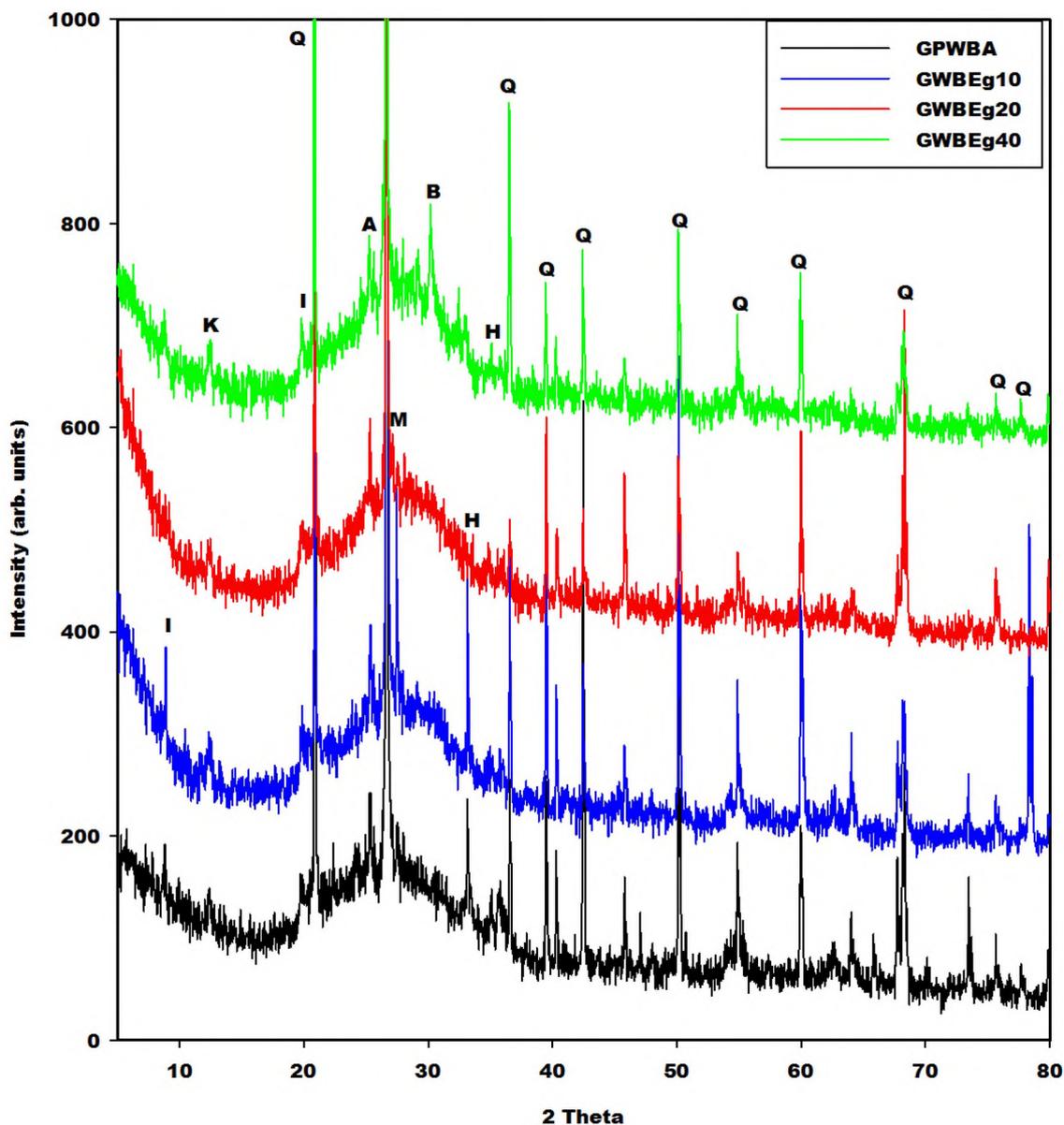


Fig. 8 Infrared spectra portlandite (CH), semi-crystalline calcium silicate hydrate (CS) and semi-crystalline calcium aluminate hydrate (CA)



It is worth to note that these calcium phosphate compounds have clearly appeared on the X-ray patterns of the specimens when 40 g of each calcium source was added to waste fired brick powders. The X-ray patterns of the specimens from the mixture of waste fired brick powders and the semi-crystalline calcium silicate hydrate indicate the main reflection peaks of cristobalite. This mineral is observed on the X-ray pattern of rice husk ash (Fig. 3) used for its preparation (Fig. 5). Beside these crystalline minerals, the X-ray patterns of the different acid-based geopolymer cements show the broad hump structure ranging from 18 to 38°(2 $\theta$ ). This band appears in the range

15–32°(2 $\theta$ ) on the X-ray pattern of waste fired brick (Fig. 3). This suggests the formation of the poly(phospho-siloxo) network (amorphous phase) in the structure of the phosphate-based geopolymer cements. The presence of the poly(phospho-siloxo) network and calcium phosphates (brushite, monetite) and angelite imply the coexistence of these compounds in the structures of the prepared phosphate-based geopolymers. This indicates that during the synthesis of the acid-based geopolymers, one part of phosphoric acid reacts with the metakaolinite contained in the structure of waste fired brick and others react with calcium from different calcium sources added.



**Fig. 9** X-ray patterns of the acid-based geopolymers. K, I, H, A, Q, C, B, M and Au denote the reflection peaks of the trace of kaolinite, illite, hematite, anatase, quartz, cristobalite, brushite, monetite and augelite, respectively

### 3.2.2 Infrared Spectra

The infrared spectra of the acid-based geopolymer cements prepared by adding 0, 10, 20 and 40 g of the calcined eggshell (Eggshell\_900): GPWBA, GWBEg10, GWBEg20 and GWBEg40 or semi-crystalline calcium silicate hydrate (CS): GPWBA, GWBCS10, GWBCS20 and GWBCS20 or semi-crystalline calcium aluminate hydrate (CA): GPWBA, GWBCA10, GWBCA20 and GWBCA20 separately to 100 g of waste fired brick powders are depicted in Fig. 10. The spectra of all acid-based geopolymer cements indicate nearly the same absorption bands except

those of the main bands at about  $1085\text{ cm}^{-1}$ . The infrared spectra of the acid-based geopolymer cements show the adsorption bands at  $1634$  and  $3390\text{ cm}^{-1}$  which are assigned to the bending and stretching vibration modes of O–H of water molecules and Si–OH or P–OH bonds, respectively. Those at  $464$  and  $528\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the bending vibrations of siloxane (Si–O–Si) and aluminophospho (Al–O–P) bonds, respectively [36, 37]. The presence of aluminophospho bonds could be related to the formation of the amorphous aluminium phosphate hydrate ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in the structure of the acid-based geopolymers [14, 36] and augelite in the specimens obtained when

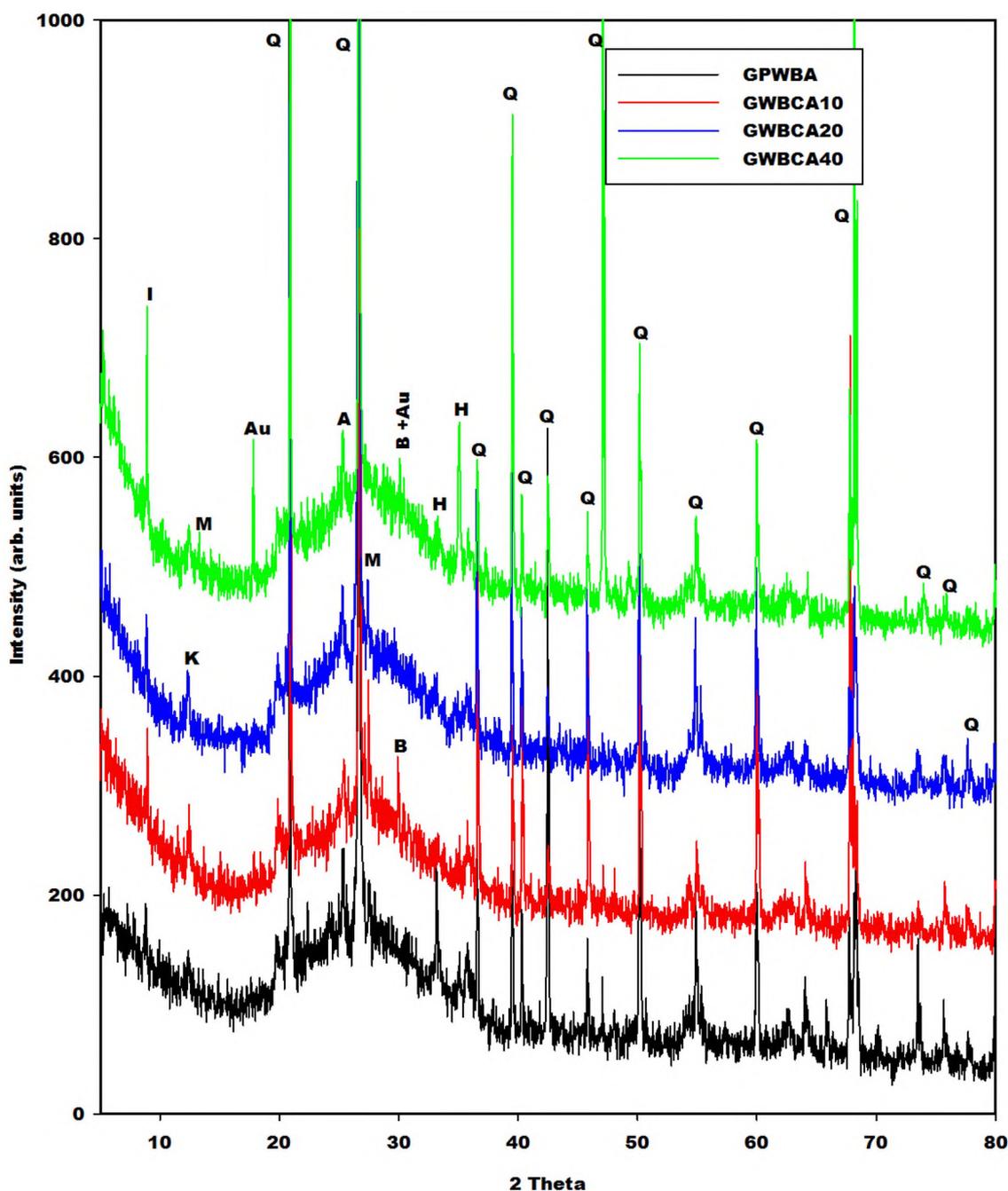


Fig. 9 (continued)

semi-crystalline calcium aluminate hydrate was added to the waste fired brick. The bands at  $694$  and  $777\text{ cm}^{-1}$  are ascribed to the stretching vibrations of siloxane (Si–O–Si) bonds of quartz [29]. The absorption bands at about  $796$  and  $908\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the stretching vibrations of phospho-siloxane (Si–O–P) and P–OH bonds, respectively [22, 36]. The band of the phospho-siloxane is superimposed with the one of quartz which appears at  $799\text{ cm}^{-1}$

on the infrared spectrum of waste fired brick (Fig. 6). The absorption band that appears at  $1085\text{ cm}^{-1}$  on the spectra of GPWBA, GWBEg10, GWBEg20, GWBEg40, GWBCA10, GWBCA20, GWBCA40 and those that appear at  $1087$ ,  $1088$  and  $1090\text{ cm}^{-1}$  on the spectra of GWBCS10, GWBCS20 and GWBCS40, respectively are recorded to the formation of the poly(phospho-siloxane) chains. By comparison to the spectrum of waste fired brick (Fig. 6), these bands shift towards high frequencies

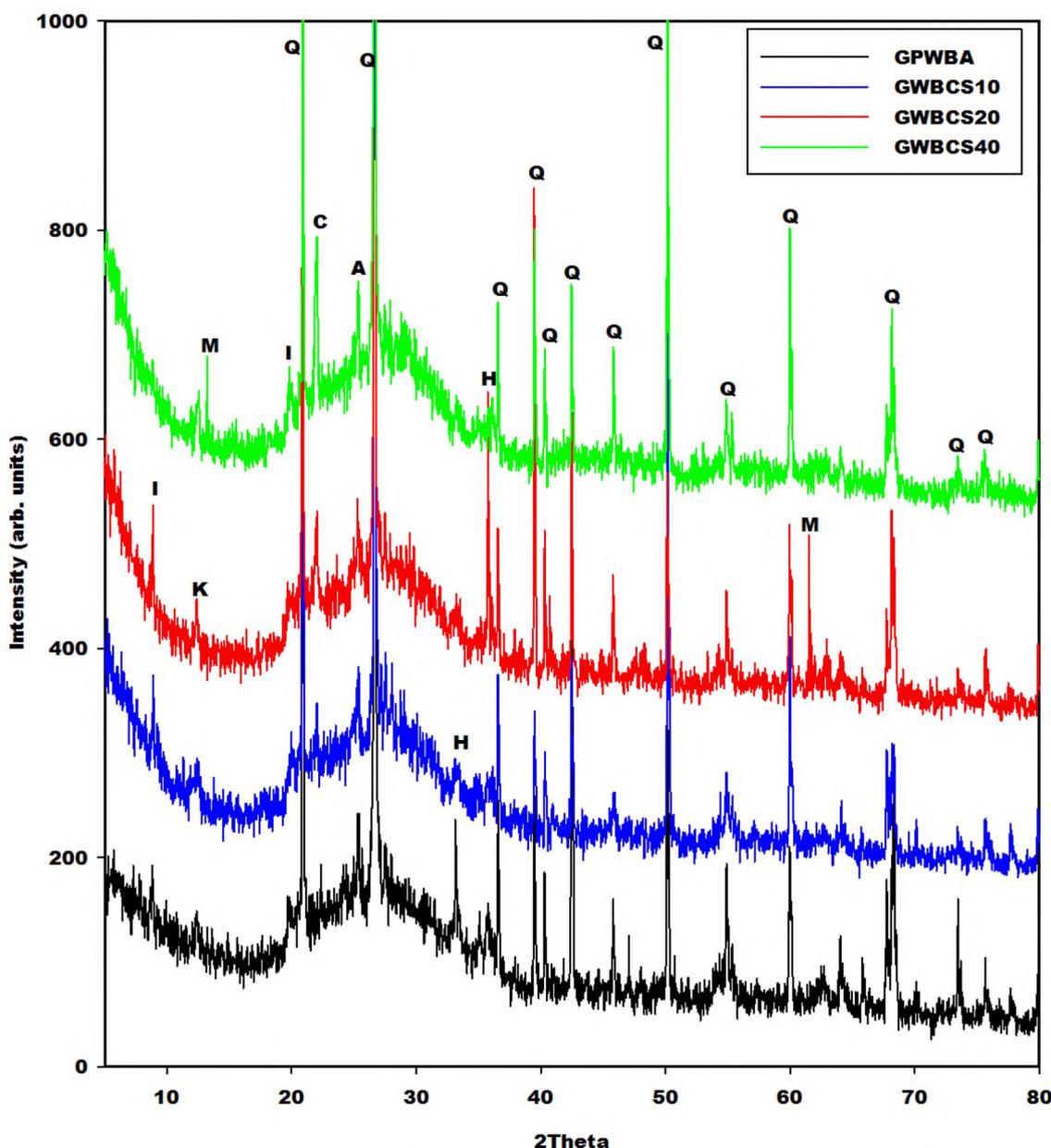


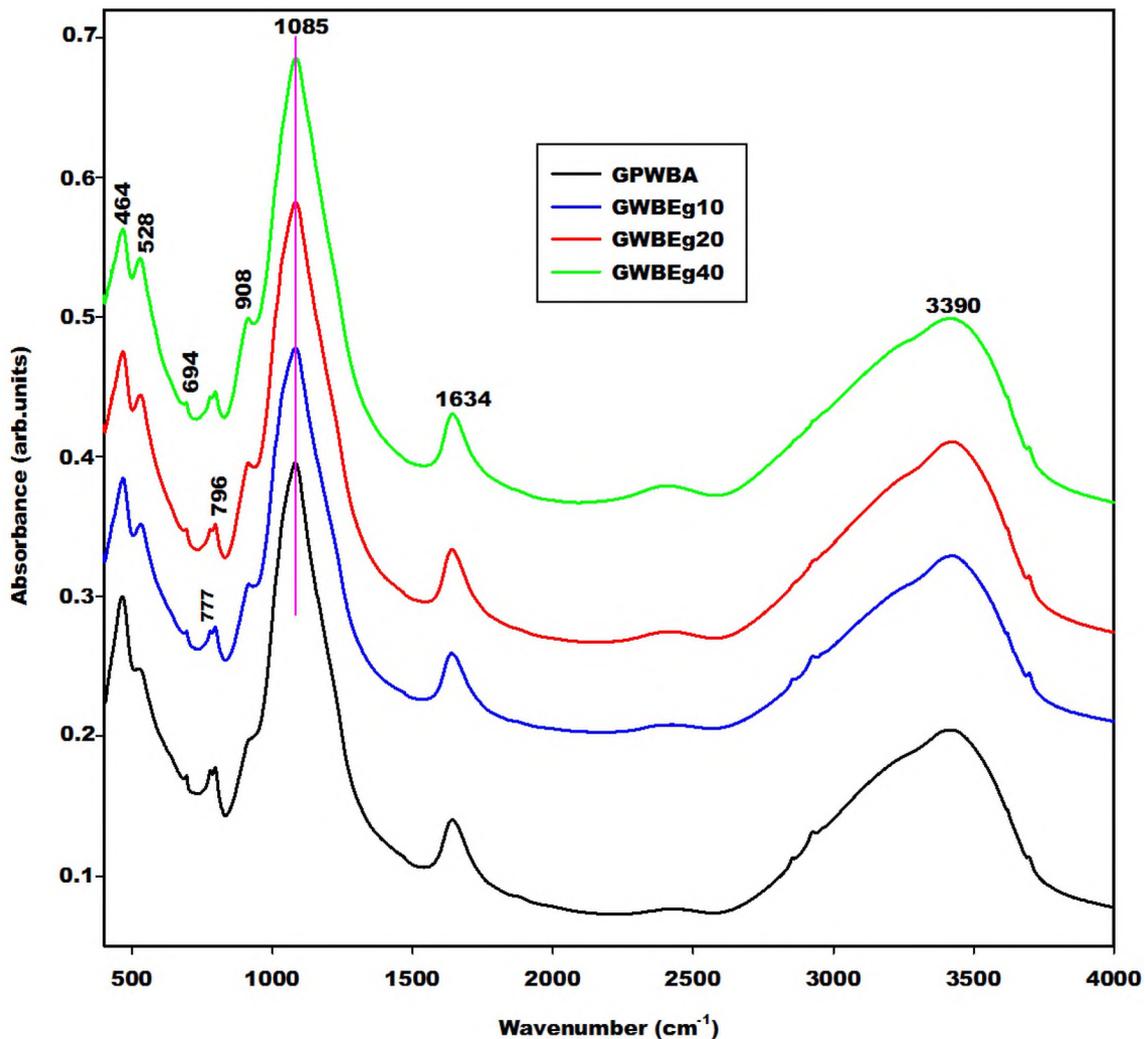
Fig. 9 (continued)

in poly(phospho-siloxane) binder. The shift is approximately  $21\text{ cm}^{-1}$  for the GPWBA, GWBEg10, GWBEg20, GWBEg40, GWBCA10, GWBCA20, GWBCA20 and 23, 24 and  $26\text{ cm}^{-1}$  for GWBCS10, GWBCS20 and GWBCS40, respectively. This demonstrates a change of microstructure takes place during the depolymerisation and polycondensation process resulting in the formation of the new products with a different microstructure of the one of waste fired brick. This is in agreement with the X-ray patterns which show the displacement of the broad band that appears in the waste fired brick at between  $15$  and  $32^\circ(2\theta)$  (Fig. 3) towards higher  $^\circ 2\theta$  [ $18$ – $38^\circ(2\theta)$ ] on

the diffractograms of the acid-based geopolymer cements (Fig. 9).

