



# République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès

Faculté de Technologie

Département de Génie Civil et Travaux Publics

Laboratoire de Génie Civil et Environnement

## THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat d'état en Sciences

Présentée Par :

Monsieur BRAHIMI Abdelghani

Spécialité : Génie Civil

Option : Matériaux

Intitulé de la thèse:

**Synthèse et caractérisation des géopolymères utilisés  
dans le domaine de génie civil**

Devant le jury composé de :

<i>Membres de jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement de rattachement</i>
<i>Mr TROUZINE Habib</i>	<i>Pr</i>	<i>Président</i>	<i>UDL. SBA</i>
<i>Mr MEGHACHOU Mourad</i>	<i>Pr</i>	<i>Encadrant</i>	<i>UDL. SBA</i>
<i>Mr ABBAD Hichem</i>	<i>Pr</i>	<i>Co-encadrant</i>	<i>UDL. SBA</i>
<i>Mr AISSA MAMOUNE Sidi Mohammed</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>	<i>CU. Ain Témouchent</i>
<i>Mr HOUMADI Youcef</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>	<i>CU. Ain Témouchent</i>
<i>Mr ZADJAOUI Abdeldjalil</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université de Tlemcen</i>

ANNEE UNIVERSITAIRE 2020/2021

# *Dédicace*

*A mes très chers parents.*

*A toute ma famille.*

*A tous mes amis et proches.*

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **Mourad Meghachou**, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail, son aide et son sens de motivation m'ont été très utiles pour mener à terme ce travail expérimental.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur **Hichem Abbad** mon Co-encadreur de thèse, pour les conseils, le soutien et les orientations durant toute la période de préparation de ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus vifs à Monsieur le professeur Trouzine Habib pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie bien évidemment tous les membres de jury. Mes sincères remerciements se dirigent vers Messieurs : le Professeur **Aissa Mamoune Sidi Mohamed** de l'Université d'Ain Temouchent, le Professeur **Houmadi Youcef** de l'Université d'Ain Temouchent et le Professeur **Zadjaoui Abdeldjalil** de l'Université Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à Monsieur le Chercheur **Abdelkader Rahmouni** du laboratoire de la chimie des polymères de l'université Oran 1, sa disponibilité tout au long de ce travail, son entière collaboration et ses conseils ont nettement contribué à l'aboutissement des ces résultats.

Sans oublier de remercier :

- ✓ la DGRST d'avoir accepté l'inscription de notre produit au salon national SAFEX 2018.
- ✓ le CRAPC pour l'aide, les conseils et la fiabilité des résultats.
- ✓ Les usines de ciment de M'sila et Saida ainsi que les laboratoires des universités de Naama, Ain Temouchen, Oran et Tlemcen pour leur assistance.
- ✓ toute personne a contribué de près ou de loin dans ce travail.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à tous les membres de ma famille et mes amis pour leur soutien assidu, leur aide et leur patience pendant toutes ces années de préparation de cette thèse.

الهدف من هذا العمل التجريبي ، هو إعداد مادة بناء بيئية جديدة من نوع الجيوبوليمر من أجل تقليل انبعاث ثاني أكسيد الكربون وكذلك لتجنب استخدام الأسمت في تصنيع

رمال الكثبان الرملية ، وهو مورد طبيعي متاح على نطاق واسع في ر البيض ، كمنشط للتفاعل الكيميائي لتحويل الرمال إلى مادة صلبة وتمت كة للغاية. هذه المادة الجديدة الجزائري عمليات التحليل الفيزيائية-الكيميائية والميكانيكية؛ النتائج التي تم الحصول عليها مشجعة للغاية، وتسمح بدمج هذه المادة في مختلف مشاريع البناء والأشغال ية.

يمكن أن تشارك هذه الأطروحة في تطوير إستراتيجية وطنية لصناعة مواد جيوبوليمرية أخرى ويمكن استخدامها كمرجع للدراسات المستقبلية في مجال البيئة والهندسة المدنية.

الكلمات المفتاحية. الجيوبوليمر ، الرماد المتطاير ، قشر البيض ، المواد ، البيئة

## *Résumé*

*L'objectif de ce travail expérimental, est de préparer un nouveau matériau écologique de type géopolymère, destiné aux travaux de construction, afin de réduire les émissions du CO<sub>2</sub>, et éviter l'utilisation du ciment Portland dans la fabrication des bétons et des mortiers.*

*Nous avons utilisé le sable de dunes, il s'agit d'une ressource naturelle largement disponible en Algérie, les coquilles d'œufs ont été utilisées comme activateur de la réaction chimique pour transformer le sable en matériau dur et très compact.*

*Ce nouveau matériau a été synthétisé aux laboratoires Algériens selon des processus d'analyse physico-chimiques et mécaniques; Les résultats obtenus sont très encourageants, et permettant l'intégration de ce matériau dans les différents projets de construction et des travaux publics.*

*Cette thèse peut participer au développement d'une stratégie nationale pour la synthèse d'autres matériaux géopolymères, et elle peut être utilisée comme étude de référence dans le domaine de l'environnement et de génie civil.*

**Mots-clés:** *Géopolymère, sable de dunes, Cendres volantes, Coquille d'œufs, matériaux, Environnement.*

## *Abstract*

*The objective of this experimental work, is to prepare a new ecological building material of geopolymer type in order to reduce CO<sub>2</sub> emissions and also to avoid in the future the use of Portland cement in the manufacture of concrete and mortars. We used sand dunes, it is a natural resource widely available in Algeria, eggshells were used as an activator of the chemical reaction to transform the sand into hard and very compact material. This new material has been synthesized in the Algerian laboratories by physico-chemical and mechanical analysis processes; the results obtained are very encouraging, and allow the integration of this material in various construction projects and public works. This thesis can participate in the development of a national strategy for the synthesis of other geopolymeric materials, and it can be used as a reference for future studies in the field of environment and civil engineering.*

**Keywords:** *Geopolymer, sand dunes, Fly ash, Eggshell, materials, Environment*

# SOMMAIRE

<i>Remerciement</i>	
<i>Résumé</i> .....	<i>i</i>
<i>Liste des figures</i> .....	<i>vii</i>
<i>Liste des tableaux</i> .....	<i>xii</i>
<i>Liste des notations</i> .....	<i>xiv</i>

<b><i>Introduction générale</i></b> .....	<b><i>1</i></b>
---	-----------------

## **Chapitre I : Rappel bibliographiques sur les Géopolymères.**

<i>I.1. Introduction</i> .....	<i>7</i>
<i>I.2. Une science redécouvert</i> .....	<i>11</i>
<i>I.3. Applications récentes des géopolymères</i> .....	<i>14</i>
<i>I.4. Conclusion</i> .....	<i>15</i>

## **Chapitre II : Valorisation et caractérisation des matériaux bruts Sable de dunes & coquilles d'œufs.**

<i>II.1. Introduction</i> .....	<i>17</i>
<i>II.2. Préparation et traitement du sable des dunes</i> .....	<i>18</i>
<i>II.3. Préparation des cendres volantes</i> .....	<i>23</i>
<i>II.4. Conclusion</i> .....	<i>28</i>

## **Chapitre III : Méthodes et Matériels.**

<i>III.1. Méthodes</i> .....	<i>30</i>
<i>III.1.1. Introduction</i> .....	<i>30</i>
<i>III.1.2. Méthodologie</i> .....	<i>30</i>
<i>III.2 Matériels</i> .....	<i>32</i>
<i>III.2.1. Introduction</i> .....	<i>32</i>
<i>III.2.2. DRX : Diffractomètre de Rayon X</i> .....	<i>32</i>

<i>III.2.3. SFX : Spectromètre de fluorescence des rayons X.....</i>	<i>33</i>
<i>III.2.4. MEB : Microscope électronique à balayage.....</i>	<i>34</i>
<i>III.2.5. RMN : Résonance magnétique nucléaire .....</i>	<i>35</i>
<i>III.2.6. Agitateur magnétique chauffant .....</i>	<i>36</i>
<i>III.2.7. Presse à béton .....</i>	<i>37</i>
<i>III.2.8. Scléromètre.....</i>	<i>37</i>
<i>III.2.9. Appareil ultrason.....</i>	<i>38</i>
<i>III.2.10. Broyeur sans sollicitation thermique .....</i>	<i>38</i>
<i>III.2.11. Appareil De Vicat.....</i>	<i>39</i>
<i>III.3 Conclusion.....</i>	<i>39</i>

## **Chapitre IV : Synthèse de géopolymères, résultats et discussions.**

<i>IV.1. Introduction .....</i>	<i>41</i>
<i>IV.2. Synthèse des géopolymères.....</i>	<i>42</i>
<i>IV.3. Interprétation des résultats.....</i>	<i>42</i>
<i>IV.4. Analyse de la matière première .....</i>	<i>43</i>
<i>IV.4.1. Analyse de différentes formes de dunes de sable.....</i>	<i>43</i>
<i>IV.4.2 Analyse de différentes formes de coquilles d'œufs           et de cendres volantes .....</i>	<i>47</i>
<i>IV.5. Analyse de différentes formes de géopolymères préparés (GP).....</i>	<i>51</i>
<i>IV.6. Le produit final des géopolymères .....</i>	<i>56</i>
<i>IV.7. Conclusion.....</i>	<i>57</i>

## **Chapitre V : Synthèse de géopolymères hybrides, résultats et discussions.**

<i>V.1. Introduction .....</i>	<i>59</i>
<i>V.2. Synthèse des géopolymères hybrides (GPH) .....</i>	<i>59</i>
<i>V.3. Analyse des différentes formes préparées de géopolymère</i>	



hybride (GPH).....	63
V.4. Le produit final des géopolymères hybrides .....	64
V.5. Conclusion .....	65

## **Chapitre VI : Essais mécaniques**

VI.1. Introduction .....	67
VI.2. Essai de prise.....	68
VI.3. Essai à la compression simple.....	69
VI.4. Essai à la traction par flexion (sur trois appuis).....	74
VI.5. Essai au choc « scléromètre » .....	75
VI.6. Essai ultrasonique .....	76
VI.7 Renforcement des éprouvettes .....	76
VI.7.1 Renforcement des éprouvettes prismatiques sur les trois cotés .....	77
VI.7.2 Renforcement des éprouvettes prismatiques sur les quatre cotés .....	78
VI.7.3 Renforcement de la fibre inférieure de l'éprouvette.....	79
VI.7.4 Renforcement des éprouvettes cubiques sur les cinq cotés .....	81
VI.8 Conclusion.....	83

## **Chapitre VII : Extraction de Silicium**

VII.1. Introduction.....	85
VII.2. Une technique innovante d'extraction de silicium.....	85
VII.3. Conclusion.....	89

<b>Conclusion Générale et perspectives .....</b>	<b>90</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>95</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>100</b>

# Liste des figures

## Chapitre I : Rappel bibliographiques sur les Géopolymères.

- ✓ *Figure I.1 : Polycondensation des phénoplastes entre le phénol et le formaldéhyde, en milieu alcalin..... 10*
- ✓ *Figure I.2 : Polycondensation de kaolinite  $Si_2O_5$ ,  $Al_2(OH)_4$  en milieu alcalin ..... 11*
- ✓ *Figure I.3 : les pyramides d'Égypte ..... 12*
- ✓ *Figure I.4 : une pierre moulée «les pyramides d'Égypte» ..... 12*
- ✓ *Figure I.5 : formes complexes des blocs de pierres ..... 13*
- ✓ *Figure I.6 : précision millimétrique dans la forme des blocs de pierres ..... 13*
- ✓ *Figure I.7 : formes complexes et précision millimétrique dans la forme des blocs de pierres « Bloc de pierre sous forme L» ..... 13*
- ✓ *Figure I.8 : le nouvel aéroport « Brisbane West Wellcamp » en Australie réalisé avec un béton géopolymère ..... 14*

## Chapitre II : Valorisation et caractérisation des matériaux bruts

### Sable de dunes & coquilles d'œufs.

- ✓ *Figure II.1 : Dune de sable de la région de Naama (Sud Ouest Algérie)..... 17*
- ✓ *Figure II.2 : situation de la wilaya de Naama -Algérie..... 17*
- ✓ *Figure II.3 : Échantillon du sable de dune de la wilaya de Naama..... 19*
- ✓ *Figure II.4 : Microscope électronique d'un échantillon de sable de dune brut ..... 20*
- ✓ *Figure II.5 : Microscope électronique d'un grain de sable de dune brut ..... 20*
- ✓ *Figure II.6 : Microscope électronique d'un grain de sable*

de dune brut (x12000).....	21
✓ Figure II.7 : Courbe DRX du sable de dune .....	21
✓ Figure II.8 : Courbe RMN du sable de dune .....	22
✓ Figure II.9 : Coquille d'œuf de poule.....	24
✓ Figure II.10 : Échantillon broyé de coquille d'œuf.....	24
✓ Figure II.11 : Microscope électronique d'une coquille d'œuf .....	25
✓ Figure II.12 : Courbe DRX d'une coquille d'œuf.....	25
✓ Figure II.13 : Courbe RMN d'une coquille d'œuf.....	26
✓ Figure II.14 : conception du nouveau matériau appelé «géopolymère» à partir du sable de dunes et les coquilles d'œufs .....	28

### **Chapitre III : Méthodes et Matériels.**

✓ Figure III.1 : organigramme de fabrication des géopolymères à base du sable et coquilles d'œuf.....	31
✓ Figure III.2 : Diffractomètre de Rayon X.....	32
✓ Figure III.3 : rapport des conditions d'analyse DRX des échantillons .....	33
✓ Figure III.4 : spectrométrie de fluorescence des rayons X.....	34
✓ Figure III.5 : rapport des conditions d'analyse XRF des échantillons .....	34
✓ Figure III.6 : Microscopie électronique à balayage.....	35
✓ Figure III.7 : Résonance magnétique nucléaire .....	36
✓ Figure III.8 : Agitateur magnétique chauffant .....	36
✓ Figure III.9 : Presse à béton.....	37
✓ Figure III.10 : le Scléromètre .....	38
✓ Figure III.11 : appareil ultrasonique .....	38
✓ Figure III.12 : broyeur sans sollicitation thermique .....	39
✓ Figure III.13 : Appareil Vicat.....	39

## Chapitre IV : Synthèse de géopolymères, résultats et discussions

- ✓ *Figure IV.1 : Modèles XRD du sable brut, sable traité avec 1 M HCl, silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  ..... 43*
- ✓ *Figure IV.2 : MEB de différentes formes de sable des dunes (Sud d'Algérie) ..... 47*
- ✓ *Figure IV.3 : Modèles XRD de différentes formes de coquilles d'œufs et de cendres volantes « XRD de sable brut, de sable traité avec HCl 1M, de silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ »..... 50*
- ✓ *Figure IV.4 : Micrographies MEB des différentes formes des cendres volantes de coquille d'œuf (FAES: coquille d'œuf de cendre volante)..... 51*
- ✓ *Figure IV.5 : Le modèle XRD du géopolymère (GP1, GP2, GP3 et GP4) avec une variation du rapport molaire NaOH de 13 M..... 54*
- ✓ *Figure IV.6 : Micrographies MEB des échantillons de géopolymère (GP1,GP2, GP3, GP4: 1 heure)..... 55*
- ✓ *Figure IV.7 : Micrographies MEB des échantillons de géopolymère (GP1, GP2, GP3, GP4: 24 heure)..... 56*
- ✓ *Figure IV.8 : Le pourcentage des valeurs de la rétention d'humidité des cendres volantes, sable des dunes et du géopolymère (GP2) ..... 57*
- ✓ *Figure IV.9 : le produit final des géopolymères..... 57*

## Chapitre V : Synthèse de géopolymères hybrides, résultats et discussions

- ✓ *Figure V.1 : Micrographies MEB des géopolymères hybrides (GPH1, GPH2, GPH3, GPH4 : après 1h)..... 61*

✓	Figure V.2 : Micrographies MEB des géopolymères hybrides (GPH1, GPH2, GPH3, GPH4 : après 24h).....	61
✓	Figure V.3 : RMN des géopolymères hybrides (GPH1, GPH2, GPH3 et GPH4).....	62
✓	Figure V.4 : Le modèle XRD du géopolymère hybride (GPH1, GPH2, GPH3 et GPH4 ) avec une variation du rapport molaire NaOH de 13 M.....	64
✓	Figure V.5 : le produit final des géopolymères .....	65

## **Chapitre VI :Essais mécaniques**

✓	Figure VI.1 : éprouvette cubique de 10x10x10 cm <sup>3</sup> .....	69
✓	Figure VI.2 : résistance à la compression simple des échantillons géopolymères par rapport au béton classe C25/30.....	70
✓	Figure VI.3 : résistance à la compression des géopolymères Hybrides par rapport au béton classe C25/30 .....	71
✓	Figure VI.4 : évolution des résistances à la compression $f_c$ des GP de un à sept jours .....	73
✓	Figure VI.5 : évolution des résistances à la compression $f_c$ des GPH de un à sept jours .....	73
✓	Figure VI.6 : renforcement d'une éprouvette de béton C25/30 de 40X40x160 mm <sup>3</sup> par une couche de géopolymère sur les trois cotés .....	77
✓	Figure VI.7 : séparation de la couche de renforcement GP1, GP2, GP3 et GP4 par rapport au béton de L'éprouvette.....	78
✓	Figure VI.8 : renforcement d'une éprouvette de béton C25/30 de 40X40x280 mm <sup>3</sup> par une couche de géopolymère sur les quatre cotés .....	79
✓	Figure VI.9 : renforcement de la fibre inferieur d'une éprouvette de béton C25/30 de 40X40x160 mm <sup>3</sup> par une couche de géopolymère.....	80

✓ <i>Figure VI.10 : séparation de la couche de renforcement GP1 et GP2 par rapport au béton de l'éprouvette</i> .....	81
✓ <i>Figure VI.11 : Renforcement des éprouvettes cubiques en béton par des GP et GHP</i> .....	81
✓ <i>Figure VI.12 : Renforcement des éprouvettes cubiques en béton par GP et GPH sur les cinq cotés</i>	
<i>a) coupe transversale</i>	
<i>b) dimensions</i> .....	82

## **Chapitre VII : Extraction de silicium**

✓ <i>Figure VII.1 : procédure chimique d'extraction du silicium</i> .....	87
✓ <i>Figure VII.2: courbe DRX du silicate de sodium « silicium »</i> .....	88
✓ <i>Figure VII.3 : microscope électronique du silicate de sodium « silicium »</i> .....	88
✓ <i>Figure VII.4 : courbe RMN du silicate de sodium « silicium »</i> .....	89

## *Liste des tableaux*

✓ <i>Tableau II.1 : Propriétés du sable de dunes de la région Sud de Naama (Algérie).....</i>	18
✓ <i>Tableau II.2 : Composition chimique du sable de dunes brut (Sud Ouest de l'Algérie).....</i>	22
✓ <i>Tableau II.3 : Composition chimique de différentes formes de sable de dunes (SD) .....</i>	23
✓ <i>Tableau II.4 : Composition chimique des cendres volantes de coquille d'œuf (FAES).....</i>	26
✓ <i>Tableau II.5 : Composition chimique des cendres volantes, des cendres volantes activées et différents formes de coquilles d'œufs (ES) .....</i>	27
✓ <i>Tableau IV.1 : Procédure pour les géopolymères synthétisés (GP).....</i>	42
✓ <i>Tableau IV.2 : Composition chimique des différents types de sable de dunes (SD) .....</i>	45
✓ <i>Tableau IV.3 : Composition chimique des différentes formes de coquilles d'œufs et de cendres volantes obtenues par spectroscopie de fluorescence (XRF).....</i>	43
✓ <i>Tableau IV.4 : Composition chimique du verre soluble, de cendres volantes et des Différentes formes de géopolymères (GPs) .....</i>	52
✓ <i>Tableau V.I : Caractéristique de polyéthylène téréphtalate (PET).....</i>	59
✓ <i>Tableau V.2 : Procédure de synthèse des géopolymères hybrides (GHP).....</i>	59
✓ <i>Tableau V.3 : Composition chimique des géopolymères hybrides synthétisé (GPH1, GPH2, GPH3, GPH4).....</i>	60
✓ <i>Tableau VI.1 : Essai de prise des géopolymères et des géopolymères Hybrides.....</i>	68
✓ <i>Tableau VI.2 : comparaison du temps de début de prise entre Les GPH et les GP semblables .....</i>	69

✓	Tableau VI.3: résistance à la compression des différents types des géopolymères et des géopolymères hybrides( $f_{cj}$ à j jours).....	70
✓	tableau VI.4 : évolution des résistances à la compression $f_c$ des GP et GPH .....	72
✓	tableau VI.5 : Essai de traction sur les géopolymères et les géopolymères hybrides .....	74
✓	tableau VI.6 : comparaison de l'évolution de $f_{28}$ entre les GPH et les GP semblables .....	75
✓	tableau VI.7 : Essai scléromètre sur les géopolymères et les géopolymères hybrides .....	75
✓	tableau VI.8 : Essai ultrasonique sur les géopolymères et les géopolymères hybrides .....	76
✓	Tableau VI.9 : renforcement d'une éprouvette de béton C25/30 de 40X40X16 mm <sup>3</sup> par une couche de géopolymère sur les trois cotés .....	77
✓	Tableau VI.10 : renforcement d'une éprouvette de béton C25/30 de 40X40X280 mm <sup>3</sup> par une couche de géopolymère sur les quatre cotés .....	79
✓	Tableau VI.11 : Renforcement de la fibre inférieure des éprouvettes de béton C25/30 de 40X40X160 mm <sup>3</sup> par une couche de géopolymère .....	80
✓	Tableau VI.12 : Renforcement des éprouvettes cubiques en béton par des GP et GHP, essai de compression.....	83



## Liste des notations

Å : Angström ( $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$ ).

