

N° Ordre...../FS/UMBB/2020

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamedBougara de Boumerdes



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

KERNOUG Louiza et CHETOUANE Fatiha

05 Novembre 2020

Thème

Etude Physico-Mécanique des composites à base de géopolymère à renfort d'Alfa

Devant le jury composé de :

Mme SOUAG Rafika	Maître de conférences A- FS-UMBB	Présidente
Mme SEDDIKI Nesrine	Maître de conférences A- FS-UMBB	Examinatrice
Mr IREKTI Amar	Maître de conférences B - FS-UMBB	Promoteur

2019/2020

Remerciement

Avant tout, nous remercions notre créateur « Allah » tout puissant qui nous a donné la force, la patience, la santé et la volonté pour accomplir notre étude et réaliser ce modeste travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à nos chers parents de nous avoir donné leur

Soutien et leurs encouragements pour terminer ce mémoire.

Nous tenons à remercier notre promoteur Monsieur Amar IREKTI qui n'a pas cessé de nous

donner les conseils et les bonnes orientations.

Nous tenons à remercier sincèrement les membres du jury qui nous font le grand honneur

d'évaluer ce travail.

Nous exprimons tout notre remerciement à l'ensemble du personnel de la société SIKA EL

DJAZAIR pour leur accueil et leur disponibilité pour accomplir nos études bien que nous n'ayons pas pu le terminer à cause de la pandémie du (covid 19),

et le chef de laboratoire

Monsieur Kamel FERHATI et tous les enseignants de l'UMBB.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui ont aidé à la

réalisation de ce mémoire.

Dédicace 1

Je dédie ce modeste travail :

A Ceux qui m'ont donné la vie et l'envie de vivre, à ceux qui m'ont entouré de leur tendresse, à

Ceux qui ont attendu avec patience les fruits de leur bonne éducation,

à ma très chère mère et mon père

à mes très chers frères

Karim qui m'a soutenu et s'est tenu à côté de moi tout au long de ma carrière académique et le remercie beaucoup

Et je le remercie aussi Mohamed Nour Islam et Ali

A mes copine Naila Nait Mohamed et Brahimi Ikram pour leur soutien et

Encouragement pour terminer ce travail.

A ma copine Fatiha

A tous mes ami (es) son exception



KERNOUG LOUIZA

Dédicace 2

Je dédie ce modeste travail à :

Ceux qui me sont chers au cœur qui m'ont tout donné

*sans rien en retour ceux qui ont beaucoup sacrifié de leur temps pour mon
bonheur et ma réussite*

*Aux êtres les plus chers et les plus proches au monde et qui symbolisent le
courage et la tendresse, **Mes très chers parents**, je ne saurais point vous remercier
comme il se doit.*

A mes sœurs et leurs maris :

Souade et Abd El Malek,

Fatima et Walid

Et à ma chère sœur : Naziha que j'aime beaucoup.

*A mon frère : Samir qui n'a cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de
courage et de générosité.*

*A mon cher MARI : NAIM qui m'a entouré de son amour, sa tendresse,
sa confiance et son intérêt.*

A mes meilleur amies : Imene Saidi et Aicha Madji .

A ma copine et sourette Louiza .

A tous ceux qui me connaissent et tous ceux qui m'ont aidé à faire ce travail.



CHETOUANE FATIHA

Résumé

L'étude concerne des géopolymères alcalins activés à base de métakaolin renforcés par les fibres d'Alfa.

Les produits obtenus ont été caractérisés au moyen de plusieurs techniques : analyse thermique (ATD, ATG), analyse par diffraction des rayons X (DRX), analyse infrarouge par transformée de Fourier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB). Certaines propriétés physiques des produits obtenus ont également été déterminées : la masse volumique, la résistance à la flexion et la résistance à la compression à l'âge de durcissement de 14 jours.

Les résultats obtenus montrent que l'incorporation d'une petite quantité de fibres d'Alfa augmente la porosité, diminue la masse volumique et diminue les résistances à la compression et à la flexion des géopolymères mais elle améliore leur ductilité et leur résistance à la fissuration.

Les résultats de la diffraction de rayons X montre que les géopolymères composites possèdent à la fois des caractéristiques de structure amorphes et semi cristalline. Ils indiquent que les composites maintiennent les caractéristiques de la structure mère.

Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier montre que la composition chimique des fibres végétales utilisées rentre avec quelques traces dans la formulation des géopolymères ce qui affecte les propriétés physiques des géopolymères.

Mots clés : composites géopolymères, renfort, métakaolin, polycondensation, fibres d'Alfa

Abstract

The study concerns activated alkali geopolymers based on metakaolin reinforced with Alfa fibers.

The products obtained have been characterized using several techniques: thermal analysis (DTA, GTA), X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared analysis (FTIR), scanning electron microscopy (SEM). Some physical properties of the obtained products were also determined: density, flexural strength and compressive strength at the curing age of 14 days.

The results obtained show that the incorporation of a small amount of Alfa fibers increases the porosity, decreases the density and lowers the compressive and flexural strengths of the geopolymers but improves their ductility and cracking resistance.

X-ray diffraction results show that composite geopolymers have both amorphous and semi-crystalline structural characteristics. They indicate that the composites maintain the characteristics of the parent structure.

The results of the Fourier transform infrared spectroscopy show that the chemical composition of the plant fibers used enters with some traces in the formulation of the geopolymers, which affects the physical properties of the geopolymers.

Keywords: geopolymer composites, reinforcement, metakaolin, polycondensation, Alfa fibers

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviation

Introduction générale.....1

I. Argiles..... 4

I.1 Introduction 4

I.1.1 Structure des minéraux argileux 4

I.1.2 Classification des minéraux argileux 5

I.1.3 Propriétés des minéraux argileux..... 6

I.2 kaolinite 7

I.2.1 Définition 7

I.2.2 Structure de la kaolinite 7

I.2.3 Minéraux associés à l'argile kaolinitique 8

I.2.4 Traitement thermique du kaolin..... 9

I.2.5 Effet des impuretés dans les kaolins 9

I.2.6 Application..... 9

I.3 Métakaolin 9

I.3.1 Généralité..... 9

I.3.2 Structure..... 10

I.4 Bentonite..... 10

I.4.1 Définition 10

I.4.2 Origine de la bentonite..... 10

I.4.3 structure de la bentonite 10

I.4.4 Propriétés de la bentonite..... 11

I.5 Solutions alcalines 13

II. Les Géopolymère	15
II.1 Introduction	15
II.2 Définition.....	15
II.3 Histoire des géopolymères.....	15
II.4 Structure géopolymère.....	16
II.5 Mécanisme de géopolymère	17
II.6 Effet des cations (Na ⁺ ,K ⁺ ,Ca ²⁺ ,...)	18
II.7 Propriétés des géopolymères	19
II.8 Renforcement des géopolymères.....	19
III. Les matériaux géopolymère composites.....	22
III.1 Définition de composite.....	22
III.2 Classement d'un matériau composite	22
III.2.1 Matrice.....	22
III.2.2 Renfort.....	22
III.3 Critères de choix d'un bon couple fibre-matrice	22
III.3.1 Critères mécaniques.....	22
III.3.2 Critères chimiques	23
III.3.3 Critères économiques	23
III.4 Comportement en milieu basique des renforts	23
III.4.1 Renforts inorganiques.....	23
III.4.2 Renforts végétaux	24
III.5 Propriétés mécaniques des matériaux géopolymères	24
III.6 Fibres végétales	25
III.6.1 Définition.....	25
III.6.2 Classification des fibres végétales.....	26
III.6.3 Caractéristiques Physiques et Mécaniques des Fibres Végétales.....	27
III.6.4 Caractéristiques Chimiques des Fibres Végétales	27
III.6.5 Utilisation des Fibres dans la Construction	29
III.6.6 Comparaison entre les fibres naturelles et artificielles.....	30
III.7 Fibre d'Alfa	30
III.7.1 Présentation générale.....	30

III.7.2 Etude botanique	32
III.7.3 Composition Chimique de fibre d'Alfa	33
III.7.4 Domaines d'applications	33
IV. Synthèse et méthode de caractérisation	36
IV.1 Introduction	36
IV.2 Matières utilisées	36
IV.3 Description général de matières premières.....	36
IV.3.1 Kaolin	36
IV.3.2 Alfa	37
IV.3.3 Minéraux alcalins utilisées	38
IV.4 Protocole expérimentale	38
IV.4.1 Préparation de matières premières.....	38
IV.4.2 Prétraitement des fibres d'Alfa.....	39
IV.4.3 Protocole général de la préparation de la pâte	39
IV.4.4 Remplissage de moule	41
IV.5 Méthodes de caractérisation	43
IV.5.1 Granulométrie à diffraction laser.....	43
IV.5.2 . Fluorescence X	44
IV.5.3 Analyse thermique.....	45
IV.5.4 Diffraction par rayons X.....	46
IV.5.5 Spectroscopie infrarouge par transformer de Fourier.....	46
IV.5.6 Microscopie à balayage électronique MEB.....	47
IV.5.7 Essais mécaniques	48
V. Résultats et discussion	52
V.1 Caractérisation de la matière première	52
V.1.1 Analyse chimique de kaolin et métakaolin	52
V.1.2 Analyse granulométrique :.....	52
V.1.3 Analyse thermique	53
V.1.4 Analyse FTIR.....	54

V.1.5 Analyse par diffraction X.....	54
V.2 Caractérisation des éprouvettes	55
V.2.1 Analyse thermique	55
V.2.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	56
V.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	57
V.2.4 Analyse des textures	59
V.2.5 Essais mécaniques.....	60
V.3 Discussion sur les résultats des essais mécaniques	63
V.3.1 Microstructure.....	64
Conclusion.....	67
Références	68

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques générales des différentes argiles	7
Tableau 2 : Minéraux ferreux	8
Tableau 3 : Caractéristiques physiques des fibres végétales les plus utilisées [46]	27
Tableau 4 : Caractéristiques physiques et mécaniques de quelques fibres végétales	27
Tableau 5 : Composition chimique de quelques fibres végétales.	29
Tableau 6 : Application des divers renforcements de fibres dans les produits à base de ciment	29
Tableau 7 : Comparaison entre les deux types de fibre : naturel et artificiel	30
Tableau 9 : Composition chimique d'Alfa selon plusieurs sources	33
Tableau 10 :Caractéristiques fournisseurs des matières premières utilisées	36
Tableau 11 : Composition des matériaux géopolymères et le rapport molaire des espèces dans le mélange	40
Tableau 12 : Composition des géopolymères composites	41
Tableau 13 : Composition chimique de kaolin et métakaolin	52
Tableau 14 : Masse volumique des géopolymères de base	59
Tableau 15 : Masse volumique des composites	59
Tableau 16 : Résultats de contrainte et module de Young des 4 échantillons	62
Tableau 17 :Résultats de contrainte de compression et module de Young des 4échantillons	63

Liste des Figures

Figure 1 : Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres	4
Figure 2 : Représentation schématique de composition d'un phyllosilicate	5
Figure 3 : Structure des minéraux argileux	6
Figure 4 : Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite	8
Figure 5 : Représentation schématique de la structure de bentonite feuillet 2/1.....	11
Figure 6 : Diffractogrammes aux rayons X de matériaux géopolymériques de Davidovits [14]	16
Figure 7: (a) Schéma de la structure d'un Na-PSS de Barbosa et al8, et (b) modèle de structure d'un Na-PSS de Davidovits[14].....	17
Figure 8 : Modèle de mécanisme de Provis et Deventer, les "kn" représentent les constantes cinétiques des réactions	18
Figure 9 : Valeurs de la contrainte à la rupture de matériaux géopolymères après 7 jours en fonction de leur rapport Si/Al	25
Figure 10: Fibres végétales.	26
Figure 11: Classification des fibres végétales selon l'origine.....	26
Figure 12: Molécule de la cellulose	28
Figure 13 : Structure d'un type de xyloglucane	28
Figure 14 : Structure de base de lignine	29
Figure 15 : Histogramme représentant les chiffres par pays	31
Figure 16: Illustrations de la plante d'Alfa à l'état brut.....	31
Figure 17 : Morphologie de la plante d'Alfa.....	32
Figure 18 : Illustrations de la pâte d'Alfa commercialisé par la SNCPA	34

Figure 19: Kaolin de Tamazert.....	37
Figure 20 : Plante d'Alfa.....	37
Figure 21 : Minéraux alcalins.....	38
Figure 22 : Illustration des étapes de la préparation de la matière première.....	39
Figure 23 : Fibres d'Alfa non traités chimiquement	39
Figure 24 : Schéma de la synthèse d'un géopolymère à base de potassium ou de sodium.....	40
Figure 25 : Schéma récapitulatif de la synthèse de géopolymère composite.....	41
Figure 26 : Image du moule	42
Figure 27 : Image du remplissage de moule par la pâte de géopolymère	42
Figure 28 : Démoulage des éprouvettes	43
Figure 29 : Illustration des étapes faites pour stopper la réaction géopolymérique.	43
Figure 30 : Appareil de granulométrie	44
Figure 31 : Schéma de principe de granulométrie.....	44
Figure 32 : Appareil de l'analyse thermique ATD/ATG.	46
Figure 33 : Spectromètre	47
Figure 34 : Schéma pour l'obtention la pastille	47
Figure 35 : Machine d'essai universel de compression (ZWICK-Z010).....	48
Figure 36 : Flexion a trois points	49
Figure 37 : Machine d'essai de flexion 3 points	49
Figure 38 : Courbe granulométrique de kaolin	52
Figure 39 : Courbe thermique de métakaolin.....	53

Figure 40 : Spectre FTIR de métakaolin	54
Figure 41 : Courbe DRX de métakaolin 750°C pendant 5h.....	55
Figure 42 : ATD/ATG des composites à base de potassium.....	56
Figure 43 : ATD/ATG des composites à base de sodium	56
Figure 44 : Diagramme X des composites CK, CNa	57
Figure 45 : Spectre FTIR des deux types de géopolymères	58
Figure 46 : Spectre infrarouge des composites CK et CNa.....	58
Figure 47 : Illustration de flexion de l'éprouvette de composite	60
Figure 48 : Illustration de la flexion d'éprouvette de géopolymère de base	61
Figure 49 : Contrainte moyenne en fonction de déplacement de l'éprouvette sollicitée en flexion 3 points des composites CNa, CK.....	61
Figure 50 : Contrainte en fonction de déplacement de l'éprouvette sollicitée en flexion 3 points des géopolymèresGNa et GK.	62
Figure 51 : Courbe de contrainte en fonction de déplacement de l'éprouvette sollicitée en compression des géopolymèresGNa, GK.....	62
Figure 52 : Courbe de contrainte en fonction de déplacement de l'éprouvette sollicitée en compression des composites CNa, CK.	63
Figure 53 : Microstructure de géopolymère composite observé par MEB	65

Abréviation

2SiO₂, Al₂O₃, 2H₂O: Silicate d'aluminium hydraté

Al: Aluminium

ATD: Analyse thermique différentielle

ATG: Analyse thermogravimétrie

CEC: Capacité d'échange cationique

CK: Composites à base de potassium

CNa: Composite à base de sodium

CO₂: Dioxyde de carbone

CVD: Dépôt chimique en phase vapeur

DRX: Diffraction par rayons X

FTIR: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GK: Géopolymère de potassium

GNa: Géopolymère de sodium

H₂O: L'eau

H₄SiO₄: Acide silicique

K₂SiO₃: Silicate de potassium

KBr: Bromure de potassium

KICE: Kiev Institute of Civil Engineering in the USSR

kn: Degré de polymérisation

KOH: Hydroxyde de potassium

LAS: Aluminosilicate de lithium

MEB: Microscopie à balayage électronique

Mg: Magnésium

MPa: MégaPascal

Na₂SiO₃: Silicate de sodium

NaOH: Hydroxyde de sodium

NLM: Nicalon lithium matrice

O: Oxygène

OH: Ion Hydroxyde

PSS: Poly(sialate-siloxo)

PVA: Polyacétate de vinyle

PVC: Polychlorure de vinyle

RMN: Résonance magnétique nucléaire

Si: Silicium

SiC: Carbure de Silicium

SNCPA: Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa

Introduction générale

Les géopolymères sont souvent considérés comme une alternative au ciment portland. Ce sont des liants décrits comme des ciments aluminosilicates alcalins. Ils sont élaborés à partir d'argiles ou des déchets industriels qui sont activés par une solution de silicate. Ils ont un large domaine d'applications grâce à leurs propriétés telles que la résistance au feu, aux températures élevées et aux attaques acides.

Dans cette étude, nous intéressons à l'utilisation des fibres d'Alfa comme renfort dans la compositions de géopolymère.

Aujourd'hui, les industries et les institutions mondiales montrent un intérêt croissant pour les fibres organiques tant d'un point de vue économique (réduire le coût économique), qu'environnemental (la réduction des impacts des produits industriels sur l'environnement).

Ces fibres d'origine végétale séduisent de plus en plus par l'ensemble de leurs propriétés telles que : la résistance exceptionnelle des matériaux composites à base des fibres organiques à la fatigue et au choc, leurs caractéristiques et propriétés mécanique élevés, ainsi que leur poids comparativement aux autres alliages.

Les géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux cimentaires traditionnels : stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides et/ou réducteurs. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymère, sont des "gels" de silicoaluminates amorphes. Ce type de matériaux a l'avantage de pouvoir être formulé à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin, comme les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux ou de minéraux naturels comme les argiles.

Les minéraux argileux sont aujourd'hui largement utilisés pour diverses applications industrielles, en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique. Cette diversité dans les matériaux sources utilisés et les conditions de réaction lors des synthèses de géopolymères peut conduire à utiliser différents types d'argiles.

La synthèse des géopolymères consiste en une activation alcaline de matériaux aluminosilicates à la température ambiante ou légèrement élevée Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement de faible

coût, de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité par l'utilisation des matériaux naturels tels que les argiles qui sont caractérisées par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, La présence de charges électriques sur ces surfaces et leur abondance dans la nature.

Dans ce travail, les fibres de renfort de type d'alfa participent à conférer au matériau géopolymère leurs caractéristiques mécaniques comme la rigidité et la résistance à la rupture. Elles peuvent améliorer aussi certaines de leurs propriétés physiques telles que le comportement thermique et l'isolation phonique. Les qualités recherchées pour les fibres sont leurs caractéristiques mécaniques élevées (résistance à la traction), leur masse volumique faible, la facilité de leur mise en œuvre et leur faible coût. Elles sont classées selon leur origine (naturelle ou artificielle), leur forme (droite, ondulée, aiguille,), leurs dimensions (macro ou microfibrilles) et leurs propriétés mécaniques.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres :

➤ Trois premiers chapitres sont consacrés à une étude bibliographique sur les :

- **Les argiles et le kaolin** (types, structures, classification et propriétés)
- **Les géopolymères** (*Histoire Structure, Mécanisme et Propriétés Renforcement*)
- **Les composites** (*Définition, Classement etc....*).

➤ Quatrième chapitre comporte le protocole opératoire.

➤ Cinquième chapitre présente les résultats et les discussions obtenus.

Enfin, on termine notre manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre I

Argiles

I. Argiles

I.1 Introduction

L'argile est tout matériau naturel, composé de grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de l'eau et durcit par séchage ou par chauffage. Les particules d'argile sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés dont la structure est constituée d'un empilement de feuillets. Ces minéraux argileux appartiennent en majorité au groupe des phyllosilicates.

les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dans les plus fréquents sont la silice, des silicates non phylliteux des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates.

I.1.1 Structure des minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates ; empilement de feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) (fig.1)

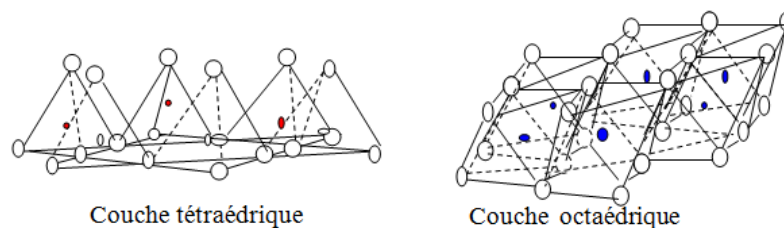


Figure 1 : *Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres*

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O_2 . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire (fig.2)[1].