### 3.2.3 Compressive Strengths

Figure 11 presents the compressive strength values of the acid-based geopolymer cements after adding 0, 10, 20, 40 and 50 g of calcined eggshell, semi-crystalline calcium aluminate hydrate and semi-crystalline calcium silicate hydrate to 100 g of waste fired brick. This figure shows that the compressive strength values of the specimens GPWBA, GWBEg10, GWBEg20, GWBEg40 and GWBEg50 are



**Fig. 10** Infrared spectrums of the acid-based geopolymers

56.43, 30.15, 22.85, 21.16 and 13.47 MPa, respectively. The ones of GWBCA10, GWBCA20, GWBCA40 and GWBCA50 are 32.61, 31.58, 17.83 and 16.33 MPa, respectively. Those of GWBCS10, GWBCS20, GWBCS40 and GWBCS50 are 44.02, 42.71, 40.19 and 18.59 MPa, respectively. It can be seen that the compressive strengths of the acid-based geopolymer cements decrease with increasing the addition of any calcium sources used in this investigation. The reduction of the compressive strengths when calcium sources are added to the waste fired brick could be related to the fact that one part of phosphoric acid solution reacts with calcium sources. Others react with alumina owing to the dealumination of waste fired brick. The formation of calcium phosphates such as monetite and brushite when Eggshell\_900, monetite and angelite when semi-crystalline calcium aluminate hydrate, monetite and silanol groups when calcium silicate are added to the waste fired brick (Fig. 9) contributes to decreasing the amount of the

poly(phospho-siloxo) binder in the structure of the acid-based geopolymer cements. The formation of the calcium phosphate compounds with sponge-like structure [38] or plate-like particles [39, 40] in the structure of the acid-based geopolymers cannot bind to the poly(phospho-siloxo) chains and not able to act as micro-aggregate like CSH. It was found that the addition of the calcium sources in the structure of the starting material during the synthesis of the acid-based geopolymers affects negatively its compressive strength. By contrary, when an aluminosilicate source was substituted by calcium source for producing geopolymer cement using an alkaline solution, the compressive strength increases up to 20 wt% of the addition of any calcium silicate [11, 12, 41] owing to the formation of calcium silicate hydrate phase which is responsible for the compressive strength development. This could be assigned to the plate-like morphology of CSH which tends to stack into agglomerates [42]. It appears that the compressive strengths of the acid-based

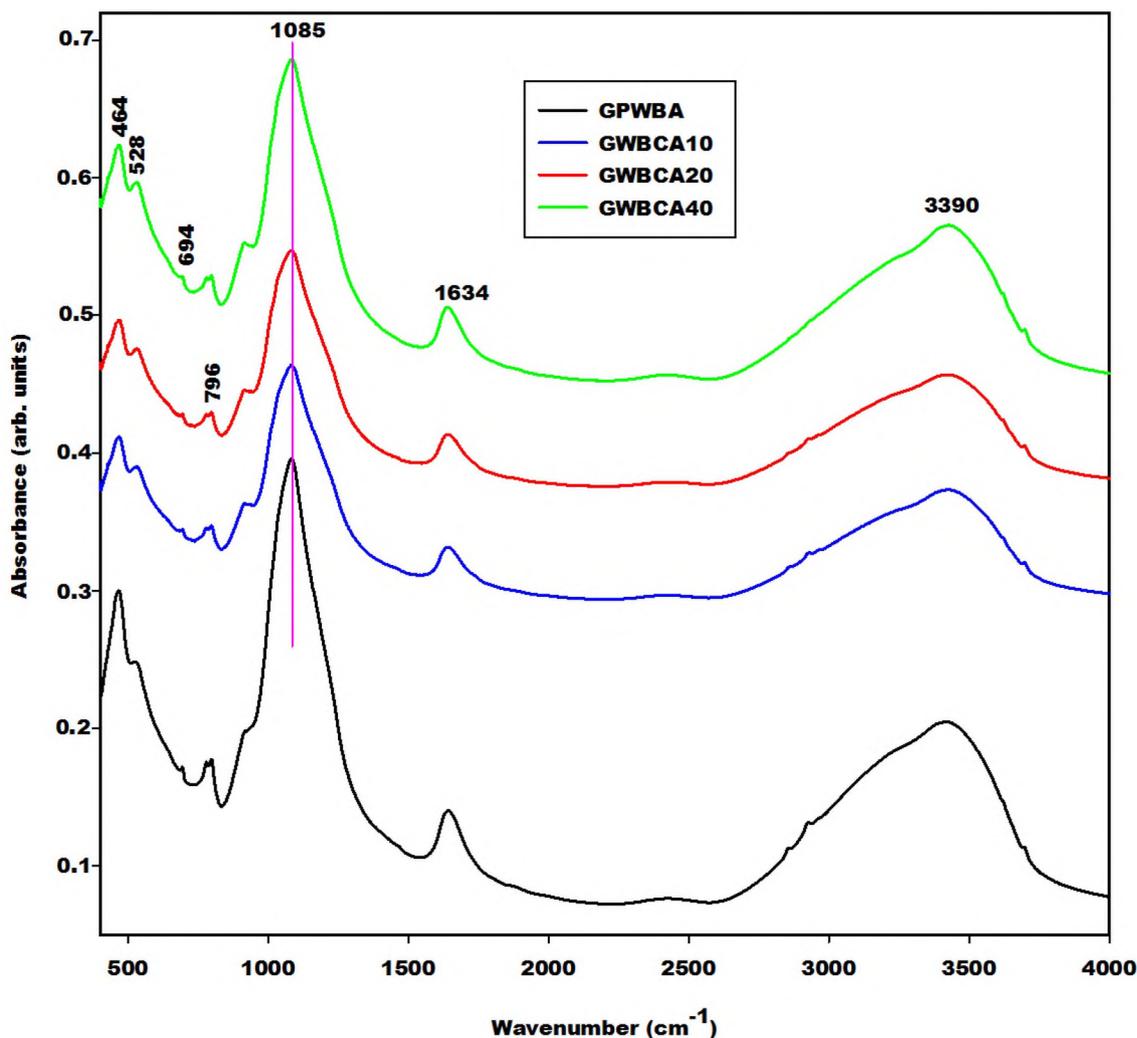


Fig. 10 (continued)

geopolymers after adding 10, 20 and 40 g of calcium silicate hydrate to 100 g of waste fired brick are nearly the same values (between 40 and 44 MPa). This could be ascribed to the amorphous silica contains in the semi-crystalline calcium silicate hydrate which produces the additional silanol groups during the depolymerisation of the waste fired brick, according to Eq. (5). These silanol groups condensed with silicon-phosphate  $[\text{Si-O-PO}(\text{OH})_2]$  during the polycondensation process forming more siloxane chains in the network of poly(phospho-siloxane) and therefore maintain its strength between 40 and 44 MPa. The drastically drop of the compressive strength of the acid-based geopolymer cement when 50 g of the semi-crystalline calcium silicate hydrate was added to 100 g of waste fired brick could be

assigned to the excess of monetite or silanol groups in the network and probably low silicon-phosphate. The drastically reduction of the compressive strengths when 20 g of the semi-crystalline calcium aluminate hydrate was added to 100 g of the waste fired brick (from 31.58 to 16.33 MPa) is assigned to the formation of the excess augelite which reduces the poly(phospho-siloxo) chains. This impedes the polycondensation process and therefore decrease strongly the compressive strength.

### 3.2.4 Micrography Images

Figure 12 shows the micrography images of the selected acid-based geopolymer cements at  $\times 100$  and  $\times 1000$

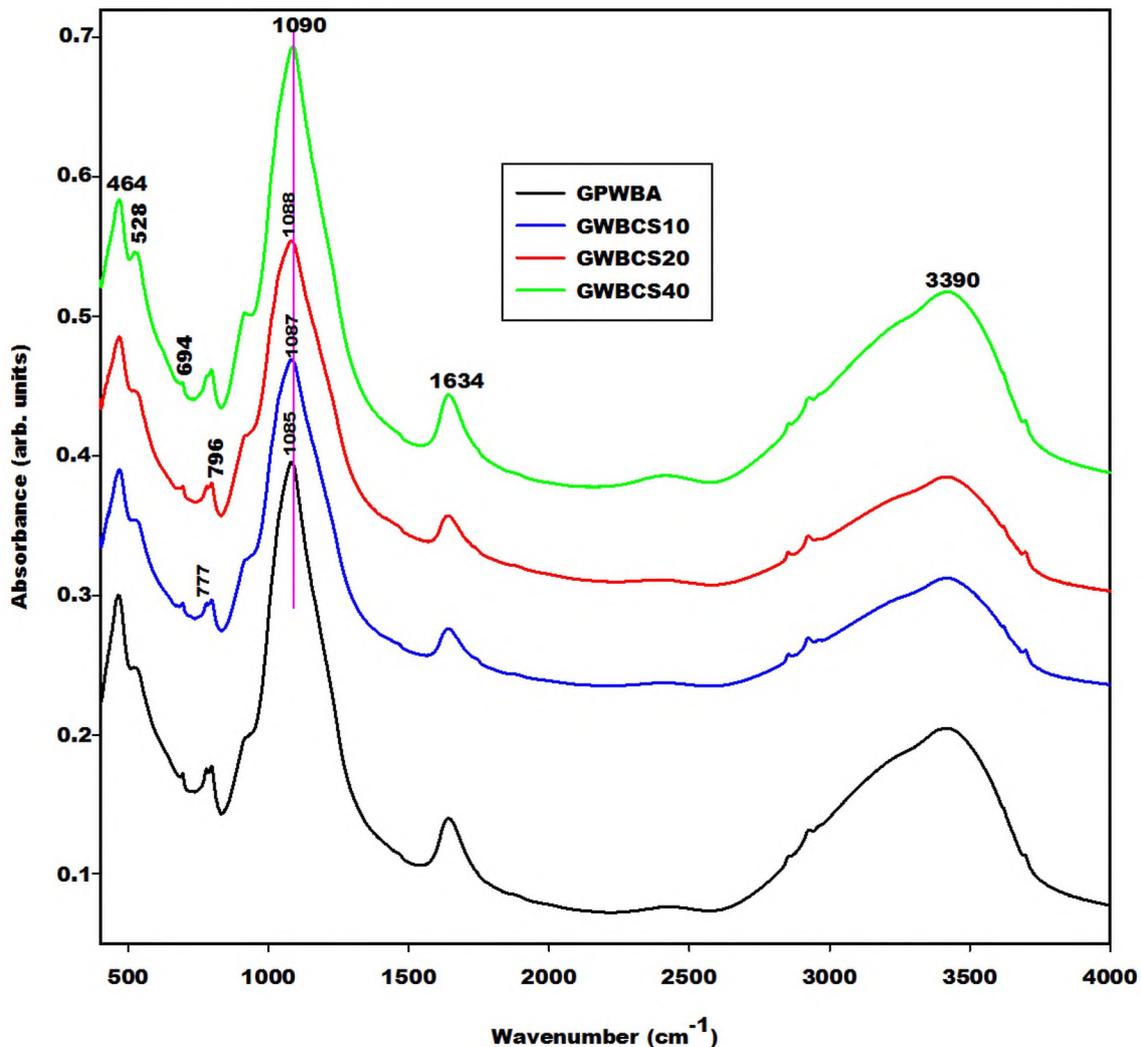


Fig. 10 (continued)

magnifications. This figure indicates that the micrography images of the phosphate-based geopolymer cements without the addition of calcium source denoted GPWBA are compact, homogeneous and denser microstructure with a smooth surface. The denser matrix of this specimen could be related to the well-connected of the poly(phospho-siloxo) particles. This is responsible for its high compressive strength (56.43 MPa) indicating the higher degree of polycondensation compared to those obtained by the addition of calcium sources to waste fired brick. The surface of the acid-based geopolymer cements obtained by the addition of calcium sources (Eggshell\_900, CA and CS) to the waste fired brick

is roughed. This could be related to the formation of calcium phosphates such as monetite and brushite which do not form a homogeneous phase with the poly(phospho-siloxo) networks, resulting in decreased the compressive strengths of the acid-based geopolymers. This implies that calcium phosphates are not connected to the poly(phospho-siloxane) chains and therefore contribute to weakening the structure of the final products. The microcracks observed in the micrography images of the control acid-based geopolymer (GPWBA) could be attributed to the formation of the hard block of poly(phospho-siloxo) which withstood during their contact with the driven testing machine. This withstand

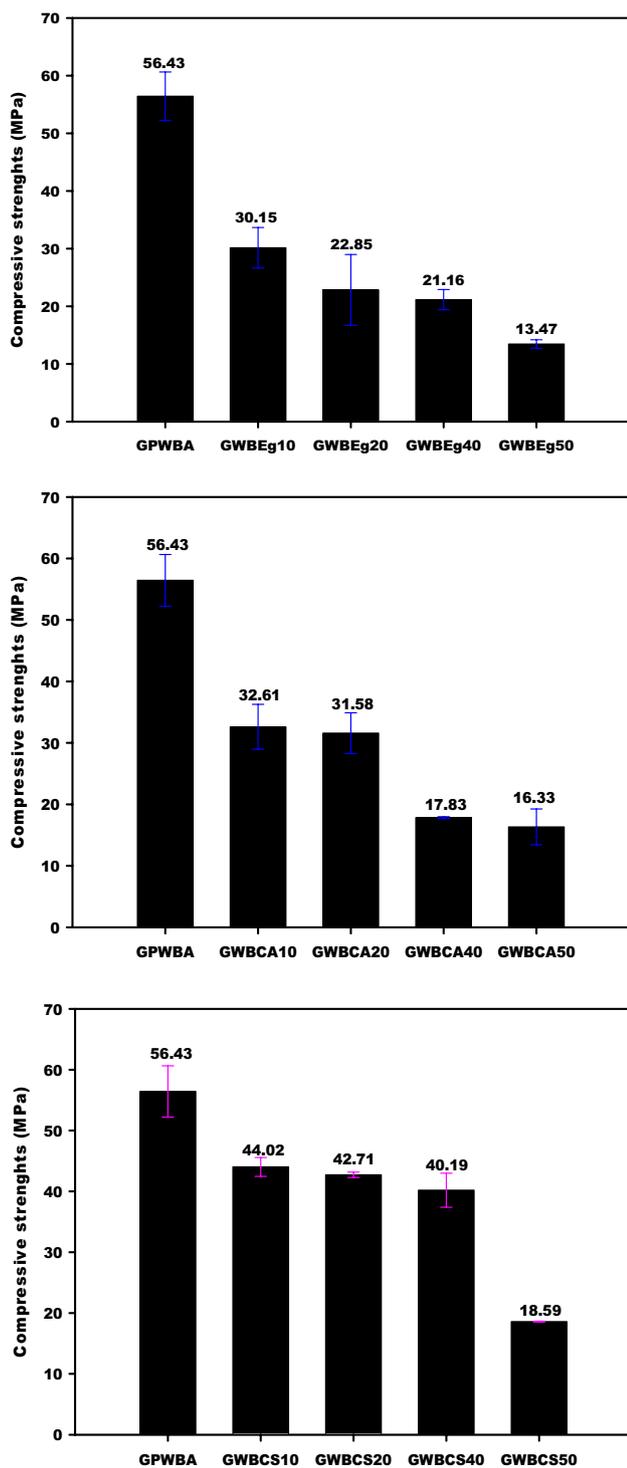
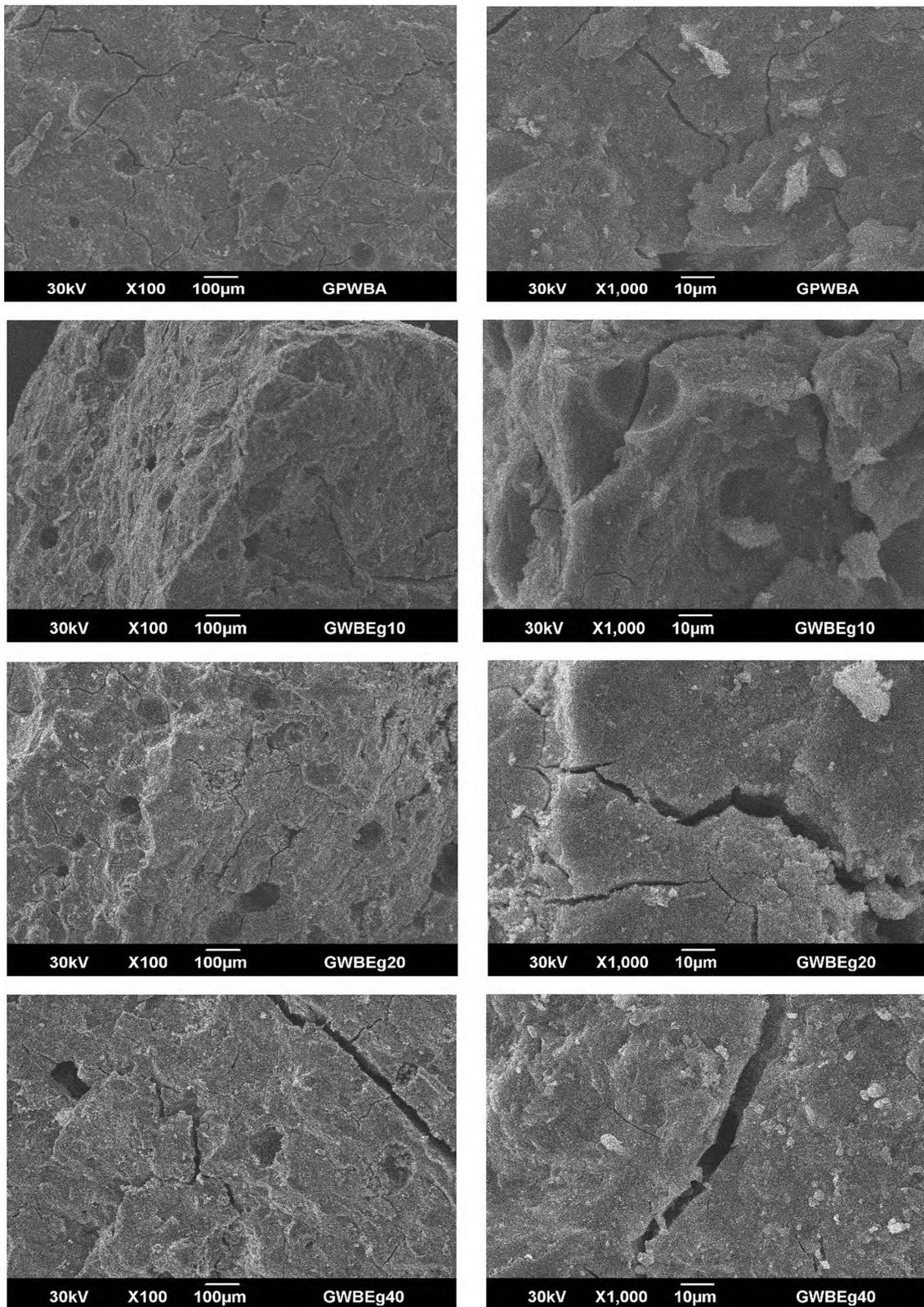


Fig. 11 Compressive strengths of the acid-based geopolymers

is related to the more condensed geopolymer structure and justify the higher strength of control acid-based geopolymer (56.43 MPa). Whereas, these cracks are more pronounced in the micrography images of the specimens containing calcium sources (Eggshell\_900, CA and CS) owing to the formation of different calcium phosphates formed in the network which contribute to reduce of the poly(phospho-siloxo) chains.

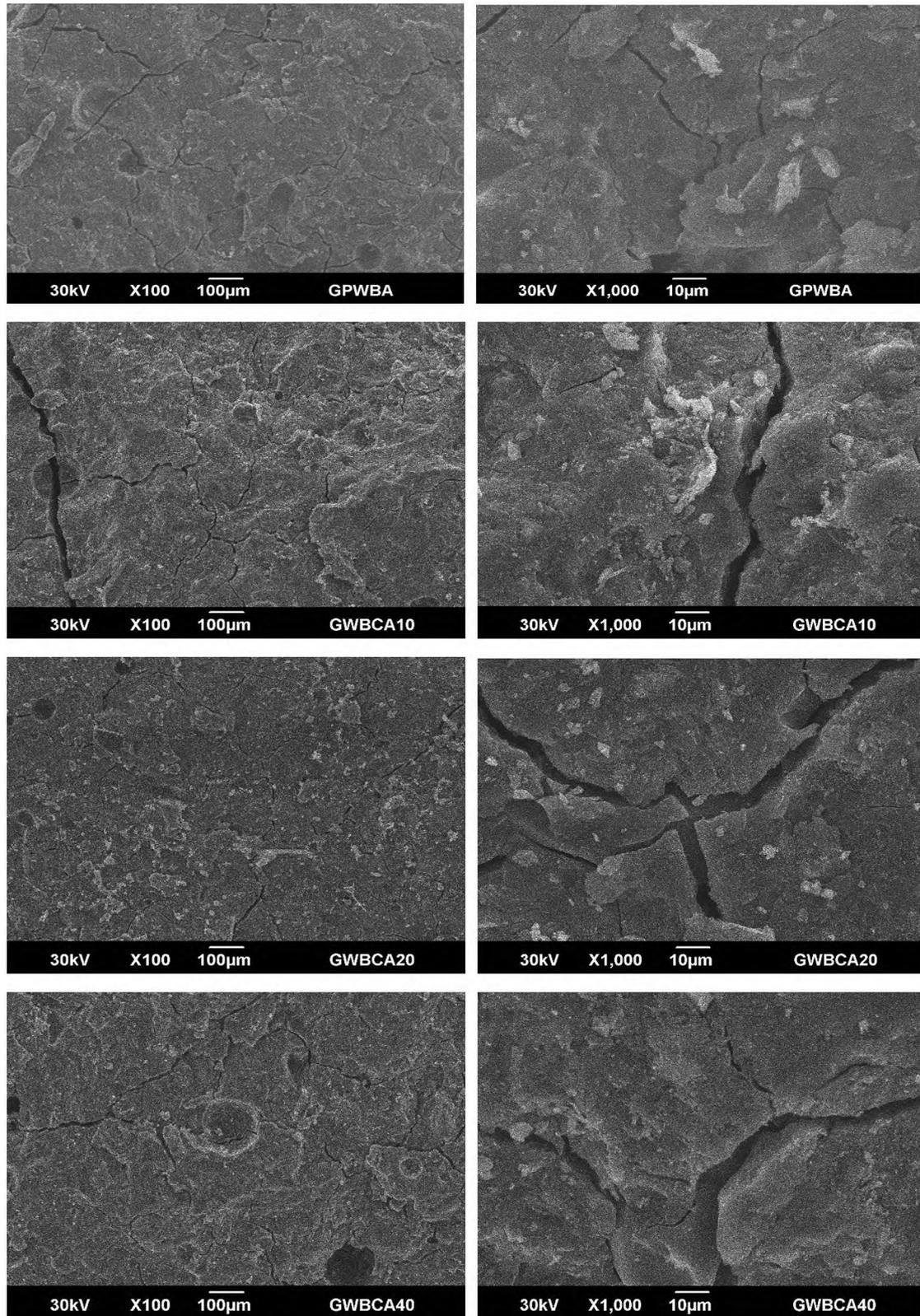
## 4 Conclusion

Semi-crystalline calcium silicate hydrate and semi-crystalline calcium aluminate hydrate with the molar ratios  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , respectively equal to 1.0 were prepared using calcined bauxite as an alumina source, rice hush ash as a silica source and calcined eggshell as a calcium source. Calcined eggshell, the prepared semi-crystalline calcium silicate hydrate and calcium aluminate hydrate were added to the waste fired brick (aluminosilicate source) in order to investigate the coexistence of the poly(phospho-siloxo) networks and calcium phosphates formed in the structure of the acid-based geopolymers obtained at room temperature on their compressive strengths. It appears that the X-ray patterns of the acid-based geopolymers using calcined eggshell as calcium source indicate the reflection peaks of monetite and brushite, those using semi-crystalline calcium aluminate hydrate show the reflection peaks of monetite and angelite. Whereas those from the semi-crystalline calcium silicate hydrate present the peaks of monetite. The additional silanol groups from the depolymerisation of the semi-crystalline calcium silicate hydrate during the polycondensation process condenses with the silicon-phosphate forming a three-dimensional poly(phospho-siloxo) networks. The compressive strength of the acid-based geopolymers from waste fired brick without added calcium sources is 56.43 MPa. Those of the specimens after added calcined eggshell, semi-crystalline calcium aluminate and calcium silicate hydrates are ranging from 13.47 to 30.15 MPa, 16.33 to 32.62 MPa and 18.59 to 44.02 MPa, respectively. It can be seen that the compressive strengths decrease when calcium sources should be added but remain higher (between 40.19 and 44.02 MPa) when 10, 20 and 40 g of semi-crystalline calcium silicate hydrate was added to the waste fired brick. Semi-crystalline calcium silicate hydrate provides acid-based geopolymers with compressive strength comparable to the Ordinary Portland cement CEM II 42.5 MPa. It can