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : alumine, oxyde d'aluminium.

CRAPC: Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques.

$\text{CaCO}_3$ : Le carbonate de calcium, calcite.

$\text{CuO}$ : oxyde de cuivre.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ : hydroxyde de calcium.

$\text{CO}_2$ : dioxyde de carbone.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  : oxyde de chrome.

$\text{CaO}$ : limine, oxyde de calcium (chaux vive) .

DRX: Diffractomètre de Rayon X.

$d_{hkl}$  :distance intersectionnelle .

ES : Eggs Shell (coquille d'œuf).

FA : cendres volantes (Fly ash).

FAES : Fly Ash Eggs Shell (cendres volantes des coquilles d'œufs).

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : oxyde ferrique, oxyde de fer, l'hématite.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ : magnetit.

G : gramme.

GPA : giga pascal.

GP : géopolymères .

GHP ou GPH : géopolymère hybride.

H : heure.

HCL : Le chlorure d'hydrogène.

$\text{K}_2\text{O}$ : oxyde de potassium.

KN : kilonewton.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage.

Min, ' : minute.

Mm : millimètre.

Ml : millilitre.

M : unité molle.

MPa : méga pascal.

$\text{MgO}$ : oxyde de magnésium, magnésie.

$Mn_2O_3$ : oxyde de manganèse.  
 $M$  : une mole.  
 $NA$  : norme algérienne.  
 $Na_2SiO_3$  : silicate de sodium, water glass.  
 $NaOH$  : hydroxyde de sodium.  
 $Na_2O$  : Oxyde de sodium.  
 $NF-EN$  : norme européenne.  
 $NRM$  : Nuclear Magnetic Resonance.  
 $P_2O_5$  : hémipentoxyde de phosphore.  
 $PET$  : polyéthylène téréphtalate.  
 $RMN$  : Résonance magnétique nucléaire.  
 $SEM$  : Scanning Electron Microscopy.  
 $SO_3$  : trioxyde de soufre.  
 $SD$  : sable de dune.  
 $SiO_2$ : silice ou dioxyde de silicium, silicone.  
 $SFX$  : spectrométrie de fluorescence des rayons X.  
 $SrO$ : oxyde de strontium.  
 $TiO_2$ : dioxyde de titane.  
 $Tdp$  : temps de début de prise  
 $ZnO$  : oxyde de zinc.  
 $Wm^{-1}K^{-1}$  : watt/ mètre. kelvin.  
 $LOI$  : résidu .  
: Angle de Bragg.  
: longueur d'onde .  
 $\eta$  :ordre de diffraction.  
 $^{\circ}C$ / degré Celsius.  
 $\mu m$  : micro mètre.  
 $XRD$  : X-Ray Diffraction.  
 $XRF$  : X-Ray fluorescence.

# *Introduction générale*

Ces dernières années, la recherche scientifique dans le domaine des nouveaux matériaux de construction se dirige vers le développement des nouveaux matériaux économiques et écologiques, avec l'utilisation de la matière première locale et les sous-produits industriels, dont l'objectif est la réduction des matériaux polluants.

Le ciment est le matériau dominant dans le domaine de génie civil et des travaux publics, il représente le liant essentiel dans la fabrication des différents types de mortier et de béton, sa production à l'usine nécessite des énergies énormes et des infrastructures industrielles gigantesques influant sur l'environnement, cette industrie est le plus grand utilisateur de ressources naturelles au monde [1].

À l'échelle mondiale, plus de 14 milliards de tonnes de béton sont mises en place par an dans les différents travaux de construction, et représentent les 2,8 milliards de tonnes de ciment Portland produites [2].

Des augmentations importantes de la production de ciment ont été observées et devraient augmenter en raison du développement massif des infrastructures et de l'industrialisation dans le monde, il est généralement admis que la production du clinker est coûteuse, en plus elle est nocive pour l'environnement [3], car les émissions générées par les productions de ciment Portland sont parmi les principaux contributeurs à l'effet de serre.

Des estimations récentes des émissions de la production de ciment révèlent que 377 millions de tonnes de carbone ont été générées; cela indique que les émissions ont plus que doublé depuis une dizaine d'années en raison de la production de ciment [4]; Alors que des mesures peuvent être prises pour réduire la production de dioxyde de carbone à partir des fours à ciment, les émissions de dioxyde de carbone sont toujours de l'ordre de 600 kg de dioxyde de carbone par tonne de ciment, 400 kg par tonne résultent de la calcination du calcaire [5].

Contrairement à la composition du béton et du mortier, le matériau polymère inorganique nommé géopolymère ne contient aucun ciment Portland, c'est le résultat d'un produit synthétisé à partir de matériaux de base avec l'ajout des sous-produits tels que les cendres volantes ; Ce polymère inorganique d'alumino-silicate est créé par une réaction chimique dans des conditions hautement alcalines entre les cendres volantes et une solution d'activation d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium, ce traitement chimique est réalisé à des températures ambiantes.

Les coûts d'élimination des cendres volantes sont très élevés en raison des exigences gouvernementales visant à réglementer l'élimination des cendres volantes, néanmoins le développement du béton géopolymère a contribué à une large opération de recyclage des cendres volantes, réduisant considérablement la quantité de cendres volantes placées dans des

installations de stockage à long terme, tout en produisant en même temps une réduction de carbone.

Devant cette problématique, l'objectif de cette recherche se dirige vers le développement d'une procédure de fabrication des produits innovants appelés « géopolymères et géopolymères hybrides » à partir des richesses naturelles et des matériaux locaux largement disponible en Algérie; La synthèse du produit recherché a été basée sur le sable de dunes avec des ajouts des traces des cendres volantes des coquilles d'œuf, et cette étude approfondie permettra au futur de produire pour la première fois en Algérie un matériau géopolymère sur la base des matériaux locaux et qui sera utilisé massivement dans les projets de génie civil et travaux publics.

Ce nouveau matériau appartient à la famille des géopolymers, néanmoins, c'est la première fois que le sable des dunes et les coquilles d'œuf sont utilisés conjointement pour la fabrication d'un matériau de construction, et les données décrites dans ce travail expérimental fournissent une nouvelle approche de la conception et de la synthèse d'un matériau innovant et écologique.

Le sable de dunes est une ressources naturelle largement disponible en Algérie, il occupe des surfaces très importantes du Sud Algérien, il est abandonné et sans exploitation réelle depuis très longtemps. Malgré les inconvénients comme la désertification et l'engloutissement des terres agricoles, la dégradation des ouvrages d'infrastructure; le sable de dunes présente des caractéristiques intéressantes pour la fabrication d'un matériau innovant, il est utilisé actuellement dans la fabrication des panneaux solaires, sachant qu'il est la matière première pour l'extraction de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), ce dernier est la source du silicium pur (Si); Il est très riche en silice sous différentes formes (de 90,83% à 99,16%), néanmoins il a une faible concentration des minéraux comme l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'hématite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), le rutile libre ( $\text{TiO}_2$ ) la zincite ( $\text{ZnO}$ ), la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

La conception de géopolymères et de géopolymères hybrides a été confirmée par plusieurs essais approfondis effectués au niveau des laboratoires Algériens spécialisés dans la synthèse des matériaux.

Notre choix s'est porté sur le sable des dunes de la région de Naama, dont le but de réaliser la valorisation, la caractérisation et la synthèse physico-chimique des matériaux locaux pour la fabrication d'un matériau innovant, l'objectif est de remplacer les bétons et les mortiers à base des ciments portland par ce nouveau matériau. Ce sable riche en silice ( $\text{SiO}_2$ ) a été mélangé avec de la poudre de coquilles d'œufs sous forme des cendres volantes, il s'agit d'un matériau peu coûteux, largement disponible et très riches en calcium (Ca).

Dans le présent travail, les géopolymères et les géopolymère hybride ont été synthétisés à partir des cendres volantes des coquilles d'œufs (FAES) en utilisant les solutions NaOH et Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, avec l'intégration d'un polymère organique comme le polyéthylène téréphtalate (PET).

Certains paramètres comme la concentration d'alcali, la quantité de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, la teneur en PET, ont été modifiés afin d'améliorer la qualité des produits géopolymères hybrides.

Cette production du nouveau matériau de construction peut remplacer rapidement les ciments portland, elle permet aussi de prévenir contre les attaques chimiques ou pour réparer les diverses structures en béton armé. L'effet de l'addition du produit organique (PET) sur la morphologie du matériau géopolymère et sur la zone d'interface entre la matrice et l'agrégat a été étudié par la microscopie électronique, il a été observé que le contenu en PET a modifié de manière significative la structure ainsi que la morphologie des échantillons.

Les résultats obtenus sont très encourageants, et peuvent être utilisés dans les différents domaines de construction, de l'industrie et de l'énergie renouvelable. Les caractéristiques chimiques et mécaniques des géopolymères permettant de réduire le coût de fabrication et de diminuer le taux d'émission du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> conformément aux nouvelles exigences environnementales.

Ce travail regroupe l'ensemble des étapes de la valorisation, d'analyse, d'évaluation, et de la synthèse de notre nouveau matériau géopolymère composé des cendres volantes des coquilles d'œufs et du sable de dunes.

La présente thèse comporte sept chapitres, le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique et les étapes de l'évolution du matériau géopolymère.

Le deuxième chapitre fait l'objet de la valorisation et la caractérisation des matériaux bruts, sable de dunes et coquilles d'œufs choisis comme matériaux de base dans notre recherche expérimentale.

Le chapitre trois regroupe l'ensemble du matériel utilisé avec les caractéristiques et le domaine d'utilisation de chaque appareil; Aussi, les méthodes de la synthèse et les étapes de préparation des produits géopolymères sont représentées sous forme d'organigramme.

La synthèse des géopolymères et des géopolymères hybrides est détaillée respectivement dans les chapitres quatre et cinq, avec la composition chimique de chaque produit préparé au niveau du laboratoire.

Cette étape de préparation et de synthèse des produits a été consolidée par des essais mécaniques destructifs et non destructifs développés dans le chapitre six, l'objectif est d'évaluer la résistance des produits géopolymers et géopolymers hybrides.

Au cours de notre travail expérimental, nous avons constaté la possibilité de l'extraction du silicium très propre par des réactions chimiques, dans le chapitre sept nous avons discuté brièvement les résultats obtenus, cette méthode très innovante est en voie d'achèvement par notre équipe de recherche.

En dernier lieu, une conclusion générale est donnée résumant le travail expérimental de cette thèse et proposant des perspectives à étudier dans l'avenir.

*Chapitre I*  
*Rappel bibliographique*  
*sur les Géopolymères*



**I.1. Introduction :**

La recherche sur les matières plastiques incombustibles a conduit au développement d'un nouveau matériau appelé géopolymère. Selon la composition chimique, les polymères sont la réciproque des géopolymères, Quand on parle de polymères, en général, c'est pour fabriquer du plastique, néanmoins dans le domaine des géopolymères, on fabrique des pierres avec utilisation des matières minérales comme la silice provenant du sable ou l'alumine (oxyde d'aluminium), ainsi on fabrique par des procédés chimiques des matériaux artificiels et des pierres très solides, résistants et durables appelés géopolymères [6].

Les matières premières sont principalement des minéraux d'origine géologique, d'où le nom «géopolymère» ; A l'instar des roches, les polymères minéraux résistent aux agressions chimiques, basiques ou acides, ainsi qu'aux solvants organiques, ils sont pauvres en émission de gaz à effet de serre CO<sub>2</sub>. Les géopolymères peuvent être classés en deux grands groupes : les géopolymères entièrement inorganiques et les géopolymères contenant une certaine quantité de matière organique.

Le terme géopolymère est très récent, il a été inventé il y a près de quatre décennies par le professeur Joseph Davidovits pour les liants alumino-silicate formés dans un environnement alcalin, ceux-ci ont également été appelés géo-ciment, polymère inorganique, céramique liée aux alcalis ou verre synthétisé à basse température ; leur utilisation pratique à grande échelle s'est réellement concrétisé depuis 1989.

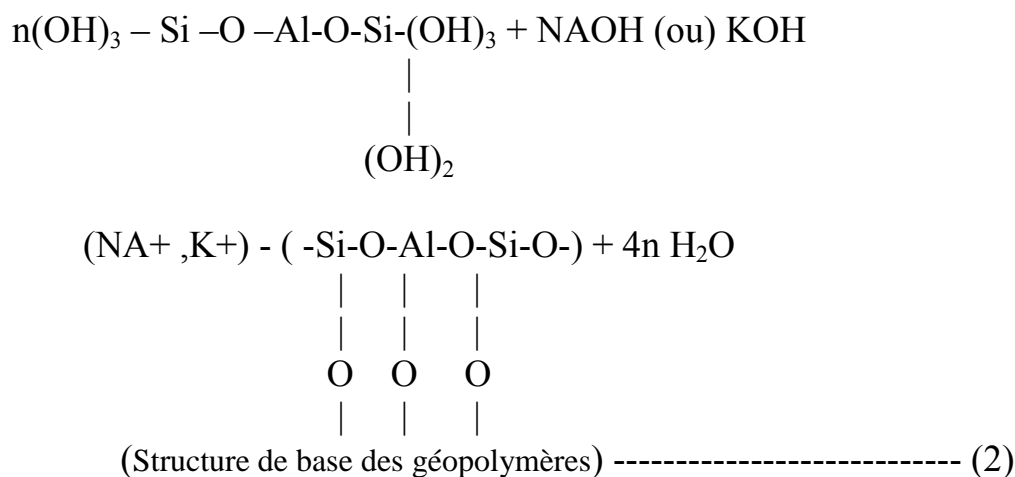
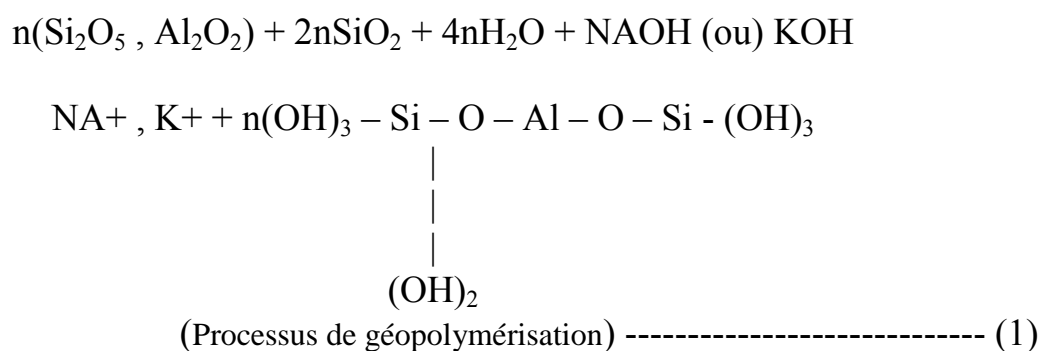
Les géopolymères apparaissent comme une solution adéquate pour remplacer les matériaux traditionnels vu leurs stabilité, durabilité et résistance aux différents milieux et conditions climatiques.

La synthèse des géopolymères dépend de nombreux paramètres dont le plus important est le type des matières premières utilisées. Les matériaux à base de silicium et d'aluminium tels que le kaolin, le métakaolin et les cendres volantes peuvent être utilisés.

Certains s'obtiennent par copolymérisation d'éléments aluminosilicates qui proviennent en général des produits de dissolution de minéraux silicoalumineux, sous fort pH et en présence de silicates alcalins solubles. Par ailleurs, la géopolymérisation de toute une grande variété de sous-produits industriels silicoalumineux, comme les cendres volantes de centrales thermiques à charbon et le laitier de haut fourneau, conduit à l'obtention de matériaux destinés au bâtiment ou au génie minier dotés d'excellentes propriétés physiques et chimiques, par exemple la résistance au feu et aux acides.

Davidovits a proposé qu'un liquide alcalin puisse être utilisé pour réagir avec le silicium (Si) et l'aluminium (Al) dans un matériau source d'origine géologique ou dans des matériaux de

sous-produits tels que les cendres volantes pour produire des liants, car la réaction chimique qui a lieu dans ce cas est un processus de polymérisation qui a conduit au terme «géopolymères» pour représenter ces liants. Les géopolymères font partie de la famille des polymères inorganiques. La composition chimique du matériau géopolymère est similaire à celle des matériaux zéolithiques naturels, mais la microstructure est amorphe. Le processus de polymérisation implique une réaction chimique rapide dans des conditions alcalines sur les minéraux Si-Al, qui se traduit par une chaîne polymère tridimensionnelle une structure cyclique constituée de liaisons Si-O-Al. Le processus de géopolymérisation et la structure de base peuvent être représentés respectivement par les deux équations (1) et (2) [7].



Au cours du processus de formation des géopolymères, c'est-à-dire la géopolymérisation, les matériaux aluminosilicate sont dissous dans une solution alcaline pour former des unités tétraédriques libres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  [6]. En outre, ces tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  sont liés alternativement lorsque les cations d'équilibrage de charge sont fournis par des cations de métaux alcalins et donnent des précurseurs polymères ( $-\text{SiO}_4 - \text{AlO}_4-$ , ou  $-\text{SiO}_4 - \text{AlO}_4 -$

$\text{SiO}_4^-$ , ou  $-\text{SiO}_4 - \text{AlO}_4 - \text{SiO}_4 - \text{SiO}_4^-$ ) en partageant tous les atomes d'oxygène entre deux unités tétraédriques et en formant des produits géopolymères monolithiques. Théoriquement, tout matériau alumino-silicate peut être utilisé pour la géopolymérisation. Les matériaux purs et les argiles naturelles sont traditionnellement utilisés pour la synthèse des géopolymères. Des efforts importants sont également déployés pour utiliser des déchets tels que les cendres volantes, les scories, etc., au lieu de matières premières naturelles du point de vue de la conservation des ressources.[6]

Les cendres volantes sont un sous-produit généré lors de la combustion de charbon pulvérisé dans les centrales thermiques, Il contient essentiellement  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi que d'autres composés tels que  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{MnO}$ . En raison de leur disponibilité, de leur composition alumino-silicate, de leur faible demande en eau et de leur grande ouvrabilité, les cendres volantes sont devenues un matériau d'intérêt pour la synthèse des géopolymères.