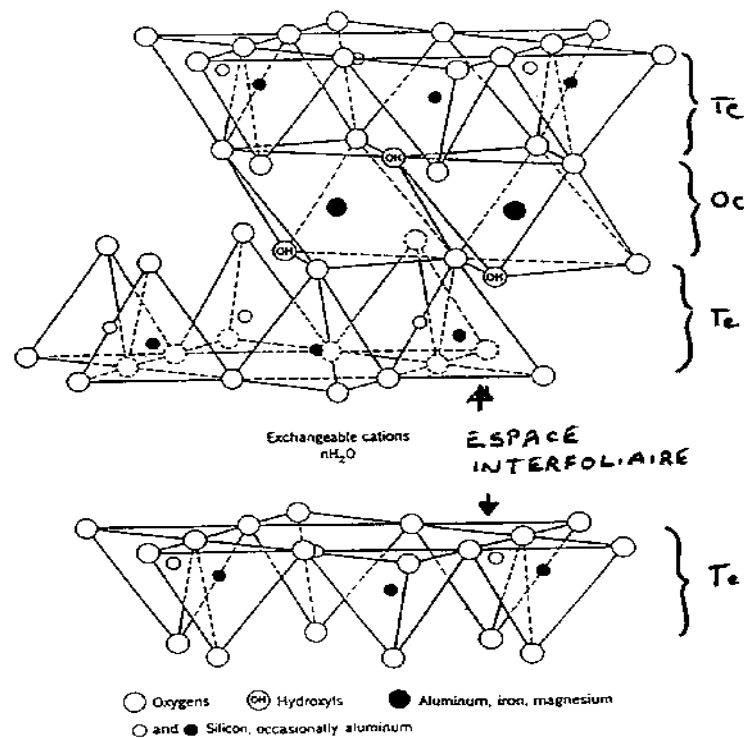


Figure 2 : Représentation schématique de composition d'un phyllosilicate

I.1.2 Classification des minéraux argileux

Le critère le plus simple et le plus employé pour classer les types des minéraux argileux est celui du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres. Ainsi, sur la base de la combinaison de feuillets ou ces derniers sont séparés par un espace appelé espace interfoliaire qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés.

L'agencement des couches permet de distinguer trois types de minéraux :

- Type 1 :1 ou T-O : il est caractérisé par une structure comprenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Leur distance basale est environ 7Å . ce type correspond à la kaolinite.
- Type 2 :1 ou T-O-T : il est caractérisé par un feuillet comportant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. La distance basale varie entre 9 et 15Å , suivant le remplissage ou non de l'espace interfoliaire. Ce type correspond au groupe des smectites, montmorillonite et les micas.
- Type 2 :1 :1 ou T-O-T-O est similaire au type précédent mais l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors de 14Å environ. Ce type correspond au groupe des chlorites. [2]

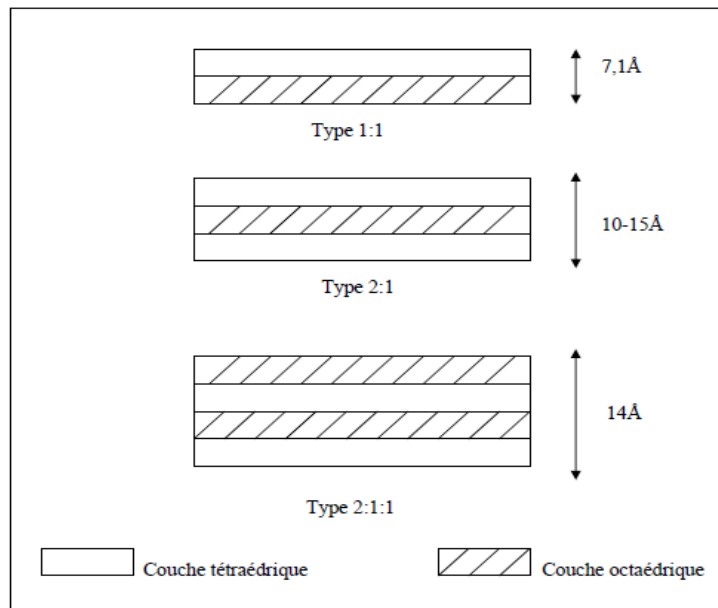


Figure 3 : Structure des minéraux argileux

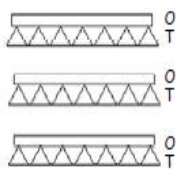
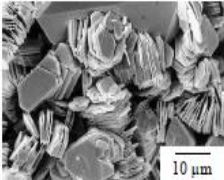
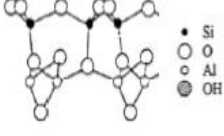
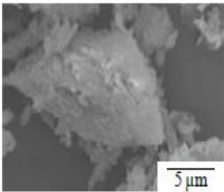
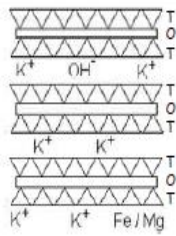
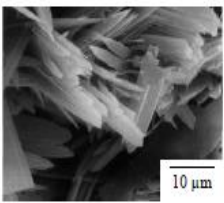
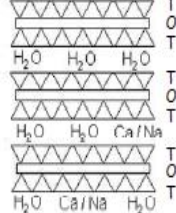
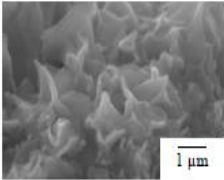
I.1.3 Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible: les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait [3].

I. 1.4 Caractéristiques structurales générales des argiles [4]

Ce tableau regroupe les différentes caractéristiques structurales des argiles :

Tableau 1 : Caractéristiques générales des différentes argiles

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

I.2 kaolinite

I.2.1 Définition

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette roche argileuse, constituée de kaolinite, silicate d'aluminium hydraté ($2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$) a été exploitée à partir de 210 av.J-C. . Résulte de l'altération de roches feldspathiques potassiques (granites, pegmatites). Blanche, friable, imperméable, réfractaire [5]. Cette argile est constituée principalement de la kaolinite de formule chimique $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4]_n$ ou $[2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}]$.

I.2.2 Structure de la kaolinite

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets élémentaires de la

kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact[6].

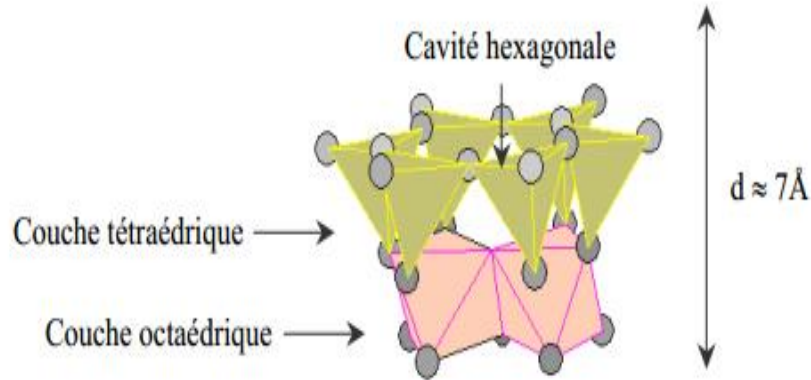


Figure 4 : Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite

I.2.3 Minéraux associés à l'argile kaolinitique

Du fait de leur genèse, les kaolins contiennent divers minéraux accessoires, en diverses proportions selon leur origine directe ou indirecte. Parmi ceux-ci :

I.2.3.1 fer

Le fer présent dans le kaolin est essentiellement sous forme d'oxyhydroxyde et/ ou d'oxyde. Le tableau 2 indique les différentes formes de fer dans les kaolins. Ces espèces minérales se transforment en toujours en hématite après traitement thermique ou à se combiner partiellement avec les phases silico-alumineuses majoritaires.

Tableau 2 : Minéraux ferreux

Nom	Goethite	Lépiodocrite	Akaganéite	Magnétite	Maghémite	Hématite
Formule	FeOOH α	FeOOH γ	FeOOH β	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ γ	Fe ₂ O ₃ α

I.2.3.2 Quartz

La silice libre se rencontre essentiellement sous forme de quartz dans le kaolin. Ses particules sont beaucoup plus grosses que les particules argileuses (de 20 à 60 μm) dans les gisements primaires. Dans les gisements secondaires le dépôt simultané du quartz et du kaolin correspond à une similarité de granulométrie, les densités étant peu différentes.

Le quartz contribue à la résistance mécanique des pièces crues. La forme sous laquelle se trouve la silice conditionne les propriétés thermiques des céramiques silicatées. Ainsi, le quartz et la cristobalite n'ont pas la même influence sur la dilatation de la pièce [7].

I.2.4 Traitement thermique du kaolin

Le métakaolin est obtenu par la calcination d'argile kaolinique à des températures comprises entre 600 et 900°C. La température de calcination dépend du degré de pureté en kaolin de l'argile kaolinique utilisée. La calcination entraîne la deshydroxylation et une destruction de la structure cristalline initiale de la kaolinite. Durant cette cuisson, il y a formation de métakaolin et dégagement de molécules d'eau sous forme gazeuse selon la réaction suivante:



I.2.5 Effet des impuretés dans les kaolins

Les impuretés minérales dans les desphylosilicates peuvent provoquer la coloration naturelle du kaolin, parmi les impuretés de la coloration répandues, fer qui consiste en une attaque chimique du kaolin a lieu dans des conditions appropriées, et la couleur grise de certains kaolins est due à la présence de légères quantités des minéraux différents qui ne changent que dans des conditions réduites tant qu'ils ne sont pas oxydés chimiquement.

I.2.6 Application

Au niveau microscopique, le kaolin est composé de cristaux qui ont une forme feuilletée.

Ce type de structure cristalline est à l'origine des propriétés (comme la viscosité) du kaolin, qui en font un minéral utile à usages multiples.

- ✓ Le kaolin fond à des températures élevées; par conséquent, on l'utilise comme isolant thermique.
- ✓ La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser comme pigment de couche dans le papier, ce qui augmente la brillance, le lissé et la blancheur du papier tout en prévenant le dégorgement de l'encre. Le kaolin est également utilisé comme matière de charge et revêtement pour les articles en carton et les encres.
- ✓ En raison de sa plasticité, de sa couleur pâle et de sa résistance, le kaolin est utilisé dans la fabrication de porcelaine [8].

I.3 Métakaolin

I.3.1 Généralité

Il est obtenu par amorphisation du kaolin entre 600 et 900 °C. Cette amorphisation repose sur la deshydroxylation de la kaolinite, qui a lieu lorsque ses liaisons Al-O-H se rompent pour donner le groupement hydroxyle (-OH) et l'hydrogène qui formeront plus tard les molécules d'eau. Cette deshydroxylation conduit à un matériau amorphe. Le traitement 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 dans une solution alcaline. Toutefois l'utilisation du métakaolin comme matériau aluminosilicate est très limité à cause de sa faible disponibilité et du coût du kaolin, ainsi que du coût énergétique lié aux conditions de son obtention[9].



I.3.2 Structure

Les métakaolins, obtenus après calcination du kaolin vers 600°C, présentent une structure cristalline différente de celui-ci. La métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite. Certains auteurs se sont attachés à décrire la structure cristallographique et chimique de la métakaolinite et d'autres ont proposé des modèles de structure.

J. ROCHA et al[10] ne donnent pas une structure bien définie pour la métakaolinite mais décrivent cette phase comme une organisation de régions de natures et de structures différentes comprenant des atomes d'aluminium répartis de façon aléatoire dans le réseau cristallin et se comportant comme des défauts de structure.

La structure de la métakaolinite est composée de plusieurs zones distinctes :

- Des régions amorphes ségréguées de silice et d'alumine,
- Des régions mixtes de SiO_4 , structure reliant les tétraèdres à 1 ou 2 atomes d'aluminium possédant encore quelques liaisons hydroxyles
- Des traces de kaolinite mère
- Des régions où les atomes de silicium comportent des groupements hydroxyles.

I.4 Bentonite

I.4.1 Définition

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle est essentiellement constituée de montmorillonite caractérisée par une couche octaédrique d'aluminium (Al) placée entre deux couches tétraédriques d'atome de silicium (Si).

I.4.2 Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, cette découverte au 19^{ème} siècle dans la montagne Montmorillon en France, contiennent au moins 75% de montmorillonite sa forme brute naturelle et la couleur est blanche au grise, ce pendant elle contient d'autres types d'argiles tel que la kaolinite et minéraux non argileux sous forme d'impuretés[5].

I.4.3 structure de la bentonite

La structure de la montmorillonite a été définie par HOFMAN, ENDEL WILM, La montmorillonite est un composé d'unité constituée de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique.

Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes.

Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par autre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique placée directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique[6].

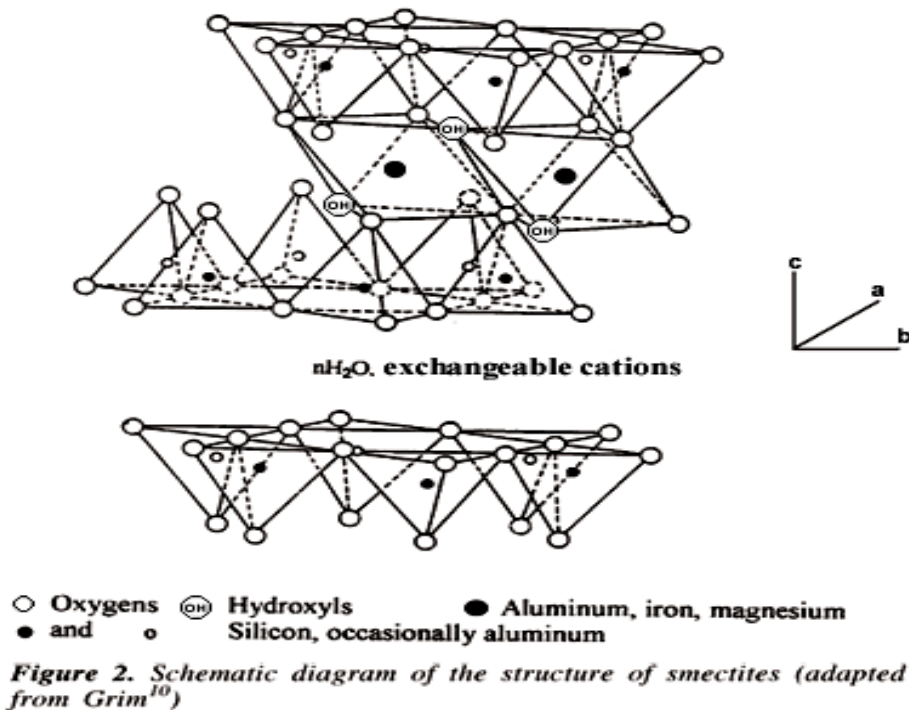


Figure 5 : Représentation schématique de la structure de bentonite feuillet 2/1

I.4.4 Propriétés de la bentonite

Propriété de gonflement : les propriétés de gonflement des bentonites sont dues au caractère hydrophilique en formant une masse visqueuse, pour une argile elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume lorsque au contact de l'eau pour soit vraiment une bentonite.

Ce gonflement est dû à son adsorption de l'eau par la structure de la molécule qui forment un processus exothermique réversible cela veut dire qu'une bentonite gonflée après son séchage à des températures modérerais pourra être en suite gonflée l'essentiel que l'eau adsorbée est Pure ne contient pas d'impuretés[7][8] .

État colloïdal :

la stabilité de l'état colloïdal c'est dû à la charge négative et la tailles des particules de la bentonite ces particules elle comporte un nombre important de charge négative, lorsqu'elle

flotte dans l'eau elle se repoussent les unes des autres dans un mouvement constant qui s'appelle mouvement Brownien. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées et se disposent régulièrement dans l'espace en formant une double couche de matière à maintenir l'électro-neutralité du système. Les ions positifs se rassemblent autour de la particule solide chargée négativement et se répartissent en deux couches :

- Une couche fixe de faible épaisseur liée au solide .
- Une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage.

Le pH, force ionique et la température influent sur la stabilité de l'état colloïdal de la bentonite. L'augmentation de la température diminue l'épaisseur de la double couche qui devrait réduire la stabilité colloïdale.

Les particules hydratées se déplacent dans l'eau librement et sont soumises à des forces d'attraction moléculaire qu'elles subissent et aux forces de répulsion dues à la charge négative qu'elles portent. Si les forces électrostatiques de répulsion l'emportent, les particules restent séparées et peuvent donner une suspension stable : l'argile est alors défloculée.

La stabilité de la suspension dépend des facteurs suivants :

- la charge des particules.
- la nature de l'atmosphère ionique, pH et la température[9] .

➤ **Cations échangeables**

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux en particulier à l'existence d'espaces interfoliaire entre les feuillets.

Les argiles peuvent fixer pratiquement tous les cations : d'une manière générale, l'affinité des argiles pour ces cations est d'autant plus grande que leur valence et leur masse molaire est plus élevée.

Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique.

La capacité d'échange représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir ; elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g d'argile. Pour la montmorillonite, la CEC varie de 80 à 120 $m_{eq}/100g$.

➤ **Propriété d'absorption**

Les montmorillonites ont des propriétés d'absorption marquées en raison de leur grande surface spécifique. Comparé à d'autres types d'argile, la bentonite possède d'excellentes propriétés de sorption et sites de sorption disponibles au sein de son espace intercalaire ainsi que sur sa surface externe et sur ses bords. La bentonite est largement appliquée dans de nombreux domaines de la technologie d'adsorption, notamment dans l'élimination des polymères, des colorants et les métaux.

La finesse des particules confère aux argiles leur propriété colloïdale. D'autre part, des cations peuvent être fixés à la surface du feuillet, ceci sera d'autant plus important que la

granulométrie de l'argile sera fine[11].

I.5 Solutions alcalines

Les solutions alcalines (solution activatrice) utilisées pour la synthèse des géopolymères, sont des mélanges d'hydroxydes alcalines (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3).

Des travaux ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle ne contenant que l'hydroxyde alcaline[12].

De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium par rapport à celle d'hydroxyde de potassium favorise la géopolymerisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères[13].

Chapitre II

Les Géopolymères

II. Les Géopolymère

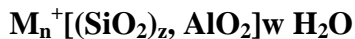
II.1 Introduction

Les matériaux géopolymères font partie de la famille des aluminosilicates et sont particulièrement obtenu par activation alcaline d'un précurseur solide de type argile calciné, cendre volante,.....etc. Ces matériaux sont aujourd'hui en plein développement suite à la demande en matériau à faible émission de CO₂. Cette partie propose une description générale des matériaux géopolymères, principalement le mécanisme de géopolymérisation et la structure des géopolymères.

II.2 Définition

Le géopolymère définit une classe de matériaux obtenus par la synthèse d'un silicate alcalin et d'oxydes pulvérisent d'aluminium et de silicium à une température inférieure à 100°C. Ils peuvent être assimilés à des polymères minéraux qui présentent une bonne stabilité à la température, aux attaques acides et de bonnes propriétés mécaniques.

Ils sont de formule générale :



z : rapport molaire Si/Al

n : degré de polymérisation

w : la quantité de l'eau dans le matériau

M⁺ : cation métallique

II.3 Histoire des géopolymères

Le terme géopolymère, introduit dans les années 70 par Davidovits, définit ainsi toute classe de matériau semi-cristallin obtenu par la réaction entre une poudre d'aluminosilicate et une solution basique alcaline[14].

A la base, ces matériaux furent développés en tant qu'alternative aux polymères organiques thermorésistants, suite à la série d'incendie survenue en Europe dans les années 1970. Les premières applications se trouvèrent donc dans le domaine de la construction navale[11], des résines[15], de protection des structures en bois[16] , des adhésifs résistants aux hautes températures[17] , des réfractaires[18] et dans de nombreux autres domaines. Ces multiples applications des liants géopolymères ont rapidement migré dans le secteur de la construction suite aux observations publiées par Wastiels et al[19]. qui montrent qu'il est possible de fabriquer des géopolymères stables avec de hautes performances mécaniques, par activation alcaline de cendre volantes ou de sous-produit issus de la combustion de la houille.

La synthèse de matériaux de construction par des liants activés par une solution alcaline a été développée pour la première fois par Purdon[20] En 1957 Victor Glukhovsky, scientifique travaillant en Ukraine au KICE (Kiev Institute of Civil Engineering in the USSR) a étudié le problème de liants à base de laitier activé par une solution alcaline. Au début des années 1960, il apporta une grande contribution en identifiant le produit issu de la solidification de ce liant comme étant du calcium silicate hydraté, et du calcium et sodium aluminosilicate hydratés (zéolites) , Glukhovsky a appelé le béton produit par cette technologie "soil silicate

concretes"1959 et le liant "soilcements" 1967. A la suite de ces travaux Davidovits[14] à développé une sorte de matériaux polymère minéral avec une structure tridimensionnelle qui résulte de l'hydroxylation et de la réaction de polycondensation de minéraux naturels tels que l'argile, le laitier, les cendres volantes et les pouzzolanes dans un milieu alcalin à une température inférieure à 160°C. Ce polymère inorganique a d'abord été appelé polysialate en 1976 et plus tard comme Géopolymère [21] ;[22].

Le terme «géo » faisant référence à l'origine géologique et aux propriétés inorganiques du matériau utilisé pour sa synthèse et « polymère » due à sa similitude avec les polymères organiques[14].