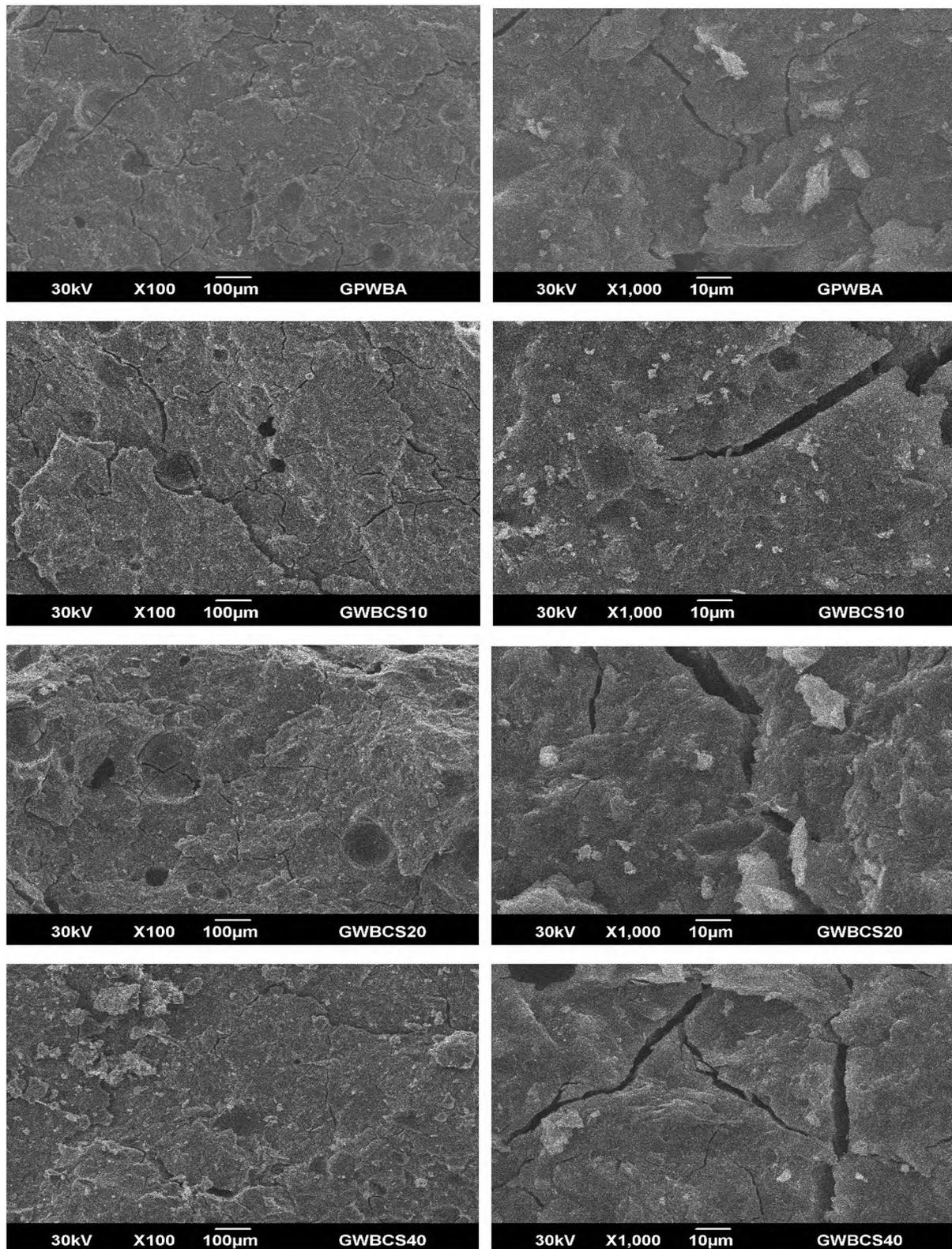
Micrography images of acid-based geopolymer cements obtained by mixing 0, 10, 20 and 40 g of Eggshell\_900 to 100 g of waste fired brick.

**Fig. 12** Micrography images of the selected acid-based geopolymer cements



Micrography images of acid-based geopolymer cements obtained by mixing 0, 10, 20 and 40 g of CA to 100 g of waste fired brick.

Fig. 12 (continued)



Micrography images of acid-based geopolymer cements obtained by mixing 0, 10, 20 and 40 g of CS to 100 g of waste fired brick.

Fig. 12 (continued)

be concluded that the formation of the calcium phosphates in the structure of the acid-based geopolymers could reduce the amount of the binder (poly(phospho-siloxo chains)) and therefore reduces the compressive strengths. Based on the results obtained in this work, the aluminosilicate sources used for the synthesis of the acid-based geopolymers must not have high calcium oxide content.

**Acknowledgements** Dr. Tchakouté Kouamo Hervé gratefully acknowledges the Alexander von Humboldt-Stiftung for its financial support this work under Grant N° KAM/1155741 GFHERMES-P. The authors would like to thank Dr. Valerie Petrov for SEM observations.

## Declarations

**Conflict of interest** No potential conflict of interest was reported by the authors.

## References

- C.Y. Heah, H. Kamarudin, A.M.M. Al Bakri, M. Luqman, I. Khairul Nizar, Y.M. Liew, Potential application of kaolin without calcined as greener concrete: a review. *Aust. J. Basic Appl. Sci.* **5**, 1026–1035 (2011)
- E. Kamseu, C. Leonelli, D.S. Perera, U.F.C. Melo, P.N. Lemougna, Investigation of volcanic ash-based geopolymers as potential building materials. *Int. Ceram.* **58**, 136–140 (2009)
- D. Bondar, C.J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A.A. Ramezani-pour, Effect of heat treatment on reactivity-strength of alkali-activated natural pozzolans. *Constr. Build. Mater.* **25**, 4065–4071 (2011)
- D. Bondar, C.J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A.A. Ramezani-pour, Effect of adding mineral additives to alkali-activated natural pozzolan paste. *Constr. Build. Mater.* **25**, 2906–2910 (2011)
- P.N. Lemougna, K.J.D. Mackenzie, U.F.C. Melo, Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structure and refractory applications from volcanic ash. *Ceram. Int.* **37**, 3011–3018 (2011)
- H.K. Tchakouté, A. Elimbi, E. Yanne, C.N. Djangang, Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. *Cem. Concr. Comp.* **38**, 75–81 (2013)
- W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline solutions. *Colloids Surf. A* **211**, 49–66 (2002)
- X. Guo, H. Shi, W.A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cem. Concr. Comp.* **32**, 142–147 (2010)
- T.W. Cheng, J.P. Chiu, Fire resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Miner. Eng.* **16**, 205–210 (2003)
- A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo, Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymers cements. *Constr. Build. Mater.* **25**, 2805–2812 (2011)
- C.K. Yip, G.C. Lukey, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Effect of calcium silicate sources on geopolymerization. *Cem. Concr. Res.* **38**, 554–564 (2008)
- C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem. Concr. Res.* **35**, 1688–1697 (2005)
- D.E.T. Mabah, H.K. Tchakouté, C.H. Rüscher, E. Kamseu, A. Elimbi, C. Leonelli, Design of low-cost semi-crystalline calcium silicate from biomass for the improvement of the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Mater. Chem. Phys.* **223**, 98–108 (2019)
- H.K. Tchakouté, D.E.T. Mabah, C.H. Rüscher, E. Kamseu, F. Andreola, M.C. Bignozzi, C. Leonelli, Preparation of low-cost nano and microcomposites from chicken eggshell, nano-silica and rice husk ash and their utilisations as additives for producing geopolymer cements. *J. Asian Ceram. Soc.* **8**, 149–161 (2020)
- K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith, A. Wong, A multinuclear MAS NMR study of calcium-containing aluminosilicate inorganic polymers. *J. Mater. Chem.* **17**, 5090–5096 (2007)
- F.M. Tchuente, H.K. Tchakouté, C. Banenzoué, C.H. Rüscher, E. Kamseu, F. Andreola, C. Leonelli, Microstructural and mechanical properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) from metakaolin as aluminosilicate and calcium silicate from precipitated silica and calcined chicken eggshell. *Constr. Build. Mater.* **201**, 662–675 (2019)
- H.K. Tchakouté, D. Fotio, C.H. Rüscher, E. Kamseu, J.N.Y. Djobo, M.C. Bignozzi, C. Leonelli, The effects of synthesized calcium phosphate compounds on the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Constr. Build. Mater.* **163**, 776–792 (2018)
- M.L. Gualtieri, M. Romagnoli, A.F. Gualtieri, Preparation of phosphoric acid-based geopolymer foams using limestone as pore forming agent-thermal properties by in situ XRPD and Rietveld refinements. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 3167–3178 (2015)
- N. Boutaleb, F. Chouli, A. Benyoucef, F.Z. Zeggai, K. Bachari, A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay-based poly(p-anisidine) nanocomposites: synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. *Polym. Compos.* (2021). <https://doi.org/10.1002/pc.25941>
- D. Cao, D. Su, B. Lu, Y. Yang, Synthesis and structure characterization of geopolymeric material based on metakaolinite and phosphoric acid. *J. Chin. Ceram. Soc.* **33**, 1385–1389 (2005)
- D.S. Perera, J.V. Hanna, J. Davis, The relative strength of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials. *J. Mater. Sci.* **43**, 6562–6566 (2008)
- H. Celerier, J. Jouin, V. Mathivet, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers. *J. Non-Cryst. Solids* **493**, 94–98 (2018)
- M.L. Gualtieri, M. Romagnoli, S. Pollastri, A.F. Gualtieri, Inorganic polymers from laterite using activation with phosphoric acid and alkaline sodium silicate solution: mechanical and microstructural properties. *Cem. Concr. Res.* **67**, 259–270 (2015)
- C.N. Bewa, H.K. Tchakouté, C.H. Rüscher, E. Kamseu, C. Leonelli, Influence of the curing temperature on the properties of poly(phospho-ferro-siloxo) networks from laterite. *SN Appl. Sci.* **1**, 1–12 (2019)
- J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd edn. (Institute Geopolymer, Saint-Quentin, 2011), p. 612
- C.N. Bewa, H.K. Tchakouté, C. Banenzoué, L. Cakanou, T.T. Mbakop, E. Kamseu, C.H. Rüscher, Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials. *Appl. Clay Sci.* **198**, 105813 (2020)
- A.B. Tchamba, R. Yongue, U.F.C. Melo, E. Kamseu, D. Njoya, D. Njopwouo, Caractérisation de la bauxite de Haléo-Danielle (Minim-Martap, Cameroun) en vue de son utilisation industrielle dans les matériaux à haute teneur en alumine. *Silic. Ind.* **73**, 77–83 (2008)
- D. Prasetyoko, Z. Ramli, S. Endud, H. Hamdan, B. Sulikowski, Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *Waste Manag.* **26**, 1173–1179 (2006)
- H.K. Tchakouté, C.H. Rüscher, J.N.Y. Djobo, B.B.D. Kenne, D. Njopwouo, Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the

- properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Appl. Clay Sci.* **107**, 188–194 (2015)
30. R.L. Frost, J.T. Kloprogge, S.C. Russell, J.L. Szeu, Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite. *Appl. Spectrosc.* **53**, 423–434 (1999)
31. R.L. Frost, J.T. Kloprogge, S.C. Russell, J.L. Szeu, Dehydroxylation and the vibrational spectroscopy of aluminum (oxo)hydroxides using infrared emission spectroscopy. Part III: diasporite. *Appl. Spectrosc.* **53**, 829–835 (1999)
32. A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A.M. Hunt, P. Roy, R. Tétot, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid State Chem.* **182**, 1171–1176 (2009)
33. X. Pan, D. Zhang, Y. Wu, H. Yu, Synthesis and characterization of calcium aluminate compound from gehlenite by high-temperature solid state reaction. *Ceram. Int.* **44**, 13544–13550 (2018)
34. Z. Zidi, M. Ltifi, Z. Ben Ayadi, L. ElMir, Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer. *J. Asian Ceram. Soc.* **7**, 524–535 (2019)
35. K. Baltakys, R. Jauberthie, R. Siauciunas, R. Kaminskas, Influence of modification of SiO<sub>2</sub> on the formation of calcium silicate hydrate. *Mater. Sci. Poland* **25**, 663–670 (2007)
36. C.N. Bewa, H.K. Tchakouté, D. Fotio, C.H. Rüschler, E. Kamseu, C. Leonelli, Water resistance and thermal behaviour of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. *J. Asian Ceram. Soc.* **6**, 271–283 (2018)
37. B. Zhang, H. Guo, P. Yuan, L. Deng, X. Zhong, Y. Li, Q. Wang, D. Liu, Novel acid-based geopolymer synthesized from nanosized tubular halloysite: the role of precalcination temperature and phosphoric acid concentration. *Cem. Concr. Comp.* **110**, 103601 (2020)
38. J. Wang, H. Zhao, S. Zhou, X. Lu, B. Feng, C. Duan, J. Weng, One-step in situ synthesis and characterization of sponge-like porous calcium phosphate scaffolds using a sol-gel and gel casting hybrid process. *J. Biomedical Mater. Res. Part A* **90A**, 401–410 (2009)
39. R. Štulajterová, L. Medvecký, Effect of calcium ions on transformation brushite to hydroxyapatite in aqueous solutions. *Colloids Surf. A* **316**, 104–109 (2008)
40. M.M. Mirkovic, T.D.L. Pašti, A.M. Došen, M.Z. Cebela, A.A. Rosic, B.Z. Matovic, B.M. Babic, Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite. *RSC Adv.* **6**, 12219–12225 (2016)
41. C.K. Yip, The role of calcium in geopolymerization, University of Melbourne, Australia, PhD Thesis (2004)
42. A. Moshiri, D. Stefaniuk, S.K. Smith, A. Morshedifard, D.F. Rodrigues, M.J.A. Qomi, K.J. Krakowiak, Structure and morphology of calcium-silicate-hydrates cross-linked with dipodal organosilanes. *Cem. Concr. Res.* **133**, 106076 (2020)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



# Compressive Strengths and Microstructural Properties of Geopolymeric Materials Arising from the Addition of Semi-crystalline Alumina to Silica-rich Aluminosilicate Sources

Hamed I. Riyap<sup>1</sup> · B. K. Ngongang<sup>1</sup> · Hervé Kouamo Tchakouté<sup>1,2</sup> · C. P. Nanseu-Njiki<sup>1</sup> · C. H. Rüscher<sup>2</sup>

Received: 7 December 2021 / Accepted: 21 February 2022 / Published online: 11 March 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2022

## Abstract

This work aims to investigate the behaviour of the semi-crystalline alumina added to the aluminosilicates rich in amorphous and crystalline silica during the geopolymerization. Waste fired brick and metakaolin used in this work are rich in amorphous silica and quartz, respectively. Bauxite calcined at 600 °C was used as a semi-crystalline alumina source. The calcined product was added to each aluminosilicate with mass ratios calcined bauxite/metakaolin or calcined bauxite/waste fired brick equals 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4. Geopolymer pastes were obtained by adding sodium waterglass to each composition. The hardened pastes were cured at room temperature for 28 days before characterization. The compressive strengths of the geopolymer materials when the mass ratios of calcined bauxite/metakaolin are ranging from 0 to 0.3 increase from 36.33 to 55.09 MPa and drop from 55.09 to 43.19 MPa when that mass ratios increase from 0.3 to 0.4. Whereas those from waste fired brick decrease from 47.81 to 19.91 MPa with increasing the mass ratios. The spectra of the energy dispersive X-ray analysis of geopolymer materials from metakaolin and the one from waste fired brick without addition indicate the formation of Si-rich geopolymer networks. Whereas the one from waste fired brick after the addition of semi-crystalline alumina are mainly composed of Al-rich geopolymer structures. It can be concluded that the semi-crystalline alumina added to the metakaolin spread in the network of the final products while this alumina does not react with amorphous silica contained in the structure of waste fired brick during the geopolymerization.

**Keywords** Amorphous silica · Quartz · Semi-crystalline alumina · Metakaolin · Waste fired brick · Geopolymer materials

## Highlights

- Calcined bauxite was added to metakaolin and waste fired brick using different mass ratios.
- Each obtained powder was used to prepare geopolymer using sodium waterglass from rice husk ash.
- The strengths of the geopolymers from metakaolin increase from 36.33 to 55.09 MPa when the mass ratios increase from 0 to 0.3.
- The strengths drop from 55.09 to 43.19 MPa when that mass ratios decrease from 0.3 to 0.4.
- The strengths of geopolymers from waste fired brick decrease with increasing that mass ratios.

✉ Hervé Kouamo Tchakouté  
htchak@yahoo.fr; hervetchakoute@gmail.com

<sup>1</sup> Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Department of Inorganic Chemistry, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

<sup>2</sup> Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover, Callinstrasse 3, D-30167 Hannover, Germany

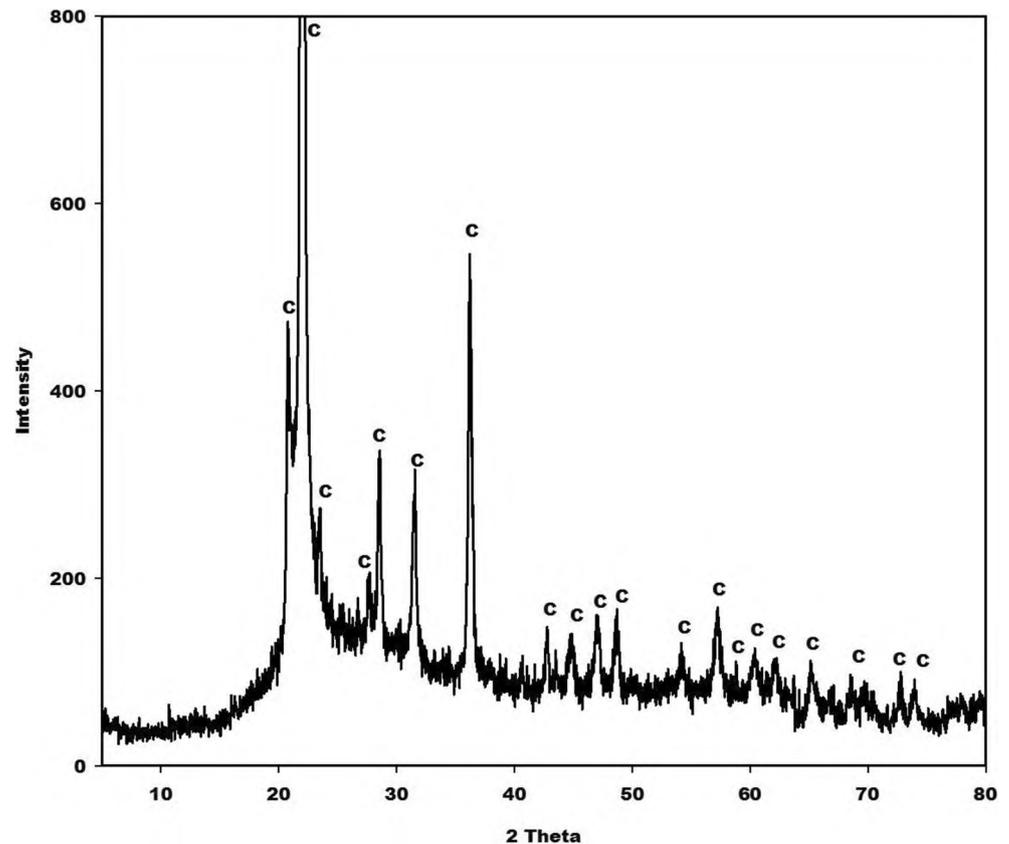
## 1 Introduction

Geopolymer material which was introduced by Davidovits in 1978 is an inorganic polymer generally obtained at room or slightly elevated temperature [1]. Nevertheless, a synthesis of the literature showed that the temperature of the curing geopolymer material depends on the reactivity of the aluminosilicate source and also on the chemical reagent used. Tchakouté et al. [2] used a semi-adiabatic test to estimate the temperature of the reaction medium after adding sodium waterglass to metakaolin. They reported that the temperature of the reaction medium that entails the formation of geopolymer gel is about 38 °C. So, an exothermic reaction occurs during the synthesis of the geopolymer materials. It is worth noting that this exothermic reaction is different to the curing temperature. The chemical ingredient denoted hardener generally used for the preparation of geopolymer material is sodium waterglass with a molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  equal to 1.5 [3]. For the past few years, several researchers used

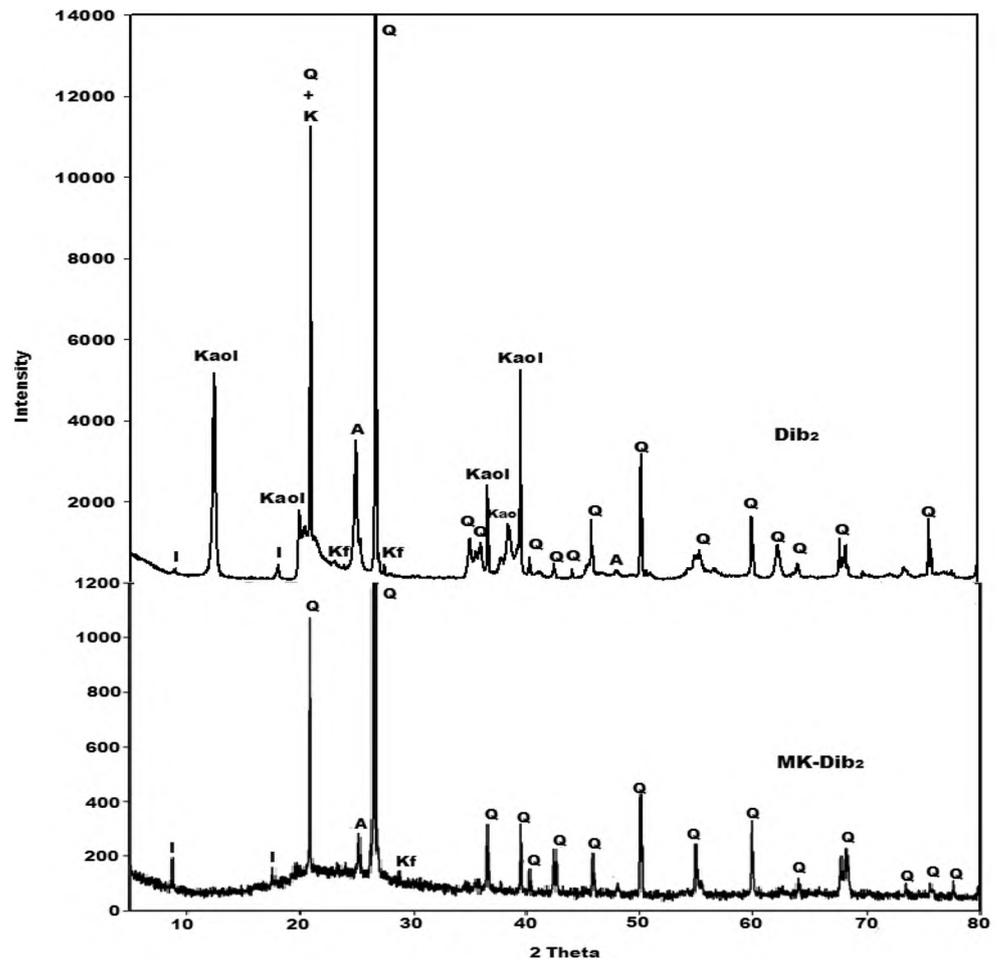
**Table 1** Chemical compositions of kaolin (Dib<sub>2</sub>), bauxite (BaX), rice husk ash (RHA) and waste fired bricks (WB) in wt%. LOI: Loss on Ignition at 1000 °C for 4 h