Pendant la géopolymérisation, les cendres volantes réagissent avec les milieux alcalins et spécifiquement les solutions aqueuses de polysialates conduisant à la formation de matériaux cimentaires, comprenant du gel d'alumino-silicate-hydrate (A – S – H). [6]

Les géopolymères à base de cendres volantes présentent une bonne résistance mécanique et une durabilité améliorée. Le facteur limitant, qui a gêné l'utilisation des cendres volantes dans les géopolymères, est sa faible réactivité, qui conduit souvent à une prise lente et au développement de la résistance. Dans de nombreux cas, la dissolution des cendres volantes n'est pas complète avant la formation de la structure durcie finale. Dans une microscopie et une microanalyse de particules de cendres volantes restantes dans des ciments géopolymères, il a été signalé que la mullite «silicate d'aluminium» présente dans les cendres volantes n'a pas réagi et le calcium semble être actif dans le processus d'activation alcaline des mélanges des cendres volantes [7].

Les géopolymères commencent à sortir des applications très spécialisées pour devenir des matériaux plus standards, notamment dans la construction. En effet, il est possible de remplacer le béton par des géopolymères, une opération qui économise beaucoup d'énergie.

Il s'agit d'un nouveau matériau, un nouveau liant pour béton, les géopolymères sont de nouveaux matériaux pour les revêtements et les adhésifs, de nouveaux liants pour les composites de fibres, Les propriétés et les utilisations des géopolymères sont explorées dans de nombreuses disciplines scientifiques et industrielles: chimie inorganique moderne, chimie physique, chimie des colloïdes, minéralogie, géologie et dans tous les types de technologies de processus d'ingénierie. La grande variété d'applications potentielles comprend : les matériaux résistants au feu, l'isolation thermique, les matériaux de construction de faible

technologie, les carreaux de céramique à basse énergie, les articles réfractaires, les réfractaires à choc thermique, les biotechnologies (matériaux à usage médical), l'industrie de la fonderie, ciments et bétons, composites pour la réparation et le renforcement des infrastructures, composites de haute technologie pour l'intérieur des avions et l'automobile, systèmes de résine de haute technologie, confinement des déchets radioactifs et toxiques, arts et décoration, patrimoine culturel, archéologie et histoire des sciences. [7]

les mêmes conditions hydrothermales simples régissaient la synthèse de certains plastiques organiques en milieu alcalin, ainsi que des feldspathoïdes minéraux et des zéolithes.

Ainsi, la polycondense au phénol et au formaldéhyde dans la bakélite inventée par Bakeland au début du XXe siècle, c'est l'un des plus anciens plastiques synthétiques (figure I.1). [8]

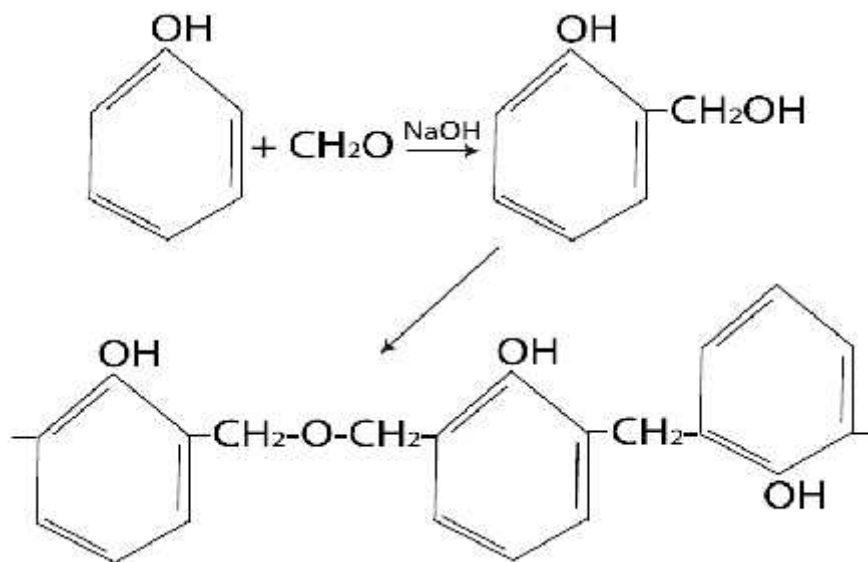


Figure I.1 : Polycondensation des phénoplastes entre le phénol et le formaldéhyde, en milieu alcalin. [8]

D'autre part, la kaolinite d'aluminosilicate réagit avec NaOH entre 100 °C et 150 °C, et avec les polycondenses hydratée (un tectoaluminosilicate,) ou en hydroxysodalite (figure I.2).[7]

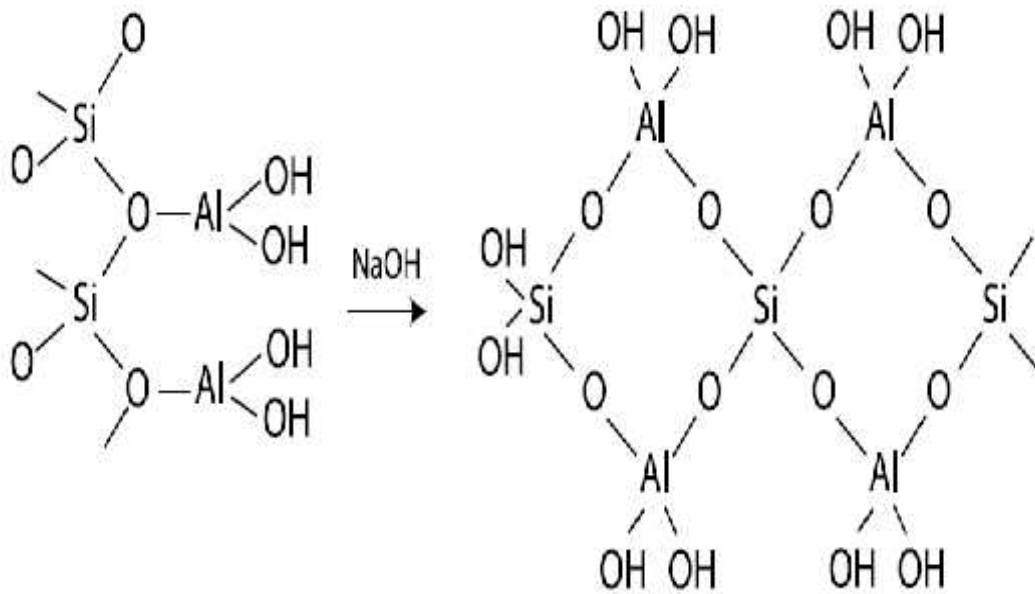


Figure I.2 : Polycondensation de kaolinite  $\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_4$  en milieu alcalin. [7]

## I.2. Une science «redécouverte» :

Cette nouvelle technologie des géopolymères a été déjà présente dans l'antiquité et il s'agit d'une science «redécouverte»; Selon les archéologues, les anciennes civilisations ont utilisé de la pierre taillée pour construire les anciennes villes, il s'agit de pierres de formes différentes pesant de quelques kilogrammes à des dizaines de tonnes, la méthode de taille des pierres, du transport et de la mise en place reste toujours une problématique, c'est une théorie qui a duré très longtemps, néanmoins et suite aux dernières découvertes scientifiques, cet avis a été remplacé par une nouvelle approche qui estime qu'il s'agit de pierres artificielles qui ont été moulées sur site. [9]

La science des géopolymères est relativement récente, mais elle a permis de résoudre de vieilles énigmes. Comme celle de la fabrication des vases noirs «Buccheros étrusques», la méthode de réalisation des pyramides d'Égypte (figure I.3), et d'autres sites archéologiques dans le monde entier; Les archéologues ont expliqué qu'il s'agit d'éléments taillés, mais ce n'est qu'avec la théorie des géopolymères que Joseph Davidovits a pu expliquer :

- la fabrication des Buccheros a été effectuée simplement par un mélange d'argile et d'une solution basique composée de chaux et de certains sels que l'on trouve naturellement dans tout le pourtour de la Méditerranée.
- les pyramides d'Égypte ont été moulées (figure I.4), cette technique des géopolymères semble connue dans l'Égypte antique selon ce qui est écrit sur la stèle d'Irysen. Aussi des

études récentes des pierres des pyramides indiquent qu'effectivement il y a de nombreuses pierres qui ont été moulées vu l'orientation des moments magnétiques des composants de la pierre, et on imagine qu'il est beaucoup plus simple de transporter des gravats, des petits matériaux et de mouler les blocs sur place que de manipuler des blocs énormes.

- la continuité du matériau au niveau des joints entre les blocs de pierres renforce la théorie de moulage des pierres (figure I.5).

- la pierre utilisée pour la réalisation des monuments de Tiahuanaco en Bolivie est extrêmement dure (figure I.6), dont les formes complexes et la précision millimétrique sont incompatibles avec la technologie de l'époque (figure I.7), ces pierres artificielles ont été formées comme un ciment géologique naturel obtenu par la géosynthèse. [9]



Figure I.3 : les pyramides d'Égypte.



Figure I.4 : une pierre moulée « les pyramides d'Égypte ». [9]



Figure I.5: formes complexes des blocs de pierres. [9]



Figure I.6 : précision millimétrique dans la forme des blocs de pierres. [9]



Figure I.7 : formes complexes et précision millimétrique dans la forme des blocs de pierres «bloc de pierre sous forme L». [9]

### I.3. Applications récentes des géopolymères :

Aujourd'hui, les géopolymères sont intégrés comme un «matériau» écologique dans les différents ouvrages de construction et des travaux publics en raison de ses avantages environnementaux et des performances par rapport au béton de ciment Portland conventionnel; Cette technologie qui économise beaucoup d'énergie, elle est maintenant passée du domaine des études universitaires à des projets de construction de taille commerciale ; En effet, il est possible de remplacer le béton ordinaire par des géopolymères.

L'aéroport de « Brisbane West Wellcamp » en Australie a été inauguré en 2014 (figure I.8), marquant une étape très importante dans l'ingénierie, c'est le plus grand projet de béton géopolymère moderne au monde, il s'agit de la construction des chaussées d'avions à usage intensif, d'une superficie de 50.500 m<sup>2</sup> et d'une épaisseur de 435 mm ; En plus des chaussées, 15.000 m<sup>3</sup> supplémentaires de béton géopolymère ont été utilisés dans diverses applications, notamment un pont d'entrée à l'aéroport, des barrières de trottoir et de route, des éléments préfabriqués, des panneaux d'inclinaison moulés sur le site, des semelles et des réservoirs d'égout.

Dans ce projet, une réduction de 6600 tonnes de CO<sub>2</sub> qui auraient dégagées en cas d'utilisation de béton ordinaire. [10]



Figure I.8 : le nouvel aéroport « Brisbane West Wellcamp » en Australie réalisé avec un béton géopolymère. [10]



**I.4. Conclusion :**

Actuellement, les matériaux innovants de type géopolymères peuvent remplacer les bétons et les ciments portland, les matériaux de base sont largement disponible et ils diffèrent d'une région à une autre; Dans notre travail, nous avons choisi le sable des dunes comme matériau de base, car il est largement disponible dans le Sud de l'Algérie, les cendres volantes des coquilles d'œufs ont été utilisées comme activateur de l'équation de géopolymérisation.

## *Chapitre II*

*Valorisation et caractérisation des matériaux bruts :  
sable de dunes et coquilles d'œufs*

**II.1. Introduction :**

Les dunes de sable couvrent des surfaces importantes dans le sud Algérien, elles sont actuellement sans exploitation réelle sauf dans des cas très limités, cette richesse peut constituer un secteur économique stratégique pour le pays si elle sera bien utilisée.

Les gisements de sable de dunes situés dans la région de Naama (figure II.1) sont les plus proches du Nord Ouest Algérien où se trouve une infrastructure économique moderne comme les ports, les aéroports et les zones industrielles (figure II.2).



Figure II.1 : Dunes de sable de la région de Naama (Sud Ouest Algérie).

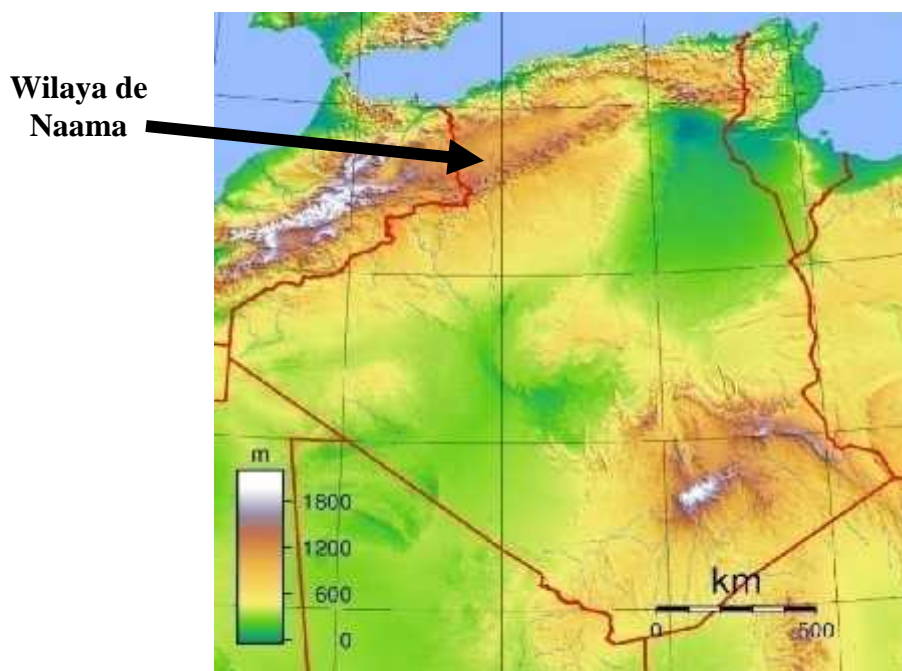


Figure II.2 : situation de la wilaya de Naama – Algérie.

Cette région est située au Sud Ouest de l'Algérie, à la frontière avec le Maroc. Elle est voisine au nord avec les wilayas de Sidi-Bel-Abbès et Tlemcen, à l'Est avec la wilaya d'El-Bayadh et au Sud avec la wilaya de Béchar; elle est située à plus de 1 000 mètres d'altitude sur les Hauts plateaux, elle est traversée par la chaîne de l'Atlas saharien. Le climat est continental aride avec des moyennes de température de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  en hiver et plus de  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  en été.

Durant ces dernières années, cette région a connue une avancée importante, caractérisée par des infrastructures modernes qui participent au développement économique. Plusieurs routes principales reliant le Nord et le Sud «RN6 ,RN22 et RN47 » traversent cette région, un aéroport (Cheikh Bouâmama) à Mechria, et une ligne expresse de transport ferroviaire reliant Oran à Bechar (Sud – Ouest) via la wilaya de Naâma sont en cours d'exploitation, en plus, une deuxième ligne de transport ferroviaire est en voie d'achèvement reliant Mecheria vers El Bayadh.

Ces lignes stratégiques sont d'un grand apport pour le développement de la région, assurant le transport des marchandises, carburants, déplacement des citoyens et au renforcement des activités d'investissement.

Ces avantages, favorisent certainement l'exploitation et le transport du produit géopolymère fabriqué dans le présent travail.

## II.2. Préparation et traitement du sable des dunes :

L'échantillon de sable prélevé à partir des dunes du sud de la wilaya de Naama (figure II.3) est caractérisé par les propriétés mentionnées dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Propriétés du sable de dunes de la région Sud de Naama (Algérie)

Essais	Valeurs
Teneur en fines (%)	01
Module de finesse (%)	1.33
Équivalent de sable (%)	85
Densité absolue (t/m <sup>3</sup> )	2.59



Figure II.3 : Échantillon du sable de dune de la région de Naama.

Selon l'observation par le microscope électronique à balayage (MEB), il a été constaté que la taille des grains de sable des dunes est relativement uniforme (figure II.4), cependant la forme de la majorité des grains de sable des dunes correspond à une forme ovale, c'est le résultat du mouvement permanent des grains de sable sous l'effet du vent (figure II.5), néanmoins avec une image de grande précision du microscope électronique, il a été remarqué que la surface du grain de sable est rugueuse avec présence des pores (figure II.6).

L'interprétation des deux courbes DRX «Diffractomètre de Rayon X» (figure II.7), RMN «Résonance magnétique nucléaire» (figure II.8) et XRF «spectrométrie de fluorescence des rayons X» (tableau II.2) confirme que le  $\text{SiO}_2$  est l'élément principal dans la composition chimique du sable des dunes brut avec la présence des quantités faibles de quelques éléments chimiques.

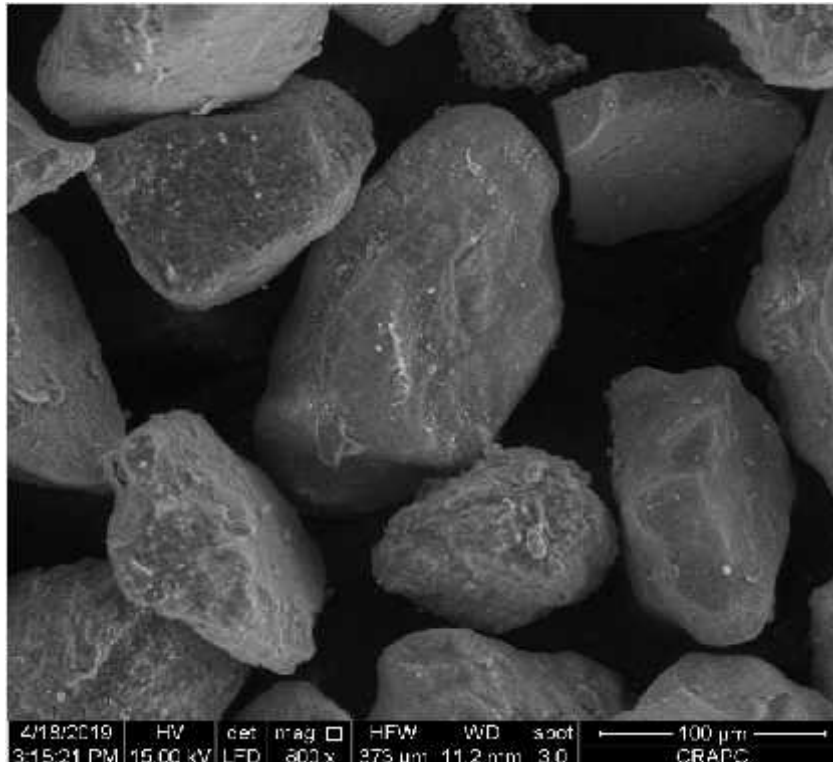


Figure II.4 : microscope électronique d'un échantillon de sable de dune brut.

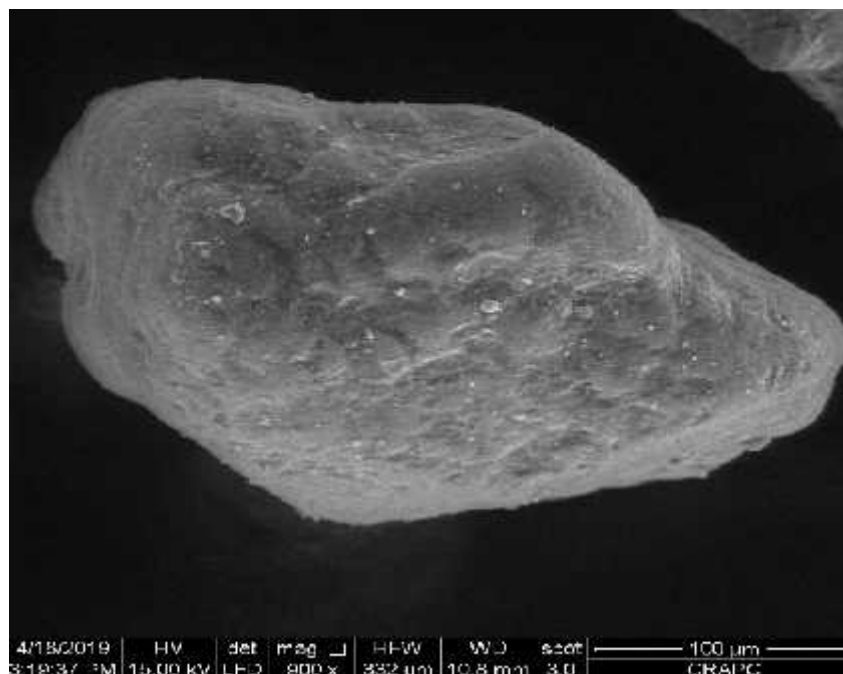


Figure II.5 : microscope électronique d'un grain de sable de dune brut.