II.4 Structure géopolymère

La structure des géopolymères est généralement décrite comme amorphe aux rayons X. La plupart des études menées sur les poudres de géopolymères aux rayons X font apparaître un halo diffus à 3,05 - 3,30 Å (27-29° 2θmax, Cu Kα) (figure6). Néanmoins plusieurs auteurs ont noté la formation de phases dites semicristallines ou polycristallines en diverses occasions, notamment lorsqu'aucune source de silice n'est dissoute dans la solution alcaline. Davidovits a aussi comparé les valeurs de 2θmax de géopolymères avec les valeurs de 2θmax des pics de diffraction de cristaux naturels, et synthétiques d'aluminosilicate ; cette comparaison montre que les géopolymères sont les équivalents amorphes des principaux cristaux d'aluminosilicate. Cependant, toute discussion sur la structure moléculaire basée sur la diffraction des rayons X est sans fin, car les matériaux amorphes sont très peu résolus par cette méthode. [14] ;[23] ;[24]

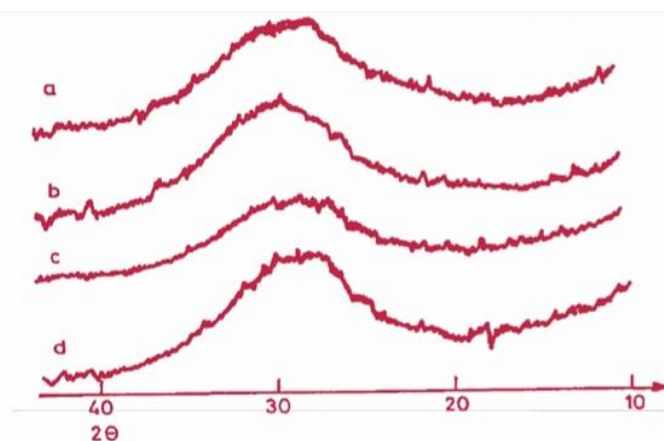


Figure 6 : Diffractogrammes aux rayons X de matériaux géopolymériques de Davidovits [14]

Selon Davidovits, la structure macromoléculaire des géopolymères ressemble à la zéolithe correspondant à sa formule chimique. Cette affirmation est fondée sur les similitudes entre les mécanismes et les cinétiques observées lors des synthèses hydrothermales de zéolithes et de géopolymères à base de kaolin. Barbosa et Mackenzie[25],[26] ont réalisé des analyses thermiques sur des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin, 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°C à 800°C. Au-delà un retrait irréversible se produit lorsque le gel cristallise. Suite à une étude basée sur la RMN-MAS du ²⁹Si, Barbosa et Mackenzie

proposèrent un nouveau modèle (figure 7) pour la structure moléculaire des gels de géopolymères ; dans ce modèle, le gel est saturé en Al (tous les atomes de silicium sont Q4(3Al)) ; les tétraèdres de Si et Al se croisent aléatoirement offrant une structure plus désordonnée faisant intervenir des cavités, où se trouvent les cations alcalins hydratés.

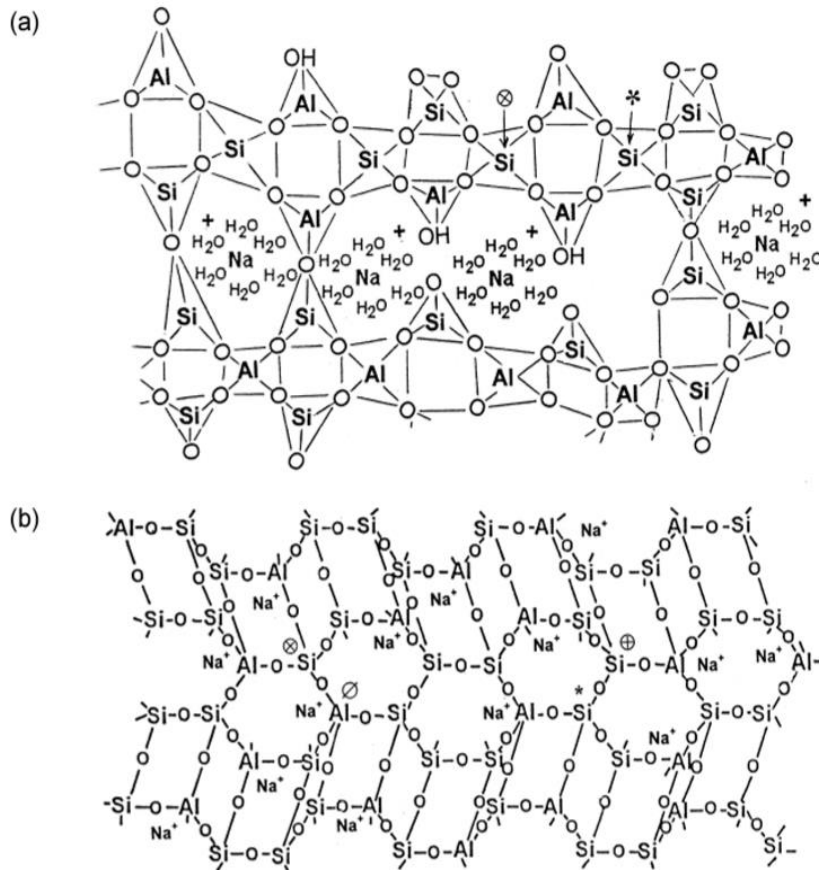


Figure 7: (a) Schéma de la structure d'un Na-PSS de Barbosa et al8, et (b) modèle de structure d'un Na-PSS de Davidovits[14]

II.5 Mécanisme de géopolymère

Le mécanisme exact de la géopolymérisation demeure inconnu en raison notamment de la rapidité de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs[24] s'accorde pour dire qu'il s'agirait d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés (comme le métakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel.

En 1956, Glukhovskiy proposa un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux comprenant de la silice et de l'alumine réactive. Il divisait le processus en trois parties : destruction / coagulation, coagulation / condensation et condensation / cristallisation.

Des études récentes basées sur un mécanisme de Davidovits et d'autres auteurs (Xu et van Deventer) divisent la réaction en trois étapes : dissolution/hydrolyse, restructuration et polycondensation/gélification. Ces trois étapes sont concomitantes, et en partie réversibles. La cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral d'aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates et alcalins...

- **L'étape de dissolution/hydrolyse** : La géopolymérisation commence avec l'hydrolyse des protons H⁺ par les cations monovalents (Na⁺, K⁺) de la solution alcaline, sur la

surface du minéral d'aluminosilicate. S'ensuit la phase de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dans la solution. La dissolution est concomitante de la gélification de l'aluminosilicate.

- **L'étape de restructuration** : dans la solution, les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et se conforment de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés.
- **L'étape de polycondensation/gélification** : lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des Al^{3+} et Si^{4+} est immédiate.

Provis et van Deventer ont proposé leur mécanisme (figure 8) il s'agit d'une extension de celui proposé par Faimon[27]. Ce modèle, présenté ci-dessous, fait apparaître que les produits de la réaction incluraient des nanocristallites de zéolithes dans une phase de gel amorphe [28]. La flèche en pointillé montre la conversion du gel vers la zéolithe avec le temps [29]. Selon ce modèle, le métakaolin se dissout complètement en monomères de silicates et d'aluminate pour se recombinaison en oligomères d'aluminosilicate.

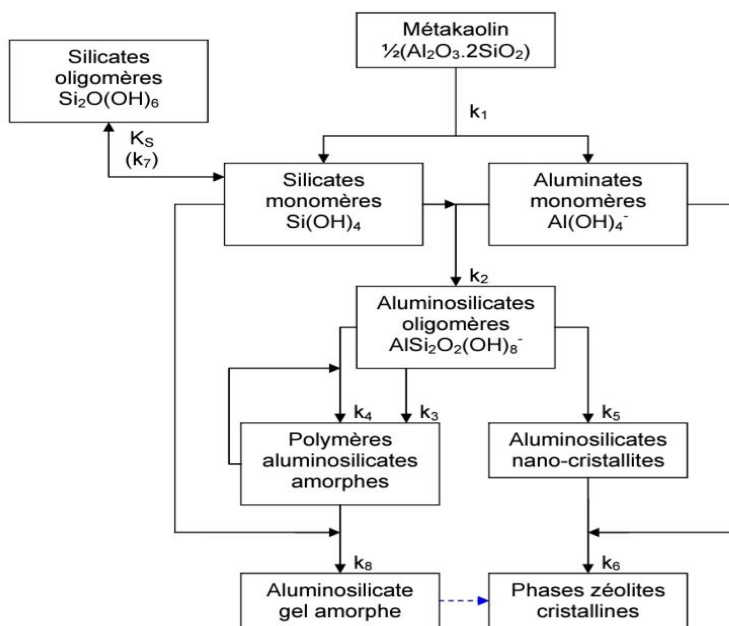


Figure 8 : Modèle de mécanisme de Provis et Deventer, les "kn" représentent les constantes cinétiques des réactions

II.6 Effet des cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ...)

En chimie des solutions d'aluminosilicates, les cations Na^+ en milieu basique sont connus pour accroître la dissolution de la phase amorphe par association avec des monomères de silicate, et les cations K^+ sont connus pour augmenter la croissance du gel par association avec de plus gros anions aluminosilicates. Ce comportement a été montré par Van Jaarsveld et Van Deventer [30] pour les géopolymères. La dissolution des précurseurs d'aluminium et de silicium est plus importante en présence de cations Na^+ qu'en présence de cations K^+ . Par

contre, le degré de formation de gel dans les géopolymères à base de potassium est plus important que dans ceux obtenus à partir de sodium.

Duxson[31] a modélisé la distribution des Si et Al dans le gel géopolymère avec différents cations alcalins (Na^+ et K^+), en déconvoluant les signaux de RMN du ^{29}Si . Pour des ratios Si/Al $> 1,65$, il n'y a pas de différences significatives d'ordre. Par contre, pour des ratios Si/Al $< 1,65$, les géopolymères à base de K semblent avoir une distribution plus aléatoire des Si et Al et présentent des liaisons Al-O-Al. Duxson suggéra que les cations alcalins ont un rôle de contre charge avec les anions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, dans les pores pour Si/Al $< 1,40$. Pour des rapports supérieurs en Si/Al, la concentration en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et d'alcalins aqueux diminue.

Provis[33], grâce à un modèle thermodynamique sur la distribution des Si et Al dans les géopolymères à base de métakaolin, montra que les Na-géopolymères ont un taux de dissolution plus important, et ont donc plus de temps et de liberté pour former des espèces plus ordonnées. Par contre, les K-géopolymères ont un taux de polycondensation plus important, et sont donc moins sujets à former des phases cristallines.

II.7 Propriétés des géopolymères

Les propriétés physiques et chimiques des géopolymères peuvent varier en fonction de plusieurs facteurs : la nature des matières premières aluminosilicates, l'alcalinité de la solution activatrice, l'ajout des minéraux spécifiques, la température de synthèse.

Davidovits[34] a montré que les ciments géopolymères possèdent de très grandes résistances mécaniques et se solidifient rapidement à la température ambiante. L'on observe une résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa après 4 heures de séchage à 20°C. Après 28 jours, l'on obtient une résistance à la compression de l'ordre de 70 à 100 MPa[35]. Ils ont la capacité de résister à la chaleur, au feu et ont le potentiel de résister aux agents atmosphériques, chimiques et biologiques pendant plusieurs dizaines de milliers d'années comme le granite. La teneur en alcalis utilisés ne présente aucun danger pour les ciments géopolymères comparé aux ciments Portland[36]. Plusieurs travaux montrent que la structure des géopolymères présente une faible perméabilité, favorisant leur utilisation pour l'immobilisation des métaux toxiques[37] ;[38].

D'après Davidovits, l'utilisation du ciment géopolymère dans le génie civil pourrait réduire les émissions de CO_2 de l'industrie cimentière actuelle de 80 %.

II.8 Renforcement des géopolymères

Le principe des matériaux composites est d'associer des matériaux ayant des propriétés complémentaires (thermiques, mécaniques, ...) afin d'optimiser leurs performances et d'obtenir ainsi un matériau avec des propriétés originales.

Dans le cas des géopolymères, le but est de remédier au caractère fragile de la matrice et d'améliorer ainsi la ténacité du matériau. Ces composites peuvent être obtenus par imprégnation de préformes de fibres de différentes natures (métaux, verres, carbone, céramique) ou par ajout de granulats.

Chapitre III

Les matériaux géopolymères composites

III. Les matériaux géopolymère composites

III.1 Définition de composite

C'est un matériau qui comporte de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes. Leur combinaison est complémentaire et permet d'obtenir un matériau avec des caractéristiques seront supérieures à celles des composants utilisés. Un matériau composite constitué généralement d'une ou plusieurs phases discontinuées réparties dans une phase continue.

III.2 Classement d'un matériau composite

III.2.1 Matrice

La matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune a un domaine particulier d'utilisation ils ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau.

III.2.2 Renfort

Le renfort est tout simplement le squelette ou l'armature du composite, il confère aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture dureté, etc. Il permet aussi d'améliorer certaines des propriétés physiques, comportement thermique, tenue en hautes températures, tenue au feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques.

III.3 Critères de choix d'un bon couple fibre-matrice

III.3.1 Critères mécaniques

Les critères de choix, spécifiques à chaque élément, sont directs, liés à la composition (résistance à la rupture aux températures d'utilisation, module d'Young et coefficient de dilatation) ou indirects, liés au processus (diamètre des fibres, taux et géométrie de la localisation des fibres, porosité). A cela s'ajoute le caractère de l'interface fibre-matrice (seuil de décollement, contrainte de frottement, stabilité) qui définit le travail de rupture et son caractère dissipatif, [39].

La matrice ayant une résistance mécanique 3 à 10 fois plus faible que les fibres, l'optimisation impose de choisir une matrice ayant un coefficient de dilatation thermique 20 à 30 % inférieur à celui des fibres afin que l'effort soit toujours supporté par les fibres. C'est pourquoi après les premiers essais faits en utilisant du pyrex comme matrice, le choix se porta sur des verres et vitraux-céramiques à base d'aluminosilicate de lithium (les LAS, des compositions du diagramme $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, souvent contenant une seconde phase amorphe (vitrocéramiques)) dont les bas coefficients de dilatation, la bonne réfractarité et les conditions de mise en œuvre, connues, "rassuraient" les concepteurs du fait d'autres utilisations: plus le coefficient de dilatation est faible par rapport à celui des fibres ($\sim 30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), plus grand sera l'intervalle de température où la matrice restera comprimée par les fibres, ce qui évite la formation de fissures et donc permettra de maintenir l'intégrité des hautes propriétés mécaniques du composite : la résistance pouvait atteindre les valeurs maximales prévisibles, à savoir le produit du volume de fibres dans la direction d'application

de l'effort x la résistance en traction des fibres. En outre il était possible de provoquer la cristallisation du verre initial [41], et d'améliorer ainsi la résistance mécanique de ces LAS.

III.3.2 Critères chimiques

Ces critères concernent la mise en œuvre (possibilité d'amener la matière de la façon la plus efficace possible entre les fibres) et le contrôle de la réaction fibre matrice qui ne doit pas conduire à la formation d'un collage fibre matrice.

Il faut ensuite que la matrice conserve durablement cette qualité dans toute la gamme de température de travail et pour toute la vie de la pièce. Disponible sous forme de précurseur amorphe (poudre de verre), les compositions de type LAS présentaient l'avantage de pouvoir être « injectées » à l'état fondu à une température compatible avec l'usage de moules en graphite. En outre les poudres fines étaient stables, prenaient peu l'humidité et pouvaient être manipulées sans problème de toxicité et injectées à faible viscosité avec un rendement volumique de 'densification' proche de 1. Par chance pouvons-nous dire, nous verrons que la réaction entre les matrices LAS et la première génération de fibres SiC, plus particulièrement la NLM Nicalon lithium matrice (Nippon Carbone, Japon), riche en carbone et en oxygène, du fait d'une réaction avec les ions alcalins de la matrice LAS pour donner une interface de carbone parfaitement glissante.

III.3.3 Critères économiques

Nous n'aborderons pas les critères économiques, mais rappelons que les fibres, en particulier certains grades nécessitant, soit des recuits particuliers, soit des dépôts CVD, sont très onéreuses, plusieurs fois le prix d'une fibre céramique « standard ». Les nécessités de manipuler les poudres ou précurseurs en milieu contrôlé (exempt d'eau, exempt d'oxygène, etc.) ou les problèmes de toxicité, d'inflammabilité sont à considérer attentivement.

III.4 Comportement en milieu basique des renforts

Le renfort a pour rôle d'assurer la fonction mécanique du point de vue de résistance ou de ténacité. Il existe deux types de renforts : les particules, principalement utilisées dans les matrices métalliques, et les fibres. Ces renforts peuvent être :

- inorganiques : verre, silice, carbone, céramiques,
- organiques : aramide, polyester, polyamide, fibres végétales, fibres animales.

III.4.1 Renforts inorganiques

L'amélioration des propriétés mécaniques des géopolymères est une voie de recherche importante dans ce domaine et, pour cela, un grand nombre de matériaux inorganiques ont été testés tels que les fibres de carbone, de verre, d'acier inoxydable, ou encore de polyacétate de vinyle (PVA).

Le sable est également un matériau très utilisé pour la modification des propriétés mécaniques. En effet, des travaux ont mis en évidence que les polymorphes de silice subissaient une réaction d'hydrolyse en milieu alcalin.



Cette réaction apparaît majoritairement dans le cas de l'attaque de silice amorphe, mais les travaux de Dove et al[42] 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 K^+ et Na^+ en solution, dû à l'adsorption de ces cations à la surface du quartz. 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.

III.4.2 Renforts végétaux

L'incorporation de fibres végétales dans des mortiers connaît une réelle expansion depuis les années 90 suite aux problèmes liés à l'amiante. En effet, les fibres végétales sont beaucoup plus saines et leur incorporation dans un mortier n'engendre aucun problème de type sanitaire. La fonction des fibres dans une matrice minérale est de conférer au matériau composite des propriétés mécaniques adéquates tout en diminuant sa densité.

Cependant, les propriétés obtenues sont fortement dépendantes de leur nature, de leur longueur, de leur forme, des conditions de séchages, etc... Les géopolymères étant particulièrement alcalin, le vieillissement de telles fibres dans ce milieu doit être pris en considération. Les fibres sont en effet affectées par l'humidité et la température extérieure, mais également par le milieu dans lequel elles sont immergées. L'alcalinité du milieu, susceptible de décomposer différents constituants de la fibre (hémicelluloses, lignines, etc.), ainsi que les variations dimensionnelles des fibres engendrent une dégradation des propriétés mécaniques des fibres à long terme. En effet, les études de Gram ont permis de conclure que le traitement alcalin entraînait une délignification des fibres, ce qui diminuait considérablement la résistance en tension.

Cependant, peu de travaux font état des composites fibres végétales et matrice géopolymère. Al Rim et al[43]. ont étudié les propriétés mécaniques de composites à base de copeaux de bois et d'une matrice ciment/argile et ont mis en évidence une diminution de la masse volumique, une diminution des propriétés mécaniques, mais également une augmentation du caractère déformable et isolant. Le problème de ce type de matériaux réside cependant dans leur sensibilité à l'eau, qui peut conduire à des problèmes de durabilité.

III.5 Propriétés mécaniques des matériaux géopolymères

Les matériaux géopolymères présentent une résistance adéquate aux attaques acides et d'intéressantes propriétés mécaniques qui dépendent du cation utilisé ainsi que du rapport Si/Al, comme l'ont souligné [29]. En effet, la structure moléculaire des géopolymères est affectée par les cations alcalins, en particulier au faible rapport Si/Al. Par exemple, la résistance en compression d'un géopolymère à base de potassium sera plus importante que celle d'un géopolymère à base de sodium pour un rapport Si/Al compris entre 1,4 et 1,9 [29]. La diminution de la résistance en compression des matériaux présentant un fort rapport Si/Al (2,15) est liée à l'augmentation d'espèces n'ayant pas réagi dans la structure.

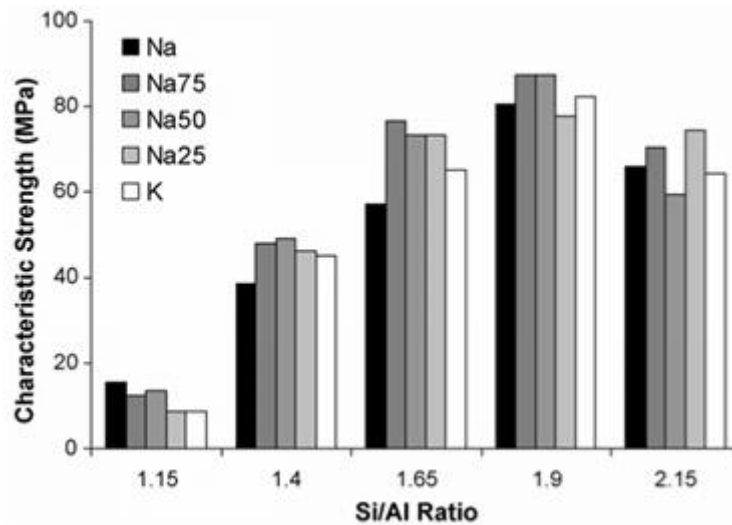


Figure 9 : Valeurs de la contrainte à la rupture de matériaux géopolymères après 7 jours en fonction de leur rapport Si/Al .

L'effet de l'introduction d'ajouts dans une matrice géopolymère est évalué à l'aide d'essais mécaniques (flexion 4 points ou compression). Différents types d'ajouts ont déjà été introduits en tant que renforts dans les matériaux géopolymères, tels que des cendres volantes , ou des fibres de PVA . Les travaux de Li et al[44], ont mis en évidence les modifications importantes entraînées par l'ajout de fibres sur les propriétés mécaniques.

En effet, lors de l'introduction de fibres dans une composition géopolymère, la ductilité du matériau est particulièrement améliorée comparée au géopolymère sans renfort. Alors que les géopolymères présentent globalement un comportement mécanique fragile, l'introduction de renforts peut engendrer un comportement ductile .