Samples Oxides	Dib <sub>2</sub> Melele et al. [26]	BaX (Tchamba et al. [25])	RHA Melele et al. [26]	WB (Beleuk à Mougam et al. [27])
Na <sub>2</sub> O	<0.10	/	/	/
MgO	0.10	/	0.28	0.323
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.40	58.10	0.58	22.50
SiO <sub>2</sub>	59.60	1.00	93.20	60.98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.078	0.17	/	0.331
SO <sub>3</sub>	<0.02	0.07	/	/
K <sub>2</sub> O	0.32	/	3.05	0.932
CaO	0.18	0.08	0.57	0.104
TiO <sub>2</sub>	2.21	2.40	0.03	1.728
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	0.06	/	0.0251
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.14	5.54	2.20	9.635
ZnO	/	0.03	/	0.019
SrO	/	0.05	/	0.0049
ZrO <sub>2</sub>	/	0.08	/	0.06185
MnO	/	0.75	1.78	0.138
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0.0398
Rb <sub>2</sub> O				0.0044
CuO				0.008
NiO				0.0106
LOI	10.25	31.67	1.2	3.10

**Fig. 1** X-ray pattern of rice husk ash, RHA. C denote peaks of cristobalite



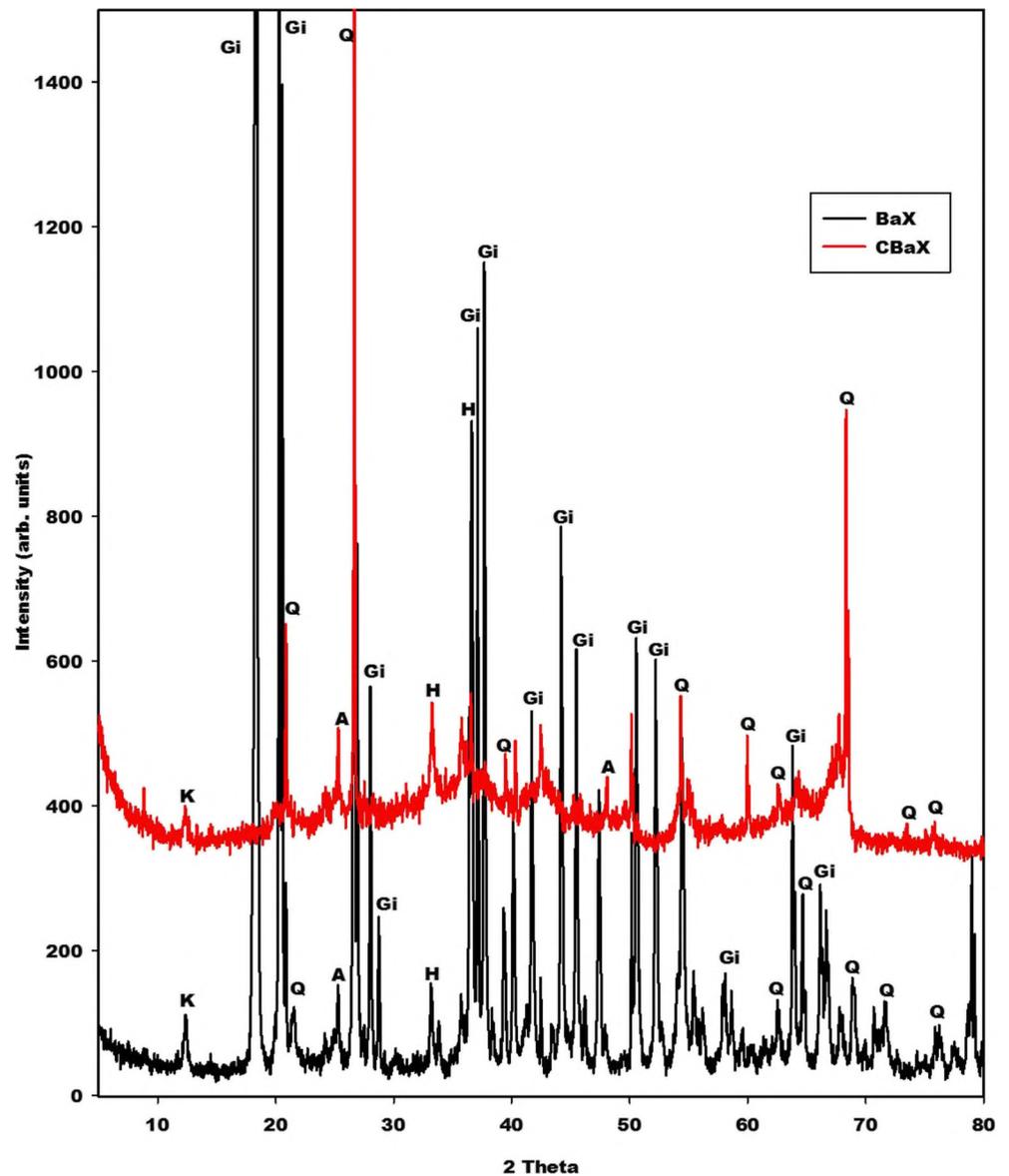
**Fig. 2** X-ray patterns of kaolin, Dib<sub>2</sub>. Kaol, I, Kf, A and Q denote peaks of kaolinite, illite, K-feldspars, anatase and quartz, respectively



phosphoric acid for the synthesis of acid-based geopolymers [4–11]. These researchers are reported that the main phase present in the network is poly(phospho-siloxo) and the mechanism has been tremendously described by Davidovits [12]. Whereas, those prepared in the alkaline condition depend on the molar ratio Si/Al in the network. For example, when the molar ratio Si/Al in the network is 1.0, the main phase is called poly(sialate). For the molar ratios, Si/Al equals 2.0 and 3.0, the main amorphous phases which are prevailing in the structures of the final products are poly(sialate-siloxo) and poly(sialate-disiloxo), respectively. The properties of the geopolymer materials prepared in alkaline medium and acidic medium (phosphoric acid) depend on the raw aluminosilicate used [10, 13]. The findings work of Bewa et al. [13] indicates that the presence of higher iron oxide, amorphous silica and quartz content in the raw aluminosilicate material affect positively the compressive strengths of acid-based geopolymers. In the same way, Banenzoué et al. [10] reported that the pure aluminosilicate material is not suitable for the synthesis of acid-based geopolymer materials. It is worth mentioning that the aluminosilicate sources generally used for the synthesis of

geopolymer materials are composed of the amorphous phases associated with crystalline minerals. The amorphous phase is mainly constituted of silica and alumina associated with sometimes amorphous iron oxide and so on. The crystalline phases which to go with the amorphous phase or glass phase generally observed depend on the raw aluminosilicate used. The raw aluminosilicate sources could be a by-product of the metallurgical industry and thermal power plants such as blast furnace slag and fly ash, respectively. It exists also natural materials like volcanic scoria, laterite, kaolin, etc. In order to increase the reactivity of certain materials, for example, kaolin was calcined at about 700 °C [14] and laterite or indurated laterite was heated at about 600 °C [15]. Concerning the natural aluminosilicates, all the Cameroonian territory is constituted of deposits of kaolins [16], laterites [17] and volcanic scoria [18, 19]. Bewa et al. [13] reported that there are aluminosilicate sources that are rich in amorphous silica and others rich in crystalline silica. Silica is among the most common mineral in the earth's area. This mineral is also denoted silicon dioxide [20] and it can have an amorphous and crystalline structure. The most common form of

**Fig. 3** X-ray patterns of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX). K, Gi, Q, A and H denote peaks of kaolinite, gibbsite, quartz, anatase and hematite, respectively



crystalline silica generally present in the aluminosilicate material is called quartz. It is important to note that this quartz is nearly chemically inert contrary to the amorphous one which has a great reactivity for example in the alkaline solution. This could be related to the fact that quartz features a lower hydroxyl group (OH) content. Whereas, the amorphous ones like silica fume, precipitated silica and

silica from crops products such as rice husk ash, sugarcane bagasse ash and wheat husk ash have a huge hydroxyl groups content [21–23]. It is important to note that the achievement of the amorphous silica from these crops materials depend on the calcination temperature. Concerning bauxite, Nguimatsia and Yongue [24] reported that bauxite was found in the Western region of Cameroon more

**Table 2** Mixed design of the geopolymer materials from metakaolin

Samples ID	Metakaolin (g)	Calcined bauxite (g)	Chemical reagent (g)	Calcined bauxite/metakaolin
GMK0	250	0	187.5	0
GMK25	250	25	187.5	0.1
GMK50	250	50	187.5	0.2
GMK75	250	75	210.8	0.3
GMK100	250	100	227.5	0.4

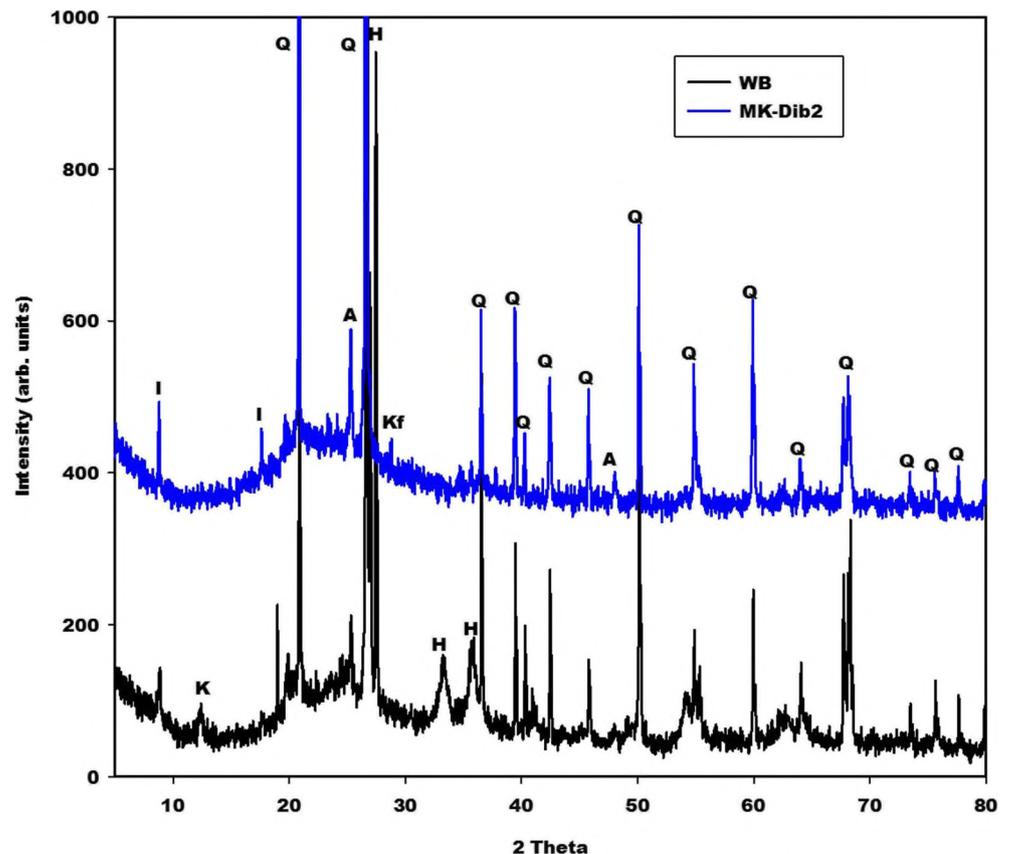
**Table 3** Mixed design of the geopolymer materials from Waste fired brick

Samples ID	Waste fired brick (g)	Calcined bauxite (g)	Chemical reagent (g)	Calcined bauxite/waste fired brick
GWB0	250	0	187.5	0
GWB25	250	25	227.5	0.1
GWB50	250	50	227.5	0.2
GWB75	250	75	210.8	0.3
GWB100	250	100	227.5	0.4

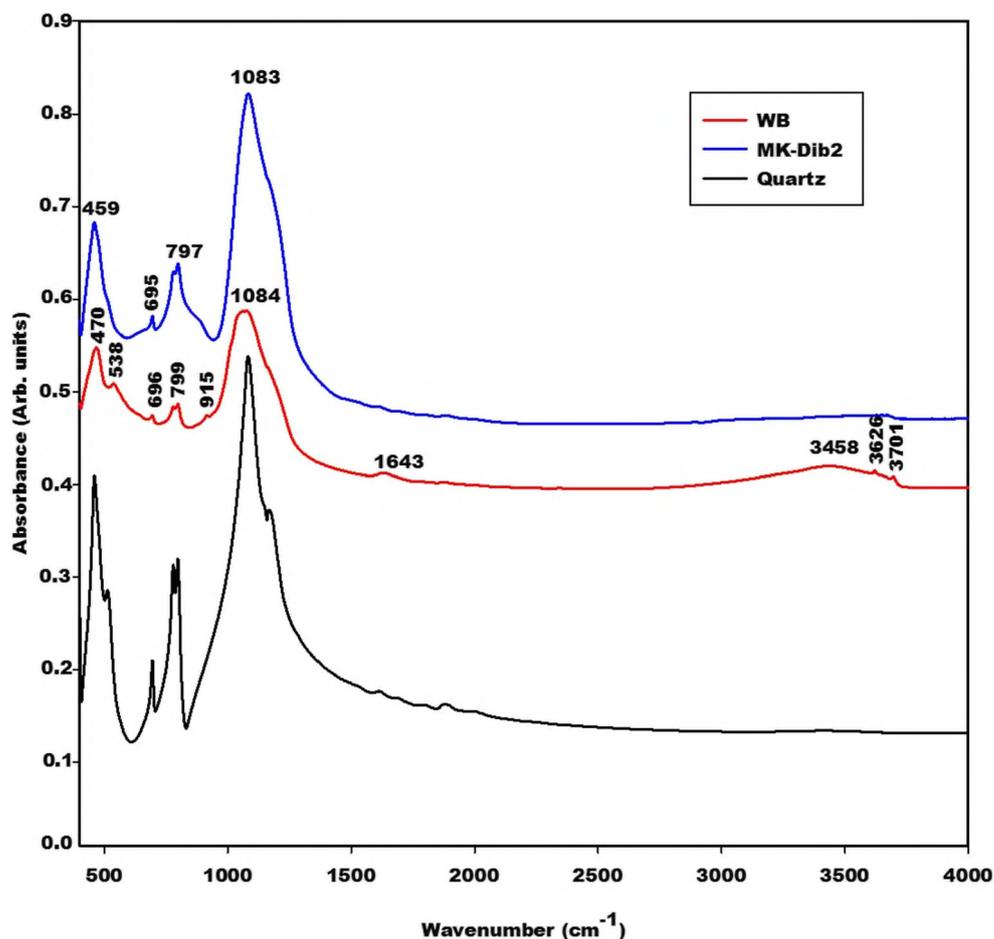
specifically in the locality of Fongo Tongo. Little deposit of this alumina ore is found as well in the locality of Nkongsamba in the Littoral region of Cameroon. The huge deposit is located at Minim-Martap in the department of Vina in the Adamawa region of Cameroon [25] which could be among the most important in the world. This has been confirmed by the company Canyon Resources which estimates about 900 million tonnes of bauxite with about 250 million tonnes of “very high grade” bauxite at the Minim-Martap. Another alumina source is red mud which is bauxite residue (waste) that originated in the processing of bauxite into aluminium [26]. The investigation of the influence of alumina in geopolymerization has been done by several researchers. For example, Le et al. [27] investigated the role of active silica and alumina in

geopolymerization by varying the molar concentration of NaOH. They reported that the active oxides can participate in the geopolymer reactions, i.e. silicon atoms can be linked by a “bridging” oxygen (Si-O-Si) to form independent polymer chains, while aluminum atoms can only replace silicon atoms in Si-O-Si polymer chains to form Si-O-Al [27]. Zidi et al. [28] studied the influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the mechanical, structural and thermal properties of geopolymers. They concluded that the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles to alkali-activated geopolymer materials induces more nucleation sites leading to the formation of more sialate bonds in the system. Phoo-ngernkham et al. [29] concluded that the incorporation of nano-alumina has a more effective influence on the structural and mechanical properties of geopolymer

**Fig. 4** X-ray patterns of waste fired brick (WB) and metakaolin (MK-Dib<sub>2</sub>). I, K, Kf, A and H denote peaks of illite, kaolinite, K-feldspar, anatase and hematite, respectively



**Fig. 5** Infrared spectra of waste fired brick (WB) and metakaolin (MK-Dib<sub>2</sub>)



materials than nano-silica. Zheng et al. [30] and Duxson et al. [31] reported that lower Si/Al ratio results in a larger surface area of geopolymer beneficial for adsorption capacity. Tchakouté et al. [32] compare the compressive strengths of geopolymer cement from metakaolin and volcanic ash using amorphous alumina as a supplementary Al source. They concluded that 20 and 40% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lead to 18.1 and 32.4% increases in the compressive strengths of geopolymer cements from metakaolin and volcanic ash, respectively. The findings work of Bewa et al. [13] indicated that waste fired brick and metakaolin used in the present work contain a higher amorphous silica and quartz content, respectively. The properties of the geopolymer materials from the addition of semi-crystalline alumina on these aluminosilicates are not yet elucidated.

The main target of this work is to investigate the behaviour of the semi-crystalline alumina added to the aluminosilicates rich in amorphous and crystalline silica during the geopolymerization process. The hardener used as an alkaline reagent in this work is a sodium waterglass from rice husk ash containing a molar ratio SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O equal to 1.6.

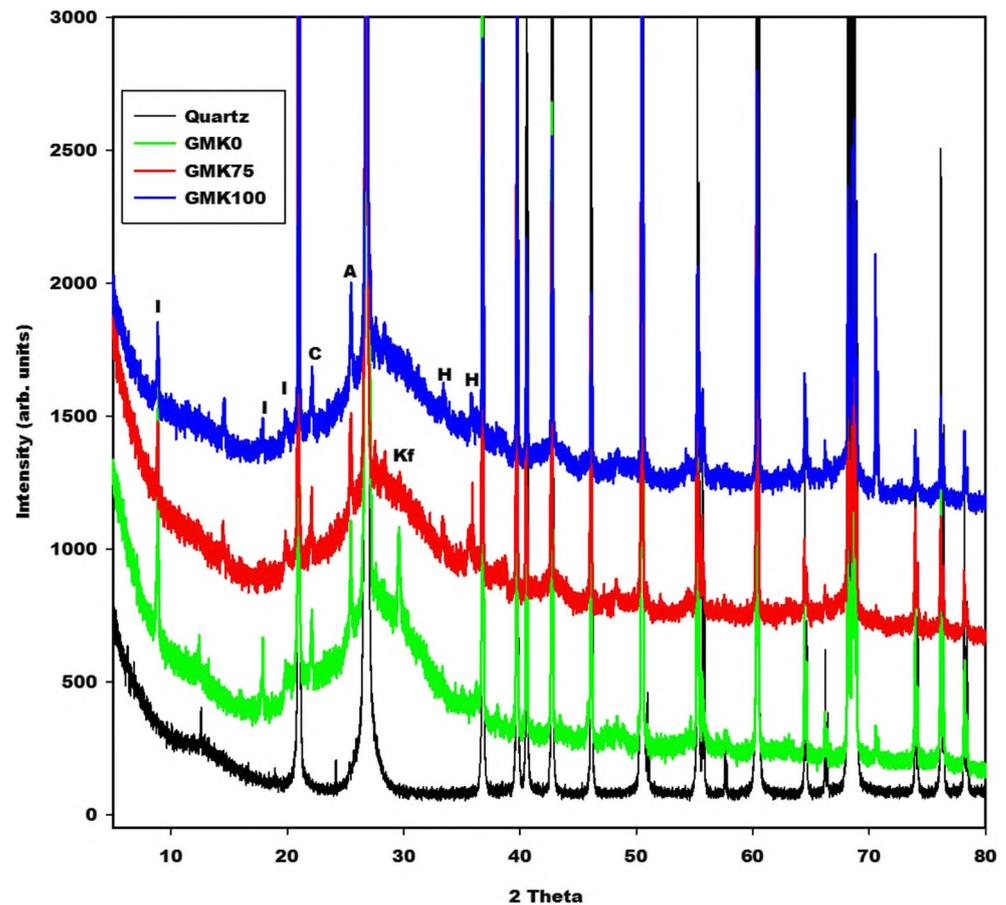
The behaviour of the semi-crystalline alumina added to the aluminosilicates rich in amorphous and crystalline silica during the geopolymerization process is investigated by the measurement of the compressive strengths. The structural properties have been studied using X-ray diffractometry and infrared spectroscopy. The quartz and amorphous phases content has been also estimated. The microstructure has been monitored using the scanning electron microscope coupled with the energy dispersive X-ray analysis.