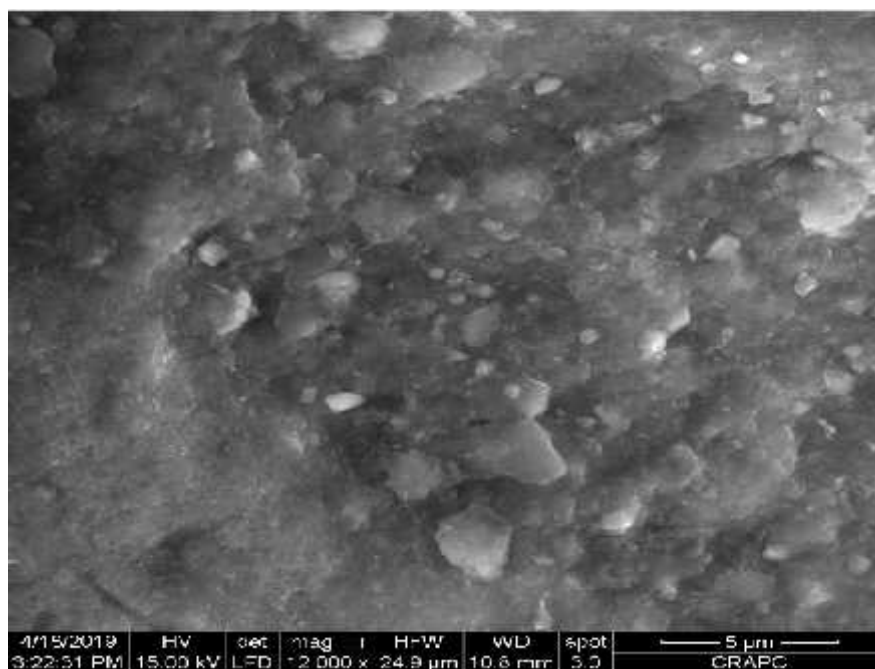


Figure II.6 : microscope électronique d'un grain de sable de dune brut (x12000).

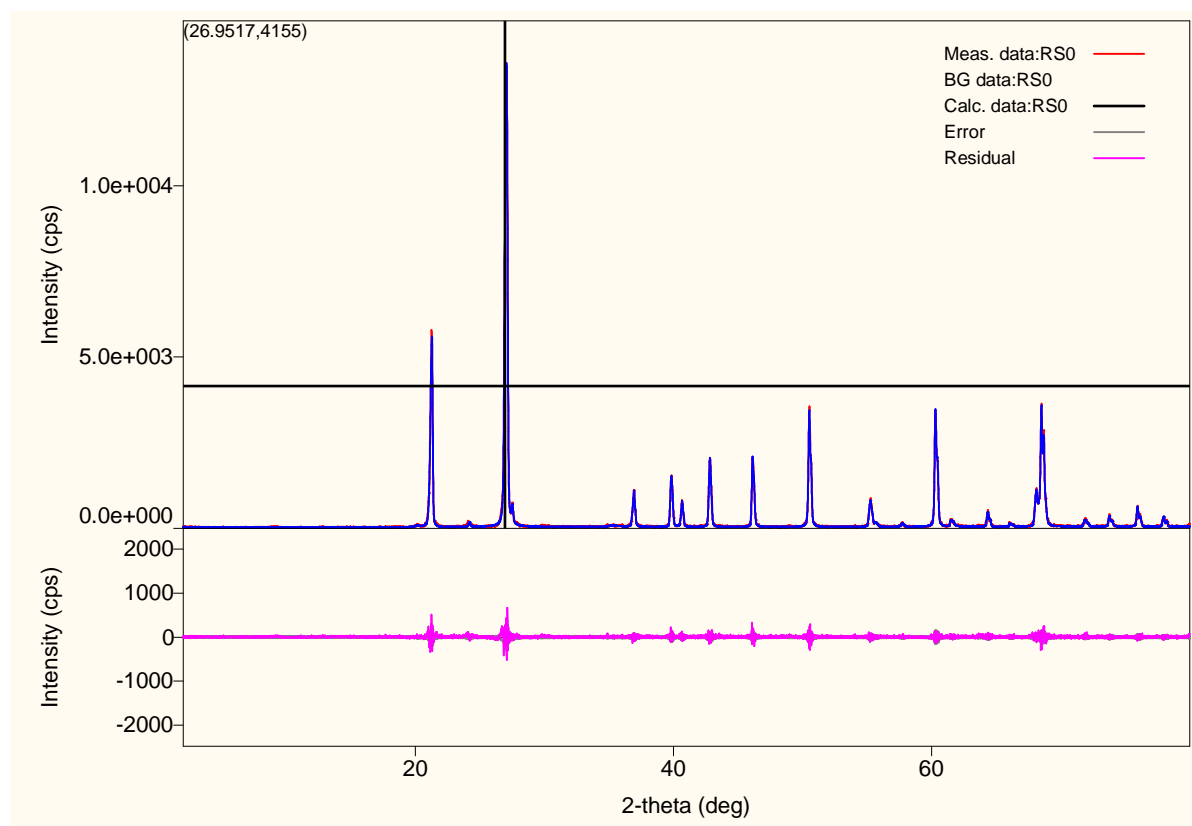


Figure II.7 : courbe DRX du sable de dunes.

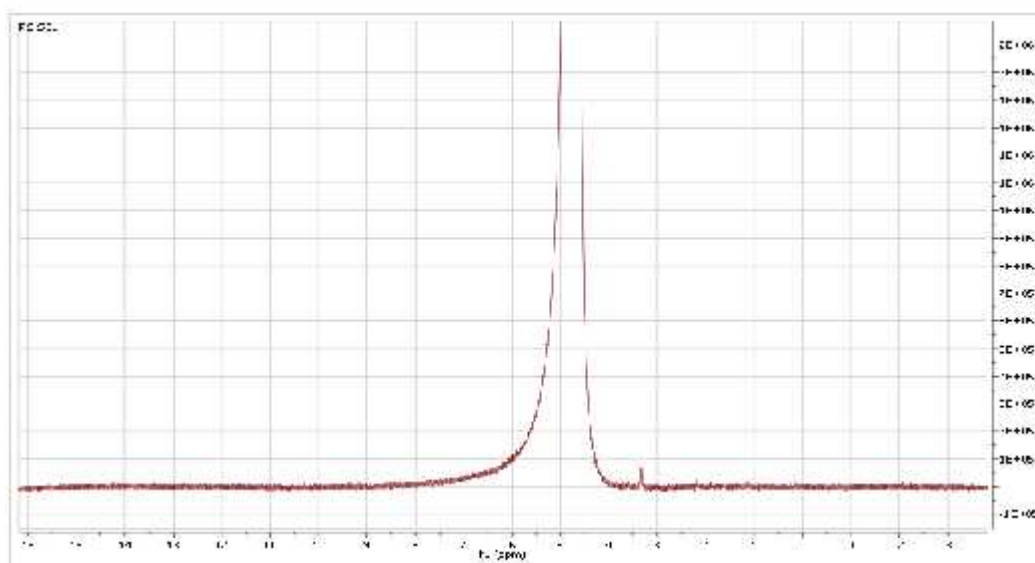


Figure II.8 : courbe RMN du sable de dunes.

Tableau II.2 : Composition chimique du sable de dunes brut (Sud Ouest de l'Algérie)

Oxyde	Contenu %	Oxyde	Contenu %
SiO <sub>2</sub>	90,83	Na <sub>2</sub> O	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,45	CaO	1,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	MgO	0,00
K <sub>2</sub> O	0,01	TiO <sub>2</sub>	0,09

La silice utilisée dans les expériences effectuées par notre groupe de travail provenait du sable des dunes (Sud Ouest de l'Algérie). Pour la première partie de l'expérience, 100 g de sable sec a été traité par 200 ml d'acide chlorhydrique pendant 30 minutes à la température ambiante. Pour la deuxième partie de l'expérience, tous les tests de lixiviation ont été effectués dans un bécher de verre de 250 ml placé sur un appareil de chauffage, avec un agitateur magnétique ayant une unité de contrôle. Lorsque la température requise (80 °C) du contenu du bécher (100 ml d'acide) a été atteinte, environ 30 g de sable sec ont été ajoutés dans le bécher, tandis que le contenu du bécher a été agité à une vitesse de rotation constante de 200 tr/ min. Le bécher était couvert pour éviter les pertes par évaporation.



À partir de la solution de lixiviation, une quantité d'échantillon du mélange réactionnel a été prélevée à des intervalles de temps prédéterminés, filtrée, lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée pour éliminer tout acide non dépensé, puis séchée à 110 °C pendant une (01) heure, plusieurs échantillons ont été préparés (tableau II.3)

Tableau II.3 : Composition chimique de différentes formes de sable de dunes (SD).

Oxydes (%)	échantillons		
	SD-HCl	Water glass (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	Silicon (Si)
SiO <sub>2</sub>	90.83	96.99	99.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.45	9.61	0.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.29	0.28
CaO	1.02	0.21	0.18
MgO	0.00	0.00	0.00
SO <sub>3</sub>	0.32	0.65	0.59
K <sub>2</sub> O	0.01	0.00	0.63
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.00	0.09
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.04	0.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00
SrO	0.01	0.01	0.01
CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00

### II.3. Préparation des cendres volantes :

La matrice du géopolymère recherché nécessite un activateur, l'idée est d'utiliser un matériau biologique disponible et moins coûteux, notre choix s'est porté sur les cendres volantes des coquilles d'œufs de poule (figure II.9).

Une coquille d'œuf c'est l'enveloppe minéralisée externe recouvrant les œufs amniotiques, elle est composée principalement de carbonate de calcium, de protéines et de minéraux tels que le magnésium, le phosphate, le potassium et le fer, les coquilles d'œufs offrent des possibilités de réutilisation après le broyage (figure II.10), elles peuvent être utilisées dans le domaine biologique comme source des minéraux et surtout pour l'amélioration des terrains agricoles et le traitement des plantes.

Selon l'association nationale des commerçants et artisans ANCA : 5 milliards d'œufs d'une valeur de près de 50 milliards de DA ont été consommés en 2019, la majorité dans l'industrie alimentaire, Soit autant de coquilles d'œufs qui finissent presque systématiquement à la poubelle, faute de savoir quoi en faire.



Figure II.9 : coquille d'œuf de poule



Figure II.10 : échantillon broyé de coquille d'œuf

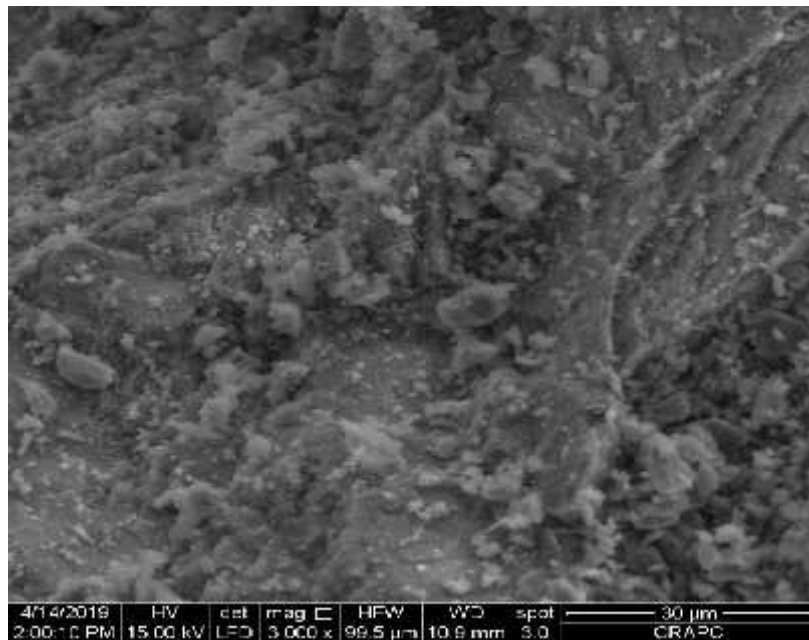


Figure II.11 : microscope électronique d'une coquille d'œuf.

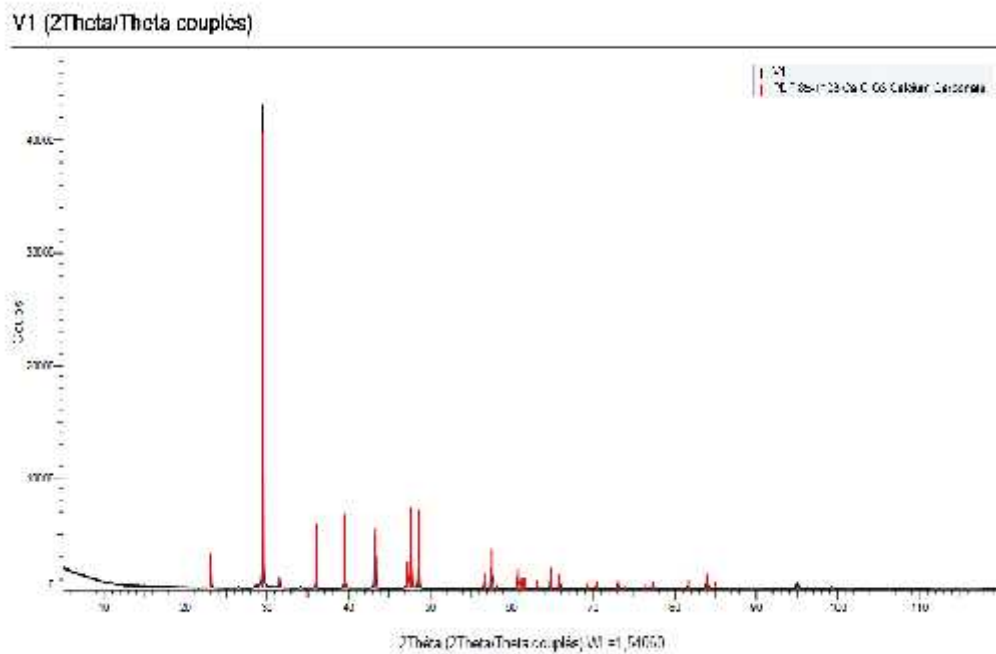


Figure II.12 : courbe DRX d'une coquille d'œuf.

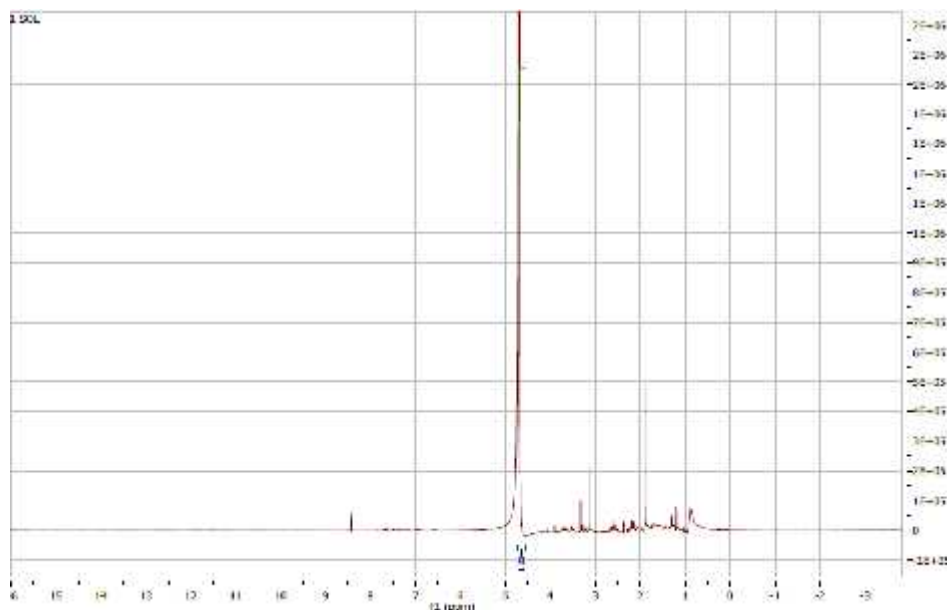


Figure II.13 : courbe RMN d'une coquille d'œuf

Un échantillon de cendres volantes des coquilles d'œuf est de forme homogène (figure II.11), il a été préparé sous forme de matière première, lavé d'abord avec de l'eau distillée puis par une solution acide (HCl 1M) pour éliminer les impuretés et minimiser le taux de (CaO). Après séchage et lorsque toute l'humidité est éliminée, cet échantillon sera calciné sous une température de 700 à 850 °C puis séché à 25 °C. L'analyse XRF a été réalisée pour caractériser l'échantillon de cendres volantes. Le test XRF est présenté dans les deux tableaux II.4 et II.5.

Tableau II.4 : Composition chimique des cendres volantes de coquille d'œuf (FAES)

Oxyde	Contenu %	Oxyde	Contenu %
SiO <sub>2</sub>	0.06	Na <sub>2</sub> O	2.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	CaO	63.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	MgO	0.57
K <sub>2</sub> O	0.04	TiO <sub>2</sub>	0.02

Selon les résultats de l'analyse XRF, les coquilles d'œuf sont très riches en CaO, ce résultat a été confirmé par les autres analyses de DRX (figure II.12), et RMN (figure II.13), cette forte

teneur en CaO permet par la suite l'activation du sable, ce qui favorise la transformation du sable à une roche dure.

Tableau II.5 : Composition chimique des cendres volantes, des cendres volantes activées et différentes formes de coquille d'œuf (ES).

échantillons				
Oxydes(w%)	ES-Raw	ES-HCl	Fly ash	Fly ash-NaOH
SiO <sub>2</sub>	0.240	0.02	0.060	0.060
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	0.040	0.030
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.040	0.010	0.01	0.010
CaO	61.130	35.390	63.69	36.230
MgO	0.500	0.520	0.570	0.530
SO <sub>3</sub>	0.100	0.090	0.090	0.090
K <sub>2</sub> O	0.042	0.040	0.040	2.950
Na <sub>2</sub> O	0.085	0.190	2.920	0.210
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.020	0.250	0.280	0.230
TiO <sub>2</sub>	0.017	---	0.020	---
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006	---	0.010	---
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006	---	0.010	---
ZnO	0.005	0.004	0.010	0.010
SrO	0.025	0.012	0.030	0.010
CO <sub>2</sub>	---	59.800	---	58.640

La nouvelle procédure proposée par notre groupe de recherche pour la conception et de fabrication de ce nouveau matériau type géopolymère est décrite dans la figure II.14, cette méthode consiste à modifier la forme et la composition chimique des gains de sable qui sont réellement séparés et en mouvement permanent dans la nature sous l'effet du vent, les transformés à un matériau suffisamment rigide et compacte.