III.6 Fibres végétales

III.6.1 Définition

Le début de XXIème siècle a marqué le retour des industries - européennes - aux fibres végétales. Avec l'intérêt croissant à l'environnement et l'encouragement des gouvernements et des institutions à l'investissement durable, la tendance est de s'orienter vers ce type de fibres écologiques et fonctionnelles. Ce retour est d'autant plus important, que les ressources pétrolières sont de plus en plus rares et coûteuses.

Les fibres végétales sont issues de la biomasse, elles peuvent être extraites du fruit, de la tige ou de la feuille d'une plante. Elles sont principalement composées de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de pectines. Elles sont surtout utilisées pour leurs avantages écologiques : leur faible densité, leur pouvoir et a tous écologiques.



Figure 10: Fibres végétales.

III.6.2 Classification des fibres végétales

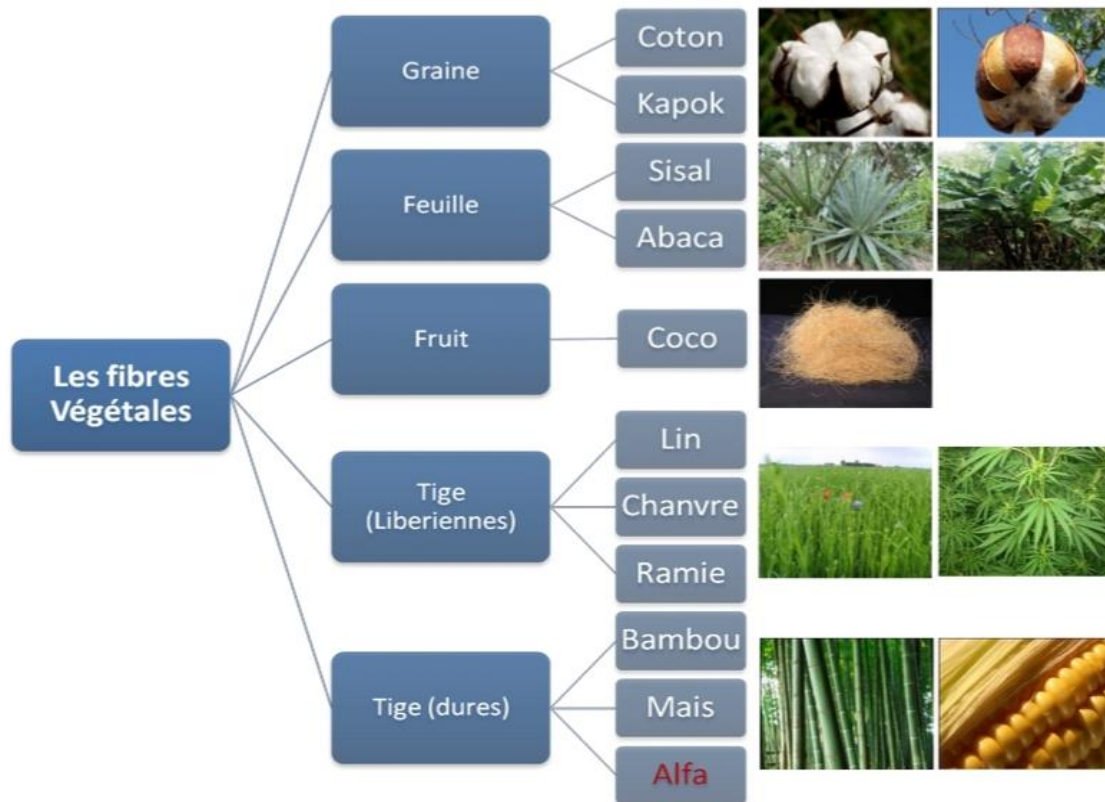


Figure 11: Classification des fibres végétales selon l'origine

Nous pouvons subdiviser les fibres végétales en 5 groupes selon leur origine (Figure 11). Les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), les fibres libériennes extraites de liber de plantes (lin, chanvre, jute, ramie), les fibres extraites de feuilles (sisal, abaca), d'enveloppes de fruits (noix de coco) ou les fibres dures extraites des tiges de plantes.

III.6.3 Caractéristiques Physiques et Mécaniques des Fibres Végétales

Généralement une fibre végétale est caractérisée physiquement par son diamètre sa densité et son teneur en eau et son pourcentage d'absorption d'eau. Et elle est caractérisée mécaniquement par sa résistance à la traction, son élongation à la rupture et son module d'élasticité.

Les propriétés physiques et mécaniques des fibres végétales ont été traitées par beaucoup de chercheurs[45] .

Tableau 3 : Caractéristiques physiques des fibres végétales les plus utilisées [46]

Fibre	Diamètre (mm)	Densité (g/cm ³)	Teneur en eau à l'état naturel (%)	Absorption d'eau après 5 min (%)	Absorption d'eau à la saturation (%)
Sisal	1.5- 1.37 0.75- 1.07	1.5 -1.37 0.75- 1.07	10.97-14.44	89.30 -67-92	92 -190-250
Noix de coco	1.2- 0.11- 0.53	1.2- 1.17 0.67-1.00	-	43.20 -22-28 11.44-15.85	80.40 -85-135

Tableau 4 : Caractéristiques physiques et mécaniques de quelques fibres végétales

Fibres	Densité (g/cm ³)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)
Cotton	1.5-1.6	7.0-8.0	587-597	
Jut	1.3	1.5-1.8	393-773	
Lin	1.5	2.7-3.2	345-103	
Chanvre	-	1.6	690	
Ramie	-	3.6-3.8	400-938	
Sisal	1.37- 0.75-1.07 1.5	2.6 5.2 2.08- 4.08 2.0-	278 -263 - 577.50 -511- 635	15.2- 10.94- 26.70 -9.4- 22.00
Noix de coco	1.2- 1.17- 0.67- 1.00- 1.33	30.0 37.7 13.7- 41.0	175 -107- 174 72	4.0-6.0- 2.8 - 2.5-4.5 -2.0
Palmier dattier	0.51-1.08	7.5-17.4	170-290	2.1-5.25

III.6.4 Caractéristiques Chimiques des Fibres Végétales

Les fibres végétales sont caractérisées par leur composition chimique qui influe énormément sur leur durabilité et spécialement dans les milieux alcalins. La composition chimique des fibres végétales est formée de trois principaux constituants à savoir : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

- A. Cellulose** : C'est la principale composante des fibres végétales. C'est un polymère naturel du premier plan. Généralement, les fibres végétales sont constituées par une chaîne de fibres en cellulose.

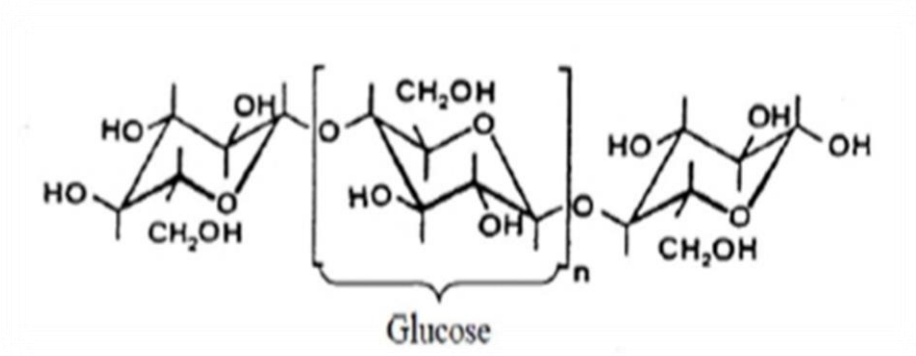


Figure 12: Molécule de la cellulose

- B. Hémicellulose** : L'hémicellulose présente dans toutes les parois de ces fibres, est un polysaccharide à chaîne courte ramifiée et repliée sur elle-même. C'est le constituant responsable de l'élasticité des fibres et qui permet aux parois de s'allonger pendant la croissance.

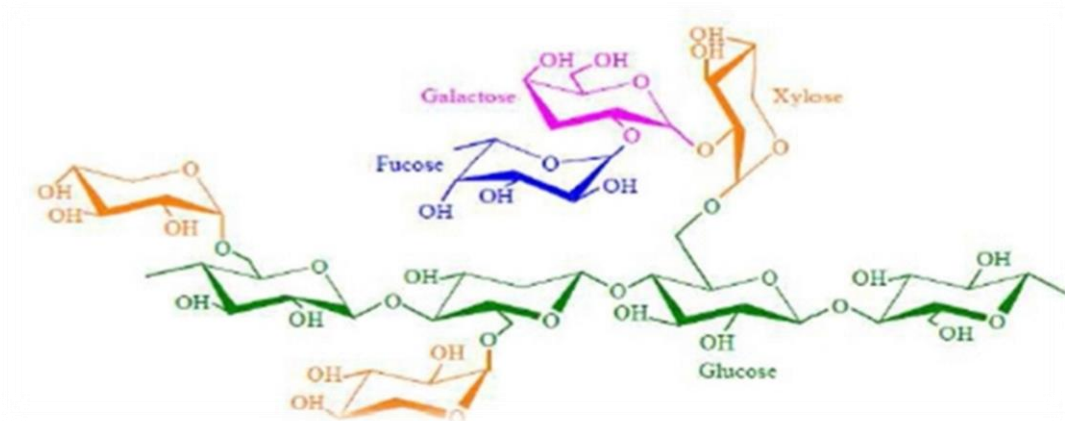


Figure 13 : Structure d'un type de xyloglucane

- C. Lignine** : La lignine constitue la colle qui lie les fibres végétales entre elles ainsi que leurs parois. C'est un polymère tridimensionnel provenant de la copolymérisation de trois alcools phénylpropénoïques.

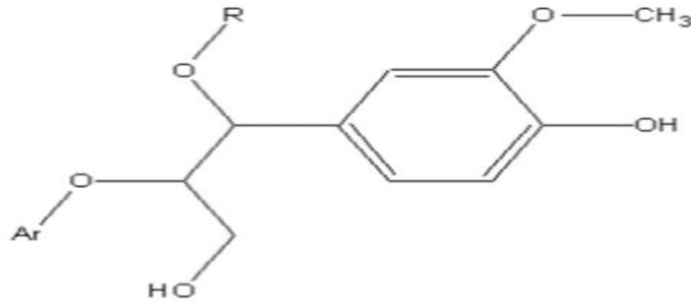


Figure 14 : Structure de base de lignine

Le tableau suivant présente la composition chimique de quelques fibres végétales (noix de coco, sisal, jute et palmier dattier) reproduit selon[46].

Tableau 5 : Composition chimique de quelques fibres végétales.

Fibre	Cendre	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Noix de coco	1.44%	32-43%	0.15-0.25%	40-45%
Sisal	1.13%	66-72%	12.0%	10-14%
Jute	7.6%	63%	-	-
Palmier dattier	1.2%	41-45%	6-10%	30-40%

III.6.5 Utilisation des Fibres dans la Construction

Les fibres de toute nature sont très employées dans différents ouvrages dans le but d'améliorer leurs performances mécaniques et physiques. A titre d'exemple le tableau suivant résume les diverses applications des fibres dans les produits cimentaires.

L'utilisation des fibres végétales dans le renforcement des ciments est relativement récente. en effet, beaucoup de recherches sont en cours dans le but d'arriver à substituer les fibres

d'amiante par les fibres végétales. Actuellement, les fibres végétales sont de plus en plus utilisées dans les dalles et la production des tuiles et les dallages de parking ainsi que dans le renforcement du plâtre .

Par ailleurs, l'utilisation des fibres de polymère, de carbone et d'acier est de plus en plus pratiquée dans plusieurs domaines et spécialement dans la fabrication des panneaux et dans la restauration et la réparation des ouvrages anciens endommagés.

Tableau 6 : Application des divers renforcements de fibres dans les produits à base de ciment .

Type de fibre	Application
Verre	Panneaux préfabriqués, murs, rideaux, tuyaux d'égout, toiture en voile, Mince, enduit
Acier.	Elément de toitures en béton cellulaire,

	linteau, revêtement de chaussée, tabliers de pont, produit réfractaire, tuyaux en béton, piste d'atterrissage, réservoirs sous pression, travaux de restauration bâtiments .
Polypropylène nylon	Pieux de fondation, pieux précontraints, panneaux de revêtement, élément flottant de débarquement et amarres pour les marinas, réparation des routes, tuyau sous marin, travaux de restauration bâtiments.
Amiante	Voiles, tuyau, panneaux matériaux d'isolation thermique, tuyaux d'égouts plaques de toitures plates et ondulées, revêtement des murs.
Carbone	Élément ondulé pour la construction des planchers, membrane simple ou double courbure, coques, plancher d'échafaudage.
Particules de mica	Panneaux, tuyaux, travaux de restauration.
Végétale	Dalles, tuiles.

III.6.6 Comparaison entre les fibres naturelles et artificielles

Le tableau suivant représente la comparaison entre les deux types de fibre : naturel et artificiel :

Tableau 7 : Comparaison entre les deux types de fibre : naturel et artificiel

Fibre naturel	Fibre artificiel
L'origine : animale, végétale et minérale.	L'origine : matière naturelles : cellulose, protéine ...
Largement utilisée dans le domaine des textiles.	Mauvais pour la nature et l'environnement
Produit bio pour l'environnement et la nature.	Plus moderne et plus rapide à fabriquer
Plus rapide à extraire.	Plus d'étapes dans la fabrication

III.7 Fibre d'Alfa

III.7.1 Présentation générale

L'Alfa est une herbe vivace typiquement méditerranéenne, elle pousse en touffes d'environ 1m à 1m20 de haut formant ainsi de vastes nappes. Elle pousse spontanément notamment dans les milieux arides et semi arides, elle délimite le désert, là où l'Alfa s'arrête, le désert commence (Figure 15).

Par ailleurs, c'est l'une des espèces xérophiles qui caractérise le mieux les milieux arides méditerranéens à l'exclusion des secteurs désertiques. Sa terre d'élection est l'Afrique du Nord, et tout particulièrement les hauts plateaux du Maroc et de l'Algérie. Mais cette espèce est présente aussi en Espagne, au Portugal, aux Baléares, et elle s'étend vers l'est jusqu'en Égypte en passant par la Tunisie et la Libye. En France, elle serait présente uniquement dans le département du Var. Au sud et à l'est, la limite naturelle de l'Alfa est déterminée par la sécheresse en bordure du Sahara. En revanche, au nord et à l'ouest, c'est l'humidité croissante du climat qui l'élimine de la flore, elle est beaucoup plus rare dans les étages subhumide et surtout humide [47].

La répartition territoriale connue à ce jour est estimée à :

Algérie: 4.000.000 ha

Maroc: 3.186.000 ha

Tunisie: 600.000 ha

Lybie: 350.000 ha

Espagne: 300.000 ha

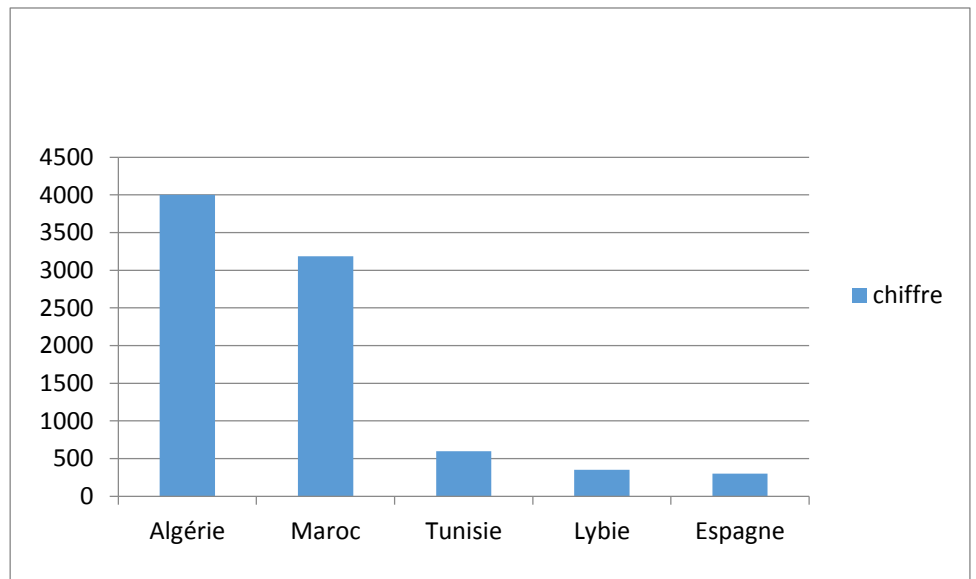


Figure 15 : Histogramme représentant les chiffres par pays



Figure 16: Illustrations de la plante d'Alfa à l'état brut

III.7.2 Etude botanique

La plante d'Alfa comprend une partie souterraine et une autre aérienne. La partie souterraine, appelée le Rhizome, est formée d'un réseau complexe de racines très ramifiées de 2 mm de diamètre environ et profondes de 30 à 50 cm, qui se terminent par les jeunes pousses (Figure 17).

La partie aérienne est constituée de plusieurs branches portant des gaines emboîtées les unes dans les autres, surmontées de limbes longs de 30 à 120 cm. La face inférieure des limbes est légèrement brillante, la face supérieure porte de fortes nervures. L'une et l'autre sont recouvertes d'une cire isolante qui permet à la plante de résister à la sécheresse.

La tige est creuse et cylindrique, et régulièrement interrompue au niveau du nœud par des enchevêtrements des faisceaux. Au même niveau, se trouvent des bourgeons qui donneront naissance soit à un entre-nœud, soit à une tige, ou reste sous la forme d'une réserve qui entrera en activité lorsque la souche sera épuisée.

Les feuilles sont cylindriques, très tenaces, longues de 50 à 60 centimètres. La fleur est protégée par deux glumes de longueur égale. La glumelle supérieure semble partiellement séparée en 2 parties et la glumelle inférieure est plus fine. Généralement, les fleurs apparaissent vers la fin avril début mai et sont de couleur verte. Le fruit est un caryopse (une sorte de grain) qui mesure 5 à 6 mm de longueur. Sa partie supérieure est brune et porte souvent des traces desséchées

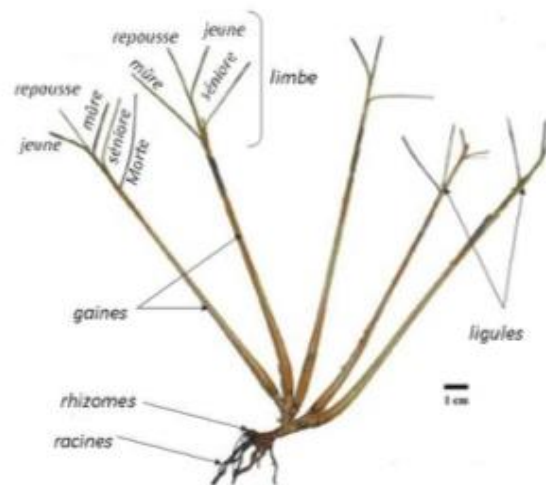


Figure 17 : Morphologie de la plante d'Alfa

La floraison a lieu à partir de la fin du printemps et durant tout l'été. Cette espèce est hermaphrodite (présentant les 2 sexes sur la même fleur). La pollinisation se fait de manière entomogame c'est-à-dire que le pollen est véhiculé par des insectes, et la dissémination des graines se fait par anémochorie (le mode de dispersion des graines des végétaux se faisant grâce au vent).

III.7.3 Composition Chimique de fibre d'Alfa

Comme toutes les fibres végétales, la fibre d'Alfa est un composite à base de lignine et d'hémicellulose renforcée par Les fibrilles en cellulose. Plusieurs chercheurs ont étudié la composition chimique de cette plante notamment, les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau selon la source [48] :

Tableau 8 : Composition chimique d'Alfa selon plusieurs sources

Composant	[9%] Vi Vi do thi. [49]	[11%] Eva Rogge[50]	[10%] MokhtariAbdessamed, [51]	[19%] :Fatima-ezzahra El-Abbassi et Al. [52]
Cellulose	43,81	45	45	47,63
Lignine	18,76	23	24	17,71
Cendres	4,66	2	2	5,12
Silica	1,7	6	-	-
Hémicellulose/pectines	28,4	25	24	22,15
Cires		5	5	
Autres	2,61	-	-	7,39

III.7.4 Domaines d'applications

Les applications de l'Alfa sont multiples et diversifiées, et peuvent être classées en 2 catégories selon la nature de la matière :

III.7.4.1 Tiges de l'Alfa :

- **Applications artisanales** : Ces tiges, une fois filées ou tressées, s'emploient pour la fabrication de cordages et d'objets de sparterie (tels que : des tapis, des paniers, des paillasons, des plateaux, des ficelles ...). L'utilisation artisanale par les riverains qui habitent dans les régions alfatières peut être évaluée à 50 kg/ménage/an (Figure 18).
- **Pâturage** : Les nappes alfatières constituent un espace pastoral de réserve tant pour le bétail (bœufs, moutons, chameaux...) que pour la faune sauvage (gazelle...). Du fait qu'elle est relativement délaissée par les animaux en présence d'autres ressources pastorales plus appétentes, vu sa faible valeur alimentaire, elle constitue un énorme stock qui permet la survie des animaux pendant les années de disette.
- **Combustible** : Le pouvoir calorifique supérieur de l'alfa varie de 4666 Kcal/kg pour les brins de 1 an et de 5160 et 5163 Kcal/kg pour les brins âgés de 2 ans et de 3 ans respectivement, ce qui lui confère un usage énergétique important sous forme de briquettes combustibles en remplacement ou d'appoint au bois de feu[47].