## 2 Materials and Experimental Methods

### 2.1 Materials

The aluminosilicates rich in silica used in this investigation are waste fired brick and kaolin. The alumina and silica sources are bauxite and rice husk ash, respectively. Waste fired brick has been provided by the Local Materials Promotion Authority (MIPROMALO) situated in the Centre region of Cameroon. Kaolin was harvested from Dibamba in the

**Fig. 6** X-ray diffractograms of geopolymer materials from metakaolin (GMK0, GMK75 and GMK100) and quartz. I, C, Kf, A and H denote peaks of illite, cristobalite, K-feldspar, anatase and hematite, respectively



Littoral region of Cameroon. Bauxite was collected from Mini-Martap in the Adamawa region of Cameroon. Rice husk ash was provided by Upper Nyong Valley Development Association (UNVDA). This company is situated in Ndop in the Department of Ngoketundjia, Region of North-West (Cameroon). The silica source with white colour has been calcined in the open air for 4 h by UNVDA before being ground in small pieces. Once collected, waste fired brick, kaolin and bauxite were first dried in air for 24 h and then broken into small pieces using a hammer. Each piece of waste fired brick, kaolin, bauxite and rice husk ash were pulverized separately in the ball mill (MGS, Srl) for 45 min. The resultant powder of each material was sieved through 125  $\mu\text{m}$  and the obtained powders of waste fired brick, kaolin, bauxite and rice husk ash were denoted WB, Dib<sub>2</sub>, BaX and RHA, respectively. The powders of kaolin and bauxite were transformed to metakaolin (for kaolin) and semi-crystalline alumina (for bauxite) by the calcination at 700 °C (for 4 h) and 600 °C (for 2 h), in order to obtain the powders, denoted MK-Dib<sub>2</sub> and CBaX, respectively. The heating and cooling rate of 5 °C/min are maintained during the calcination of these materials. NaOH pellet was

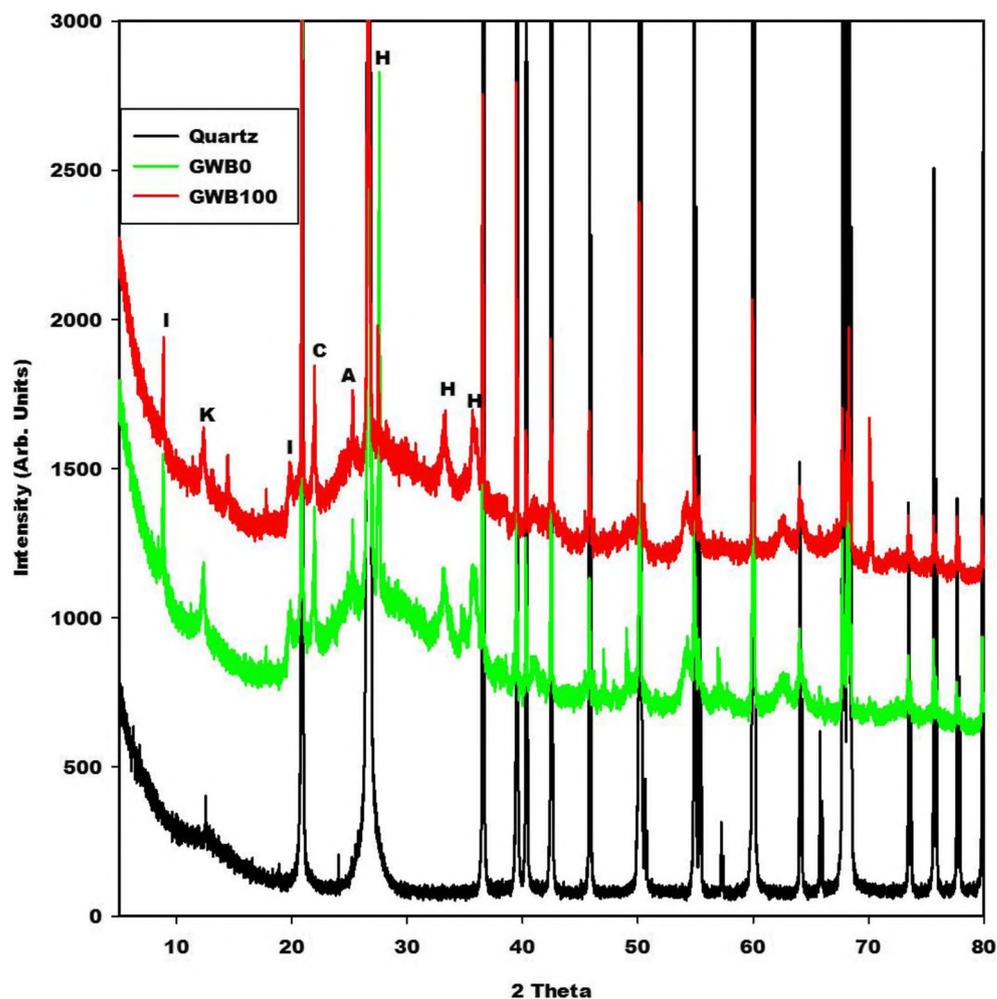
provided by the laboratory-grade granules (96 wt%, Sigma Aldrich, Italy). The chemical compositions of kaolin (Dib<sub>2</sub>), rice husk ash (RHA), bauxite (BaX) and waste fired brick (WB) have been reported in Table 1. It is important to mention that kaolin and rice husk ash have been described by Melele et al. [33]. The X-ray pattern of rice husk ash (RHA) is displayed in Fig. 1 and those of kaolin (Dib<sub>2</sub>) is presented in Fig. 2. The X-ray patterns of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX) are depicted in Fig. 3. Bauxite and waste fired brick have been studied by Tchamba et al. [25] and Beleuk à Mougam et al. [34], respectively. The bauxite and semi-crystalline alumina is already described by Moudio et al. [35]. Commercial quartz from Fluka was used as reference crystalline silica.

## 2.2 Experimental Methods

### 2.2.1 Preparation of Sodium Waterglass from Rice Husk ash

Sodium waterglass containing a molar ratio SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O equal to 1.6 has been prepared using rice husk ash and sodium hydroxide. For its preparation, water was added to the sodium

**Fig. 7** X-ray diffractograms of geopolymer materials from waste fired brick (GWB0 and GWB100) and quartz. I, C, K, A and H denote peaks of illite, cristobalite, kaolinite, anatase and hematite, respectively



hydroxide pellet in order to obtain sodium hydroxide solution. The whole was mixed with rice husk ash. The mixture was heated for about 1 h at 100 °C using a magnetic stirrer to obtain sodium waterglass.

### 2.2.2 Synthesis of Geopolymer Materials

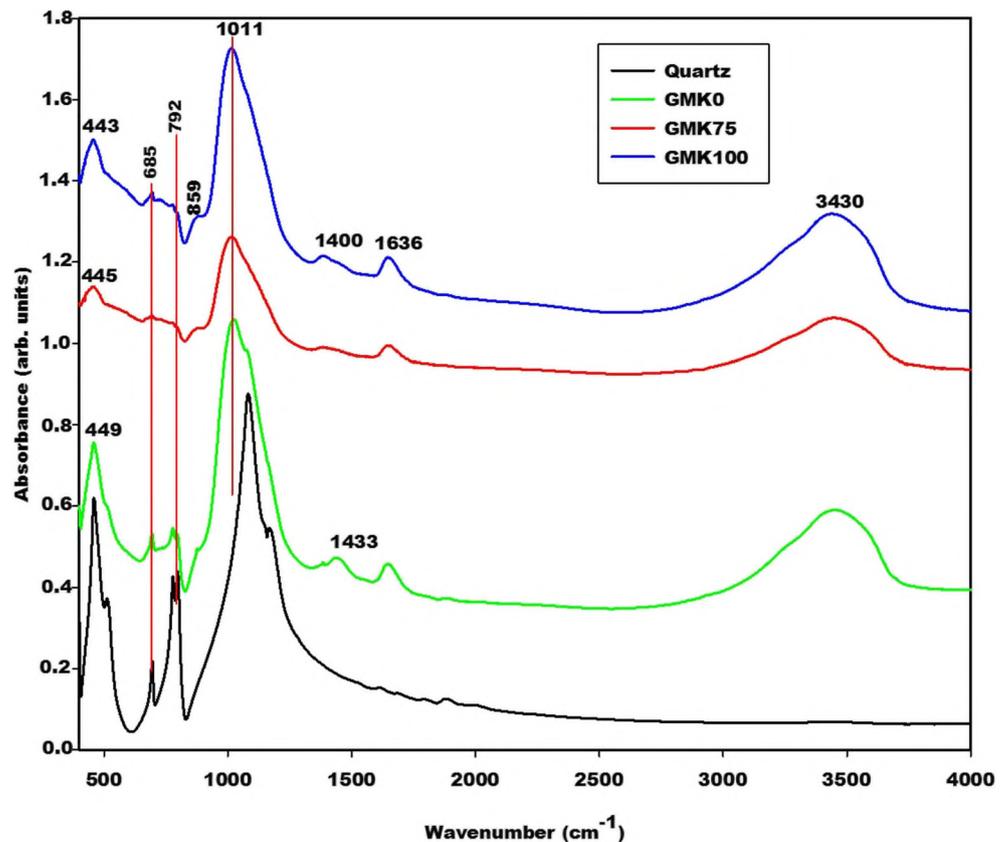
Geopolymer materials were synthesized by adding firstly metakaolin or waste fired brick to calcined bauxite. The mass ratios of the raw materials (calcined bauxite,

metakaolin and waste fired brick) designed as calcined bauxite/metakaolin or calcined bauxite/waste fired brick are equal to 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4. The prepared sodium waterglass was added to each aforementioned mixture and blended for about 5 min to obtain the fresh pastes of geopolymer materials for each composition. The obtained fresh pastes were moulded in the cubic moulds (40 mm) and vibrated for about 2 min using a vibrating table. The moulded pastes were covered with plastics and left in the laboratory for 24 h before demoulding. Afterwards, the

**Table 4** Amorphous and crystalline phase contents (wt%)

Specimens	GMK0	GMK75	GMK100	GWB0	GWB100
Quartz (wt%)	50	57	37	31	32
Other crystalline phases (wt%)	14	1.6	19	28	22
Total crystalline phases (wt%)	64	58.4	56	59	54
Amorphous phases (wt%)	36	41.6	44	41	46

**Fig. 8** Infrared spectra of geopolymer materials from metakaolin (GMK0, GMK75 and GMK100) and quartz



demoulded specimens were maintained at room temperature of the laboratory for 28 days before testing their compressive strengths. Geopolymer materials from the mass ratios calcined bauxite/ metakaolin equals to 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 are denoted GMK0, GMK25, GMK50, GMK75 and GMK100, respectively. Whereas those from these mass ratios calcined bauxite/waste fired brick are called GWB0, GWB25, GWB50, GWB75 and GWB100, respectively. The mixed design of the geopolymer materials from metakaolin and waste fired brick have been reported in Tables 2 and 3, respectively.

### 2.2.3 Methods of Characterisation of Raw Materials and Metakaolin-based Geopolymer Cements

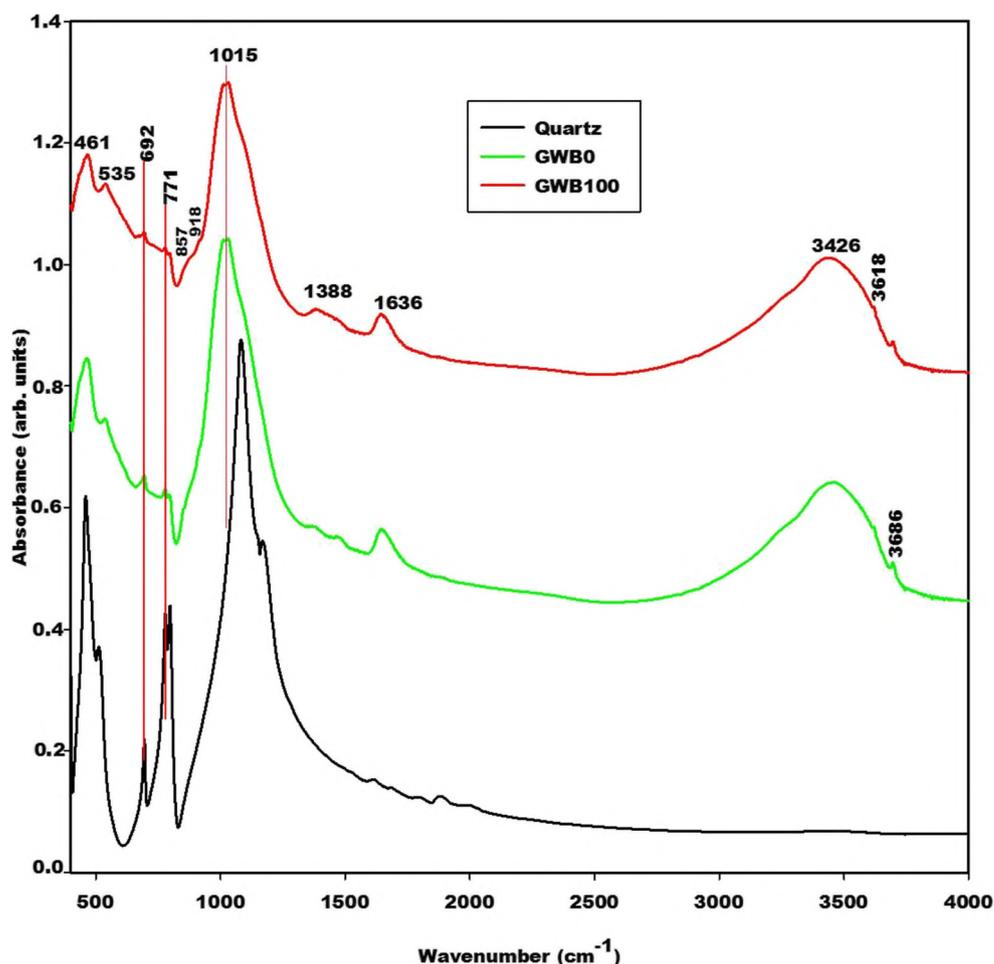
The behaviour of the semi-crystalline alumina added to the aluminosilicates rich in amorphous and crystalline silica during the geopolymerization process was assessed by measuring their compressive strengths. The structural properties of the geopolymer materials have been investigated on the powders using an X-ray diffractometer and infrared spectrometer

apparatus. The microstructure has been studied by the observation of the fragments on the geopolymer materials using a scanning electron microscope (SEM). The spectra of different zones of the selected specimens were recorded using the EDS analysis during the observation of fragments on the microscope.

The compressive strengths of the prepared geopolymer materials were measured on an automatic hydraulic press with a 250 kN capacity (Impact Test Equipment Limited, UK KA20 3LR) according to the DIN 1164 standard using a loading rate kept constant at 0.500 MPa/s. The fragments of the selected compositions such as GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 and GWB100 after compressive strengths testing were collected. One part was used for SEM observations and the others were finely ground in a porcelain mortar. The obtained powders were used for registering their X-ray diffractograms and infrared spectra.

The X-ray patterns of the selected geopolymer materials and quartz were performed on a Bruker D8 Advance equipped with LynXeye XE T detector detecting  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  in Bragg Brentano geometry. The range between 5 and 80° ( $2\theta$ ) was measured for 1 h per sample in steps of 0.01°. The crystalline

**Fig. 9** Infrared spectra of geopolymer materials from waste fired brick (GMK0, GMK75 and GMK100) and quartz



phases present in the structure of each specimen were identified using X'Pert HighScore Plus software. Opus-Software was used to calculate the intensities. They were done by simply making 1st baseline correction to get the total intensity (subtract instrumental scattering) =  $S(\text{tot})$ , the baseline correction by subtracting the amorphous and instrumental part ( $S(\text{Cryst})$ ) and finally integrating the intensity of all Quartz peaks ( $S(\text{Qz})$ ).

$$S(\text{amorphous}) = S(\text{Tot}) - S(\text{cryst}) \text{ and } S(\text{cryst}) = S(\text{Qz}) + \text{rest.}$$

The infrared spectroscopy analysis of the selected geopolymer materials were determined using the KBr method where about 200 mg of KBr was mixed with around 1 mg of the sample. The whole was mixed in an agate mortar and pressed at 100 kN using a hydraulic press (ENERPAC P392, USA). The obtained pellets were used to record the spectra with the resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$  and 16 scans using a Bruker Vertex 80v. The data were collected using OPUS software.

The selected fragments of geopolymer materials after gold/palladium-coating were used for the micrograph image observations coupled with microanalysis using energy dispersive X-ray analysis (EDS). The observation of the selected fragment of the microscope was done on a LEICA EM ACE600 with an acceleration voltage of 20.0 kV.

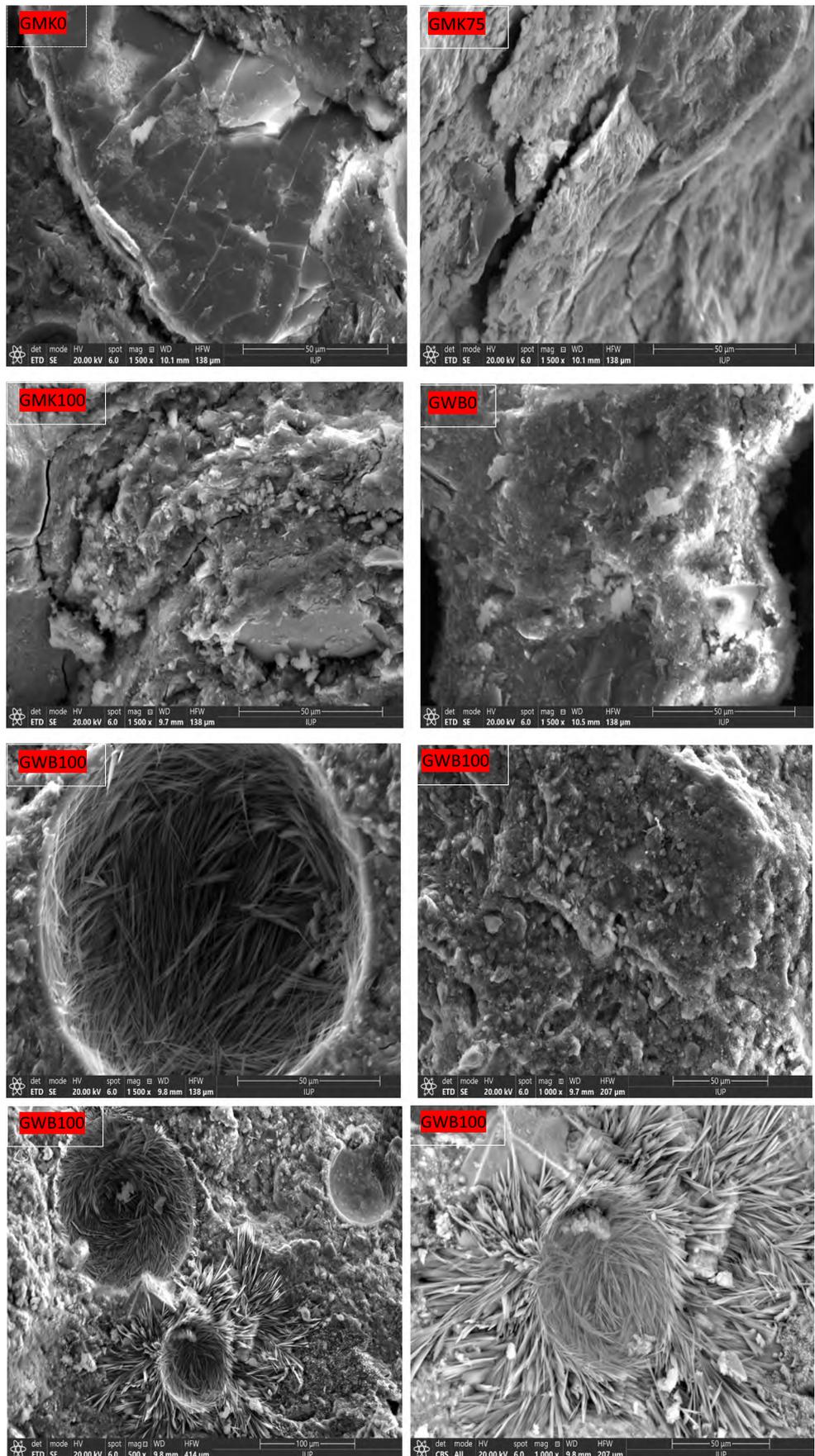
## 3 Results and Discussion

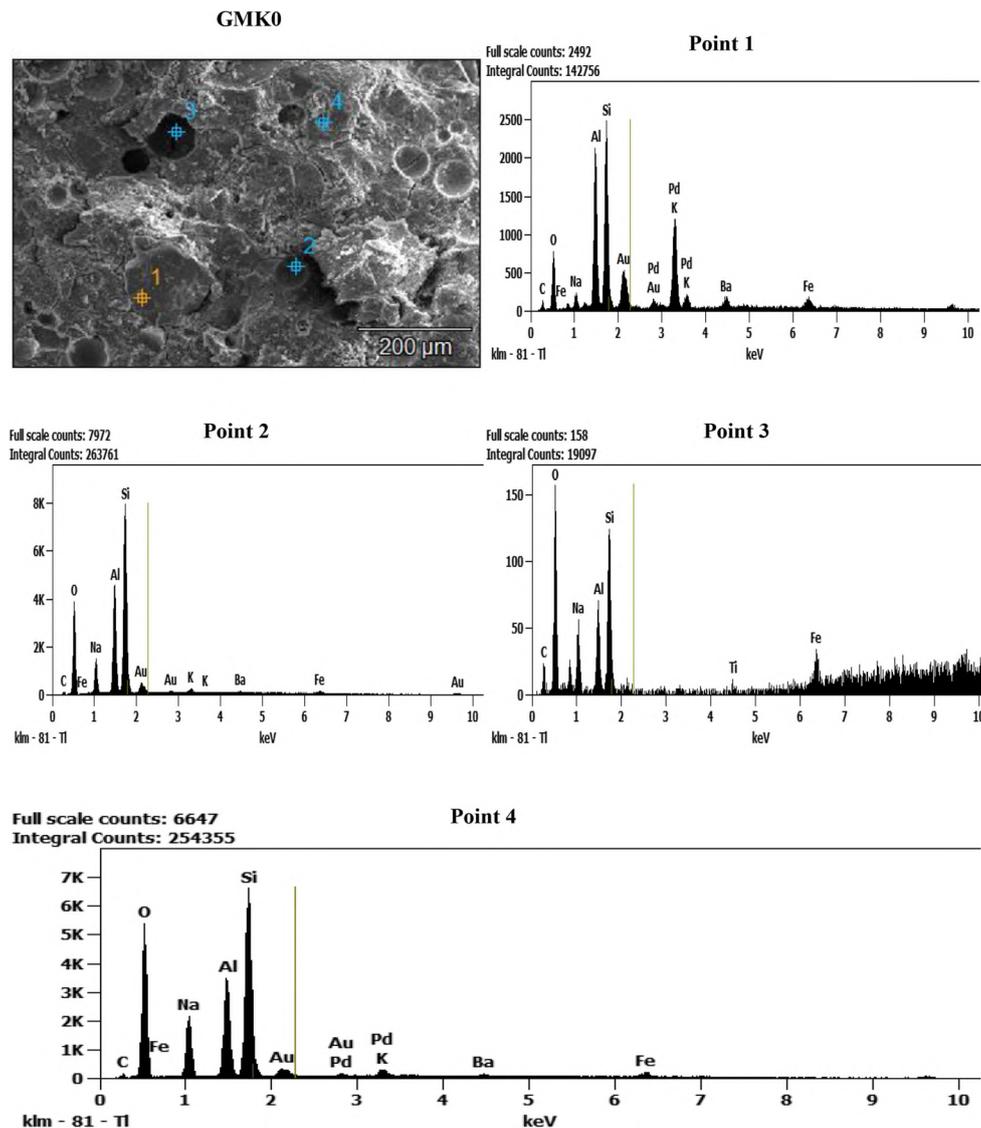
### 3.1 Characterisation of Starting Materials

#### 3.1.1 X-ray Patterns

The X-ray powder diffractograms of waste fired brick (WB), metakaolin (MK-Dib<sub>2</sub>) and quartz as reference are reported in Fig. 4. Both X-ray patterns display the peaks of illite, anatase and quartz. In addition to these crystalline minerals, the main peak of K-feldspar is observed on the diffractogram of

**Fig. 10** Micrography images of the selected geopolymer materials (GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 and GWB100)





**Fig. 11** Microanalysis investigation (EDS) of the selected geopolymer materials (GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 and GWB100)

metakaolin, whereas, the one of waste fired brick indicates the peaks of hematite and residual kaolinite. The broad peaks of hematite observed at about  $33.12$  and  $35.62$   $^{\circ}(2\theta)$  could be related to the presence of semi-crystalline hematite [13]. Both diffractograms likewise illustrate the broad hump structure between  $15$  and  $38$   $^{\circ}(2\theta)$  corresponding to the formation of metakaolinite (amorphous aluminosilicate phase) in the structure of waste fired brick and metakaolin [13, 31].