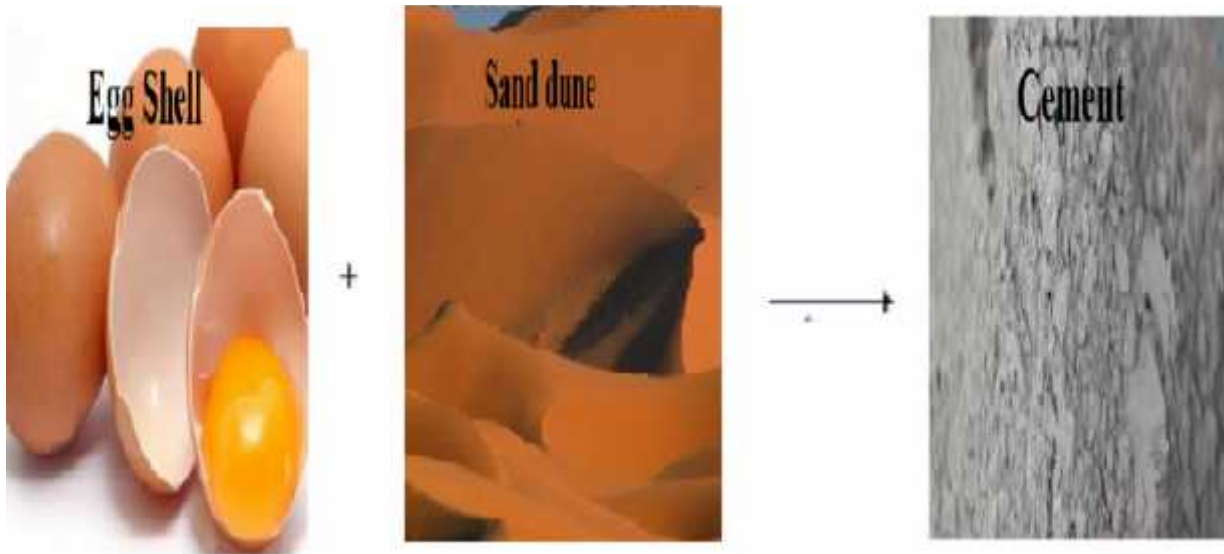


Figure II.14 : conception du nouveau matériau appelé «géopolymère»  
à partir du sable de dunes et les coquilles d'œufs

#### II.4. Conclusion :

La valorisation et la caractérisation du sable de dunes et les coquilles d'œufs a permet de constater plusieurs caractéristiques intéressantes des matériaux de base choisis par notre équipe de travail.

Le résultat obtenu de l'analyse physico-chimiques «DRX, XRF, MEB et RMN», permet d'entamer l'opération de synthèse des géopolymère et des géopolymères hybrides par l'assemblage des deux matériaux «sable de dunes et coquilles d'œufs» selon des réactions chimiques appropriées.

## *Chapitre III*

### *Méthodes et Matériels*

### **III.1 Méthodes :**

#### **III.1.1 introduction :**

La composition chimique, la minéralogie, et la structure moléculaire sont les principaux essais effectués afin de déterminer la fiabilité du produit recherché, les échantillons du produit ont été préparés à partir du sable de dunes et des cendres volantes de coquille d'œufs selon des réactions chimiques successives. Le produit préparé a été analysé par la composition élémentaire ainsi que par les propriétés morphologiques et cristallographiques, en plus des essais mécaniques. Les échantillons préparés ont été analysés au niveau de plusieurs laboratoires Algérien à savoir :

1. la préparation des échantillons a été effectuée au niveau du laboratoire des polymères à l'université Oran1
2. Les essais de caractérisation, DRX, XRF, MEB et RMN ont été effectués au niveau du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques « CRAPC » situé à Bousmail, wilaya de Tipaza ; Le centre dispose des appareils appropriés permettant la valorisation et la caractérisation de notre produit.
3. Des essais de caractérisation XRF ont été effectués au niveau du laboratoire de l'usine de ciment LaFarge à M'sila.
4. Des essais de caractérisation XRF ont été effectués au niveau du laboratoire de l'usine de ciment de Saida
5. Des essais de caractérisation DRX ont été effectués au niveau du laboratoire de chimie à l'université de Tlemcen.
6. Des essais MEB ont été effectués au niveau du laboratoire de l'universitaire de Ain Temouchent
7. Les essais mécaniques et de caractérisation ont été effectués au niveau du laboratoire du centre universitaire de Naama et au laboratoire de l'université de Sidi Bel Abbès
8. L'interprétation des résultats a été effectuée au niveau du laboratoire génie civil et environnement de l'université de Sidi Bel Abbès.

#### **III.1.2 Méthodologie :**

La méthodologie des expériences effectuées par notre groupe de travail au niveau des différentes étapes est représentée sous forme de l'organigramme suivant (figure III.1).



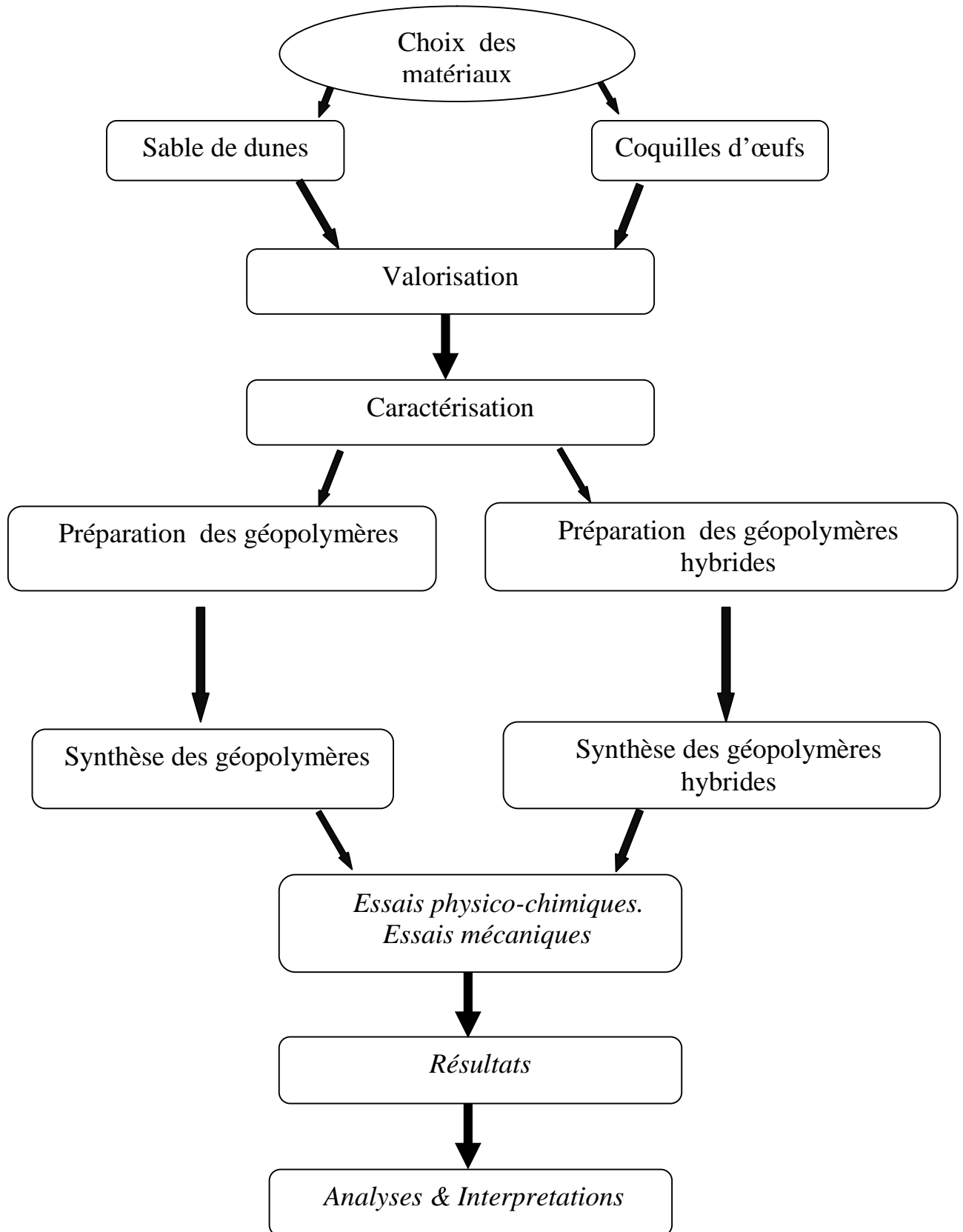


Figure III.1 : organigramme de fabrication des géopolymères à base de sable et coquilles d'œufs.

## **III.2 Matériels :**

### **III.2.1 introduction :**

L'ensemble des analyses physico-chimiques et mécaniques ont été effectuées au niveau des laboratoires Algériens, tous les appareils sont étalonnés.

### **III.2.2 DRX : Diffractomètre de Rayon X (XRD X-ray diffraction)**

Le C.R.A.P.C dispose d'un diffractomètre de rayon X D8 ADVANCE A25 de marque BRUKER «figure III.2», fonctionnant avec un tube au cuivre ( $\lambda = 1,54\text{\AA}$ ). L'équipement est dédié à l'étude d'échantillons polycristallins (pulvérulents ou massifs).

Cette technique permet l'analyse des phases cristallines contenues dans un échantillon. Des informations sur la microstructure de celui-ci (taille des cristallites, micro contraintes) peuvent également être extraites.

La diffraction des rayons X est basé sur l'enregistrement d'un diffractogramme, qui permet de:

- Identifier et quantifier les phases.
- Calculer les paramètres cristallographiques.
- Déterminer la taille moyenne des cristallites par différentes méthodes (Scherrer, Williamson-Hall).



Figure III.2 : Diffractomètre de Rayon X.

Les conditions d'analyse de nos échantillons sont représentées dans la figure III.3.

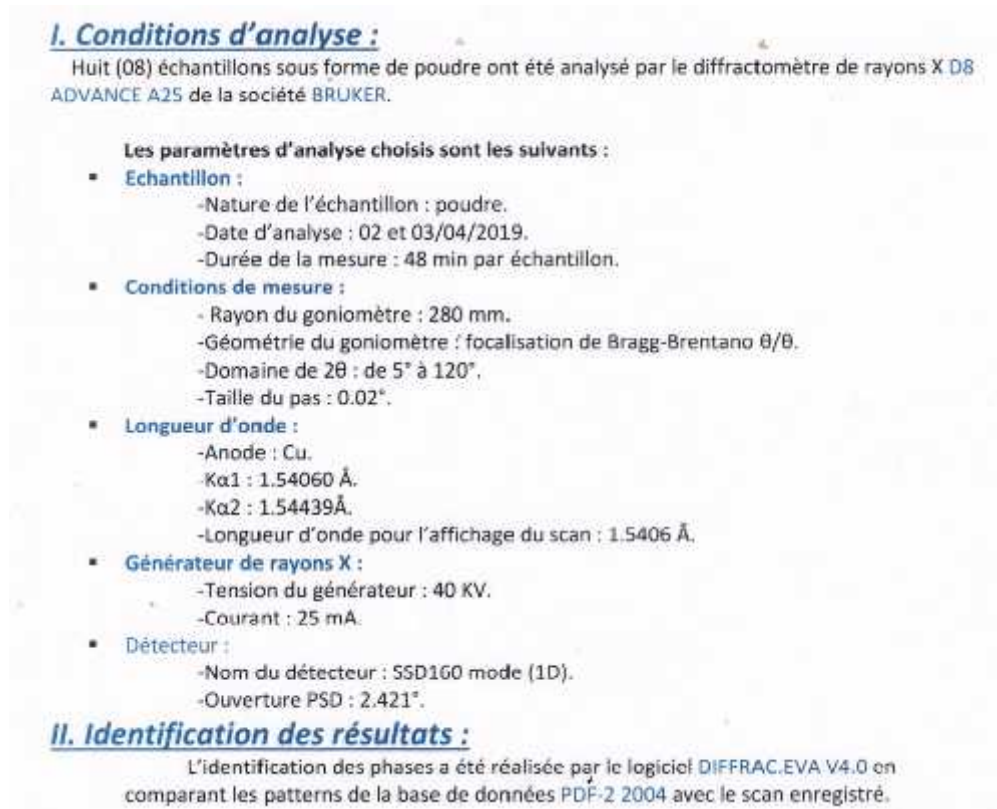


Figure III.3 : rapport des conditions d'analyse DRX des échantillons.

### III.2.3 SFX : spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF X-ray fluorescence)

Le spectromètre de fluorescence des rayons X disponible au niveau du C.R.A.P.C est de type «ZSX Primus II Rigaku «figure III.4» ; La SFX est une méthode d'analyse spectroscopique de la matière, se basant sur le principe de la fluorescence des rayons X. C'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la détermination qualitative et quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon sous forme liquide, massif ou poudre.

Les conditions d'analyse de nos échantillons sont représentées dans la figure III.5.



Figure III.4 : spectrométrie de fluorescence des rayons X.

### I. Conditions d'analyse :

-Type d'échantillon : oxyde/poudre.

-Nombre d'échantillons : 08.

-Date de réception des échantillons : 25/03/2019

-Marge d'analyse : B-U.

-Diamètre : 30 mm (V1, V2) , 10 mm(X1 , X2, X3, Z, A, 1)

-Temps de mesure : Normal.

- Equipement utilisé : Spectromètre de Fluorescence des Rayons X "ZSX Primus II Rigaku"

Figure III.5 : rapport des conditions d'analyse XRF des échantillons.

### **III.2.4 MEB :** Microscopie électronique à balayage (SEM Scanning Electron Microscopy)

Le C.R.A.P.C dispose d'un MEB type « MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène de la compagnie FEI «figure III.6»

Le MEB est utilisé pour la caractérisation microstructurales des matériaux, c'est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.



Figure III.6 : Microscopie électronique à balayage.

### **III.2.5 RMN : Résonance magnétique nucléaire (NRM Nuclear Magnetic Resonance).**

Le C.R.A.P.C dispose d'un appareil RMN de type 600 « figure III.7», La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme des noyaux. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio, par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des matériaux aussi bien organiques qu'inorganiques.

La réponse de l'échantillon dépend de l'intensité du champ magnétique appliqué, de l'environnement électronique des noyaux et de la dynamique des mouvements atomiques. Un spectromètre de RMN est caractérisé par la fréquence de résonance du noyau de l'atome d'hydrogène, qui est le noyau le plus abondant, le plus sensible et donc le plus étudié par RMN.



Figure III.7 : Résonance magnétique nucléaire.

### **III.2.6 Agitateur magnétique chauffant :**

Cet équipement électronique permet d'assurer l'homogénéisation des composants de l'échantillon avec des températures bien contrôlées, le barreau magnétique assure des rotations permanentes et uniformes à l'intérieur du bécher «figure III.8».



Figure III.8 : Agitateur magnétique chauffant.

### **III.2.7 Presse à béton**

La résistance à la compression est l'une des propriétés mécaniques les plus importantes des matériaux de constructions, Elle se mesure par des essais normalisés de compression sur des cubes ou des cylindres dans le cas du béton, l'écrasement des éprouvettes de béton à été effectué à l'aide d'une presse à béton automatique 600 KN «figure III.9».



Figure III.9 : Presse à béton.

### **III.2.8 Scléromètre :**

Le scléromètre constitué d'une tête en acier, d'un ressort calibré et d'un manche utilisé pour mesurer le rebond de sa tête après son choc avec la surface d'un matériau.

Le scléromètre est un outil très utilisé pour sa simplicité et sa rapidité d'exécution. Néanmoins pour assurer la fiabilité des résultats il est nécessaire d'utiliser les courbes de corrélation avec d'autres éléments tels qu'une évaluation de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores « figure III.10».



Figure III.10 : le Scléromètre.

### **III.2.9 Appareil ultrason**

Une onde ultrasonore est émise par un émetteur placé sur la surface du matériau à contrôler et se propage dans le matériau, ces ondes sont captés par un récepteur-émetteur «figure III.11».



Figure III.11 : appareil ultrasonique.

### **III.2.10 Broyeur sans sollicitation thermique**

Pour avoir un échantillon homogène, le matériau est broyé par pression et par friction contre la paroi et le fond du bol de broyage grâce la grande surface du pilon, la friction est particulièrement uniforme et non agressive pour le matériau «figure III.12».





Figure III.12 : broyeur sans sollicitation thermique.

### **III.2.11 Appareil De Vicat**

À l'aide de l'appareil de Vicat , il est facile de déterminer le temps du début et de la fin de prise de la pâte préparée «figure III.13».



Figure III.13 : Appareil De Vicat.

### **III.3 Conclusion :**

la synthèse, la caractérisation et le matériel choisi permettront une meilleure analyse des échantillons préparés par nos soins; La composition chimique, la minéralogie et la structure moléculaire sont les principaux essais de l'analyse physico-chimique réalisés pour les différents échantillons géopolymères et géopolymères hybrides, tandis que les essais mécaniques permettront d'évaluer les résistances des matériaux préparés.

## *Chapitre IV*

### *Synthèse des géopolymères, résultats et discussions*

**IV.1 Introduction :**

Pour la préparation du produit recherché, il a été nécessaire de passer par les étapes suivantes :

**A-** Le sable siliceux utilisé dans ces expériences est extrait des gisements du sable de dune de la région Sud Ouest de l'Algérie. Pour la première partie de l'expérience, 100 g de sable sec a été traité par 200 ml d'acide chlorhydrique pendant 30 minutes à une température ambiante. Pour la deuxième partie de l'expérience, tous les tests de lixiviation ont été effectués dans un bêcher en verre de 250 ml placé sur un appareil de chauffage, avec un agitateur magnétique ayant une unité de contrôle. Lorsque la température du contenu du bêcher (100 ml d'acide) atteint les 80 °C, environ 30 g de sable sec ont été ajoutés, après quoi le contenu est mélangé à une vitesse constante de 200 tours / min. Le bêcher est couvert pour éviter les pertes par évaporation. Une quantité d'échantillon du mélange réactionnel de la solution de lixiviation a été prélevée à des intervalles de temps prédéterminés, filtrée, lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée pour éliminer tout acide non dépensé et ensuite séchée à 110 °C pendant une heure. Toutes les expériences ont été réalisées en double et parfois répétées à nouveau et les valeurs moyennes sont retenues. La composition chimique de l'échantillon de sable utilisé dans cette étude a été déterminée avant la lixiviation, en utilisant une analyse XRF.

**B-** Un échantillon de cendres volantes a été collecté à partir des coquilles d'œuf broyées comme matière première lavée d'abord avec de l'eau distillée puis par une solution acide (HCl 1M) pour éliminer les impuretés et minimiser le taux du (CaO). Après le séchage et lorsque toute l'humidité est éliminée, cet échantillon est calciné sous une température de 700 °C à 850 °C puis séché à 25 °C. L'analyse XRF a été réalisée pour caractériser l'échantillon de cendres volantes. Il est clair que l'échantillon est riche en silice, ce qui en fait une matière première appropriée pour le processus de géopolymérisation. La taille des particules de cendres volantes était inférieure à 100 µm, il n'y avait donc aucun prétraitement nécessaire. La composition chimique des cendres volantes a été déterminée par analyse de fluorescence aux rayons X.

**C-** Le silicate de sodium appelé verre à eau ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) a été synthétisé dans le laboratoire en utilisant 100g du sable de dunes lavé avec une solution acide (HCl 1M) et séché à 25 °C puis mélangé à 200g de hydroxyde de sodium (NaOH 13M). Le mélange a été fondu en utilisant un creuset en platine dans un four électrique à 850 °C pendant une heure et une vitesse de chauffage de 5 °C / min. La masse fondue est refroidie et solidifiée dans le creuset. Notre

procédure a réussi à synthétiser 70 grammes de nanomatériaux de silicate de sodium (verre à eau), c'est de la poudre blanche, puis elle a été séchée à 25°C pour une analyse microstructurale, chimique et minéralogique.

## IV.2 Synthèse des géopolymères (GP) :

Les géopolymères ont été synthétisés en mélangeant des matériaux sources contenant de l'alumino-silicate (sable de dunes), des cendres volantes à haute teneur en calcium (Ca) et une solution alcaline (NaOH 13 M). Les matières premières utilisées sont des cendres volantes de coquilles d'œufs appelées (FAES) lavées avec une solution acide (HCl 1M) pour éliminer les impuretés et minimiser le taux de calcium en tant que producteurs de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), puis calcinées entre 700 °C et 900 °C et une quantité de sable de dune lessivée avec une solution acide (HCl 1M) et mélangée avec une solution alcaline (NaOH 13M) pour préparer du silicate de sodium (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Enfin, nous avons préparé quatre échantillons de géopolymères pour comparaison (tableau IV.1).