III.7.4.2 Fibres de l'Alfa

- **Pâte à papier** : A la fin du 19ème siècle, le papier d'Alfa est apparu, c'est un papier de bonne qualité qui met bien en évidence la valorisation de cette plante et lui donne une grande importance économique. La pâte à papier représente la branche qui consomme le plus d'Alfa (la Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa (SNCPA – Tunisie) produit 25.000 tonnes de papier et 12.000 tonnes de pâte par an) (Figure 18) . Cette pâte est essentiellement utilisée dans la fabrication du papier noble usage, du papier cigarette, du papier filtre et du papier condensateur (diélectrique).
- **Non tissés** : Des travaux ont été effectués afin de remplacer des fibres de verre et de carbone, qui ont un coût élevé influençant le prix de revient du produit fini. Les non tissés sont utilisés comme couche de renfort pour des emboitures dans le domaine orthopédique par exemple .
- **Composites** : Analogiquement, des études ont été réalisées pour développer des composites à base de fibres d'Alfa dans une matrice de polypropylène, de polyester ou de polychlorure de vinyle (PVC) . Ce recours aux fibres naturelles se produit de plus en plus de nos jours afin de réaliser des composites biodégradables avec des bonnes performances mécaniques et acoustiques et avec moins d'impact sur l'environnement. Mais ce type d'application connaît quelques difficultés pour la mise en œuvre telles que des problèmes de cohésion avec la matrice utilisée [53].

Par ailleurs, la feuille d'Alfa fournit également des sous-produits puisqu'elle possède des acides gras insaturés, notamment l'acide oléique et l'acide linoléique, pouvant être valorisés dans le domaine diététique et des cires utilisées pour les cosmétiques.

Malgré cette diversité d'utilisations, l'Alfa n'est donc utilisé qu'à son état primitif (des tiges) ou bien en fibres très courtes n'ayant aucune performance mécanique (composites et non tissés) ou encore sous forme de pâte. C'est alors dans ce cadre que se situe notre travail qui va consister à extraire les fibres techniques avec une longueur et des propriétés mécaniques suffisantes pour être transformées en fils.

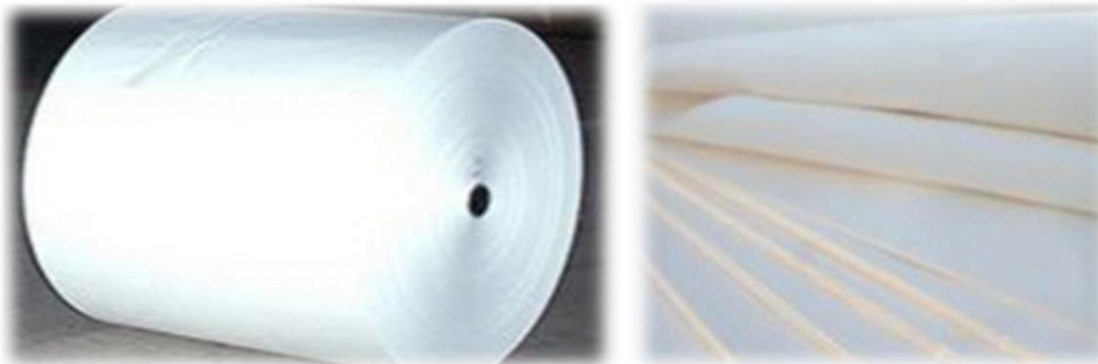


Figure 18 : Illustrations de la pâte d'Alfa commercialisée par la SNCPA

Chapitre IV

Synthèse et méthodes de caractérisation

IV. Synthèse et méthode de caractérisation

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse et aux différentes techniques utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons. Nous donnons également une description détaillée des appareillages et des principes de mesure.

IV.2 Matières utilisées

Les matières premières utilisées sont de quatre types : des solutions de silicates alcalins, des hydroxydes alcalins, matières premières alumino-siliceuses (kaolin) et les fibres d'Alfa ; Les caractéristiques des différents produits commerciaux utilisés sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 9 :Caractéristiques fournisseurs des matières premières utilisées

<i>Nom</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>aspect physique</i>	<i>Caractéristiques</i>		
Argile			SBET / m².g⁻¹		
<i>Métakaolin (Mk)</i>	-	<i>Poudre</i>	17		
<i>Kaolin</i>	<i>Soalka</i>	<i>Poudre</i>	10		
Solutions de silicates			Si/M	%H₂O	Densité
<i>Silicate de sodium (3,4SiO₂,Na₂O)</i>	-	<i>Solution</i>	1,70	70	1,20
<i>Silicate de potassium (3,4SiO₂,K₂O)</i>	-	<i>Solution</i>	1,70	62	1,33
Hydroxyde			Pureté %		
<i>Hydroxyde de sodium (NaOH)</i>		<i>Pastilles</i>	95%		
<i>Hydroxyde de potassium (KOH)</i>		<i>pastilles</i>	85,70%		
<i>Nom</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Aspect physique</i>	<i>Caractéristiques</i>		
Ajouts			Pureté %		
<i>Fibres d'Alfa</i>		<i>Fil prélessivé</i>	-		

IV.3 Description général de matières premières

IV.3.1 Kaolin

Le Kaolin De Tamazert se situe dans la région d'El-Milia (Est algérien), le gisement de kaolin de Tamazert, découvert en 1925, est exploité depuis 1932. La taille du gisement est

considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevés en quartz.

La roche primaire, du feldspath orthose, s'est décomposée en donnant différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques, avec une proportion appréciable d'oxyde de fer, ce qui contrarie son utilisation par l'industrie locale. La qualité de ce kaolin, à l'état brut, est donc très médiocre.



Figure 19: Kaolin de Tamazert

IV.3.2 Alfa

L'alfa est une graminée typiquement méditerranéenne dont les grands foyers s'étendent sur les hauts plateaux d'Algérie et du Maroc.

En Algérie, l'alfa est abondante dans la région oranaise, depuis le littoral jusqu'aux monts des Ksours, sur les hauts plateaux de la région de Ksar Chellala, Djelfa, autour de Boussada, jusqu'aux montagnes d'Ouled Nail et autour de Laghouat. A l'est, elle se répartit surtout dans les régions ouest et sud de Setif, les Bibans, Boutaleb et Maadi. Elle couvre également une partie importante des versants de montagnes du massif des Aurès.



Figure 20 : Plante d'Alfa

IV.3.3 Minéraux alcalins utilisés

Les minéraux alcalins utilisés pour réaliser l'activation des pâtes de géopolymères préparés sont :

- Solution de silicates de sodium
- Solution de silicates de potassium
- Les hydroxydes alcalins (NaOH et KOH) utilisés en pastilles



Figure 21 : Minéraux alcalins

IV.4 Protocole expérimentale

IV.4.1 Préparation de matières premières

La poudre de kaolin passe par les opérations suivantes :

- Broyage à la main des roches de kaolin en morceaux par un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine
- Tamisage de la poudre de kaolin (Tamis de 500 μ m)
- Calcination : la poudre de kaolin subit un traitement thermique à une température de 750°C pendant cinq heures dans un four à moufle afin d'obtenir la poudre de métakaolin utilisé dans la synthèse.



Broyage à la main



Tamisage



**Calcination à
750°C pendant 5h**



métakaolin

Figure 22 : Illustration des étapes de la préparation de la matière première

IV.4.2 Prétraitement des fibres d'Alfa

Les fibres Alfa récoltés sont lavées avec de l'eau pour éliminer les contaminants et la saleté adhérente. Par la suite, elles sont séchées à l'air libre pendant 72 heures et à température ambiante. Ensuite elles sont coupées en longueur de 6cm. Cette opération est suivie d'un broyage. Le principe de broyage consiste à écraser les fibres Alfa sans détruire les fibrilles. Les fibres obtenues sont ensuite tamisées pour l'enlèvement des composés organiques volatils. Enfin, elles sont cardées pour être douces et séparées. Après ce prétraitement, la longueur des fibres varie de 0,4 à 6cm.



Figure 23 : Fibres d'Alfa non traités chimiquement

IV.4.3 Protocole général de la préparation de la pâte

Notre but c'est d'élaborer deux types de matériaux géopolymères : le premier est un géopolymère de base qui est souvent classé comme un ciment vert et le deuxième est un géopolymère composite.

Le protocole initial est le même pour les deux types de matériaux. Le mélange réactif est obtenu en mélangeant les pastilles d'hydroxyde alcalin (NaOH ou KOH) dissoutes dans la solution de silicate (de sodium ou de potassium). Ensuite l'argile est ajoutée en formant un

mélange réactif géopolymère. Le contrôle de ce mélange dans un moule fermé à 70°C pendant 4 heures conduit à l'obtention d'un géopolymère dense. Les échantillons ont été collectés selon des procédures bien définies et en fonction de ce que montre le tableau ci-après :

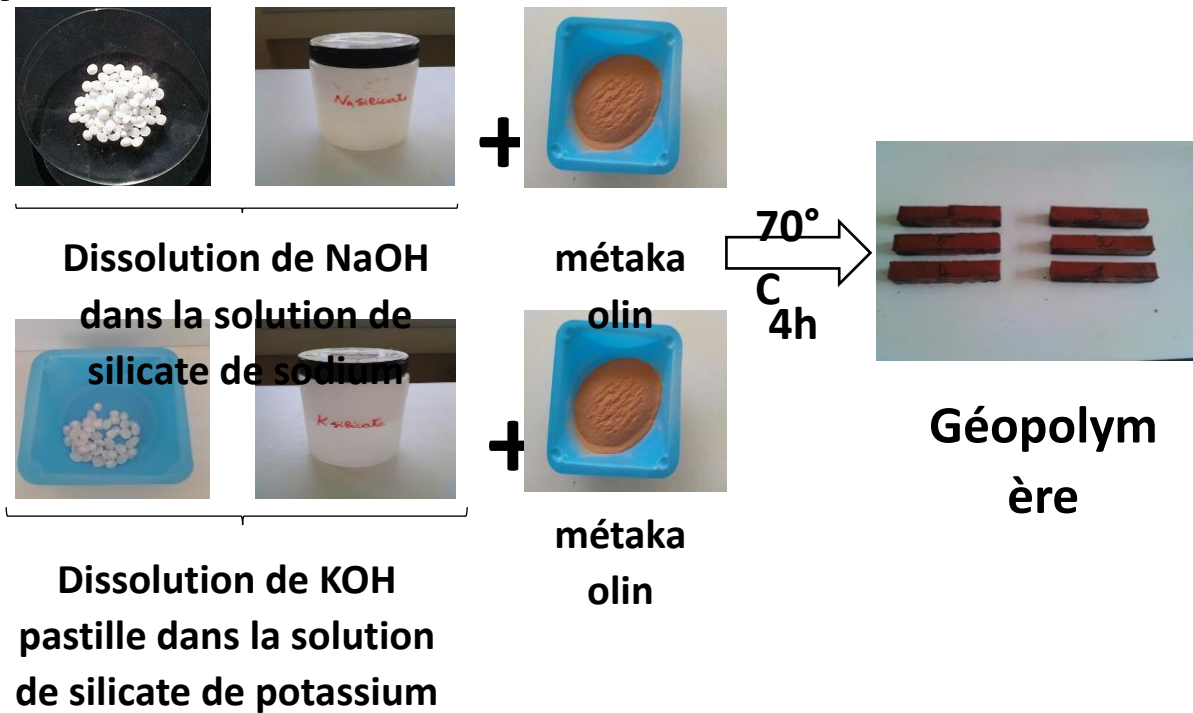


Figure 24 : Schéma de la synthèse d'un géopolymère à base de potassium ou de sodium

Pour élaborer les pâtes des géopolymères à tester, l'argile est mélangé à la liqueur liante dans un rapport massique solution activatrice/argile = 1,1 ou 1,2

Tableau 10 : Composition des matériaux géopolymères et le rapport molaire des espèces dans le mélange .

	Matières premières			Rapport molaire		
	Métakaolin (g)	Hydroxyde alcalin (g)	Solution silicate(g)	Si/K	Si/Na	Si/Al
Géopolymère à base de potassium	60	10,3	50,7	2,1	-	1,4
Géopolymère à base de sodium	44	8,7	45	-	1,8	1,7

Afin d'accroître les propriétés de la résistance et la ductilité, des ajouts de type végétales sont introduit dans le mélange géopolymère, conduisant ainsi à l'obtention de matériau géopolymère composite. Ce dernier est un matériau à matrice géopolymère renforcée par 1g de fibres d'Alfa.

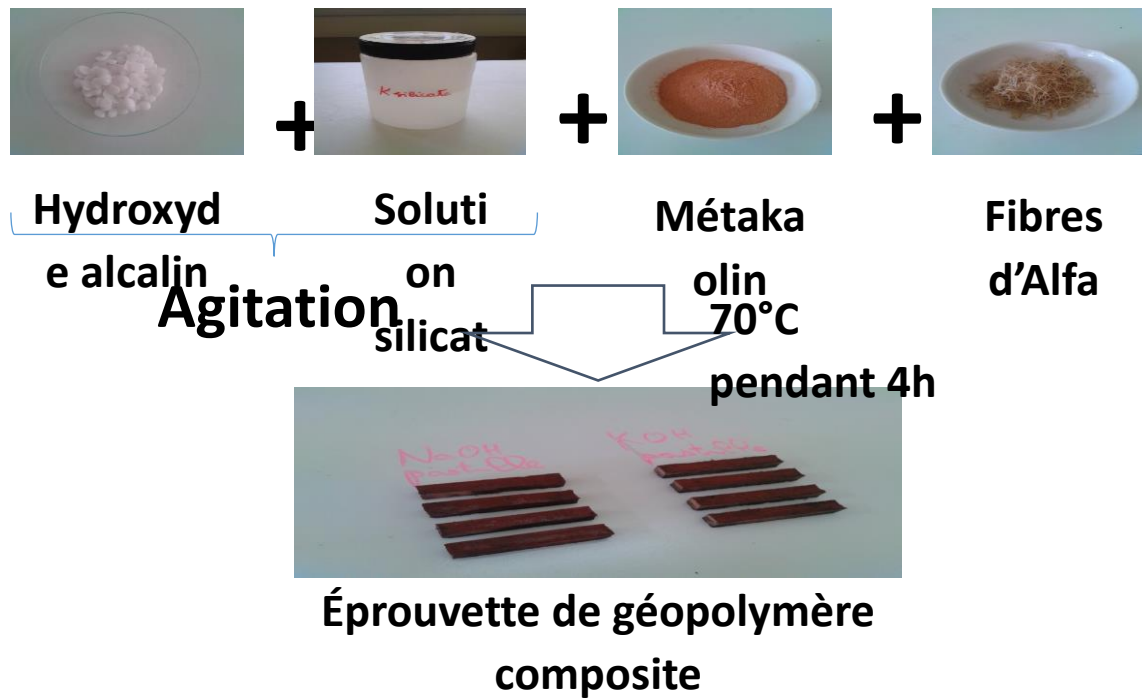


Figure 25 : Schéma récapitulatif de la synthèse de géopolymère composite

Tableau 11 : Composition des géopolymères composites

	n_{Si}/n_{Al}	n_{Si}/n_k	n_{Si}/n_{Na}	Masse de fibre (g)
Composite à base sodium	1,7	-	2	1
Composite à base potassium	1,4	2,1	-	1

IV.4.4 Remplissage de moule

Le moule doit être démontable et réalisé en matériaux inoxydables et non réactifs au ciment. Les parois du moule doivent être suffisamment rigides pour éviter toute déformation pendant la confection et le démoulage des éprouvettes. Une fois assemblé, il doit être imperméable pour éviter toute perte de laitance et répondre aux tolérances dimensionnelles. La surface du moule utilisé est de : $10 \times 10 \times 60 \text{ mm}^3$



Figure 26 : Image du moule

Le remplissage de moule se fait selon les étapes suivantes :

- Introduire la pâte dans le moule préalablement placé sur une plaque de base plane légèrement graissée afin d'éviter le coulage de la pâte et le remplir suivi de 60 vibrations pour éliminer les bulles d'air.
- Enlever l'excès de pâte et lisser la surface supérieure
- On met le moule préparé dans une boîte fermée et la mettre dans une étuve à une température de 70°C pendant 4 heures



Figure 27 : Image du remplissage de moule par la pâte de géopolymère

- Le démoulage est effectué après 24 heures. Les échantillons sont mis à l'air ambiant en attendant d'être testés mécaniquement.



Figure 28 : Démoulage des éprouvettes

- Pour faire les autres caractérisations chimiques (ATD/ATG, DRX, FTIR...), il faut stopper le mécanisme de géopolymérisation de la poudre en la mettant dans l'acétone pendant 2min. Ensuite, la filtrer en utilisant une pompe à vide. Après, il faut laver la poudre filtrée avec de l'éthanol et la filtrer à nouveau. Enfin mettre la poudre dans un dessiccateur pour la sécher.



Poudre de
geopolymere
dans l'acétone



Filtrer par
pompe à vide



Laver avec l'éthanol
et filtrer



Sécher dans le
dessiccateur



Poudre geopolymere
« reaction stoppée »

Figure 29 : Illustration des étapes faites pour stopper la réaction géopolymérique.

IV.5 Méthodes de caractérisation

IV.5.1 Granulométrie à diffraction laser

La granulométrie est l'opération consistant à étudier la répartition des différents grains de l'échantillon en fonction de leurs caractéristique (taille, poids,...), le premier résultat fournie par la granulométrie est la répartition en volume dans l'échantillon.



Figure 30 : Appareil de granulométrie

La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction et ceci grâce à la théorie de Mie. La taille des particules est représentée par le diamètre de la sphère équivalente au volume de la particule réelle.

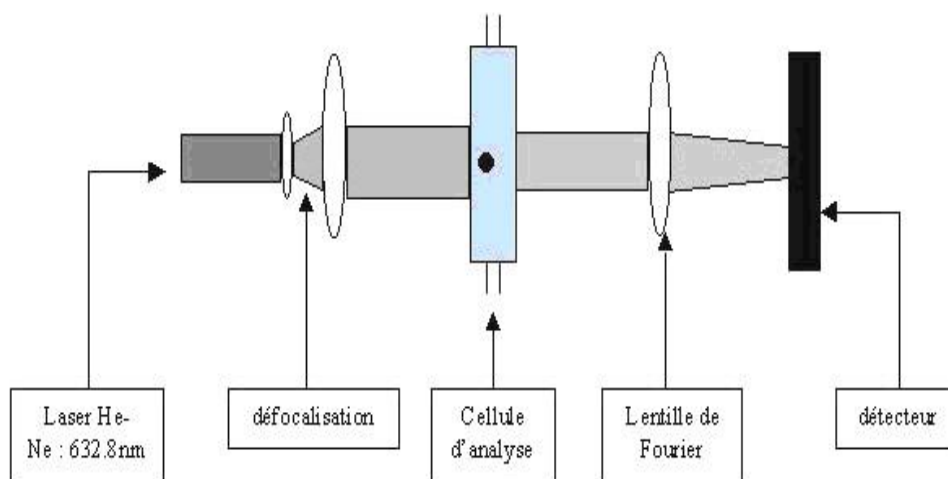


Figure 31 : Schéma de principe de granulométrie

IV.5.2 . Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet de :

➤ Qualifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Après cette étape nous connaissons les éléments constituant l'échantillon (ex. : Carbone, Fer, Chrome, Nickel,...).

➤ Quantifier les éléments présents (ex. : Carbone %, Fer %, Chrome % ...ect)

Cette technique permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres....

IV.5.3 Analyse thermique

Les méthodes thermiques d'analyse apportent des résultats complémentaires aux autres techniques pour l'analyse qualitative et la détermination des compositions minéralogiques.

IV.5.3.1 Analyse thermogravimétrique

L'Analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique permettant de mesurer le changement de masse d'un échantillon sous une variation de température (chauffe ou refroidissement), ou sur un palier de température. Cette mesure permet de caractériser la composition du matériau.

IV.5.3.2 Analyse différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer le flux de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon lorsqu'on lui fait subir une variation de température. Usuellement on le soumet à une montée en température programmée (linéaire ou avec des paliers). Mais on peut aussi étudier son comportement au cours de cycles de températures. Il peut subir alors différents changements de structures ou transitions, voire réactions chimiques, dégradations etc. (Changement d'état, vitrification, polymérisations) qui se traduisent par une modification dans le flux de chaleur.



Figure 32 : Appareil de l'analyse thermique ATD/ATG.

IV.5.4 Diffraction par rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) des composés réduits en poudres est utilisée pour la caractérisation des poudres et de connaître l'organisation de la matière. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet.

Quand un faisceau de rayons X monochromatique avec la longueur d'onde λ est projeté sur un matériau cristallin sous un angle θ , la diffraction se produit seulement quand la distance entre les rayons réfléchit des plans successifs diffère par un nombre complet de longueurs d'onde.