### 3.1.2 Infrared Spectra

Figure 5 illustrates the infrared spectra of waste fired brick (WB), metakaolin (MK-Dib<sub>2</sub>) and quartz as reference. The absorption bands situated at  $470$  and  $459$   $\text{cm}^{-1}$  on the spectra of waste fired brick and metakaolin, respectively, are assigned to the bending vibration modes of

siloxane (Si-O-Si) bonds [36]. The band that appears at  $538$   $\text{cm}^{-1}$  on the spectrum of waste fired brick is associated with the vibration modes of Fe-O of hematite. This corroborates the X-ray diffractogram of WB which shows the peaks of hematite. The absorption bands at  $696 - 695$  and  $799 - 797$   $\text{cm}^{-1}$  indicated the presence of quartz [37]. Those at  $915$ ,  $3626$  and  $3701$   $\text{cm}^{-1}$  on the spectrum of waste fired brick are attributed to the residual kaolinite. The presence of kaolinite is confirmed by the appearance of the main reflection peak of kaolinite at around  $12.2^{\circ}$  ( $2\theta$ ) on the XRD pattern of WB (Fig. 5). The absorption bands with low intensity at about  $1643$  and  $3458$   $\text{cm}^{-1}$  observed on the spectrum of waste fired bricks are attributed to the vibration modes of H-O-H and O-H of water molecules and silanol groups, respectively. It can be seen that the main absorption bands at  $1083$   $\text{cm}^{-1}$  for metakaolin and  $1084$   $\text{cm}^{-1}$  for waste fired brick are

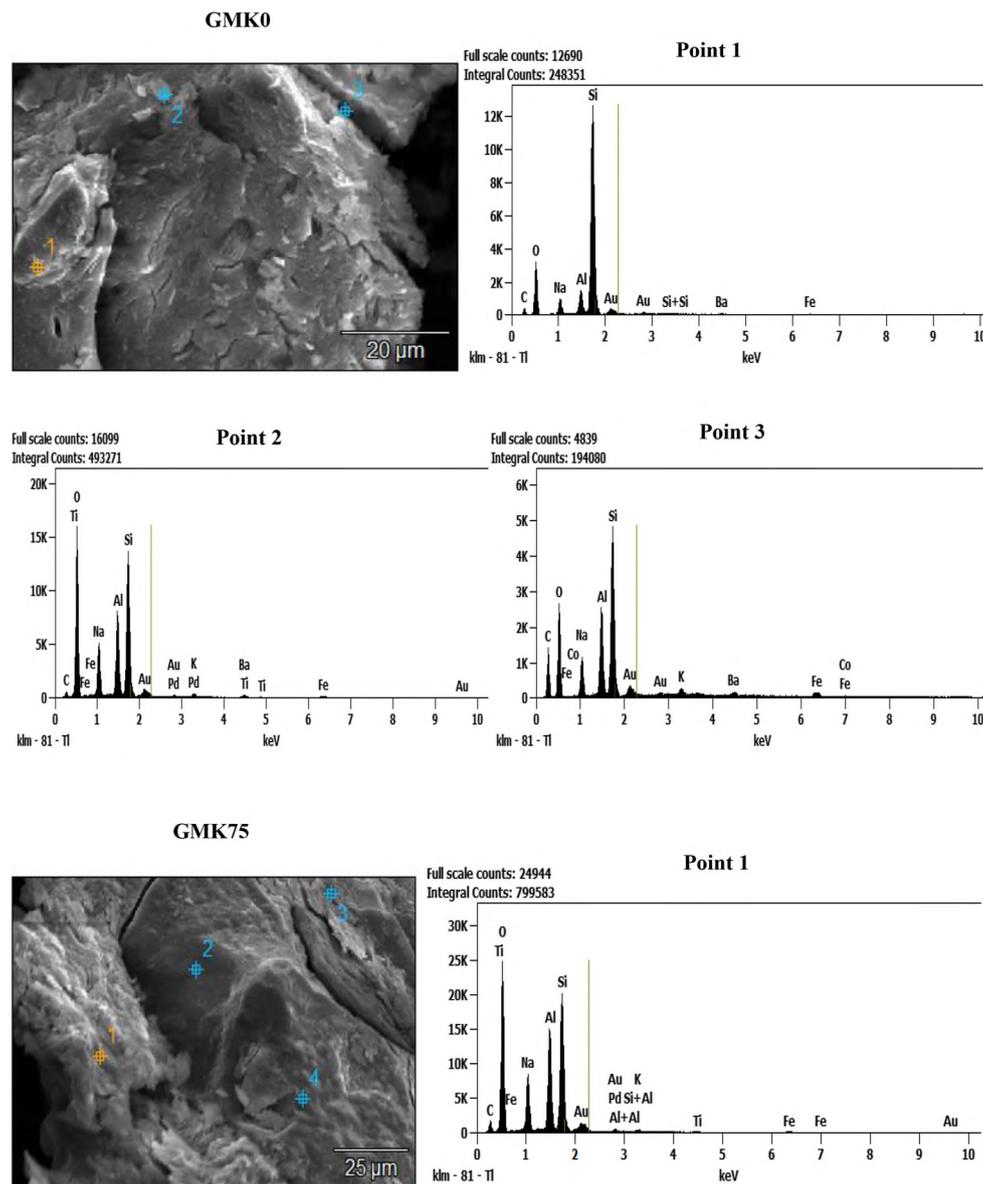


Fig. 11 (continued)

narrow and broad, respectively. Compared to the spectrum of quartz, it is obvious that the narrow main band observed on the spectrum of metakaolin could be attributed to the higher quartz content and the broad one on the spectrum of waste fired brick is assigned to the higher amorphous phase content. Regarding the chemical composition of metakaolin and waste fired brick reported in Table 1, it can be seen that metakaolin and waste fired brick contain 59.60 and 60.98 wt% of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), respectively. The combination of the chemical compositions and the infrared spectra results of these raw materials leads us to conclude that metakaolin is rich in crystalline silica (quartz) and waste fired brick is rich in amorphous silica. The higher quartz content in the

structure of metakaolin is also confirmed by the higher intensities of the absorption bands that appear at 459, 695 and  $797\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 5). It is important to indicate that the absorption band values present on the spectra of MK-Dib<sub>2</sub> and WB have been described by Melele et al. [31] and Bewa et al. [13], respectively.

## 3.2 Characterisation of Geopolymer Materials

### 3.2.1 X-ray Diffractograms, Crystalline and Amorphous Phases Content

Figures 6 and 7 display the X-ray patterns of the selected geopolymer materials from metakaolin (GMK0, GMK75

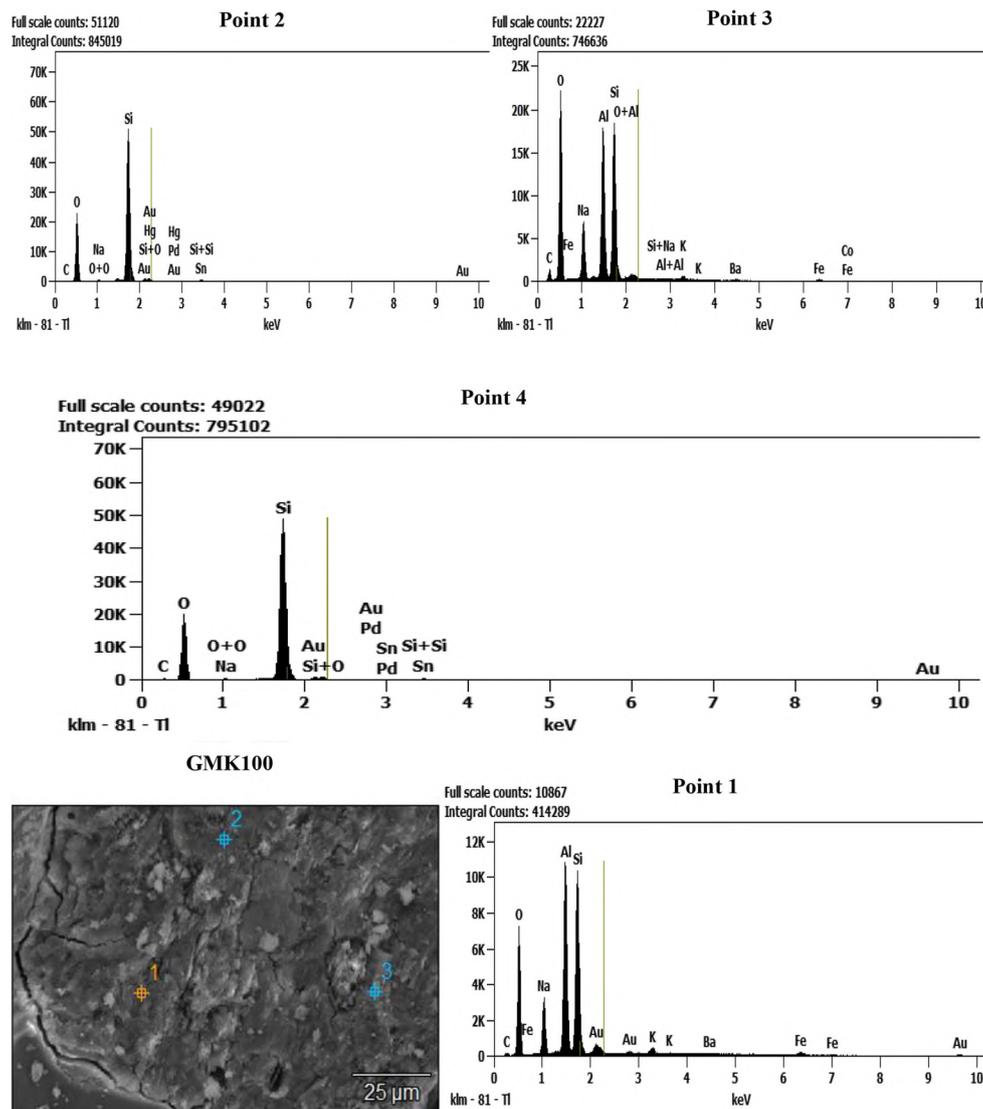


Fig. 11 (continued)

and GMK100) and waste fired brick (GWB0 and GWB100), respectively, with quartz reference. The diffractograms of all geopolymer materials show the peaks of illite, anatase, hematite, cristobalite and quartz. The cristobalite presented on the X-ray patterns of geopolymer materials is come from sodium waterglass indicating that this mineral does not dissolve in an alkaline medium during the preparation of sodium waterglass from rice husk ash. The presence of hematite in the structure of geopolymer materials from metakaolin after addition to the semi-crystalline alumina comes from calcined bauxite. In addition to these minerals, those from metakaolin indicate the peaks of K-feldspar while those from waste fired brick exhibit the peak of residual kaolinite. Besides these crystalline phases, the X-ray patterns present the broad hump structure between 20 and 40 ° (2θ) corresponding to the formation of the binders in the structure of the final products. The presence of

crystalline and amorphous phases in the structure of geopolymer materials indicate that these inorganic polymers are semi-crystalline materials.

The amount of the crystalline and amorphous phases contained in the structures of geopolymer materials, GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 and GWB100, are presented in Table 4. It was observed that geopolymer materials, GMK0, GMK75 and GMK100 have 36, 41.6 and 44 wt% of amorphous phase content, respectively. The quartz content in the aforementioned geopolymer materials are 50, 57 and 37 wt%, respectively. Whereas, those from waste fired brick GBW0 and GBWB100 are 41 and 46 wt% of amorphous phases, respectively, and 31 and 32 wt% of quartz content, respectively. The specimens from metakaolin contain a higher quartz content compared to those from waste fired brick. It seems that the amorphous phases content increase with increasing

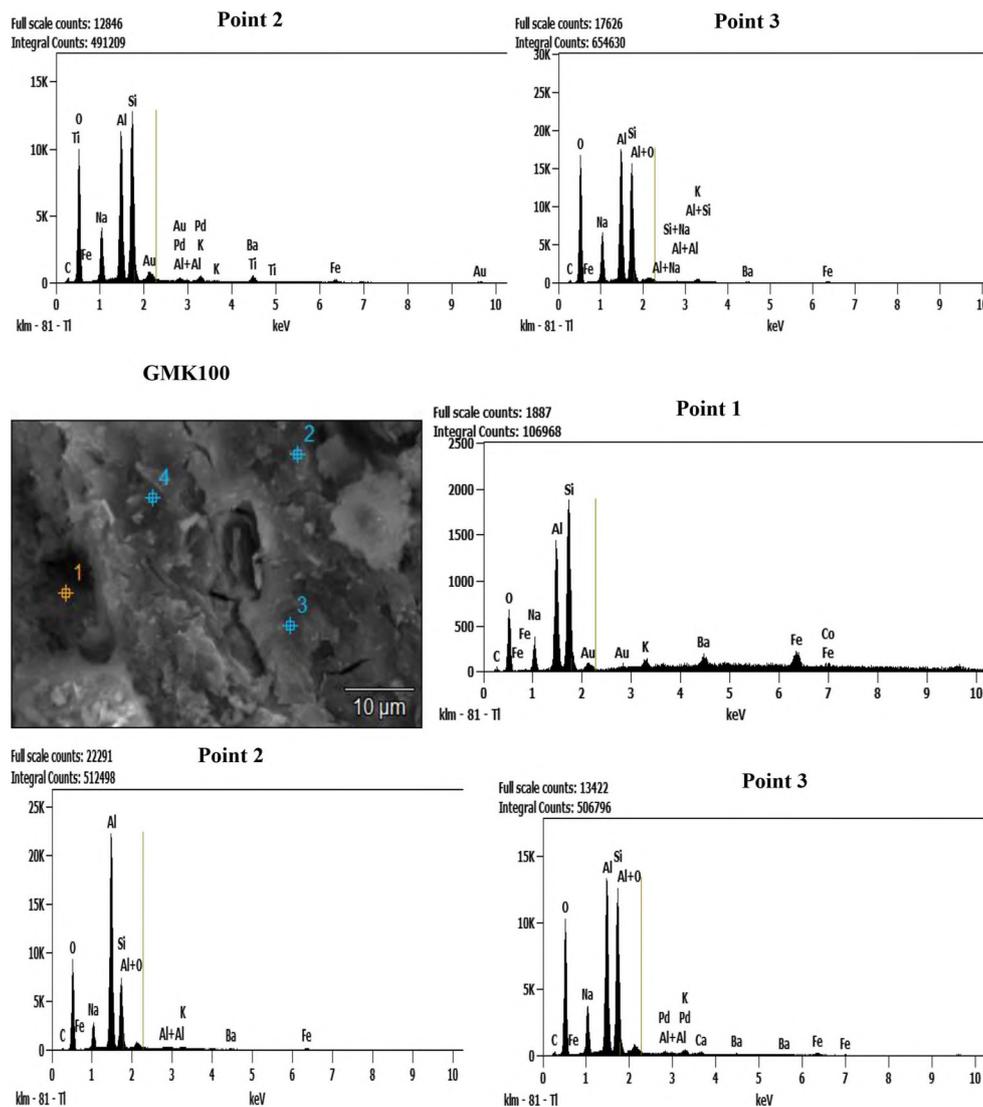


Fig. 11 (continued)

the mass ratios of calcined bauxite/metakaolin and calcined bauxite/waste fired brick. This could be related to the growing of the binder when the mass ratios of calcined bauxite/metakaolin and calcined bauxite/waste fired brick increase. The quartz content in the structure of geopolymer materials from waste fired brick is nearly the same value while the ones from metakaolin increase from 50 to 57 wt% when the mass ratios are ranging from 0 to 0.3. The increase of the quartz content could be related to the addition of calcined bauxite to metakaolin because the X-ray patterns of calcined bauxite show some peaks of this mineral (Fig. 3). The increasing of the mass ratios of calcined bauxite/metakaolin from 0.3 to 0.4 entails a decreasing the quartz content (from 57 to 37 wt%). This could indicate that some quartz particles involve in the geopolymerization process according to the findings work of Bewa et al. [13].

### 3.2.2 Infrared Spectra

Figures 8 and 9 depict the infrared spectra of geopolymer materials from the selected mass ratios calcined bauxite/metakaolin and calcined bauxite/waste fired brick, respectively associated with quartz. The adsorption bands ranging from  $461$  to  $443\text{ cm}^{-1}$  on the spectra of GMK0, GMK75, GMK100, GWB0, GWG100 and the quartz reference are ascribed to the bending vibrations modes of Si-O bonds. The bending one of Fe-O on the spectra of GWB0 and GWB100 (Fig. 9) that appears at  $535\text{ cm}^{-1}$  confirms the presence of hematite observed on the X-ray patterns (Fig. 7). The absorption bands appear at  $685$  and  $792\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectra of GMK0, GMK75 and GMK100. Those observed at  $692$  and  $771\text{ cm}^{-1}$  on the spectra of GWB0 and GWB100 are compared to the spectrum of quartz. It can be seen that these bands

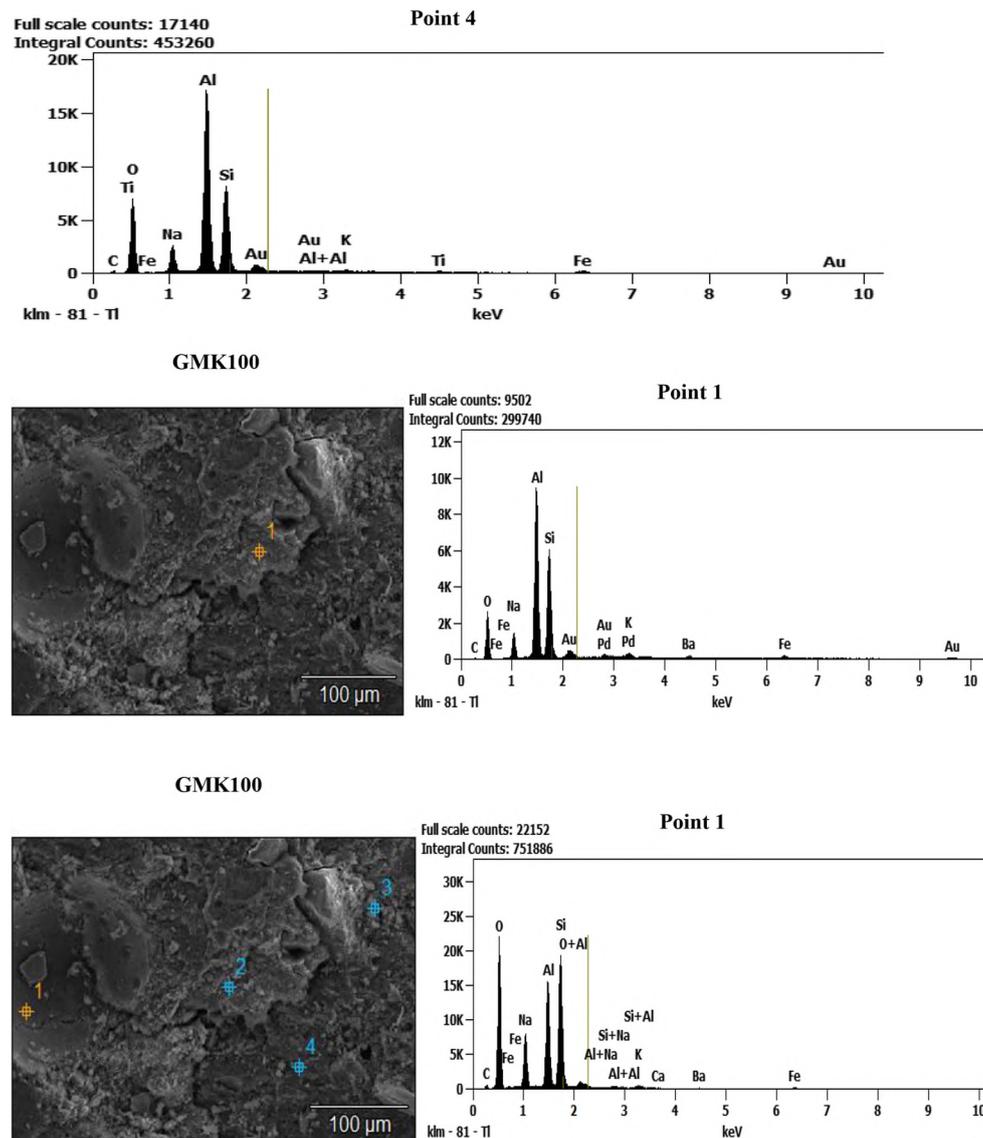


Fig. 11 (continued)

are attributed to the stretching vibration modes of Si-O bonds of quartz. The bands that appear between  $859$  and  $857\text{ cm}^{-1}$  on the spectra GMK0, GMK75, GMK100 and GWG100 are assigned to the bending vibration modes of silanol groups (Si-OH). This band does not appear on the spectrum of GBW0 entailing the higher degree of polycondensation reaction. The main absorption band appears at  $1011\text{ cm}^{-1}$  on the spectra of GMK0, GMK75 and GMK100,  $1015\text{ cm}^{-1}$  on the spectra of GWB0 and GWB100. These bands that belong to the asymmetrical and symmetrical vibration modes of siloxane (Si-O-Si) and sialate (Si-O-Al) bonds appear at  $1083$  and  $1084\text{ cm}^{-1}$  on the spectra of metakaolin (MKDib<sub>2</sub>) and waste fired brick (WB), respectively (Fig. 4). This is due to the formation of 3D dimensional geopolymer materials [28]. The shift of these main bands compared to the ones of metakaolin and waste

fired brick (Fig. 4) could be ascribed to the replacement of Si in Si-O-Si by Al leading to the formation of sialate bonds (Si-O-Al). According to Zidi et al. [28], this replacement offers more nucleation sites. The slight band at  $918\text{ cm}^{-1}$  which is ascribed to the stretching vibrations of Al-OH bonds is observed on the spectrum of GWB100 leading to the low degree of geopolymerization process. This could indicate that the semi-crystalline alumina added to the waste fired brick does not take part in the geopolymerization process. The lower degree of the polycondensation reaction could also be confirmed by the higher intensity of the absorption band that appears at  $1388\text{ cm}^{-1}$  on the spectrum of GWB100 compared to the one of GWB0. This band belongs to the C-O of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  like the one ranging from  $1433$  to  $1400\text{ cm}^{-1}$  on the spectra of GMK0, GMK75 and GMK100. The bands at  $1636$  and