Tableau IV.1. Procédure pour les géopolymères synthétisés (GP).

Géopolymers (GPs)	Masse (g) ratio
GP-1 : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES , NaOH ,H <sub>2</sub> O	1.75 : 3.00 : 1.00 : 2.25
GP-2 : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES , NaOH , SiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	1.75 : 3.00 : 1.00 : 0.5 : 2.25
GP-3 : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES , NaOH , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	1.75 : 3.00 : 1.00 : 0.5 : 2.25
GP-4 : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES , NaOH , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	1.75 : 3.00 : 1.00 : 0.5 : 2.25

Le mélange résultant a été versé dans un moule et laissé 24 heures sous une température ambiante, puis placé dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures. Les résultats du test XRF des différents types de sable sont présentés dans le tableau IV.2.

Il est clair que l'échantillon est riche en silice, ce qui en fait une matière première appropriée pour le processus de géopolymérisation.

## IV.3 Interprétation des résultats :

Les géopolymères ont été synthétisés à l'aide de cendres volantes des coquilles d'œufs activées par une solution alcaline et du silicate de sodium provenant de dunes de sable (sud de

l'Algérie). De nombreux chercheurs ont déclaré que les géopolymères sont de bons candidats pour absorber l'eau en raison de leur microstructure [12-13]. L'échantillon de géopolymère synthétisé avec un rapport molaire de NaOH présente une capacité de stockage d'eau plus élevée. La diffraction des rayons X a mis en évidence la formation d'un géopolymère. Sur la base de cette analyse [14-15], le géopolymère préparé a été confirmé par la présence du quartz comme composant principal, l'hématite, la ferrite de calcite et la mullite sont observés, et on peut affirmer qu'ils sont responsables de la mise en réseau des géopolymères. Ainsi, il est confirmé que seule la partie amorphe de ces réactifs présente une réactivité dans des conditions alcalines, agissant comme un précurseur géopolymère et un substitut du métakaolin (figure IV.1)

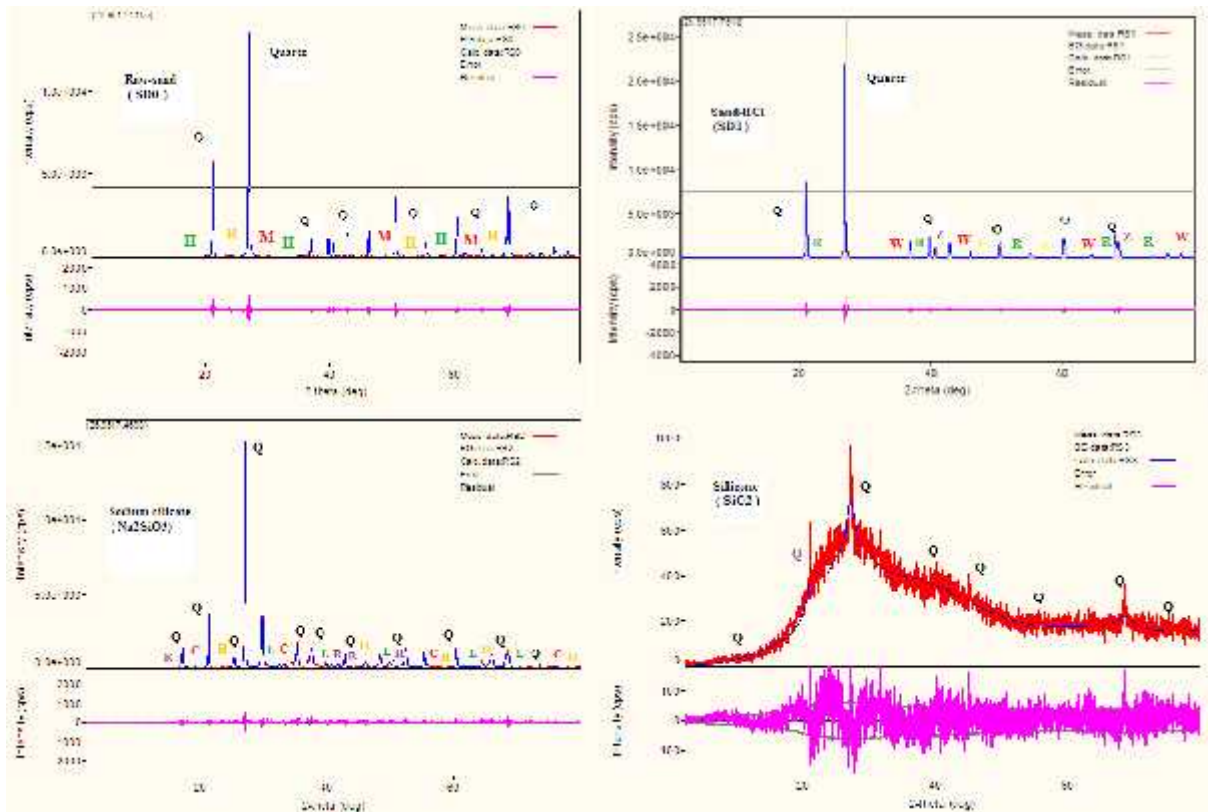


Figure. IV.1 . Modèles XRD du sable brut, sable traité avec 1 M HCl, silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ .

#### IV.4. Analyse de la matière première :

##### IV.4.1. Analyse de différentes formes de dunes de sable :

Le constituant le plus courant de notre sable de dune est la silice ( $\text{SiO}_2$ ), généralement sous forme de quartz, qui, en raison de son inertie chimique et de sa dureté considérable, résiste aux intempéries. La composition du sable est très variable, en fonction des sources et des

conditions rocheuses locales. La fluorescence aux rayons X (XRF) est la meilleure technique pour détecter même les concentrations mineures d'éléments dans un échantillon. Les résultats sont présentés dans (tableau IV.2).

La diffraction des rayons X (XRD) sur poudre est une technique couramment utilisée pour l'identification des phases cristallines d'un matériau. Les raies de diffraction du composé, spécifiques à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases du composé. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Focus avec un tube à rayons X avec anticathode en cuivre  $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$  et  $K\alpha_2 = 1,5445 \text{ \AA}$ . La géométrie est de type Bragg Brentano, et un assemblage  $\theta/2$  est utilisé : dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle  $\theta$  avec la surface de l'échantillon et le détecteur est en position  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. Dans le cas de notre diffractomètre, le détecteur et l'échantillon sont mobiles et la source est stationnaire. Le diagramme expérimental intensité vs  $2\theta$  montre des lignes de diffraction lorsque les plans satisfont à la loi de Bragg :

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

Où  $d_{hkl}$  est la distance intersectionnelle (c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques);  $\theta$  est l'angle de Bragg;  $n$  est l'ordre de diffraction (entier);  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X [16].

les sables sont très riches en silice sous différentes formes, de 90.83% à 99.16% (tableau VI.2). Ce sable a une faible concentration d'alumine et d'hématite, pour les autres oxydes (le rutile libre, la zincite, la calcite et la magnétite), elle est encore plus faible que l'hématite. Afin de déterminer les paramètres et la structure du réseau cristallin de nos échantillons de sable, nous avons utilisé la diffraction des rayons X qui s'avère être la seule technique pour la détermination de ces paramètres. Le spectre XRD des différents sables est le prédominant tel que indiqué sur la figure IV.1, et nous observons l'apparition de tous les pics liés à la présence d'alpha-quartz dans notre échantillon de sable, confirmant une cristallinité élevée, nous observons l'apparition de tous les pics liés à la présence d'alpha-quartz dans notre échantillon de sable, confirmant l'augmentation de la cristallinité. D'après ces résultats, nous remarquons d'autres phases que le quartz (quantités mineures), ce qui confirme les résultats trouvés par XRF. Ce résultat confirme les résultats récents de l'analyse XRF [17].

Tableau IV.2. Composition chimique des différents types de sable de dunes (SD)

Oxydes(w%)	SD-Raw	SD-HCl	Water glass	Silicon
SiO <sub>2</sub>	90.83	90.83	96.99	99.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,45	12.45	9.61	0.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.29	0.29	0.28
CaO	1,02	1.02	0.21	0.18
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00
SO <sub>3</sub>	0.35	0.32	0.65	0.59
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.00	0.63
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.09	0.00	0.09
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.09	0.04	0.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.02	0.01	0.01	0.01
CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00

Les paramètres cristallographiques du sable ont été déterminés par analyse de diffraction des rayons X et le sable de silice a un système cristallin hexagonal et les paramètres cristallographiques sont :  $a = b = 4,6010\text{Å}$  et  $c = 5,3896\text{Å}$ . [18,19]. Les diagrammes aux rayons X du verre de silicate synthétisé (figure IV.1) montrent un pic diffus large caractéristique à  $2\theta = 18-40^\circ$  en raison de leur structure amorphe et complexe aux rayons X

des silicates. En outre, il n'y a pas de pic de phase cristalline dans les motifs XRD en raison des compositions de silicate. Cependant, des pics de phases cristallines sont apparus dans le diagramme XRD du mélange broyé, du fait du sable de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) à  $2\theta = 21, 27, 43$  et  $60^\circ$ . La synthèse du verre de silicate de sodium dans cette étude est XRD amorphe, avec une morphologie de surface dense. Le verre de sable est enrichi en Si plutôt qu'en Na et Al et la composition atomique moyenne est homogène dans tout le verre de sable [20]. Il est en outre établi que le verre synthétisé a un rapport molaire  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  de 0,55 avec une composition possible de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Compte tenu de ce moindre rapport molaire  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  et de cette composition, on peut conclure que le silicate synthétisé a une structure homogène associée respectivement à un rapport molaire moindre et à des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moindres. Une étude menée par d'autres recherches sur le liant silicate de sodium a également rapporté un large pic de halo enregistré entre  $2\theta = 16^\circ$  et  $2\theta = 30^\circ$ , et il a été attribué au gel de silicate, manquant d'ordre à longue distance [21,22]. Une autre analyse XRD sur gel alcali-silicate a également observé une forte réflexion à  $2\theta = 26^\circ$  pour tout gel de silicate avec diverses teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  [23].

Les matières premières utilisées dans ces travaux sont le sable riches en silicium. La silice est le principal constituant des moules de sable. Les particules granulaires de sable de silice comprennent principalement 50% à 95% du matériau total [24]. Ils diffèrent selon leurs propriétés physiques et chimiques, par exemple granulométrie moyenne, leur forme et leur distribution, leur composition chimique, et leur stabilité thermique [25-26]. Pour étudier la microstructure de différentes formes de sable, nous examinons un échantillon de poudre et nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer et décrire la structure interne. Les images de grains de sable de différentes formes sont présentées dans (figure IV.2). Les grains de sable peuvent être arrondis angulaires ou sous-angulaires [27]. Les micrographies SEM montrent la morphologie de la surface du verre synthétisé caractérisée par une morphologie dense avec des fissures, d'autre part notre micrographie montre la surface du verre caractérisée par des traces chimiques, nous suggérons qu'il s'agit du silicate de sodium utilisé, ces traces sont semblables à celles mentionnées dans [28-29].



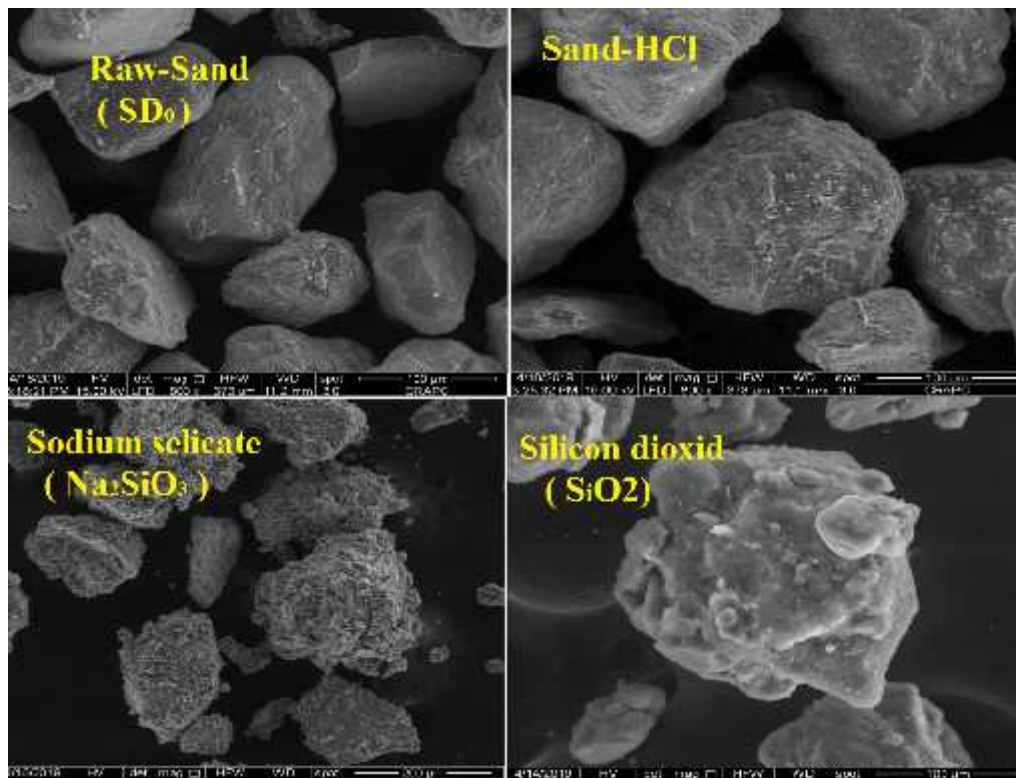


Figure IV.2 : MEB de différentes formes de sable des dunes (Sud d'Algérie).

#### IV.4.2 Analyse de différentes formes de coquilles d'œufs et de cendres volantes :

Les cendres volantes sont un résidu finement divisé résultant de la combustion de charbon broyé ou en poudre dans une centrale électrique. Les cendres volantes sont constituées de minéraux, notamment le silicium, l'aluminium, le fer, le calcium, le magnésium, des traces de titane et de matière organique, comme le carbone [30,31]. La composition élémentaire de différentes formes d'œufs et de cendres volantes a été présentée dans le tableau IV.3.

La teneur en CaO est passée de 61,13% dans la coquille d'œuf traitée à 63,69% dans la coquille d'œuf calcinée et analysé par XRF. À partir de ce résultat, le  $\text{CaCO}_3$  s'était approximativement converti en CaO.

Tableau IV.3. Composition chimique des différentes formes de coquilles d'œufs et de cendres volantes obtenues par spectroscopie de fluorescence (XRF)

Oxydes(w%)	ES-Raw	ES-HCl	Fly ash	Fly ash-NaOH
SiO <sub>2</sub>	0.240	0.02	0.060	0.060
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	---	0.040	0.030
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.040	0.010	0.01	0.010
CaO	61.130	35.390	63.69	36.230
MgO	0.500	0.520	0.570	0.530
SO <sub>3</sub>	0.100	0.090	0.090	0.090
K <sub>2</sub> O	0.042	0.040	0.040	2.950
Na <sub>2</sub> O	0.085	0.190	2.920	0.210
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.020	0.250	0.280	0.230
TiO <sub>2</sub>	0.017	---	0.020	---
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006	---	0.010	---
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006	---	0.010	---
ZnO	0.005	0.004	0.010	0.010
SrO	0.025	0.012	0.030	0.010
CO <sub>2</sub>	---	59.800	---	58.640

Les résultats ont montré que la CaO était l'élément le plus abondant dans les coquilles d'œufs, car le CaCO<sub>3</sub> était le plus dominant dans la coquille d'œuf. Une petite quantité d'autres compositions dans la coquille d'œuf considérait que la coquille d'œuf résiduelle pouvait être un matériau naturel à base de carbonate [32].

Les analyses XRF fournissent des données très précises sur la chimie globale d'un échantillon, si elles sont correctement étalonnées. Les données chimiques peuvent être converties sous des formes plus applicables aux scientifiques et aux ingénieurs, fournissant des compositions minérales [33]. Les caractéristiques de composition chimique de la coquille d'œuf traitée, de la coquille d'œuf calcinée et des cendres volantes de la coquille d'œuf ont été déterminées à

l'aide de l'analyse XRF. Les résultats XRF sont présentés dans le tableau IV.3. La coquille d'œuf est constituée de plusieurs couches de  $\text{CaCO}_3$  croissantes mutuellement [34]. L'analyse par diffraction des poudres peut inclure l'application de différentes géométries de diffraction et l'analyse des positions, intensités et largeurs des pics. Différents types de coquilles d'œufs sous forme de poudre ou dans leur ensemble des deux côtés de la coquille ont été examinés par la méthode du diffractomètre. Cela rend possible une analyse complète de la phase d'analyse aux rayons XRD, la taille des cristallites de la structure et l'analyse de la texture [35]. Dans notre travail actuel, nous avons essayé d'effectuer une analyse de diffraction plus complète de différentes formes de coquilles d'œufs. L'analyse XRD de la coquille d'œuf traitée ( $\text{CaCO}_3$ ) et des cendres volantes de la coquille d'œuf ( $\text{CaO}$ ) a été présentée dans (Figure IV.3). Pour la coquille d'œuf traitée, le pic principal a été observé. Ces valeurs maximales étaient les caractéristiques du  $\text{CaCO}_3$  et le pic des caractéristiques de la coquille d'œuf de cendres volantes de l'oxyde de calcium (figure IV.3). un angle  $2\theta = 23.101^\circ$  correspond à un espacement  $d(001)$  de 3.8470,  $2\theta = 29.4660$  qui correspond à un espacement ( $d$ ) de  $3.028 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 36.0390$ ,  $39.4390$ ,  $43.2440$ ,  $47.2130$ ,  $47.6250$ ,  $48.6150$ , jusqu'à  $65.0100$  de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). Le résultat XRD d'un échantillon de coquille d'œuf traité à l'hydroxyde de sodium 10M (ES-NaOH) présente une diffraction caractéristique qui correspond au carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  (figure IV.3). Le diffractogramme présente également une diffraction caractéristique à un angle  $2\theta = 31,5160$ , ce dernier correspond après conversion à un espacement  $d(001)$  de  $2,836 \text{ \AA}$ . La diffraction du second ordre est à  $2\theta = 43,2440$  ce qui correspond à un espacement des anneaux de  $2,090 \text{ \AA}$  et les pics d'un autre à  $2\theta = 54,2330$ ,  $55,9920$ ,  $95,0950$ ,  $11,3020$  correspondent au nom minéral du carbonate de potassium calcium  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ . Dans le diffractogramme, nous avons trouvé une diffraction caractéristique à un angle  $2\theta = 18.1080$  correspond après conversion en  $d(001)$  espacement de  $4.895 \text{ \AA}$  et  $2\theta = 34.1700$ ,  $36.6890$ ,  $50.8970$  jusqu'à  $86.4530$  qui correspond à l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

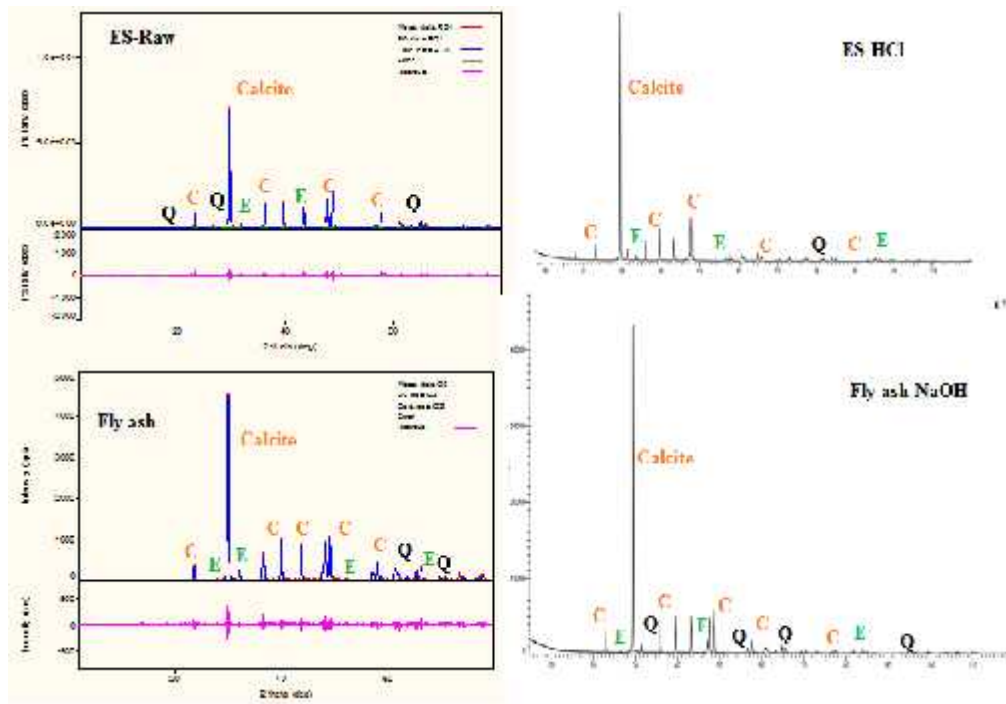


Figure IV.3 : Modèles XRD de différentes formes de coquilles d'œufs et de cendres volantes «XRD de sable brut, sable traité avec HCl 1M, silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ ».