A partir des pics de diffraction, il est possible de déterminer la structure cristallographique du matériau. Elle est en effet reliée à la distance interréticulaire par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Tel que :

λ : longueur d'onde

d : espacement entre deux plans parallèles du cristal

θ : angle entre le faisceau incident et le réseau de plan

IV.5.5 Spectroscopie infrarouge par transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est en outre une technique quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert.



Figure 33 : Spectromètre

La préparation de la poudre préconise de mélanger une petite quantité de l'échantillon finement broyé avec le bromure de potassium (KBr) pour diluer l'échantillon. Le mélange est ensuite transvasé dans le moule de la pastilleuse. Une pression est exercée sur le moule pendant 3min pour obtenir une pastille convenable. Les échantillons ainsi réalisés sont analysés par le spectromètre.



Figure 34 : Schéma pour l'obtention de la pastille

IV.5.6 Microscopie à balayage électronique MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées dans tous les domaines de recherche. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs. Elle a une résolution qui se situe entre 0,4 et 20 nm. Elle utilise un faisceau d'électrons (appelés primaires) comme source d'irradiation. Ce dernier est engendré par un filament de tungstène (W) ou d'une pointe en tungstène d'un champ électrique. A la suite du bombardement de l'échantillon, des électrons appelés secondaires de très faible énergie sont produits. Ces électrons sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie

de l'échantillon à analyser. C'est pourquoi l'image obtenue est en noir et blanc ou chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté.

IV.5.7 Essais mécaniques

IV.5.7.1 Essai de compression

L'essai de compression consiste à soumettre une éprouvette placée entre les plateaux d'une presse, à deux forces axiales opposées. Si le matériau étudié est ductile, la rupture ne peut être atteinte avec ce test. L'essai de compression est surtout utilisé pour déterminer la contrainte de rupture des matériaux fragiles (comme les céramiques) qui sont difficiles à usiner pour un essai de traction. La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette.



Figure 35 : Machine d'essai universel de compression (ZWICK-Z010)

IV.5.7.2 .Essai de flexion

L'essai de flexion trois points est le plus utilisé pour la détermination de la rigidité et la résistance en flexion des matériaux composites. Cet essai est simple à mettre en œuvre et d'une bonne reproductibilité. Contrairement à l'essai de traction ou de compression, il permet de surmonter les problèmes de tenue des talons collés ainsi que les problèmes d'alignements.

L'essai de flexion monotone trois points est réalisé suivant les instructions de la norme NFT57-105.

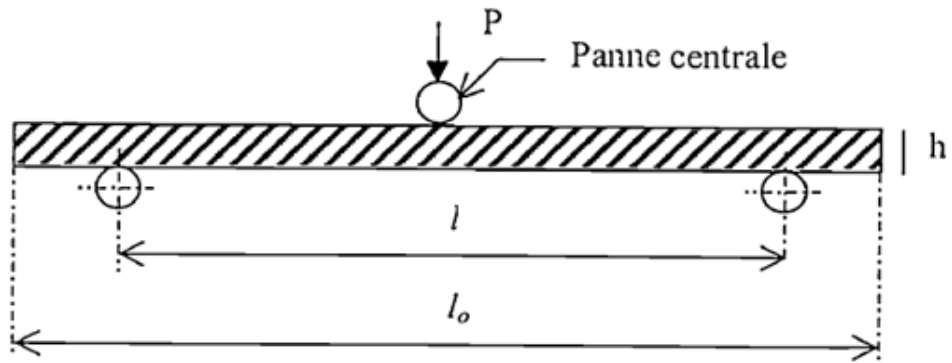


Figure 36 : Flexion a trois points

L'assemblage comporte une machine de flexion statique, instrumentée d'un capteur de déplacement, situé dans le prolongement de la panne centrale et d'un capteur d'effort à jauges de déformation.

Le dépouillement de la courbure effort - déplacement, assuré par un système d'acquisition informatisé, permet une évaluation des principales caractéristiques du matériau

La caractérisation des différents matériaux géopolymères a été effectuée en utilisant une machine d'essai universel de marque ZWIK.

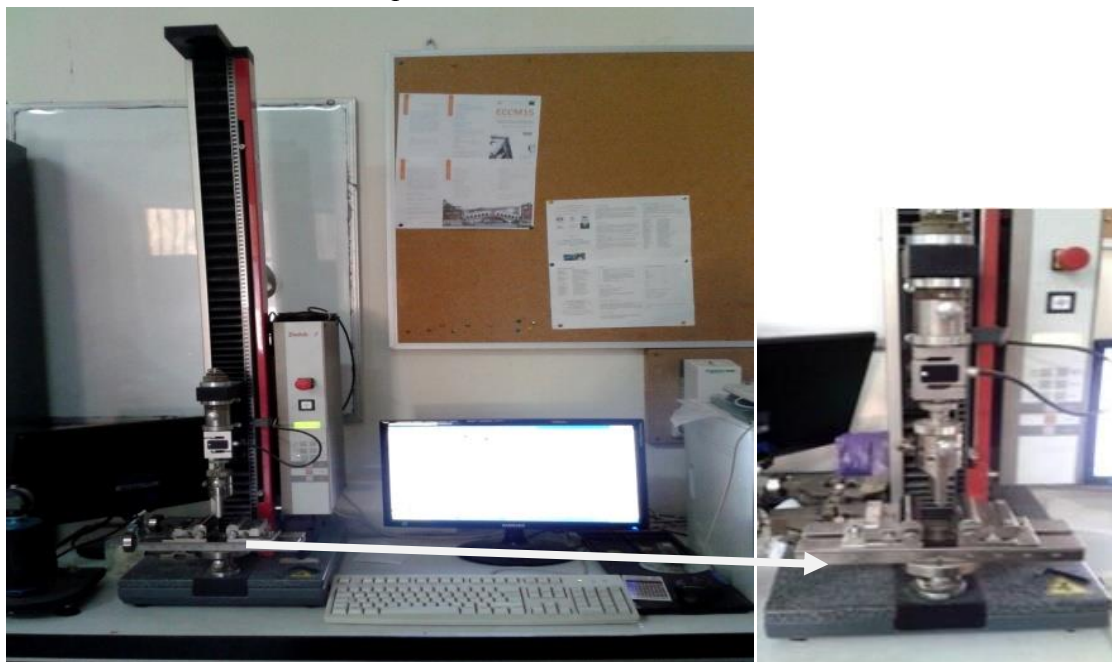


Figure 37 : Machine d'essai de flexion 3 points

Chapitre V

Résultats et discussion

V. Résultats et discussion

V.1 Caractérisation de la matière première

V.1.1 Analyse chimique de kaolin et métakaolin

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons de kaolin et métakaolin sont regroupés dans le tableau suivant.

De cette analyse, il ressort que le kaolin et métakaolin contiennent d'importantes quantités de silice (48,51% et 55,03% respectivement) et d'alumine (33,95% et 37,69% respectivement). L'oxyde de fer a un titre égal à (1,59% et 2,89%), tandis que les autres oxydes sont présents avec des teneurs peu élevées. Ces résultats laisseraient penser que le quartz et les aluminosilicates sont prédominants dans cette argile. Le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 est de 1,42 et 1,46 respectivement, ce qui indiquerait une forte teneur en kaolinite.

Tableau 12 : Composition chimique de kaolin et métakaolin

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LoI
K Kaolin	48.51	33.95	0.06	1.59	0.39	0,01	0.080	0,01	2.70	0.21	0,01	10.8
Métakaolin	55.03	37.69	0.04	2.89	0.44	0.02	0.02	0.02	3.20	0.26	0.24	-

V.1.2 Analyse granulométrique :

L'analyse granulométrique permet d'accéder à la dimension moyenne des grains ainsi qu'à leur distribution en taille dans le matériau. La technique utilisée est la diffraction laser.

L'analyse de la composition granulométrique est effectuée par un granulomètre «MASTERSIZER 2000 ».

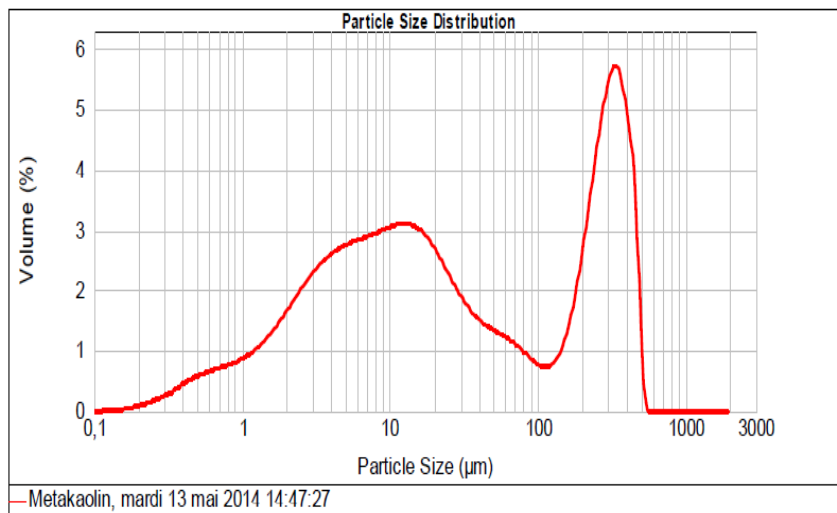


Figure 38 : Courbe granulométrique de kaolin

La figure ci-dessus montre que pour une taille de 13,39µm le pourcentage en volume est de 2,76%. Pour une taille équivalente à 104,62µm et 483,62µm le pourcentage de volume est 0,67% ; et pour une taille de 314,38µm le pourcentage de volume est maximal et égale à 5,15% .Donc, le volume total es occupé par des particules de taille inférieur à 500µm.

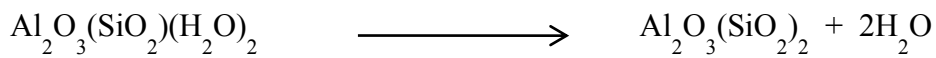
V.1.3 Analyse thermique

L'analyse thermique est effectuée à l'aide d'un appareil d'ATD/ATG de marque « NETZSCH4 » à un cycle thermique compris entre 25°C et 1000°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

La figure ci-dessous présente l'analyse thermique de la matière première utilisée « le métakaolin ». Les résultats montrent la présence de deux pics endothermiques indiquant une réaction avec absorption de chaleur, et deux pics exothermiques représentant une réaction avec émission de chaleur.

Le premier pic endothermique à 137,8°C et le pic exothermique à 308,8°C présentent une perte de masse de 0,76% ; cela signifie le départ de l'eau de surface.

Le deuxième pic exothermique se trouve à une température de 649,7°C. Il représente une deshydroxylation de kaolinite comme la présente la réaction suivante :



Le deuxième pic endothermique à 844,3°C correspond à une perte de masse équivalente à 1,3%, cela veut dire qu'il y a une recristallisation en un nouveau silicate « la mullite ». La réaction chimique est comme suit :

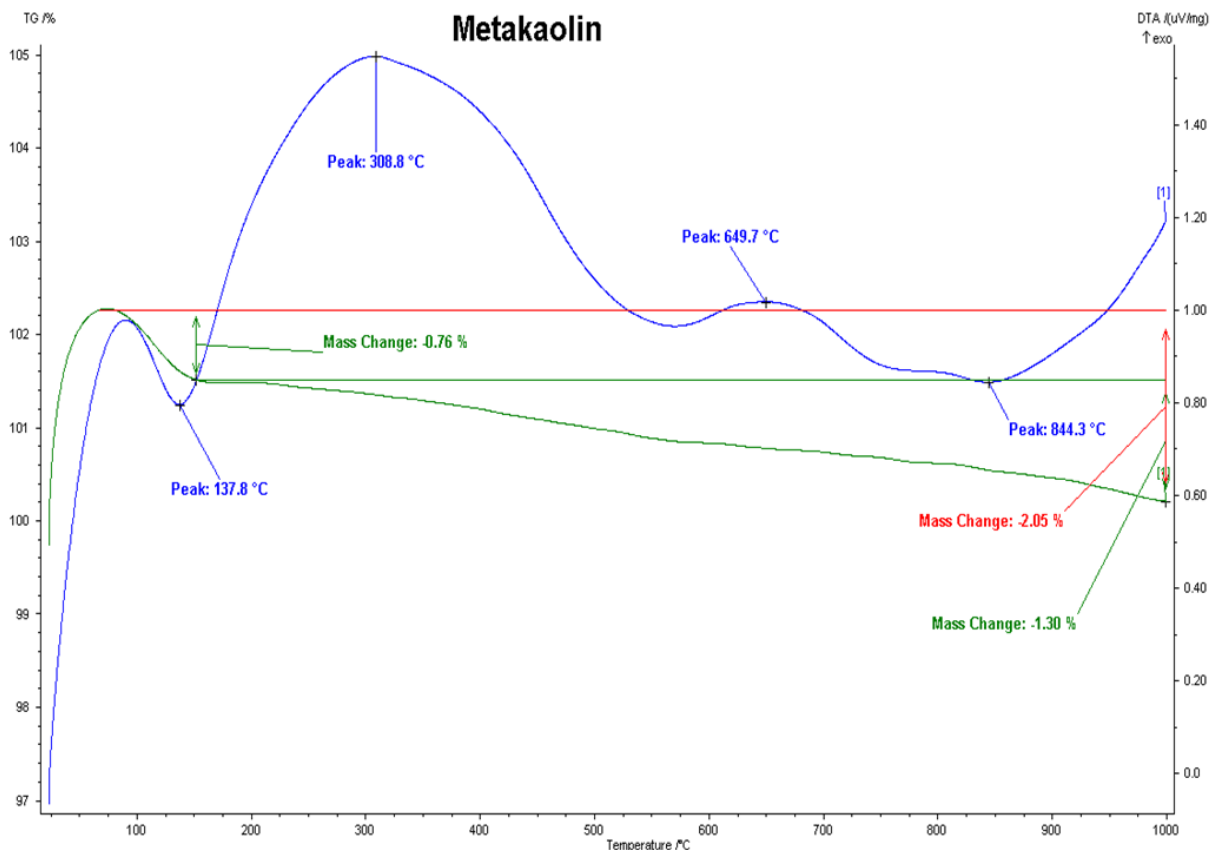
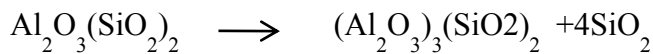


Figure 39 : Courbe thermique de métakaolin

V.1.4 Analyse FTIR

La caractérisation par FTIR est faite par un spectromètre de marque JASCO FT/IR-4100 « Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier ».

Le spectre infrarouge par transformée de Fourier de métakaolin présente plusieurs domaines de transmittance :

Dans le premier domaine, les bandes à $3738,1\text{ cm}^{-1}$, $3431,1\text{ cm}^{-1}$ et $1625,4\text{ cm}^{-1}$ sont attribuables à la vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyles ; c'est un allongement de l'eau de constitution.

Le second domaine comprend quatre bandes d'absorption. La bande à $1041,8\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de la liaison Si-O. c'est une bande large unique caractéristique de la silice amorphe de métakaolin. Les bandes à $796,2$ et $560,7$ et $480,6\text{ cm}^{-1}$ sont respectivement attribuables aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-Al et Si-O dans le métakaolin.

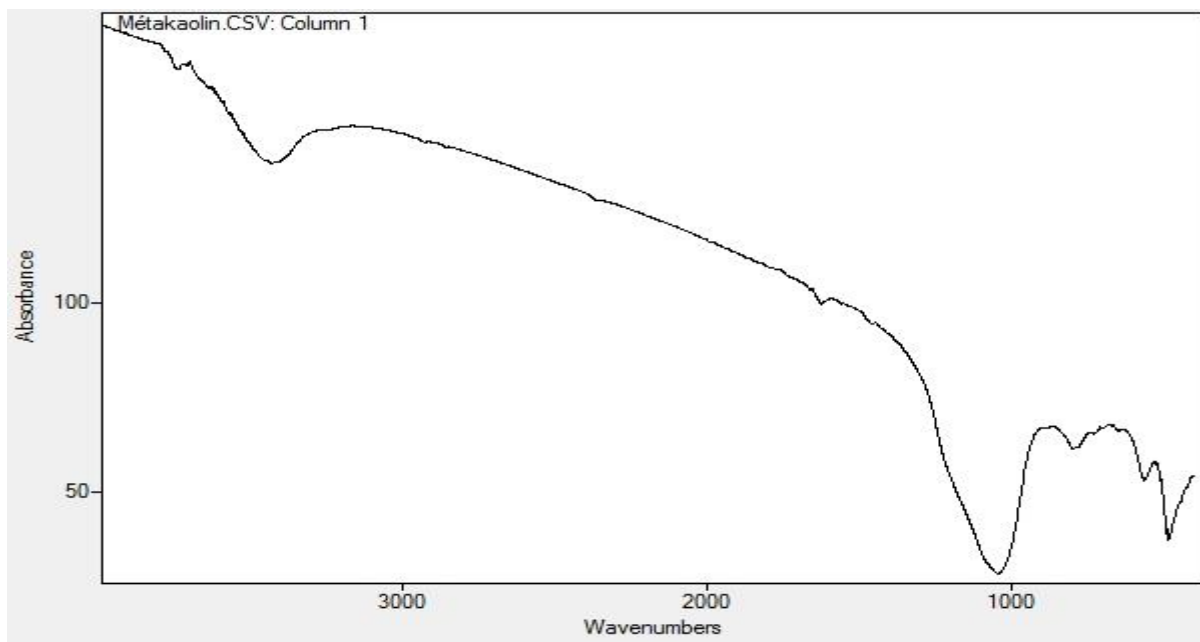


Figure 40 : Spectre FTIR de métakaolin

V.1.5 Analyse par diffraction X

La calcination à 750°C signifie une transformation de kaolin. Ce traitement thermique a perturbé l'organisation de kaolin avec le départ des groupements hydroxyles. Quelques sommets cristallisés sont détectés sur le diagramme DRX en raison de phase d'illite et de quartz comme phases secondaires qui n'ont pas été transformés à cette température.

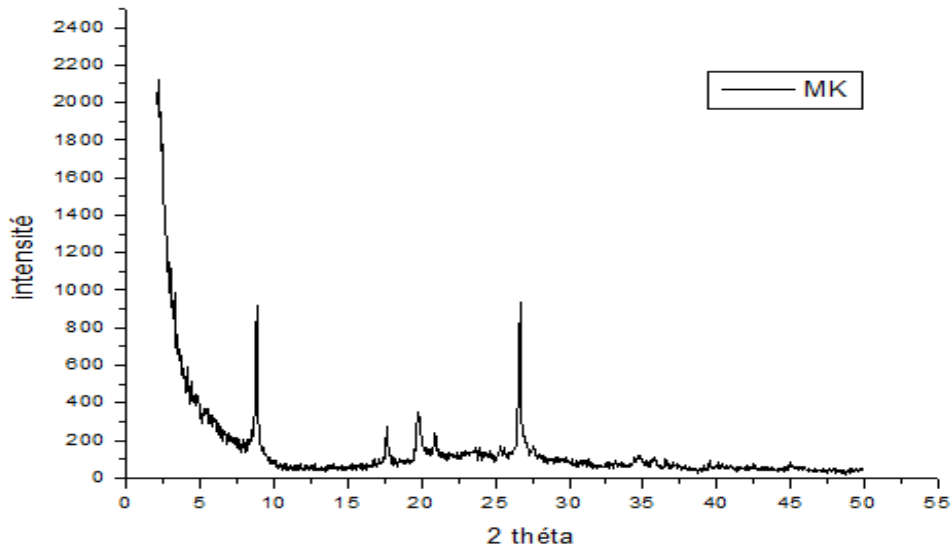


Figure 41 : Courbe DRX de métakaolin 750°C pendant 5h

V.2 Caractérisation des éprouvettes

V.2.1 Analyse thermique

L'analyse thermique des géopolymères composites est représentée dans les figures ci-dessous. On remarque l'apparition de deux pics endothermiques à 125,8°C et 518,1°C pour le composite à base de sodium et un pic endothermique à 134,9°C pour les composite à base de potassium.

A 125,8°C (composite à base Na) et 134,9°C (composite à base K), il se produit le départ d'une eau zéolitique. Le phénomène endothermique important à 518,1°C correspond à l'élimination de l'eau de constitution de la kaolinite (composite à base Na).