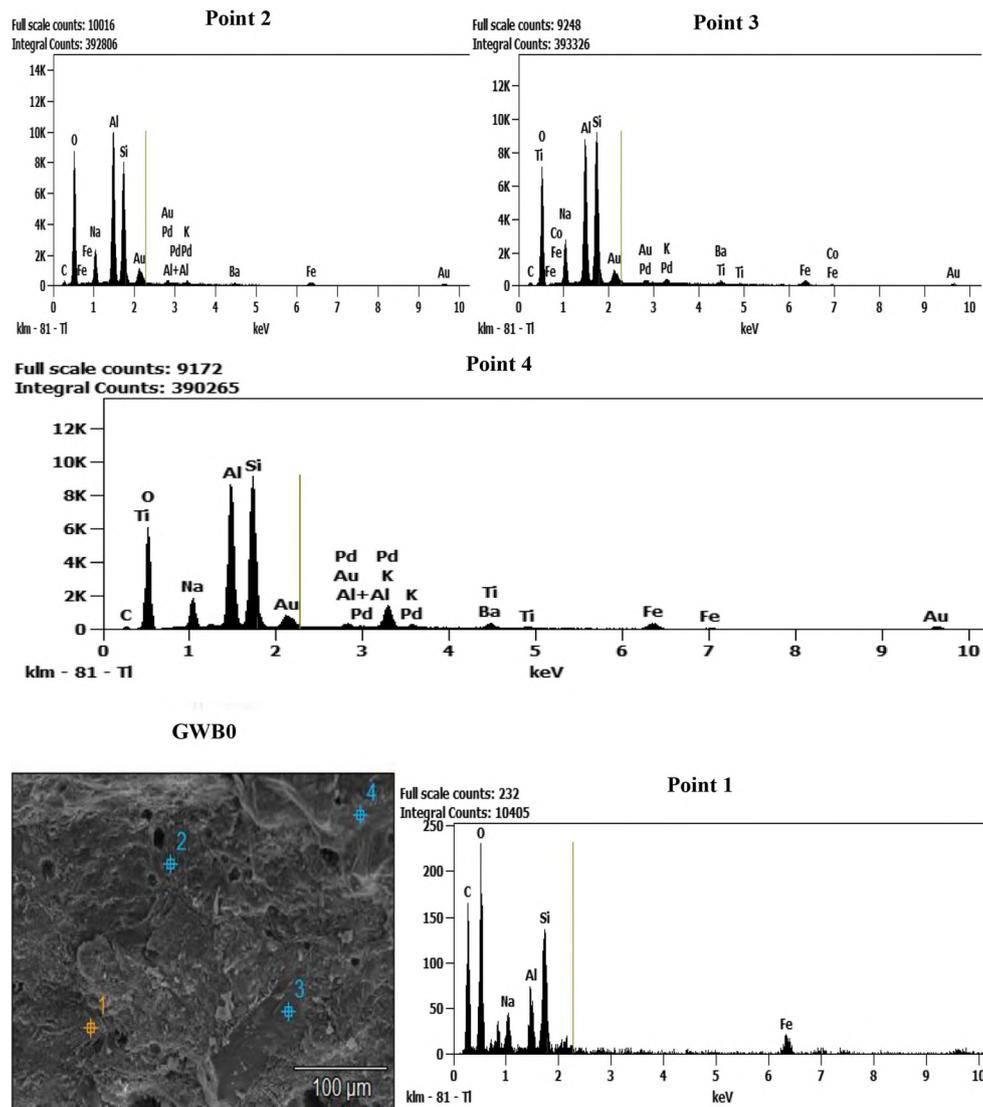


Fig. 11 (continued)

$3426\text{ cm}^{-1}$  are recorded to the bending and stretching vibration modes of H-O-H and -OH bonds of water molecules, respectively. Those with the lowest intensity that appear at  $3618$  and  $3686\text{ cm}^{-1}$  on the spectra of GWB0 and GWB100 are assigned to the residual kaolinite.

### 3.2.3 Micrography Images and Energy-dispersive X-ray Investigations

The micrography images of the selected geopolymer materials (GMK0, GMK75, GMK100, GWB0 and GWB100) are illustrated in Fig. 10. It can be observed that the micrographs of GMK0, GMK75, GMK100 and GWB0 are compacts and they have a homogeneous structure. The homogeneous structure of GMK0, GMK75 and GMK100 could be ascribed to the particles of quartz embedded in the matrix and therefore

act as filler. Whereas the homogeneous one of GWB0 could be related to the formation of a higher siloxane chain content in the network due to the presence of the higher amorphous silica content as emphasized by the FTIR and XRD investigations. Similar observations were noted by Tchakouté et al. [32] and Zidi et al. [28]. However, when the mass ratio calcined bauxite/waste fired brick is 0.4, the fibres appear in the structure of the final product. The appearance of the fibres in GWB100 (Fig. 10) could be due to the agglomeration of the excess semi-crystalline alumina content.

The spectra of the energy dispersive X-ray analysis (EDS) of the selected geopolymer materials known as microanalysis are collected at different zones on the micrograph images at different scales (Fig. 11). It is important to note that the position of the peaks observed on each spectrum indicates the element and the intensity of each signal belongs to the

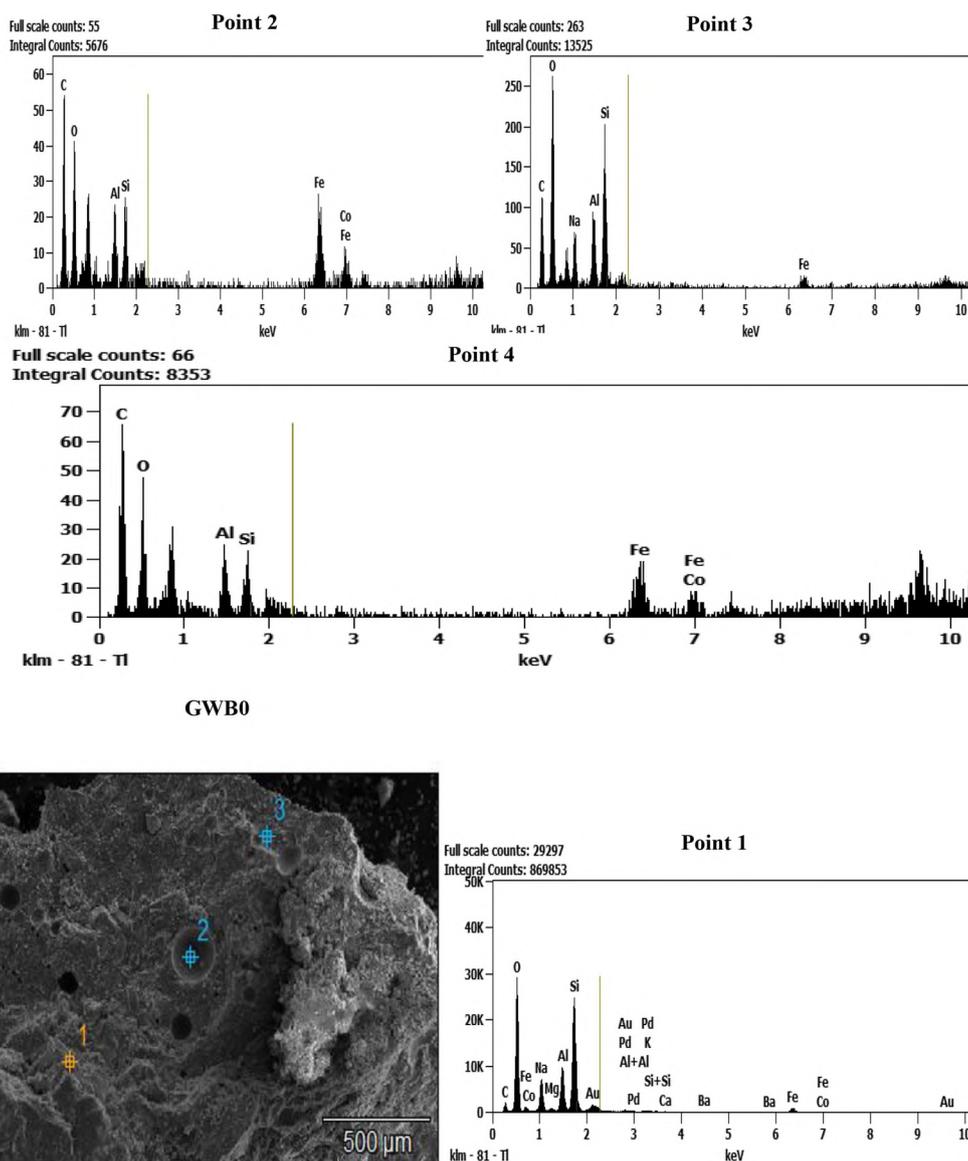


Fig. 11 (continued)

concentration of each element. The image of GMK0 observed at 200  $\mu\text{m}$  presents 4 points denoted 1, 2, 3 and 4. Whereas the one at 20  $\mu\text{m}$  displays 3 points (1 to 3). The spectra of the first image (1, 2, 3 and 4) indicate that the geopolymer networks are rich in silica and the image observed at 20  $\mu\text{m}$  presents the same trend associated with quartz (point 1) embedded in the geopolymer matrix. The spectra of GMK75 depicts 4 points (1 to 4). Points 1 and 3 are geopolymer matrices containing some grains of quartz (points 2 and 4) but point 3 contains a higher aluminum content due to the semi-crystalline alumina added to the metakaolin during the preparation of geopolymer materials. The spectra of GMK75 show that the semi-crystalline alumina reacts with amorphous silica contained in the structure of metakaolin during the synthesis of geopolymer materials and therefore spreads in the networks. GMK75 is

composed of a Si-rich geopolymer network associated with quartz embedded in the matrix. The absence of the zone rich in the alumina could be related to the fact that alumina added could be included in the network of geopolymer materials forming more sialate bonds in the system [28]. The images of GMK100 observed at 10, 25 and 100  $\mu\text{m}$  present also different points. They indicate some spectra containing geopolymer networks (10  $\mu\text{m}$ : point 1, 25  $\mu\text{m}$ : point 2 and 100  $\mu\text{m}$ : point 1) associated with Al-rich geopolymer network (10  $\mu\text{m}$ : points 2, 3 and 4). The Al-rich geopolymer materials have been observed at 25  $\mu\text{m}$  on points 1 and 3 and 100  $\mu\text{m}$  on points 2, 3 and 4. This confirms the heterogeneity of GMK100 and the agglomeration of the excess semi-crystalline alumina in its structure. The spectra of GWB0 show the images with the scales equal to 100  $\mu\text{m}$  (points 1, 2 and 3) and 500  $\mu\text{m}$

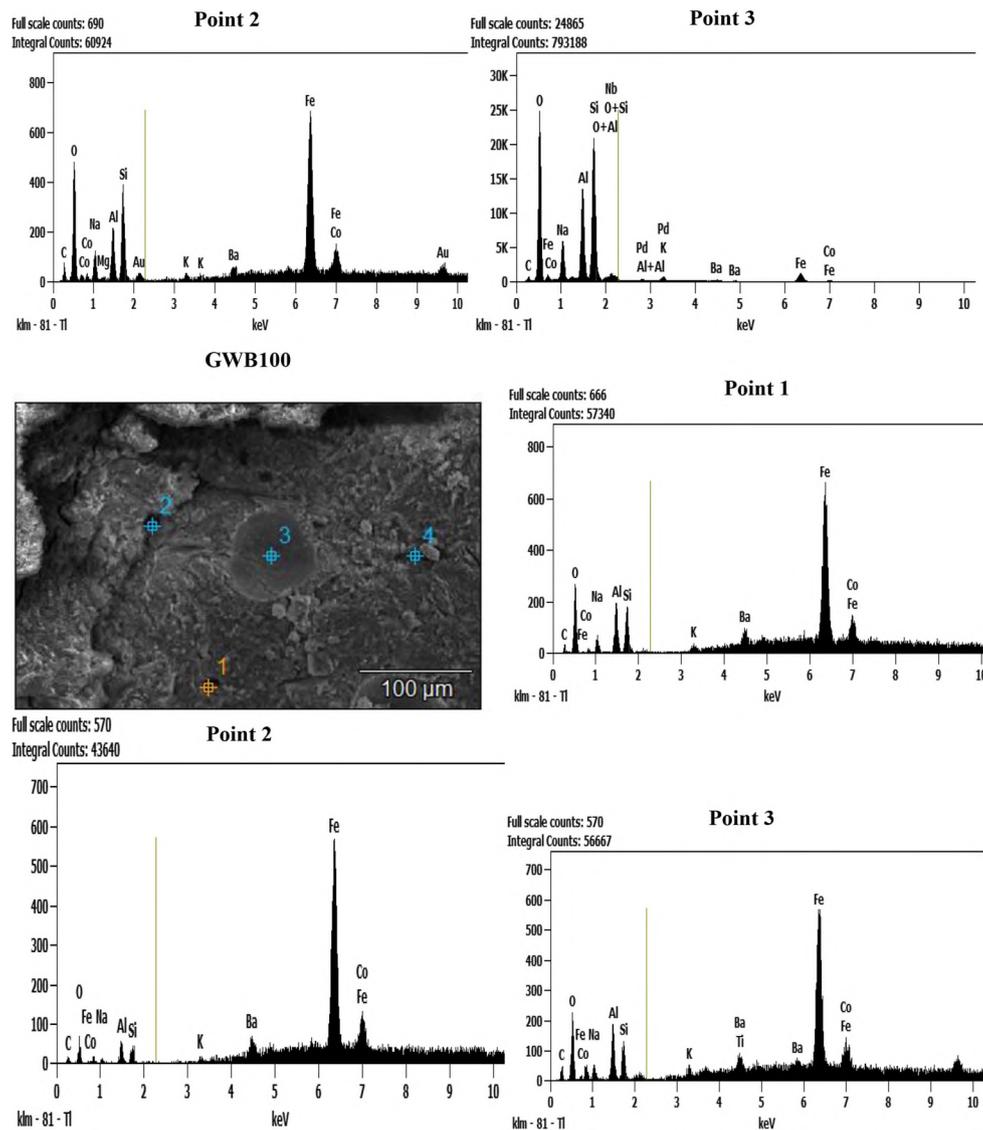


Fig. 11 (continued)

(points 1, 2, 3 and 4). These spectra indicate the formation of Si-rich geopolymer materials containing iron which spread in their structures. The EDS spectra of GWB100 reported in Fig. 11 show that the final products are mainly constituted of Al-rich geopolymer materials associated with iron due to the presence of hematite. It is as if the addition of semi-crystalline alumina to the waste fired brick in the presence of sodium waterglass would result in an agglomeration of iron hydroxide on one side and the aluminate on the other. This prevents these entities to include in the geopolymer network during the polycondensation reaction and therefore could affect negatively the compressive strength values. The image of GWB100 observed at 25  $\mu\text{m}$  indicates the higher intensity of the peak of Na probably due to the lower dissolution of the raw material (waste fired brick-calcined bauxite). This is confirmed by the higher intensity of the absorption band that

appears at  $1388\text{ cm}^{-1}$  on the infrared spectrum of GWB100 (Fig. 9) compared to the one of GWB0. The higher intensity of the peak of Al observed on point 5 (GWB100) could confirm the formation of Al-OH that appears on the spectrum of GWB100 at  $918\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 9). It seems that the iron in the structure of GWB0 spread in the network while it is gathered in the structure of GWB100 when the semi-crystalline alumina was added to the waste fired brick. According to the EDS results of GWB100, the fibres observed on the micrograph images of GWB100 are assigned to the agglomeration of iron oxide.

### 3.2.4 Compressive Strengths

The compressive strength values of the geopolymer materials, GMK0, GMK25, GMK50, GMK75 and GMK100 using the

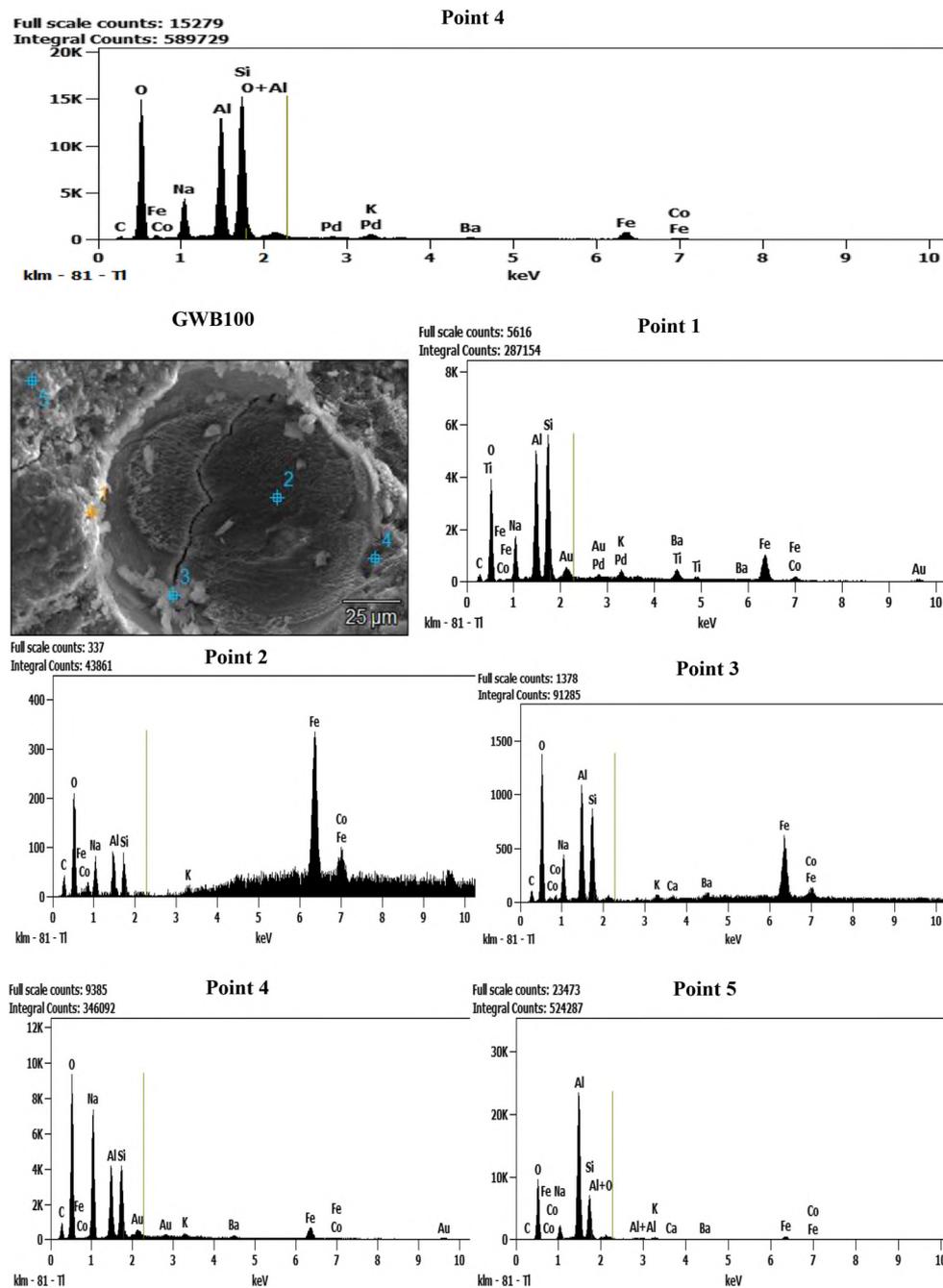
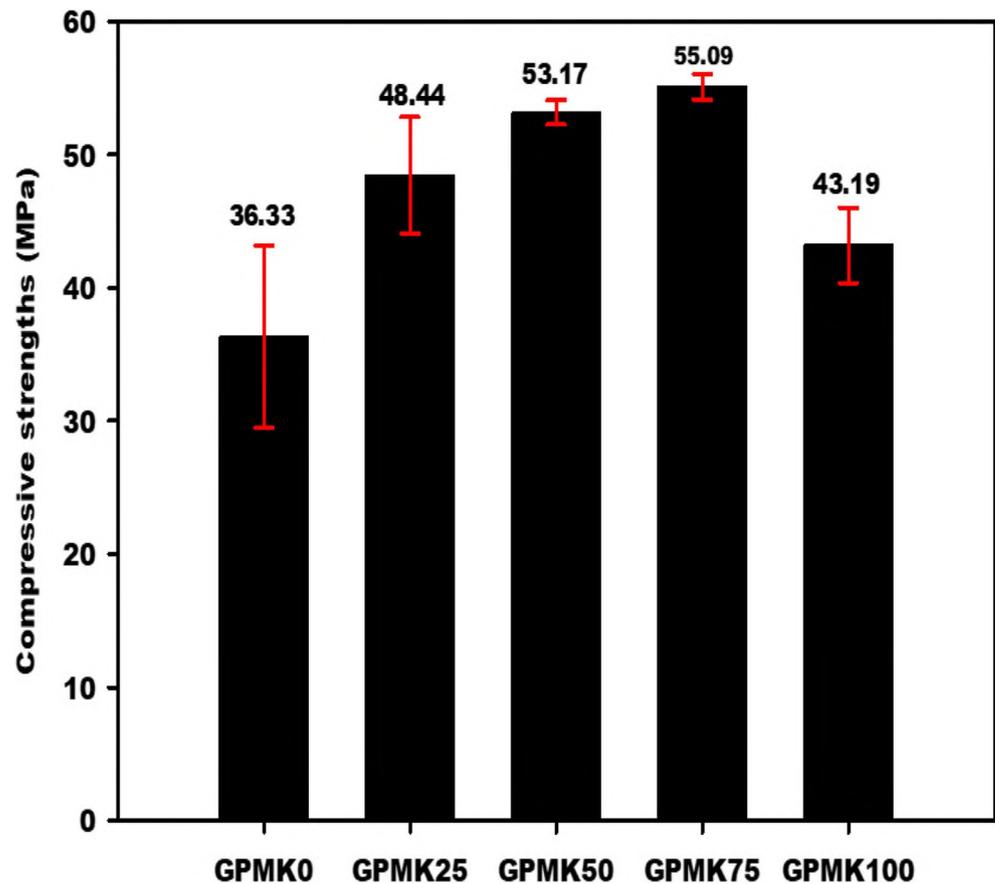