Pour étudier la microstructure de différentes formes de coquilles d'œufs et de cendres volantes, nous examinons des échantillons de poudre à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer et décrire la structure interne (par rapport à la surface) et l'orientation des cristaux de carbonate de calcium. L'analyse des microstructures peut parfois déterminer les processus à l'origine de ces textures de surface. La coquille d'œuf la plus traitée à une surface externe relativement lisse comme indiqué dans la figure IV.4. L'échelle de cette figure est utilisée pour vérifier les tailles des caractéristiques de la microstructure, puisque les rapports d'aspect des photos ont été préservés. Les micrographies MEB mentionnées dans la figure IV.4 montrent les changements de morphologie dans les différents échantillons de coquilles d'œufs et de cendres volantes par rapport aux cendres volantes activées (FAES-NaOH). L'étude micro-structurale des échantillons révèle qu'ils ont des particules de différentes tailles et formes, de porosité et de dispersion de la coquille d'œuf. Aussi, dans cette matrice, nous avons observé des phases plus importantes, par exemple des cristaux aciculaires et de la calcite. Dans la microphotographie, il y a la présence d'un cristal de calcite unique, c'est-à-dire chaque particule de charge qui existe dans la matrice est représentée. Déjà, dans les photomicrographies, on observe des cristaux de calcite. Probablement, il s'agit de la calcite d'origine comme charge car la coquille des œufs est riche

en calcium. Les coquilles d'œufs ont été retenues dans la phase est clairement observée dans les microstructures. Sur la base des résultats des recherches qui ont été effectuées, cette coquille contient de l'oxyde de calcium (CaO). L'imagerie morphologique de SEM (microscopie électronique à balayage) montre des matériaux et des bords non uniformes tels que des dentelures, en plus de la taille de l'oxyde de calcium encore micromètre. Ensuite, à partir de l'analyse de DRX, la plus grande composition de coquille d'œuf et de cendres volantes est l'oxyde de calcium (CaO) de 61,13% (œuf traité), 36,23% (cendres volantes-NaOH) et 63,69% (cendres volantes) comme représenté dans le tableau IV.3.

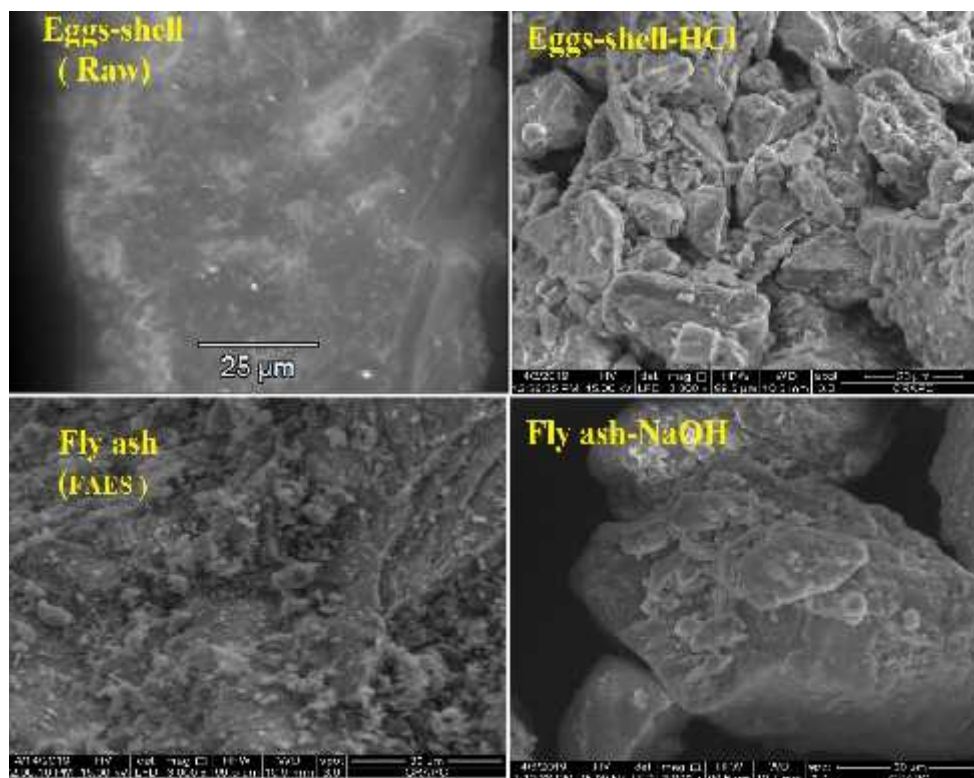


Figure IV.4 : Micrographies MEB des différentes formes des cendres volantes de coquille d'œuf (FAES: coquille d'œuf de cendre volante).

#### IV.5 Analyse de différentes formes de géopolymères préparés (GP) :

Le constituant le plus courant des géopolymères préparés est la silice (SiO<sub>2</sub>), généralement sous forme de quartz, qui, en raison de son inertie chimique et de sa dureté considérable, résiste aux actions extérieures. La composition des géopolymères est très variable, en fonction des sources et des conditions locales [36]. La fluorescence aux rayons X (XRF) est la

meilleure technique pour détecter même les concentrations mineures d'éléments dans un échantillon, comme il est représenté dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Composition chimique du verre soluble, de cendres volantes et des différentes formes de géopolymères (GPs).

Oxydes(w%)	GP1	GP2	GP3	GP4
SiO <sub>2</sub>	17.660	17.210	13.860	14.110
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.010	14.790	10.84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.080	0.110	0.040	0.060
CaO	23.550	23.720	19.640	18.680
MgO	0.210	0.220	0.210	0.190
SO <sub>3</sub>	0.110	0.160	0.100	0.120
K <sub>2</sub> O	0.060	0.060	0.040	0.050
Na <sub>2</sub> O	30.450	30.570	26.030	31.200
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.100	0.100	0.080	0.090
TiO <sub>2</sub>	0.020	0.030	0.020	0.020
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	0.004	0.002	---
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.003	0.004	0.003	---
ZnO	0.001	0.001	---	---
SrO	0.012	0.013	0.010	0.010
CO <sub>2</sub>	----	---	---	---

La préparation de nos géopolymères est généralement réalisée par une solution de silicate alcalin avec un aluminosilicate solides, tels que le sable, des cendres volantes de coquille d'œufs riches en calcium sous l'effet d'une solution alcaline (NaOH 13M). Une étude des modèles XRD révèle des différences évidentes entre les échantillons de cendres volantes et géopolymère en position du pic amorphe ou une forme de pics de quartz (haut ou bas) comme le montre la figure IV.5. les matériaux géopolymères sont principalement de caractère amorphe aux rayons X où les cristaux de diffraction étaient ceux des matériaux d'origine (mullite, calcite et quartz). Une forme amorphe est observée dans le diagramme de diffraction entre 2 valeurs d'environ 20 ° à 69 °, ce qui pourrait être dû à la présence de matériaux vitreux amorphes [37]. Le diffractogramme des cendres volantes d'origine a été changé lorsque les cendres étaient activées par des solutions alcalines (NaOH) [38]. Le pic, qui est attribuée à la phase vitreuse de la cendre d'origine, a légèrement décalé des valeurs de 19-50 ° à 20-69 ° (2  $\theta$ ) [39]. Ce changement indique la formation d'un gel d'hydrate d'aluminosilicates alcalin qui a été identifié comme le produit de réaction primaire de la réaction de géopolymérisation dans les diagrammes de diffraction des matériaux géopolymères [40]. Les phases cristallines (quartz, mullite, calcite) détectées dans le premier matériau de base sont restées apparemment inchangées avec l'activation [41]. Pour le motif géopolymère, la minéralogie originale des cendres volantes n'est pas significativement modifiée ce qui est en accord avec la littérature [42].

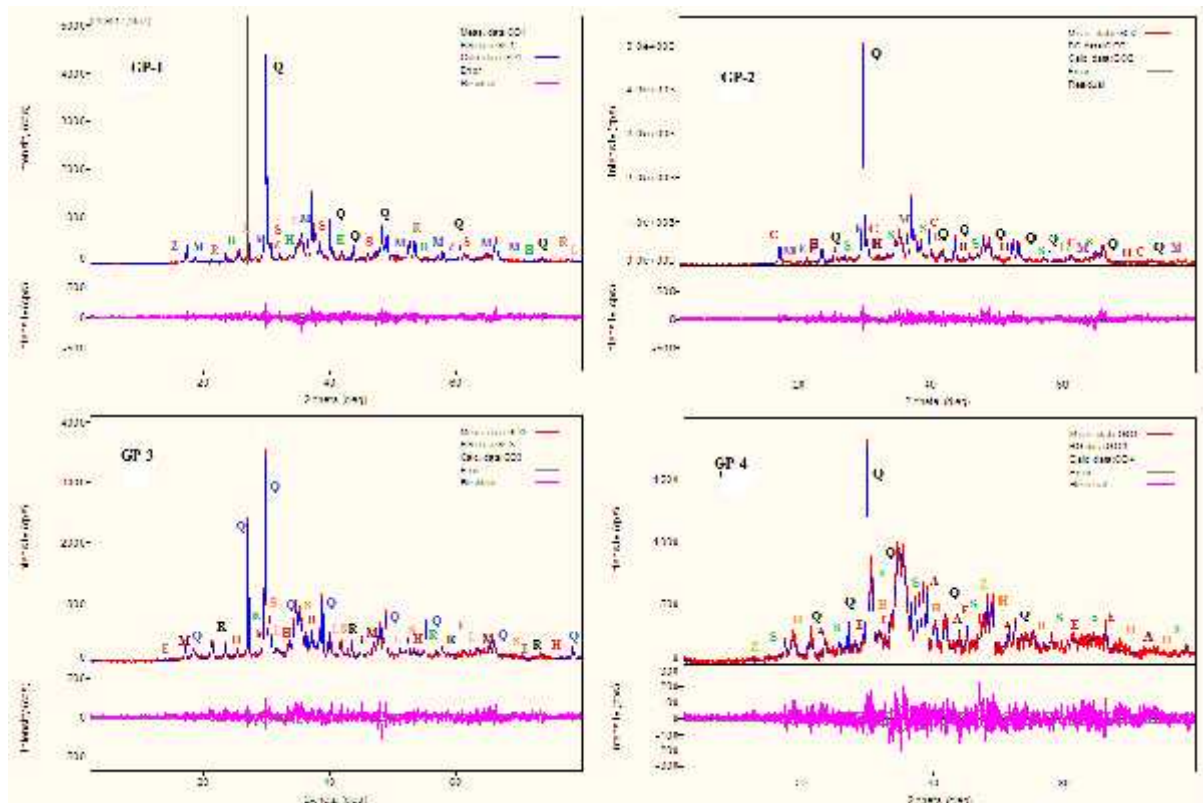


Figure. IV.5 : Le modèle XRD du géopolymère (GP1, GP2, GP3 et GP4) avec une variation du rapport molaire NaOH de 13 M.

La micrographie SEM montrée dans les figures IV.6 et IV.7 montre les changements de morphologie dans les différents échantillons de géopolymères. Nous avons observé que dans tous les échantillons étudiés (GP1, GP2, GP3 et GP4) le silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) a été observé comme produit majoritaire et une plus grande quantité de cendres volantes a réagi pendant une heure de préparation. La microstructure des géopolymères était hétérogène et la matrice était pleine de grains de cendres volantes faiblement structurées de différentes tailles, sauf dans l'échantillon (GP2) comme le montre la figure IV.7, lorsque nous avons observé une bonne microstructure. De nombreuses cavités circulaires appartenant à des particules de cendres volantes n'apparaissent pas dans le gel et ici, nous suggérons qu'une quantité considérable de sphères de cendres volantes réagissent et ce résultat indique une réaction complète dans le système et explique que les cendres volantes montrent un degré élevé de réaction jusqu'à 78,93% après une heure. Enfin, nous avons conclu que le degré de réaction ayant lieu dans une pâte formant géopolymère augmente en fonction du rapport molaire de ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de la réactivité des cendres volantes riches en calcium (Ca) utilisées comme le montre la matrice (GP2). Les géopolymères préparés (GP) présentent un grand nombre de



propriétés et sont des matériaux d'éco-construction [43]. Les molécules d'eau empêchent les gaz de se dégager et d'être piégés dans la structure avant que le gel se durcisse [44]. Lorsque de l'eau est ajoutée à la suspension FAES dans des solutions d'activateur alcalin, un géopolymère se forme. On connaît le nombre de composés qui produisent des gaz lors de l'addition aux géopolymères et sont ensuite piégés pour produire une microstructure dans le matériau durci [45]. Pendant la préparation des géopolymères, les réactions chimiques libèrent différents gaz qui sont piégés dans la structure, en particulier le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Parce qu'il est très réactif, lorsque l'aluminium métal, l'oxyde de calcium et l'oxyde de silicium sont conservés en solution alcaline,  $\text{H}_2$  et oxyde de carbone du gaz se dégagent et de l'hydroxyde d'aluminium se forme. Enfin, les molécules de dioxyde de carbone seront piégées dans la structure du géopolymère [46].

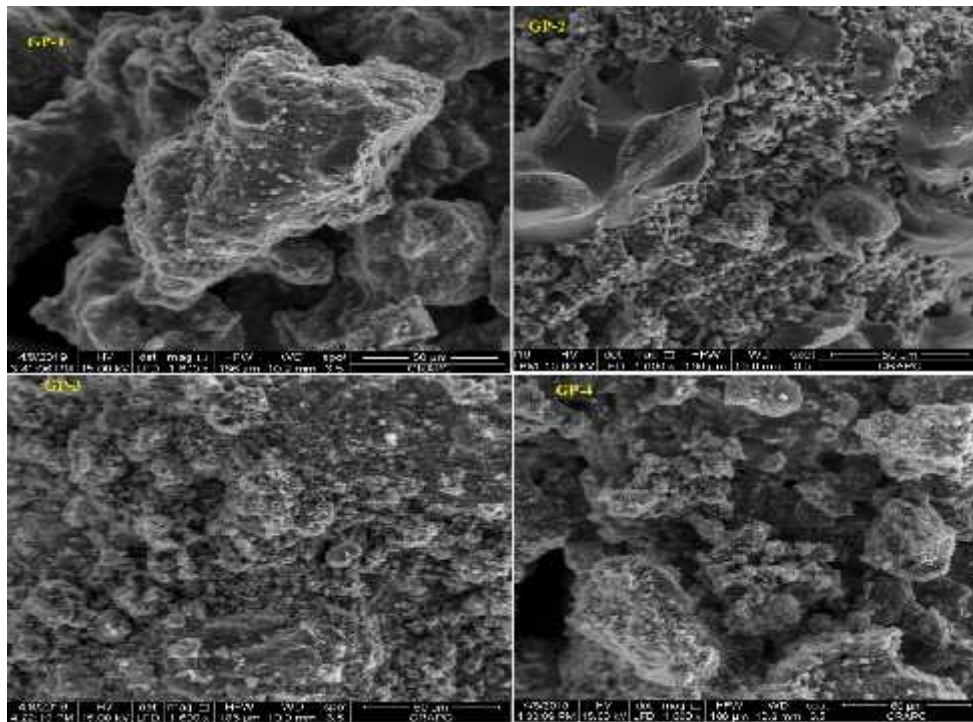


Figure IV.6 : Micrographies MEB des échantillons de géopolymère (GP1, GP2, GP3, GP4: 1 heure).

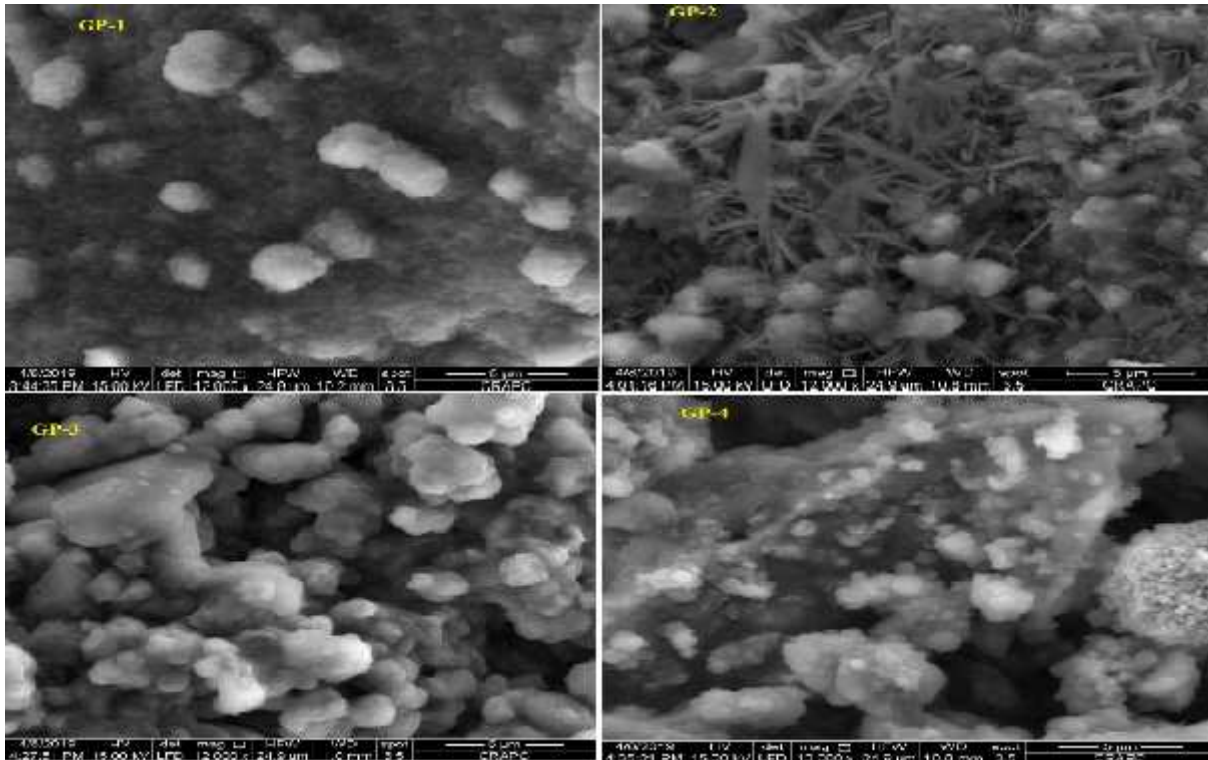


Figure IV.7 : Micrographies MEB des échantillons de géopolymère ( GP1, GP2, GP3, GP4: 24 heure).