Pour ce qui concerne le thermogramme d'ATG, deux phénomènes thermiques sont révélés :

- Une importante perte de masse (composite à base de Na) de 24,51%
- Une perte de masse (composite à base de K) de 13,17%

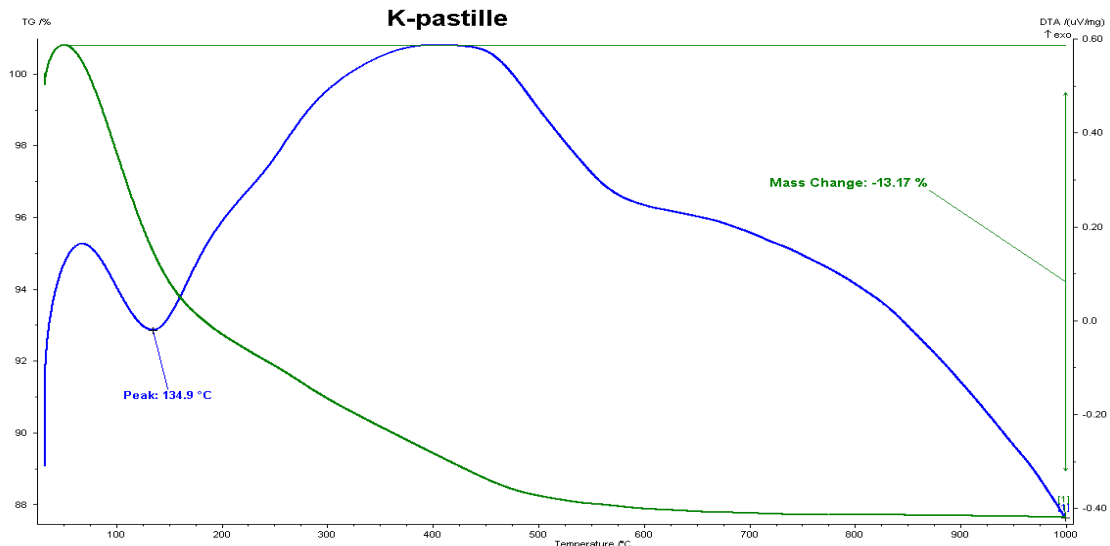


Figure 42 : ATD/ATG des composites à base de potassium

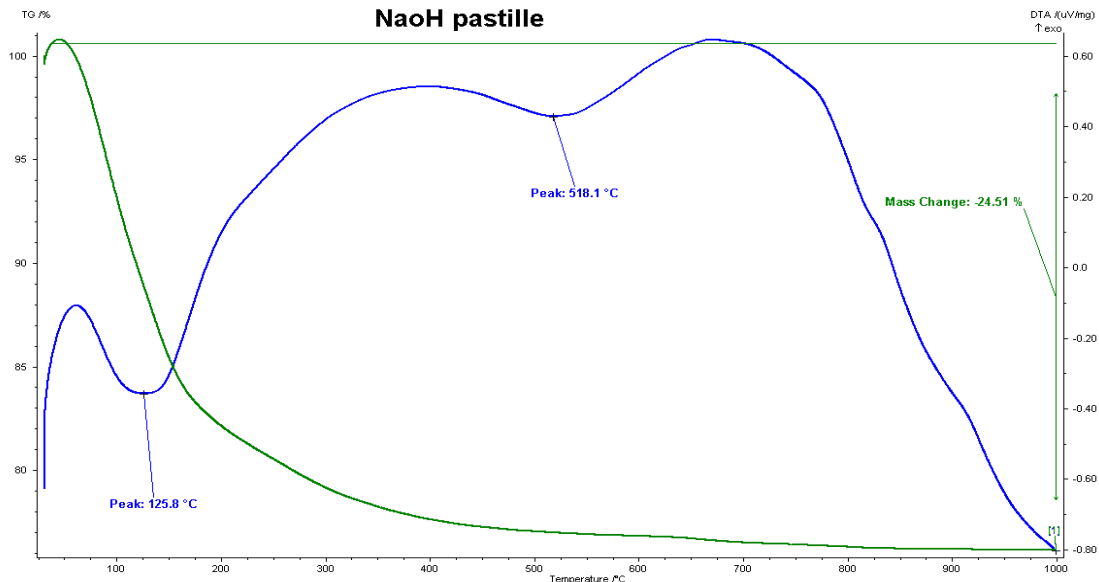


Figure 43 : ATD/ATG des composites à base de sodium

V.2.2 Analyse par diffraction des rayons X

Le diagramme DRX montre qu'une phase d'aluminosilicate est formée pour les deux échantillons de composite (CK, CNa). Cependant, des pics cristallins de phases secondaires sont observés. La figure ci-dessous montre qu'il existe des pics de quartz et d'illite qui résultent de la matière première car ils demandent du temps pour leurs réactions. Donc, les composites possèdent une structure convenable à celle de métakaolin.

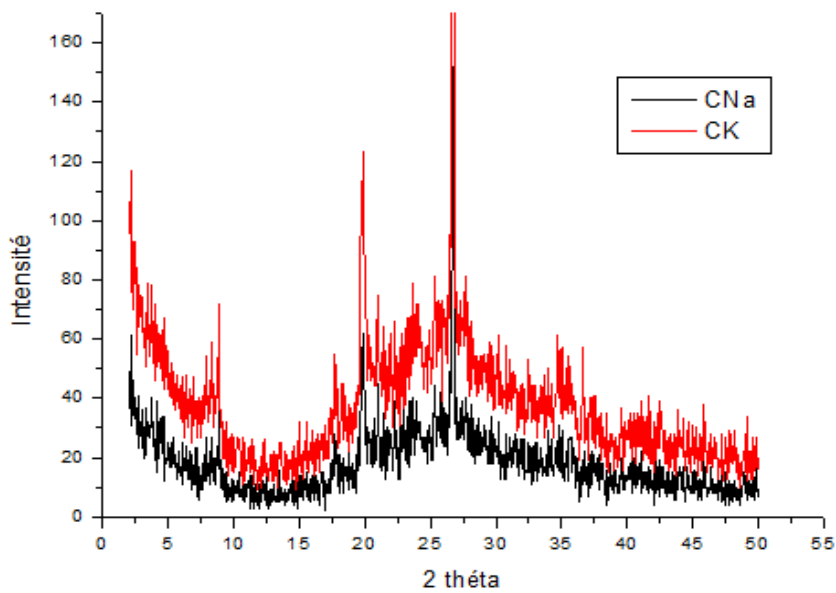


Figure 44 : Diagramme X des composites CK, CNa

V.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres de la figure ci-dessous montrent la géopolymérisation suivi par la spectroscopie infrarouge.

Les bandes localisées à environ 1380cm^{-1} sont dues aux liaisons Si-O-M (M= Si, Al, Na). Les bandes de vibrations à $559,8\text{cm}^{-1}$, $603,4\text{cm}^{-1}$ et $695,8\text{cm}^{-1}$ sont assignés à des vibrations d'élongations symétriques des liaisons Si-O et Al-O des géopolymères à base de sodium et potassium respectivement. La bande à $474,8\text{cm}^{-1}$ résulte de la vibration d'élongation de la liaison O-Si-O de géopolymère Na et la bande située à 480cm^{-1} présente une bande de déformation de la liaison Si-O dans le géopolymère K. les bandes situés entre 3600 et 3700cm^{-1} présente la bande de vibrations des groupements hydroxyles de la liaison Si-O-H ainsi que les bandes qui se trouvent entre 3100 et 3500cm^{-1} et aussi à 1600cm^{-1} sont attribuées à la liaison de l'eau.

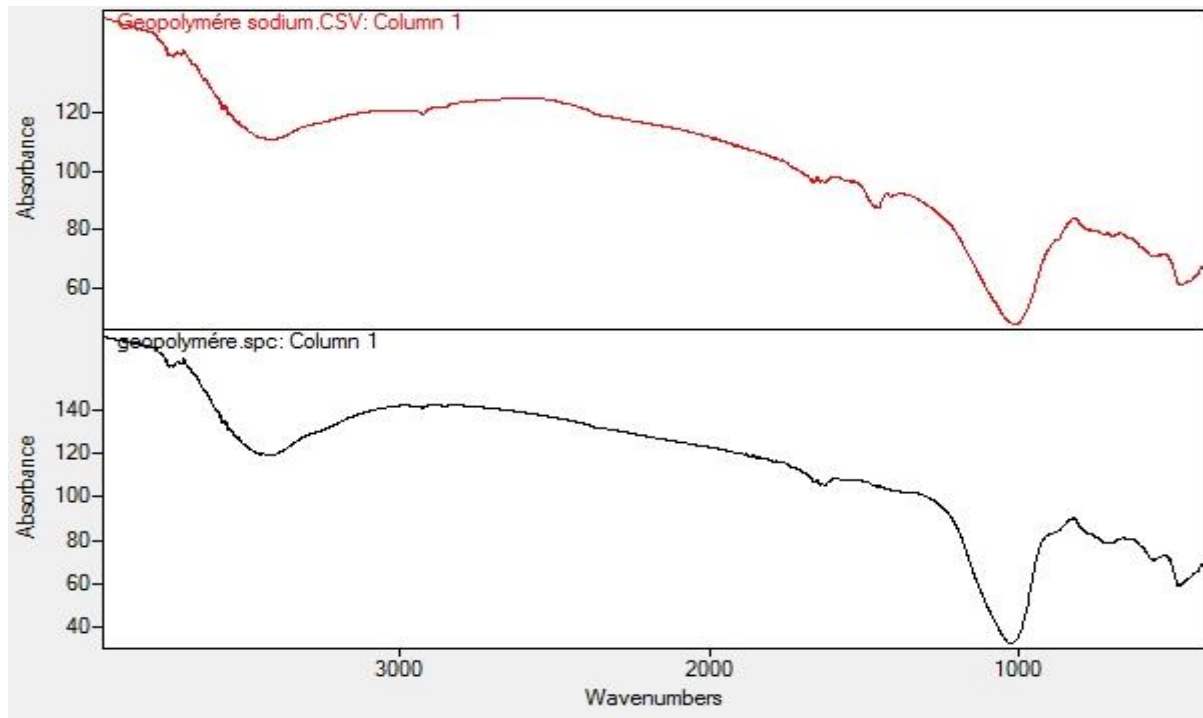


Figure 45 : Spectre FTIR des deux types de géopolymères

Les spectres infrarouges des géopolymères composites montrent l'apparition de quelques pics de quelques liaisons en plus qui ne sont pas présentes dans les géopolymères de base.

Entre 2800 et 3000 cm^{-1} précisément à 2927,83 cm^{-1} , la bande de vibration indique l'apparition de la liaison CH et à 1389 cm^{-1} se trouve aussi la liaison OH de la cellulose dans les composites à base de K. ce qui concerne les composites à base de Na, les pectines se trouvent autour de 1730 cm^{-1} et la liaison C-C de lignine se situe à 1452,78 cm^{-1} .

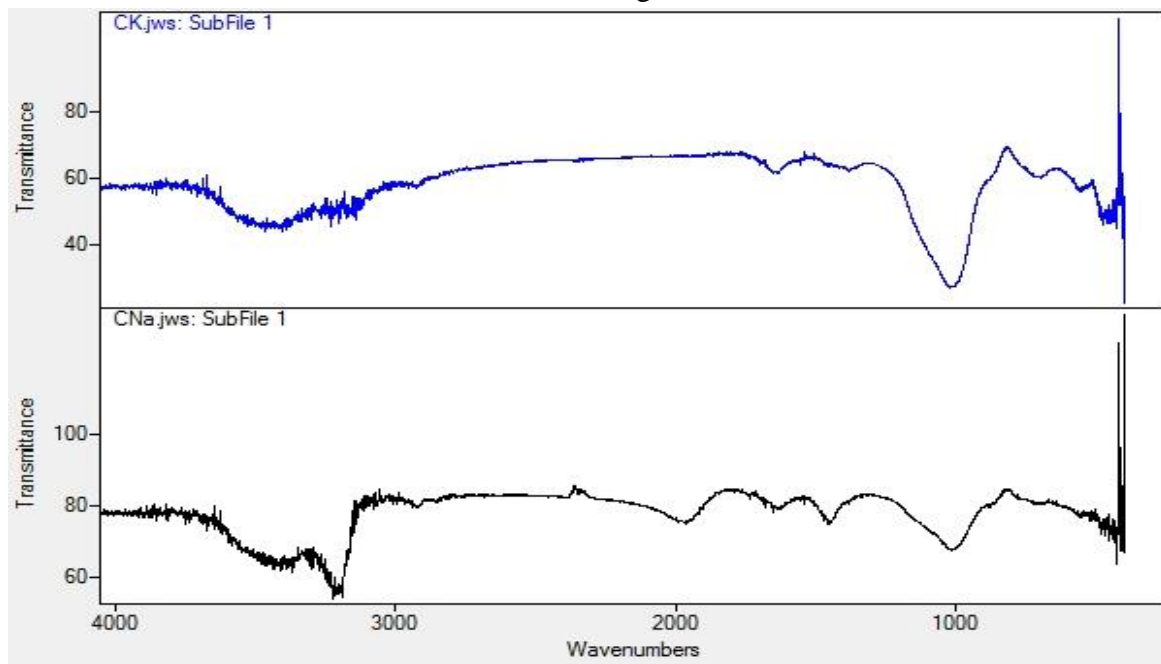


Figure 46 : Spectre infrarouge des composites CK et CNa

Donc d'après ces résultats, on remarque que la composition des fibres végétales est inclut dans la composition de géopolymère.

V.2.4 Analyse des textures

V.2.4.1 Masse volumique des éprouvettes

La masse volumique est le rapport entre la masse et le volume apparent d'un même échantillon. Ce rapport définit la même grandeur que la densité apparente autre fois très couramment employée mais délaissée aujourd'hui au profit de la masse volumique qui présente l'avantage d'exprimer clairement ses unités et sa véritable nature (rapport masse/volume). Dans les tableaux présentés ici, on a calculés la masse volumique moyenne des éprouvettes préparés à tester mécaniquement des différents types de géopolymères de base et composite

Tableau 13 : Masse volumique des géopolymères de base

<i>Echantillon</i>	<i>N°</i>	<i>type d'activateur</i>	<i>longueur (mm)</i>	<i>largeur (mm)</i>	<i>épaisseur (mm)</i>	<i>m (g)</i>	<i>Mv (g/cm³)</i>	<i>Mv moyenne</i>
<i>géopolymère de base</i>	<i>1</i>	<i>NaOH</i>	<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,40</i>	<i>1,73</i>	<i>1,71</i>
	<i>2</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,06</i>	<i>1,68</i>	
	<i>3</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,50</i>	<i>10,94</i>	<i>1,74</i>	
	<i>4</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>11,00</i>	<i>11,27</i>	<i>1,71</i>	
	<i>5</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>11,00</i>	<i>11,14</i>	<i>1,69</i>	
	<i>6</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>11,00</i>	<i>11,50</i>	<i>1,74</i>	
	<i>1</i>	<i>KOH</i>	<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,00</i>	<i>9,79</i>	<i>1,63</i>	<i>1,75</i>
	<i>2</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,53</i>	<i>1,76</i>	
	<i>3</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,87</i>	<i>1,81</i>	
	<i>4</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,45</i>	<i>1,74</i>	
	<i>5</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,52</i>	<i>1,75</i>	
	<i>6</i>		<i>60,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,00</i>	<i>10,90</i>	<i>1,82</i>	

Tableau 14 : Masse volumique des composites

Echantillon	N°	type activateur	longueur (mm)	largeur (mm)	épaisseur (mm)	m (g)	Mv (g/cm ³)	Mv moyenne
géopolymère composite	1	NaOH	60,00	10,00	10,00	9,74	1,62	1,66
	2		60,00	10,00	10,00	10,32	1,72	
	3		60,00	10,00	10,00	10,06	1,68	
	4		60,00	10,00	10,00	10,27	1,71	
	5		60,00	10,00	11,00	10,87	1,65	
	6		60,00	10,00	11,00	10,51	1,59	
	1	KOH	60,00	10,00	10,00	9,26	1,54	1,60
	2		61,00	10,00	10,00	9,67	1,61	
	3		60,00	10,00	10,00	9,53	1,59	
	4		60,00	10,00	10,00	9,29	1,55	
	5		60,00	10,00	9,00	8,81	1,63	
	6		60,00	10,00	10,00	9,94	1,66	

On remarque que la densité de composite est petite par rapport à la densité de géopolymère. On conclut, que la densité d'un composite est faible par rapport à celle de géopolymère. Donc, l'ajout des fibres végétales au géopolymère a diminué sa masse volumique apparente.

V.2.5 Essais mécaniques

V.2.5.1 Essai de flexion 3 points

Une éprouvette est sollicitée en flexion 3 points entre les appuis d'une machine imposant le déplacement.

Les tests de flexion trois points sont effectués à l'aide d'une machine de traction compression universelle (zwick). La vitesse utilisée est de 1 mm/min pour l'ensemble des tests.

Cet essai est réalisé sur des éprouvettes prismatiques (60x 10x 10 mm). Les figures ci-dessous représentent la manipulation qu'on a effectuée à 14 jours.



Figure 47 : Illustration de flexion de l'éprouvette de composite



Figure 48 : Illustration de la flexion d'éprouvette de géopolymère de base

D'après ces illustrations, on observe des fissurations dans les éprouvettes des composites. Dans les éprouvettes des géopolymères, on remarque qu'il y a des ruptures.

Les courbes enregistrées permettent de définir le module de Young et la résistance à la flexion pour chaque type d'éprouvette.

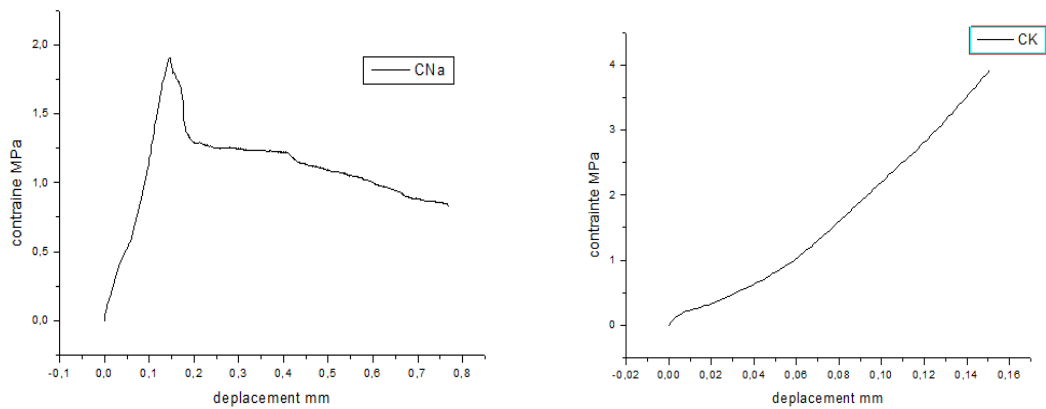


Figure 49 : Contrainte moyenne en fonction de déplacement de l'éprouvette sollicitée en flexion 3 points des composites CNa, CK.

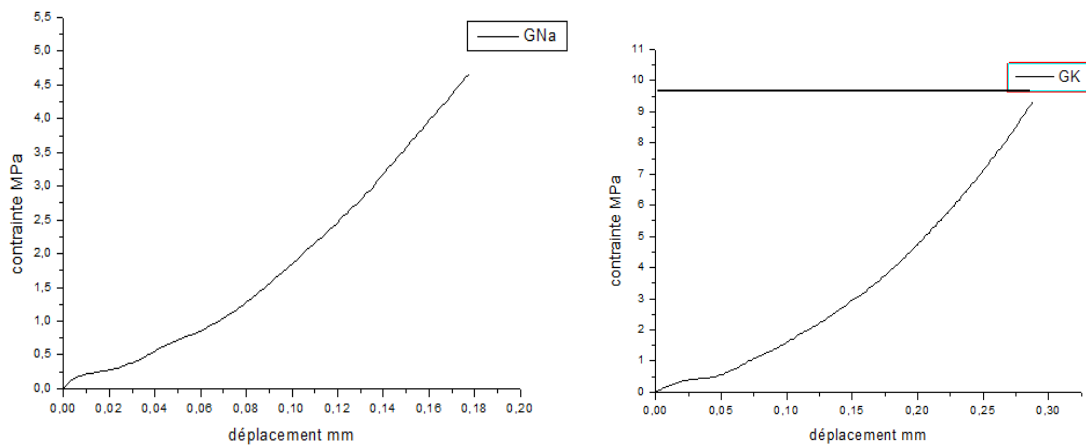


Figure 50 : Contrainte en fonction de déplacement de l'éprouvette sollicitée en flexion 3 points des géopolymères GNa et GK.

La contrainte de flexion et le module de Young sont calculés d'après la formule et le tableau suivant :

$$\sigma_f = 3FL/2bh^2$$

Tableau 15 : Résultats de contrainte et module de Young des 4 échantillons

type d'échantillon	CNa	CK	GNa	GK
déplacement mm	0,145	0,151	0,178	0,288
contrainte maximale moyenne σ_{max} (Mpa)	1,9	3,92	4,65	9,33
module de Young Ef (Mpa)	13,10	25,96	26,12	32,39

Les résultats obtenus nous disent que la résistance à la flexion et le module de Young des géopolymères de base est beaucoup plus mieux que ceux des composites. Et dans les deux cas la résistance à la flexion et le module de Young de ceux activés avec le SiK+KOH pastilles sont meilleurs par rapport à ceux activés par le SiNa+NaOH pastilles.

V.2.5.2 Essai de compression

Une éprouvette est comprimée entre deux plateaux rigides dont le déplacement est imposé. L'appareil utilisé est une machine universelle de type « ZWICK Z010 ». La vitesse appliquée pendant l'essai est de 2 mm/min.

Les courbes contrainte-déplacement des 4 types d'éprouvette permettent de déterminer le module de Young E.