Fig. 11 (continued)

mass ratios calcined bauxite/metakaolin equals to 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4, respectively, are displayed in Fig. 12 and those of GWB0, GWB25, GWB50, GWB75 and GWB100 using calcined bauxite/waste fired brick are presented in Fig. 13. These figures show that the compressive strength values of geopolymer materials GMK0, GMK25, GMK50, GMK75 and GMK100 are 36.33, 48.44, 53.17, 55.09 and 43.19 MPa, respectively. Those of GWB0, GWB25, GWB50, GWB75 and GWB100 are 47.81, 34.94, 24.69,

23.77 and 19.91 MPa, respectively. It can be seen that the compressive strength values of the geopolymer materials from metakaolin increase from 36.33 to 55.09 MPa with the increment in the mass ratios calcined bauxite/metakaolin up to 0.3 and drop from 55.09 to 43.19 MPa when the molar ratio increases from 0.3 to 0.4. This could be ascribed to the fact that the aluminum atoms added in the system are replaced silicon atoms in Si-O-Si in metakaolin during the geopolymerization process leading to the formation of more sialate chains in the

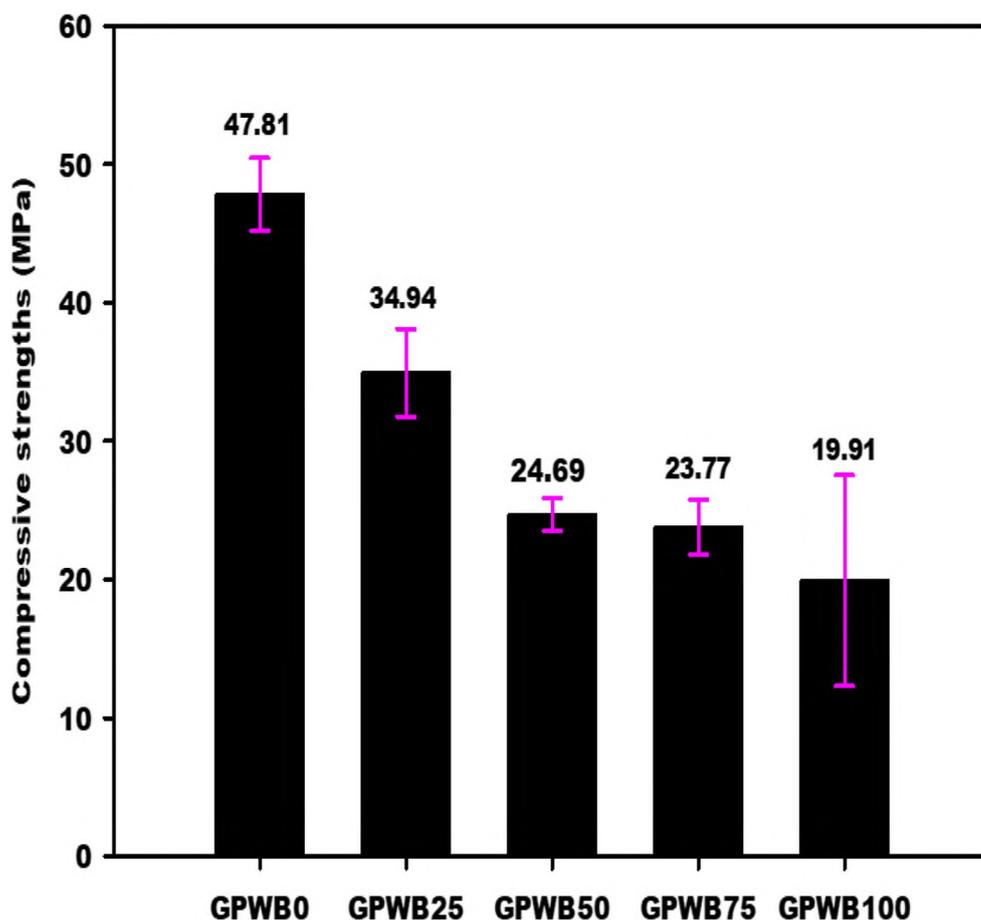
**Fig. 12** Compressive strengths of geopolymer materials from mass ratios calcined bauxite/metakaolin equals to 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4



network [27]. The inclusion of more aluminum in the structure of geopolymer materials from metakaolin is justified by the lower wavenumber value of the main band which appears at about  $1011\text{ cm}^{-1}$  compared to those from waste fired brick which appears at  $1015\text{ cm}^{-1}$  (Figs. 8 and 9). According to Milkev [38] and Rüscher et al. [39], the inclusion of aluminum in the structure of geopolymer materials from metakaolin compared to those from waste fired brick could be related to the higher dissolution of metakaolin and therefore leading to the formation of more cross-linking geopolymer networks. The increase of the compressive strengths from 36.33 to 55.09 MPa of the geopolymer materials from metakaolin could also be assigned to the regular distribution of semi-crystalline alumina in their networks during the polycondensation process. The decrease of the strength of geopolymer materials from metakaolin could be related to the formation of Al-rich geopolymer in some zones. The obtained results are in agreement with the findings work of Fernandez-Jimenez et al. [40], De Silva et al. [41] and Fletcher et al. [42]. These authors reported that the compressive strength of the Al-rich geopolymer material is lower. This result is also confirmed by the EDS results which present some spectra with higher intensity of Al (image  $10\text{ }\mu\text{m}$ , points 2 and 4). Even though the compressive strengths of geopolymer materials from metakaolin decrease from 55.09 to 43.19 MPa, the one

containing the highest amount of semi-crystalline alumina (i.e. with molar ratio 0.4) is higher compared to the one prepared without the addition of semi-crystalline alumina. This could be ascribed to the inclusion of some semi-crystalline alumina in the network of GMK100 and also be related to the higher amorphous phase content in GMK100 (44 wt%) compared to the one of GMK0 which has 36 wt% of amorphous phase content (Table 4). The higher compressive strength value of GWB0 (47.81 MPa) regarding the one of GMK0 (36.33 MPa) could be related to the higher amorphous silica in the waste fired brick compared to the one of metakaolin. This amorphous silica contributes to increasing the siloxane chains in the structure of geopolymer material and therefore increase its compressive strength value [40]. This could be also be ascribed to the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  in the structure of waste fired brick which creates more nucleation sites. Whereas, the compressive strengths of geopolymer materials from waste fired brick decrease from 47.81 to 19.91 MPa with increasing the mass ratios of calcined bauxite/waste fired brick. The decreasing of the compressive strength values of the geopolymer materials when semi-crystalline alumina was added to the waste fired brick could indicate that the semi-crystalline alumina added does not react with amorphous silica contained in the waste fired brick during the geopolymerization process. It appears that during the

**Fig. 13** Compressive strengths of geopolymers from mass ratios calcined bauxite/waste fired brick equals to 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4



geopolymerization process from waste fired brick, the additional sialate bonds do not form and therefore, aluminum from semi-crystalline alumina do not include in the network. The lowest compressive strength of GWB100 is justified by the presence of Al-OH bonds in the network. This is due to the lower dissolution of waste fired brick when semi-crystalline alumina was added entailing the formation of octahedral Al at very high Al content [43] that cannot be incorporated into the gel network.

## 4 Conclusions

The main objective of this investigation was to study the behavior of the semi-crystalline alumina when it is added to the aluminosilicate sources rich in quartz and amorphous silica during the synthesis of the geopolymer materials. Based on the experimental results reported, the following conclusions are drawn:

- The combination results of the chemical composition and the infrared spectra indicate that metakaolin and waste

fired brick are aluminosilicate-rich in quartz and amorphous silica, respectively.

- The geopolymer materials from the mass ratios calcined bauxite/metakaolin equals 0, 0.3 and 0.4 have 36, 41.6 and 44 wt% of amorphous phases and 50, 57 and 37 wt% of quartz content, respectively. Those from the mass ratios calcined bauxite/waste fired brick equals 0 and 0.4 have 41 and 46 wt% of amorphous phases and 31 and 32 wt% of quartz content, respectively.
- The compressive strength values of the geopolymer materials from the mass ratios calcined bauxite/metakaolin equals 0, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 are 36.33, 48.44, 53.17, 55.09 and 43.19 MPa, respectively. Those from calcined bauxite/waste fired brick are 47.81, 34.94, 24.69, 23.77 and 19.91 MPa, respectively.
- The micrograph images of the geopolymer materials are compact and homogeneous structures.
- The spectra of the energy dispersive X-ray analysis of geopolymer materials from metakaolin with different mass ratios calcined bauxite/metakaolin and the one from waste fired brick without adding the semi-crystalline alumina indicate the formation of Si-rich geopolymer networks. The one from waste fired brick after addition of

the semi-crystalline alumina with mass ratio calcined bauxite/waste fired brick equal to 0.4 is mainly composed of Al-rich geopolymer structures associated with iron.

It can be concluded that the semi-crystalline alumina added to the metakaolin react with amorphous silica contained in the structure of metakaolin during the preparation of geopolymer materials and therefore entails the formation of additional sialate bonds in the network. Whereas this semi-crystalline alumina does not react with amorphous silica contained in the waste fired brick during the geopolymerization entailing the agglomeration of aluminum which lead to the formation of more Al-rich geopolymer zones.

**Acknowledgements** Pr. Hervé Tchakouté Kouamo gratefully acknowledges Alexander von Humboldt-Stiftung for financial support for this work under the grant N° KAM/1155741 GFHERMES-P.

**Author Contributions** Hervé K. Tchakouté: Conceptualization, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Resources, Writing-original draft, Writing-review and editing.

Hamed I. Riyap: Methodology, Formal analysis, data curation.

B.K. Ngongang: Methodology, Data curation.

C.P.N. Nanseu: Formal analysis, Investigation, Data curation.

Claus H. Rüschler: Project administration, Formal analysis, Resources, Supervision, Validation, Visualization, Data curation.

**Funding** The characterization of samples was supported by Pr. Tchakouté Kouamo Hervé under the Alexander von Humboldt-Stiftung under the grant N° KAM/1155741 GFHERMES-P.

**Data Availability** All data generated or analysed during this study are included in this article.

**Declarations** This manuscript has not been published elsewhere in any form or language and has not been submitted to more than one journal for simultaneous consideration.

**Ethics Approval** Not applicable (The results of this study do not involve any human or animal).

**Consent to Participate** Not applicable.

**Consent for Publication** Not applicable.

**Conflict of Interest** No potential conflict of interest was reported by the authors.

**Disclosure of Potential Conflicts of Interest** We wish to draw the attention of the Editor to the following facts which may be considered as potential conflicts of interest and to significant financial contributions to this work. We wish to confirm that there are no known conflicts of interest associated with this publication and there has been no significant financial support for this work that could have influenced its outcome. We confirm that the manuscript has been read and approved by all named authors and that there are no other persons who satisfied the criteria for authorship but are not listed. We further confirm that the order of authors listed in the manuscript has been approved by all of us. We confirm that we have

given due consideration to the protection of intellectual property associated with this work and that there are no impediments to publication, including the timing of publication, with respect to intellectual property. In so doing we confirm that we have followed the regulations of our institutions concerning intellectual property. We further confirm that any aspect of the work covered in this manuscript that has involved either experimental animals or human patients has been conducted with the ethical approval of all relevant bodies and that such approvals are acknowledged within the manuscript. We understand that the Corresponding Author is the sole contact for the Editorial process (including Editorial Manager and direct communications with the office). He/she is responsible for communicating with the other authors about progress, submissions of revisions and final approval of proofs. We confirm that we have provided a current, correct email address which is accessible by the Corresponding Author and which has been configured to accept email from htchak@yahoo.fr.

**Research Involving Human Participants and/or Animals.** Not applicable.

**Informed Consent** Not applicable.

## References

- Davidovits J (2017) Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers. *J Ceram Sci Technol* 8:335–350
- Tchakouté HK, Melele SJK, Nanseu-Njiki CP, Rüschler CH (2021) Semi-adiabatic calorimetry to determine the temperature and the time of the formation of faujasite and geopolymer gels in the composites prepared at room temperature and the investigation of the properties of the hardened composites. *Silicon*. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01267-1>
- Gao K, Lin KL, Wang D, Hwang CL, Shiu HS, Chang YM, Cheng TW (2014) Effect of SiO<sub>2</sub> and metakaolin-based geopolymers. *Constr Build Mater* 53:503–510
- Le-ping L, Xue-min C, Shu-heng Q, Jun-li Y, Lin Z (2010) Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. *Appl Clay Sci* 50:600–603
- Douiri H, Louati S, Baklouti S, Arous M, Fakhfakh Z (2014) Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Mater Lett* 116:9–12
- Louati S, Hajjaji W, Baklouti S, Samet B (2014) Structure and properties of new eco-material obtained by a phosphoric acid attack of natural Tunisian clay. *Appl Clay Sci* 101:60–67
- Tchakouté HK, Rüschler CH (2017) Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study. *Appl Clay Sci* 140:81–87
- Mathivet V, Jouin J, Gharzouni A, Sobrados I, Celerier H, Rossignol S, Parlier M (2019) Acid-based geopolymers: Understanding of the structural evolutions during consolidation and after thermal treatments. *J Non-Cryst Solids* 512:90–97
- Bewa CN, Tchakouté HK, Fotio D, Rüschler CH, Kamseu E, Leonelli C (2018) Water resistance and thermal behaviour of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. *J Asian Ceram Soc* 6:271–283
- Banenzoué C, Bewa CN, Fotio D, Tchakouté HK, Tchanga BT, Rüschler CH (2021) Physical properties and microstructures of poly(phospho-siloxo) and poly(sialate-siloxo) networks from two metakaolins. *J Korean Ceram Soc* 58:452–470
- Riyap HI, Tazune FK, Fotio D, Tchakouté HK, Nanseu-Njiki CP, Rüschler CH (2021) The coexistence of the poly(phospho-siloxo)

- networks and calcium phosphates on the compressive strengths of the acid-based geopolymers obtained at room temperature. *J Inorg Organomet Polym Mater* 31:3301–3323
12. Davidovits J (2011) *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd edn. Institute Geopolymer, Saint-Quentin, p 612
  13. Bewa CN, Tchakouté HK, Banenzoué C, Cakanou L, Mbakop TT, Kamseu E, Rüscher CH (2020) Acid-based geopolymers using waste fired brick and different metakaolins as raw materials. *Appl Clay Sci* 198:105813
  14. Elimbi A, Tchakoute HK, Njopwouo D (2011) Effects of calcination temperature of kaolin clays on the properties of geopolymer cements. *Constr Build Mater* 25:2805–2812
  15. Kaze RC, Beleuk à Mougam LM, Djouka MLF, Nana A, Kamseu E, Melo UFC (2017) The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization. *Appl Clay Sci* 138:48–62
  16. Nkoumbou C, Njoya A, Njoya D, Grosbois C, Njowouo D, Yvon J, Martin F (2009) Kaolin from Mayouom (Western Cameroon): industrial suitability evaluation. *Appl Clay Sci* 43:118–124
  17. Lemougna PN, Melo UFC, Kamseu E, Tchamba AB (2011) Laterite based stabilized products for sustainable building applications in tropical countries: review and prospects for the case of Cameroon. *Sustainability* 3:293–305
  18. Lemougna PN, Mackenzie KJD, Melo UFC (2011) Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. *Ceram Int* 37:3011–3018
  19. Tchakouté HK, Elimbi A, Yanne E, Djangang CN (2013) Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. *Cem Concr Compos* 38:75–81
  20. Siddique R, Khan MI (2011) *Supplementary cementing materials*. Springer Science & Business 716 Media
  21. Tchakouté HK, Rüscher CH, Kong S, Ranjbar N (2016) Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. *J Build Eng* 6:252–261
  22. Tchakouté HK, Rüscher CH, Hinsch M, Djobo JNY, Kamseu E, Leonelli C (2017) Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement. *Geochem* 77:257–266
  23. Shaikh IR, Shaikh AB (2013) Utilization of wheat husk ash as silica source for the synthesis of MCM-41 type mesoporous silicates: a sustainable approach towards valorization of the agricultural waste stream. *Res J Chem Sci* 3:66–72
  24. Nguimatsia DFW, Yongue FR (2015) Geological contribution to the Fongo Tongo bauxite formations (west-Cameroon). *J Geol Geosci* 4:3. International Conference on Geology, June 22–23, Florida, USA
  25. Tchamba AB, Yongue R, Melo UC, Kamseu E, Njoya D, Njopwouo D (2008) Caractérisation de la bauxite de Haléo-Danielle (Minim-Martap, Cameroun) en vue de son utilisation industrielle dans les matériaux à haute teneur en alumine. *Silic Ind* 73:77–83
  26. Lima MSS, Thives LP, Haritonovs V, Bajars K (2017) Red mud application in construction industry: review of benefits and possibilities. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng* 251:012033
  27. Le VQ, Do QM, Hoang MD, Nguyen HT (2018) The role of active silica and alumina in geopolymerization. *Vietnam J Sci Technol Eng* 60:16–23
  28. Zidi Z, Ltfi M, Ben Ayadi Z, El Mir L (2019) Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer. *J Asian Ceram Soc* 7:524–535
  29. Phoo-ngernkham T, Chindaprasirt P, Sata V, Hanjitsuwan S, Hatanaka S (2014) The effect of adding nano-SiO<sub>2</sub> and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Mater Des* 55:58–65
  30. Zheng L, Wang W, Shi YC (2010) The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer. *Chemosphere* 79:665–671
  31. Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicaot SW, Kriven WK, van Deventer JSJ (2005) Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects* 269:47–58
  32. Tchakouté HK, Elimbi A, Mbey JA, Sabouang CJN, Njopwouo D (2012) The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. *Constr Build Mater* 35:960–969
  33. Melele SJK, Banenzoué C, Fotio D, Tchakouté HK, Rüscher CH, Nanseu CPN (2019) Improvement of the reactivity of soda-lime-silica glass solution as a hardener for producing geopolymer materials. *SN Appl Sci* 1:1–16
  34. Beleuk à Mougam LM, Mohamed H, Kamseu E, Billong N, Melo UFC (2017) Properties of geopolymers made from fired clay bricks wastes and rice husk ash (RHA)-sodium hydroxide (NaOH) activator. *Mater Sci Appl* 8:537–552
  35. Moudio AMN, Tchakouté HK, Ngnintedem DLV, Andreola F, Kamseu E, Nanseu-Njiki CP, Leonelli C, Rüscher CH (2021) Influence of the synthetic calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates on the compressive strengths and the microstructure of metakaolin-based geopolymer cements. *Mater Chem Phys* 264:124459
  36. Tironi A, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF (2012) Kaolinitic calcined clays: factors affecting its performance as pozzolans. *Constr Build Mater* 28:276–281
  37. Tchakouté HK, Rüscher CH, Djobo JNY, Kenne BBD, Njopwouo D (2015) Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Appl Clay Sci* 107:188–194
  38. Milkey RG (1960) Infrared spectra of some tectosilicates. *Am Mineral* 45:990–1007
  39. Rüscher CH, Mielcarek E, Lutz W, Ritzmann A, Kriven WM (2010) Weakening of alkali-activated metakaolin during aging investigated by the molybdate method and infrared absorption spectroscopy. *J Am Ceram Soc* 93:2585–2590
  40. Fernández-Jiménez A, Palomo A, Sobrados I, Sanz J (2018) The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Mater* 91:111–119
  41. De Silva P, Sagoe-Crenstil K, Sirivivatnanon V (2007) Kinetics of geopolymerization: role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. *Cem Concr Res* 37:512–518
  42. Fletcher RA, Mackenzie KJD, Nicholson CL, Shimada S (2005) The composition range of aluminosilicate geopolymers. *J Eur Ceram Soc* 25:1471–1477
  43. Wittf BM, Uytterhoeven JB (1996) Acid and alkaline sol-gel synthesis of amorphous aluminosilicates, dry gel properties, and their use in probing sol phase reactions. *J Colloid Interface Sci* 181:200–207

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.