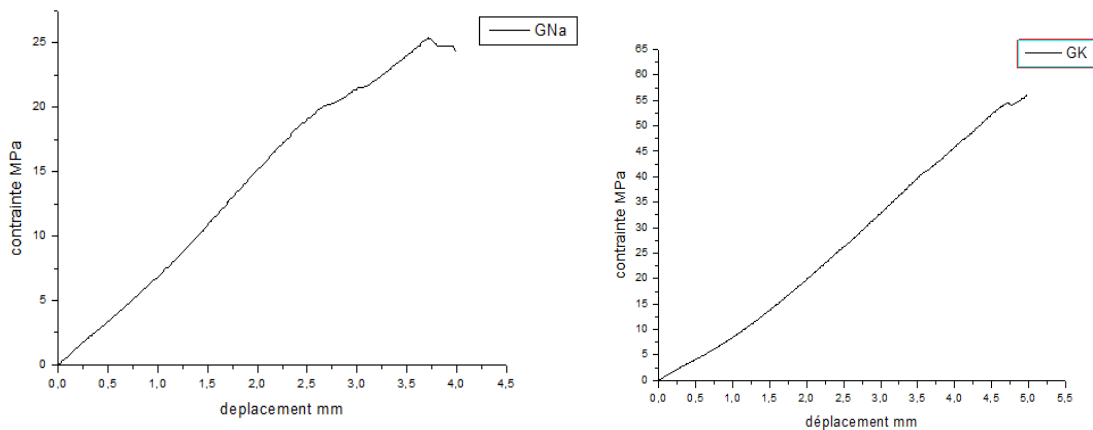


Figure 51 : Courbe de contrainte en fonction de déplacement de l'éprouvette sollicitée en compression des géopolymères GNa, GK.

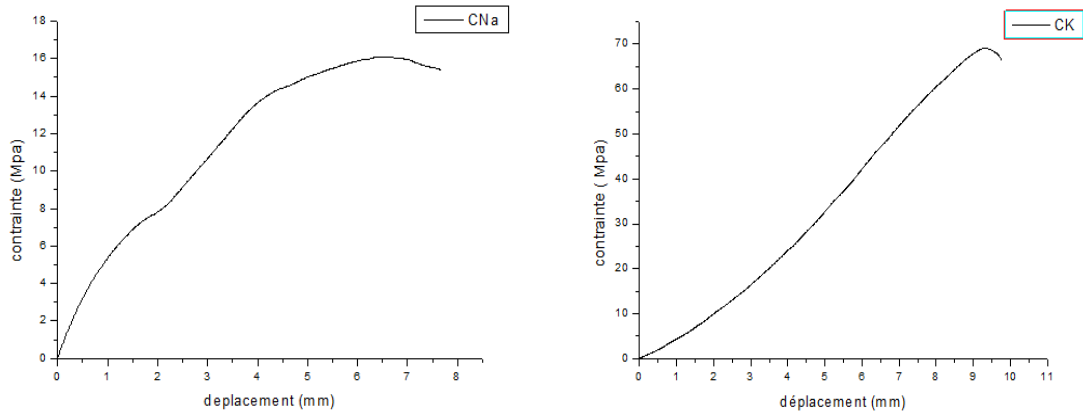


Figure 52 : Courbe de contrainte en fonction de déplacement de l'éprouvette sollicitée en compression des composites CNa, CK.

La contrainte et le module de Young sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 16 : Résultats de contrainte de compression et module de Young des 4 échantillons :

type d'échantillon	CNa	CK	GNa	GK
déplacement mm	0,145	0,151	0,178	0,288
contrainte maximale moyenne σ_{max} (Mpa)	16,32	69,12	25,38	55,33
module de Young E_f (Mpa)	13,1	25,96	26,12	32,39

Les résultats de la résistance à la compression et le module de Young des échantillons activés par la solution de silicate et KOH pastilles sont meilleurs par rapport à ceux activés par une solution de silicate et NaOH pastilles. Les résultats montrent aussi que les géopolymères sont résistants par rapport aux composites.

V.3 Discussion sur les résultats des essais mécaniques

Théoriquement, le cation métallique joue un rôle important dans la réaction de géopolymérisation. Lorsque la concentration en sodium est suffisante, il y a une charge qui équilibre le mécanisme pour la substitution de silicium par aluminium. La taille de ce cation métallique affecte sur la morphologie éventuelle de cristal. Le cation sodium a une taille plus petite que le potassium, donc il peut rentrer facilement dans l'espace interfoliaire de notre matière argileuse et possède une forte formation de petites silicates oligomères. La taille de potassium lui favorise la formation de plus grand oligomère de silicate avec lequel $Al(OH)^{4+}$ préfèrent se lier. Donc les solutions contenant de potassium possèdent de meilleurs arrangements et des résistances mécaniques plus fortes comparées à celle des échantillons à base de sodium. Le potassium est responsable d'un degré plus élevé de condensation comparé au sodium.

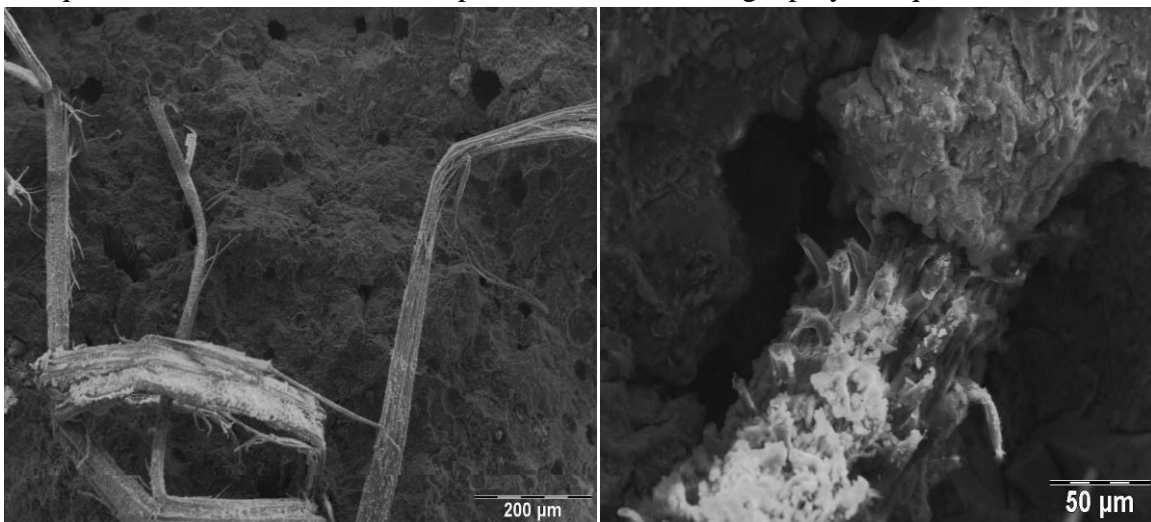
Dans la littérature, l'ajout des fibres végétales améliore leurs résistances mécaniques. Mais dans notre cas de géopolymères, le renforcement de ces derniers par les fibres d'Alfa a diminué les résistances mécaniques (compression et flexion). Cela est expliqué par le fait que l'incorporation des fibres dans la matrice géopolymérique augmente le volume de vides et diminue la compacité d'où une diminution des résistances mécaniques. Le seul avantage qu'on a remarqué durant cette recherche que la fragilité de géopolymère est éliminée par l'ajout des fibres végétales. Donc le composite obtenu est ductile et possède une bonne résistance à la fissuration.

V.3.1 Microstructure

La microscopie d'une surface de fracture MEB, permettant un examen visuel de matériau. Elle montre que le géopolymère composite est poreux. Cela est expliqué par l'incorporation des fibres végétales qui augmente le volume des vides car le géopolymère de base est dense. Les observations au microscope électronique à balayage ont montré que le composite contient deux phases hétérogènes : la matrice géopolymérique et la fibre d'Alfa.

La matrice géopolymérique est essentiellement constitué des plaquettes hexagonales distribué d'une façon homogène comme la matière argileuse utilisée « le métakaolin ». Au cours de la géopolymérisation, il apparait une phase blanchâtre indiquant qu'il y a un excès de la solution activatrice.

D'après la littérature, la morphologie de surface des fibres non traités indique qu'elle est recouverte d'une couche de substances, ce qui peut inclure la pectine, de la lignine et d'autres impuretés. Le contact de la fibre avec la solution alcaline élimine les débris de sa surface, ce qui rend la surface rugueuse. La synthèse de composite faite dans ce projet dit que les fibres végétales sont mélangés avec la pâte de géopolymère contenant la solution alcaline. Les fibres seront en contact directe avec les alcalins ce qui signifie l'élimination des débrisdes fibres qui vont être inclut dans la composition de la matrice géopolymérique.



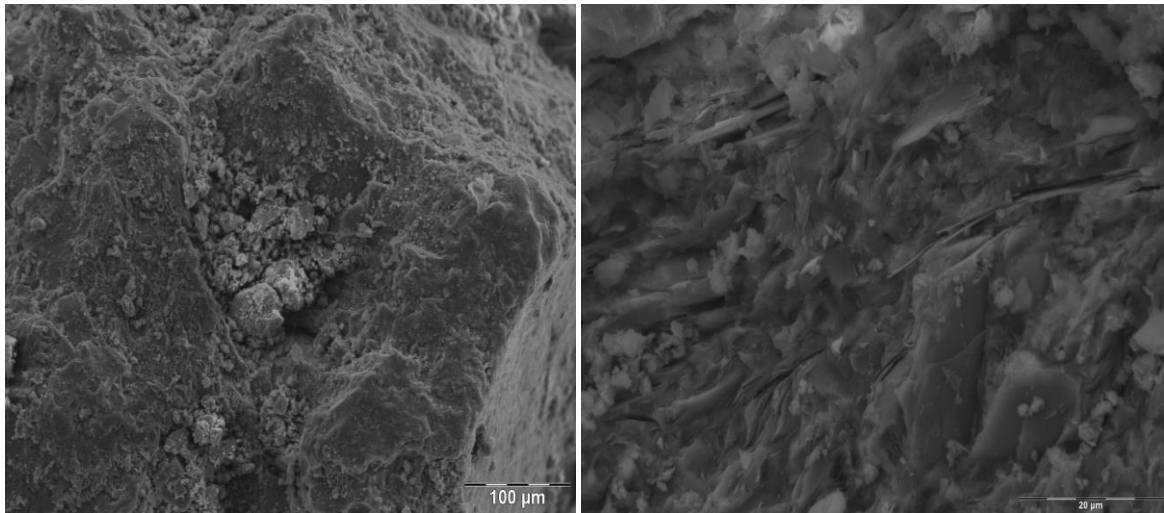


Figure 53 : Microstructure de géopolymère composite observé par MEB

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce projet de fin d'étude est l'élaboration et la caractérisation des géopolymères renforcées par des fibres d'Alfa.

Ces géopolymères composites sont élaborés à partir de métakaolin obtenu après un traitement thermique à 750°C pendant cinq heures, des activateurs alcalins et des fibres d'Alfa.

Les différences structurales et chimiques entre les composites synthétisées ont été caractérisées de façon pertinente par :

- ❖ L'analyse thermique
- ❖ La diffraction des rayons X
- ❖ La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
- ❖ L'analyse microscopique MEB
- ❖ Les essais mécaniques

Cette étude a permis de tirer les conclusions suivantes :

L'analyse des phases des composites obtenus par la DRX a montré qu'il y a une géopolymérisation par la présence de la phase amorphe. Les composites possèdent une structure presque convenable à celle de métakaolin.

La spectroscopie infrarouge a montré la nature des liaisons existantes dans la structure de composite. On remarque qu'il existe différents type de liaisons Si-O, Al-O, Si-O-M (M= Al, Si) qui sont identiques à ceux de géopolymère de base mais on voit l'apparition d'autres pics en plus qui appartient à quelques traces de la structure de la fibre ajouté ; le pic de la liaison CH à 1389cm^{-1} et la liaison C-C à $1452,78\text{cm}^{-1}$.

L'analyse thermique montre que la perte de masse n'est qu'une déshydratation et inférieur à celle théorique.

La microscopie MEB, la masse volumique et les essais mécaniques ont montré que l'incorporation des fibres végétales diminue la densité de composite, augmente le volume de vide et la compacité ; ce qui rend le matériau poreux et diminue la résistance à la flexion et la compression. Mais d'autre part, l'ajout des fibres végétales a amélioré la ductilité et la résistance à la fissuration des géopolymères.

Les géopolymères sont les matériaux de construction de l'avenir vu de leurs propriétés chimiques et mécaniques ainsi que le cout environnemental beaucoup plus bas que les ciments. Pour la suite de nos travaux, nous comptons axer notre étude sur le renforcement des géopolymères par des fibres végétales traités chimiquement ou d'autre type de renfort.

Références

- [1] E. Folette., *The Retention of Amorphous, Colloidal 'ferric hydroxide' by Kaolinites.*, J. Soil Sc., (1965)., pp. 334-341 . .
- [2] N.H Aguilera, M.L Jackson., *Iron oxide removal from soils and clays.*, Soil Sci. Proc., 1953., p. 359–364. .
- [3] F. G.-. Bennadji., *Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite*, F. Gridi- Bennadji. “ Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite Université de Limoge. , Département Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. , 2007.
- [4] A. Eppler., *Glazes and glass coatings*, Published ., 2000..
- [5] K. Slimane, *Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux*., Tizi Ouzou, 2013.
- [6] A. Benchabane, *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères.*, Strasbourg .(2006).: Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur , (2006)..
- [7] A. M., *Affinité de différents cations métalliques (Co²⁺, Ni²⁺, Cu¹⁺, Zn⁺, Cd²⁺,Pb²⁺) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications*., (1998)..
- [8] T. H. S. S. a. H. O. Kozaki, «Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite, Engineering Geology,» pp. 223-230., (1999).
- [9] M. J. S. W. Sandra García-García, «Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water.,» *Journal of Colloid and Interface Science* 298, p. 694–705., (2006) .
- [10] Dr. João Rocha Jacek Klinowski, «Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite,» *Angewandte Chemie International*, vol. 29, n° %15, pp. 553-554, 1990.
- [11] B. Talling, *Geopolymers give fire safety to cruise ships, turn Potential into Profit*, Melbourne, Australia. : Lukey, G.C. , 2002.
- [12] J. Davidovits, «Geopolymers : Inorganic polymeric new materials.,» *Journal of Thermal Analysis* 37, , pp. 1633-1656, (1991). .
- [13] H. &. v. D. Xu, «The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. .,» *International Journal of Mineral Processing* 59 , pp. 247-266 . , (2000). .
- [14] J. Davidovits, «Geopolymers : Inorganic polymeric new materials.,» *Journal of Thermal Analysis* 37., pp. 1633-1656, 1991..
- [15] a. Lyon et, 1994.
- [16] B. P. L. R. Gincaspro J., *Use of inorganic polymer to improve the fire response of balsa sandwich structures.*, 2006.
- [17] e. a. Krivenko, 2007.

- [18] W. K. D.C. Comrie, *application*”, *Ceramic transactions*, 2003, vol. 153, p. 211-225. *Composite cold ceramic géopolymère in a refractory*, vol. 153, 2003, pp. 211-225. .
- [19] X. W. S. F. G. P. J. Wastiels, *Mineral polymer based on fly ash*, Philadelphia, PA., 1993..
- [20] A. Purdon, «The action of alkalis on blast furnace slag.,» *Journal of the society of chemical Industry : 59* , pp. 191-202., 1940.
- [21] C. R. Khale D., «Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review.,» *Journal materials science : 42* , pp. 729-746, 2007.
- [22] K. H. A. B. A. L. K. N. L. Y. Heah C.Y., « Potential Application of Kaolin without Calcined as Greener Concrete: A Review.,» *Journal of Basic and Applied Sciences: 5* . , pp. 1026-1035. , 2011.
- [23] J. & v. D. van Jaarsveld, « van Ja Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers.,» *Industrial & Engineering Chemistry Research 38*, pp. 3932-3941, 1999.
- [24] L. & S.-C. Weng, «Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems.,» *Journal of Materials Science 42*, pp. 2997-3006. , 2007.
- [25] V. & M. Barbosa, «Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers.,» pp. 1477-1482 . , 2003.
- [26] V. M. & T. Barbosa, «Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica : sodium polysialate polymers.,» *International Journal of Inorganic Materials 2*, , pp. 309-317 . , 200.
- [27] J. Faimon, *Oscillatory silicon and aluminum aqueous concentrations during experimental aluminosilicate weathering*, 1996., pp. 2901-2907 .
- [28] J. L. & v. D. Provis, *Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites A reexamination of existing results.*, *Chemistry of Materials*, 2005, pp. 3075-3085 ..
- [29] P. M. L. K. & v. D. Duxson, *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers.*, 2007, pp. 8-20 .
- [30] M. Valic, *Valic, M.I. Hydration of cementitious materials by pulse echo USWR - Method*, CCR 30, 2000, pp. 1633-1640 .
- [31] P. Duxson, *The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers.*, Department of Chemical and Biomolecular Engineering - The University of Melbourne. , 2006.
- [32] H. Girault, *Electrochimie physique et analytique.*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes , 2007, pp. 128-144.
- [33] J. Provis, *Modelling the formation of Geopolymers.*, Department of Chemical and Biomolecular Engineering - The University of Melbourne. , 2006.
- [34] D. J., *Properties of geopolymer cements.*, Kiev , 1994, pp. 131-149. .

- [35] (. V. M. K. T. C. (Wallah S. E. et Rangan B. V.), (Low calcium fly ash based geopolymers concrete long-term properties.),(Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymeric of alumina and silica: Sodium polysialate polymers)., (Australia)), (Research report GC2, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology Perth), (International Journal of Inorganic Materials 2)., (2006),(2005)., pp. (94),(Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D., Thunaturgo C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic pol(94P),(309-317). .
- [36] M. K. T. C. Barbosa V.F.F., « Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymeric of alumina and silica: Sodium polysialate polymers.,» *International Journal of Inorganic Materials 2* , pp. 309-317. , 2005.
- [37] V. D. J. S. J. a. L. G. C. Van Jaarsveld J. G. S., «The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers,» *Chemical Engineering Journal 89* ;; pp. 63-73;, (2002);.
- [38] B. A., Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers., france, Thèse Doctorat PhD, Université Pierre Marie et Curie , (2011) .
- [39] (. A. E. J. A. «Perspectives in the development of high-toughness ceramics,» *Ceram.Soc. 73*, pp. 187-205, (1990).
- [40] J.J. Brennan, «Glass and glass-ceramic matrix composites, in Fiber Reinforced Ceramic Composites: Materials, Processing and Technology, K.S. Mazdhyasni,» pp. 222-259. , 1990, .
- [41] E. H. G. K. A. O. (A.W.A. El-Shennawi, «Crystallization of some aluminosilicate glasses,» *Ceramics Inter. 27* , pp. 725-730. , (2001) .
- [42] H. N. W. A. D. Y. J. Dove P.M., *Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs.*, 2008.
- [43] L. A. D. O. D. R. Al Rim K., *Influence of the proportion of wood on the thermal and mechanical performances of clay-cement-wood composites.*, 1999.
- [44] Z. Y. Z. X. Li Z., «Short fiber reinforced geopolymer composites manufactured by extrusion.,» *Journal of Materials in Civil Engineering 17* . , 2005.
- [45] G. Warda, «L'effet d'ajout des fibres palmiers dattiers (saaf et lif) sur les propriétés physico-mécanique des bétons de sable.,» 2015 .
- [46] K. A, «Caractérisation des fibres de palmier dattier et propriétés des bétons et mortiers renforcés par ces fibres en climat chaud et sec .,» *Thèse de doctorat d'état, ENP,*, 2005.
- [47] «L'alfa : Importance écologique et socio-économique », Portail de l'agriculture marocaine.,» *Terre et Vie*, n° %161-62,, 2002.
- [48] A. B. a. S. Marais, «Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibers on water-sorption properties,» *Composites Science and Technology, 67*, 2007.
- [49] V. V. d. thi, «Matériaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non. Alimentation et nutrition,» Université de grenoble, Grenoble, 2011.

- [50] E. Rogge, «extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'alfa (espartograss) en vue d'applications textiles.» Ecole nationale supérieure d'ingénieurs sud-alsace (uha), 2009 – 2010.
- [51] M. Abdessamed, «influence des ajouts de fines minérales sur les performances mécaniques des bétons renforcés de fibres végétales de palmier dattier,» Université de kasdimerbah, Ouergla, 2006.
- [52] Fatima-ezzahra El-Abbassi, Rezak Ayad, Nouzha lamdouara, H. Kebir, Hamid Sabhi, Stephane Buet et Mustapha Assarar, «Elaboration, analyse et modélisation mécanique numérique d'agro-composites à base de fibres courtes d'alfa,» *International Congress on Materials & Structural Stability*, vol. 11, p. 5, 2014.
- [53] (. S. B. a. R. Cheikh, « Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite,» *Composites Science and Technology*, vol. 67, 2007.
- [54] J. P. .. S.M JOHN, *Role on impurities of mullite from Kaolinite and Al₂O₃-SiO₂ mixtures*, vol. vol 61., 1982., pp. 838-842. .
- [55] A. J. A.M Saleh, *The Cristallinity et Surface Characteristics of Synthetic Ferihydrite and Its Relationship to Kaolinite Surfaces.*, Clay Min., (1984)., pp. 745-755 ..
- [56] D. e. al, *N-heterocyclic carbenes as organocatalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim: Nolan,S,P, 2006.
- [57] A. Roudier, «Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin.,» 2012.