La détermination de la teneur en humidité des cendres volantes, du sable et des géopolymères synthétisés a été discutée. Le pourcentage d'humidité retenu par les cendres volantes, le sable et les géopolymères est indiqué dans les (figures IV.8). Il a été observé que l'humidité se retient progressivement [47].

Les diminutions de rétention d'humidité et d'absorption d'eau peuvent être attribuées au pourcentage de sable et de cendres volantes dans la matrice étant limité, ce qui reflète que la quantité de géopolymère introduite dans les couches atteint une limite suffisante pour obtenir une ouverture maximale de l'intercalaire des cendres volantes et la formation d'une structure réticulée dans une certaine mesure qui empêche l'insertion de molécules d'eau. Enfin, la résistance à l'eau de ces géopolymères qui, comme défini, les diminutions de la rétention d'humidité et les valeurs d'absorption d'eau peut être grandement améliorée [48].

#### IV.6 Le produit final des géopolymères

Après l'achèvement de l'ensemble des opérations de synthèse et durcissement, le produit final des géopolymères est représenté dans la figure IV.9.

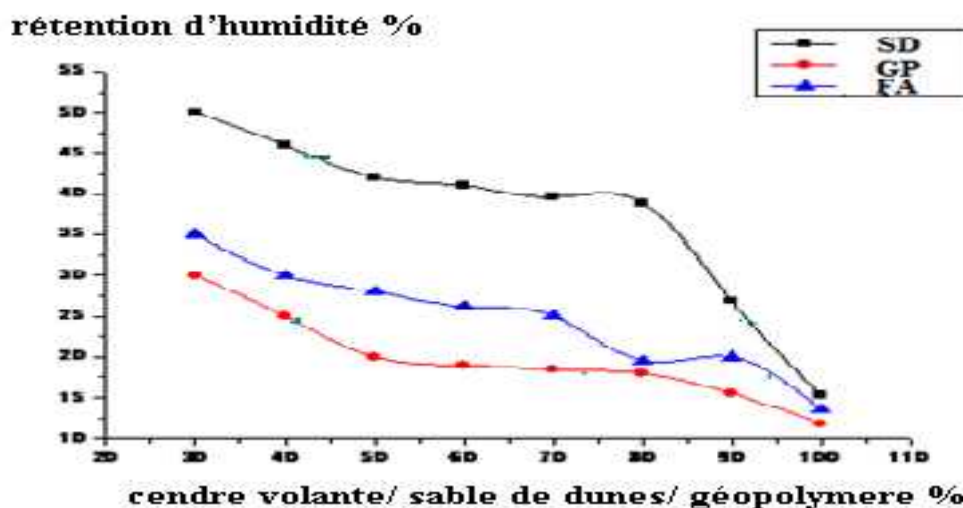


Figure IV.8 : Le pourcentage des valeurs de la rétention d'humidité des cendres volantes, sable des dunes et du géopolymère (GP2) .



Figure IV.9 : le produit final des géopolymères.

#### IV.7 Conclusion :

Nous avons préparé des matériaux géopolymères de composition chimiques différentes, les résultats obtenus des essais de la synthèse physico-chimiques par DRX, XRF, RMN et MEB montrent la stabilité et l'homogénéité des produits géopolymères obtenus, ce qui nous permet d'effectuer par la suite les essais mécaniques destructifs et non destructifs.

*Chapitre V*  
*Synthèse des géopolymères hybrides,*  
*résultats et discussions*

**V.1 Introduction :**

Les géopolymères hybrides résultant de l'intégration de trois produits, sable de dunes, cendre volantes de coquille d'œuf et le polyéthylène téréphtalate (PET). Ils présentent généralement un caractère amorphe.

**V.2 Synthèse des géopolymères hybrides (GPH) :**

Avec le même principe de la synthèse des géopolymères citée dans le chapitre précédent, Les géopolymères hybrides organiques et inorganiques synthétisés résultant de l'activation alcaline des cendres volantes de coquille d'œuf (sud de l'Algérie) activée par une solution alcaline (13M de NaOH) dans laquelle un pourcentage bien déterminé de polyéthylène téréphtalate (PET) a été incorporé (tableau V.1).

Tableau V.1 : Caractéristiques de polyéthylène téréphtalate (PET).

caractéristiques	valeur
Indice de réfraction	1,573
T° fusion	246 °C
T° transition vitreuse	70 °C
Conductivité thermique	0,149 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Formule chimique	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>

Quatre échantillons de formulation différente de géopolymère hybride (GPH1, GPH2, GPH3 et GPH4) ont été préparés et caractérisés avec des pourcentages des matières premières comme indiqué dans le tableau V.2

Tableau V.2 : Procédure de synthèse des géopolymères hybrides (GPH).

Géopolymères hybrides (GPH)	Pourcentage de Masse (g)
GPH1 : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, H <sub>2</sub> O, PET	1.75 : 3.00 : 1.00 : 2.25 : 0.5
GPH2 : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, SiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, PET	1.75 : 3.00 : 1.00 : 0.5 : 2.25 : 0.5
GPH3 : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, PET	1.75 : 3.00 : 1.00 : 0.5 : 2.25 : 0.5
GPH4 : Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, PET	1.75 : 3.00 : 1.00 : 0.5 : 2.25 : 0.5

Les cendres volantes (FAES) et le sable de dunes (SD) ont été utilisés comme source principale d'aluminosilicates, elles sont moins cher avec un bon degré de pureté, de plus, cette matière première réduit les sels et le dioxyde de carbone dans le produit final (tableau V.3).

Le mélange de cendres volantes et de sable de dunes a été tamisé pour obtenir une poudre fine d'un diamètre moyen de 100  $\mu\text{m}$ . La poudre a été ajoutée progressivement à une solution alcaline (NaOH 13M) préalablement préparée par mélange d'une solution de silicate de sodium, de rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2$ , et d'hydroxyde de sodium de rapport  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{NaOH} = 1,5$ . La composition finale du géopolymère hybride synthétisé peut être exprimée en (Si, Al, Na et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Pour synthétiser des systèmes hybrides Géopolymère / PET, le PET a été également ajouté lentement en partie à la solution alcaline composée du mélange (cendres volantes, sable de dunes) pendant la phase de mélange. Le produit résultant a été agité mécaniquement pendant environ 30 minutes pour atteindre une bonne homogénéité, puis il a été versé dans des moules revêtus de plexiglas et scellés. Les moules ont été placés dans une étuve pendant 24 heures à une température de 30 °C afin d'éviter toute dégradation thermique possible du polymère, et après ils sont successivement stockés à la température ambiante.

Tableau V.3 : Composition chimique des géopolymères hybrides synthétisés (GPH1, GPH2, GPH3, GPH4).

Oxyde %	GPH1	GPH2	GPH3	GPH4
$\text{SiO}_2$	7,72	11,73	12,97	14,22
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,25	10,64	12,19	13,42
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,11	5,88	0,05	0,07
$\text{K}_2\text{O}$	0,05	0,04	0,04	0,04
$\text{Na}_2\text{O}$	22,88	26,98	28,44	23,11
$\text{CaO}$	27,63	15,74	18,39	19,78
$\text{MgO}$	0,22	0,15	0,18	0,19
$\text{TiO}_2$	0,02	0,03	0,03	0,02

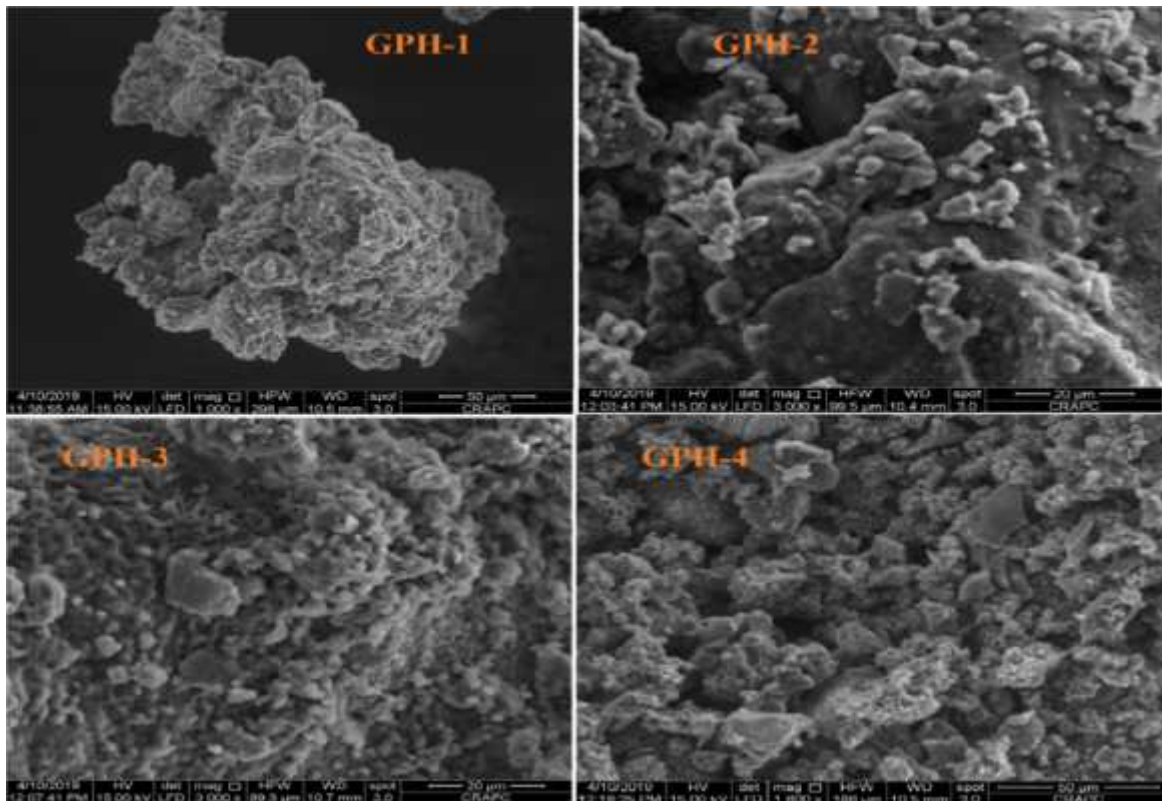


Figure V.1 : Micrographies MEB des géopolymères hybrides (GPH1,GPH2,GPH3,GPH4:après 1h).

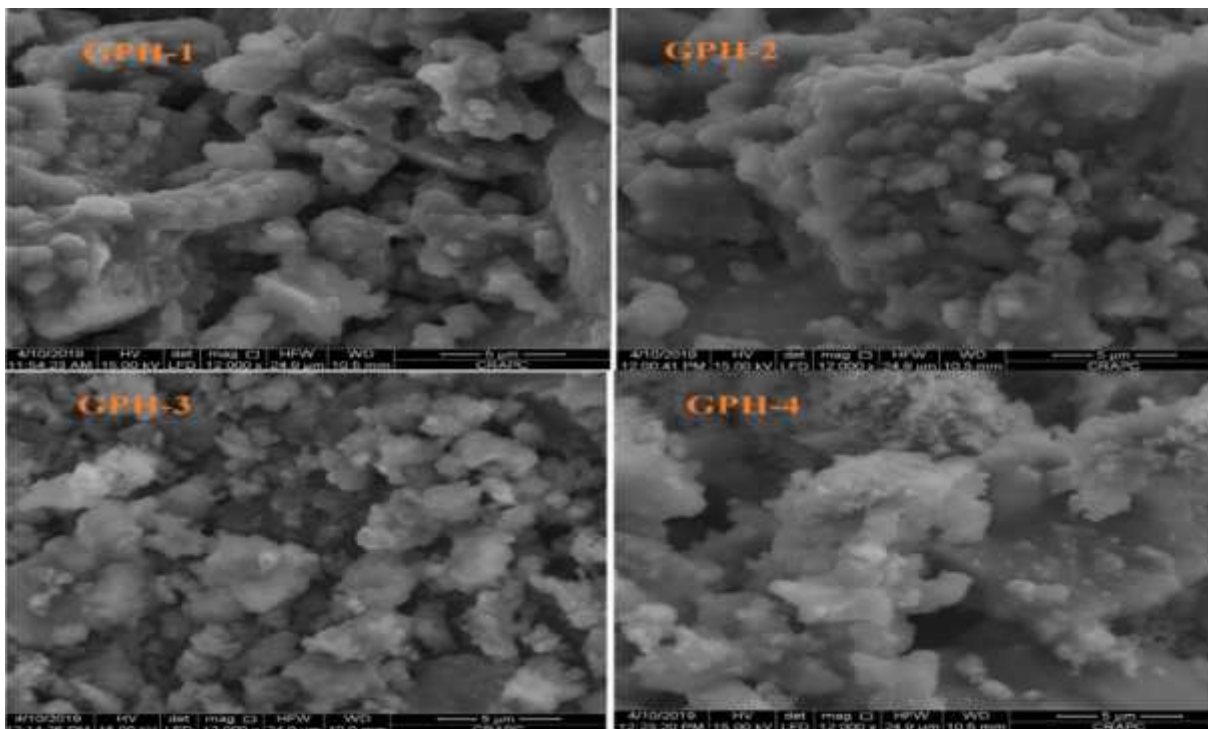


Figure V.2 : Micrographies MEB des géopolymères hybrides (GPH1,GPH2,GPH3,GPH4 :après 24h).

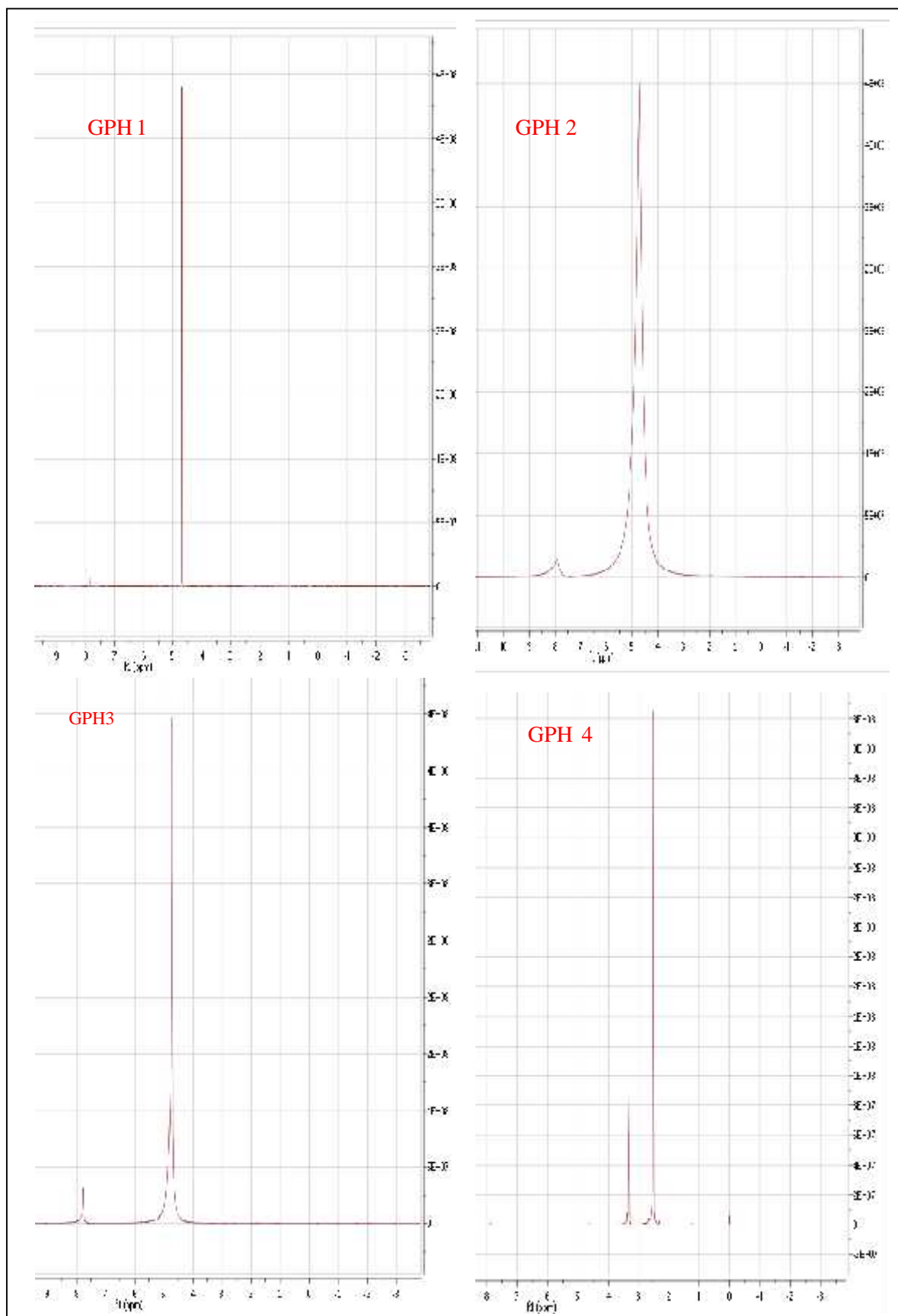


Figure V.3 : RMN des géopolymères hybride (GPH1,GPH2,GPH3 et GPH4).



### V.3 Analyse des différentes formes préparées de géopolymère hybride (GPH) :

Les images de micrographie SEM montrées dans les figures V.1 et V.2 résument la microstructure du mélange de géopolymère hybride à base de PET avec FAES (cendres volantes de coquille d'œufs) et sable de dunes (quartz) après 1 heure. Le composite PET, indique une faible zone de transition dans l'interface de la matrice de géopolymère hybride qui est liée au grand retrait de la pâte de géopolymère comme discuté dans la diffraction des rayons X [49-50]. Il y a environ moins de distance entre le PET et la surface de la matrice géopolymère. En outre, certaines microfissures se sont également apparues dans le géopolymère hybride (figures V.1), suite à l'état du PET au niveau de la zone de fissure lorsque l'échantillon a été soumis à une réaction chimique après 1 heure. Le PET pourrait se déformer et s'allonger, se rompre ou se détacher en raison de la contrainte appliquée à la section de fibre dans une zone de fissure, ces fissures ont disparu après 24h (figure V.2).

La Technique de diffraction des rayons X (XRD) a été utilisée pour la caractérisation des matériaux. Les résultats XRD montrent des différences qualitatives dans le taux d'hydratation dues à l'incorporation de polymère PET. Comme le montre la figures V.4, les diagrammes aux rayons X des composites avec 5% de polyéthylène téréphtalate, et des composites sans polymère PET, les résultats RMN confirment aussi cette remarque. Les principaux composés observés ont une grande quantité de  $\text{CaCO}_3$ , d'oxyde de calcium et de quartz résultant respectivement des cendres volantes anhydres et de sable de dunes. L'intensité maximale de  $18, 52^\circ$  à  $67, 37^\circ$  a été considérée comme une région de la quantité de  $\text{CaCO}_3$ . Ainsi, il est également noté ici que pour un rapport de géopolymère hybride de 5%, une légère augmentation est observée de l'intensité du pic par rapport au géopolymère non modifié. En outre, les cristaux de  $\text{CaCO}_3$  peuvent éventuellement produire une réflexion plus nette en présence de polymère PET en raison d'un changement du motif d'orientation des cristaux, Les résultats du RMN confirment aussi les résultats obtenus avec XRD (figure V.3). Sur la base de l'analyse micrographie SEM (figures V.1 et V.2) et de la composition chimique (tableau V.3), il est possible d'expliquer cette variation par le fait que l'ajout de PET provoque une diminution progressive de la quantité de carbonate de calcium et d'oxyde de calcium dans les composites hybrides par rapport au géopolymère non modifié. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes [51].

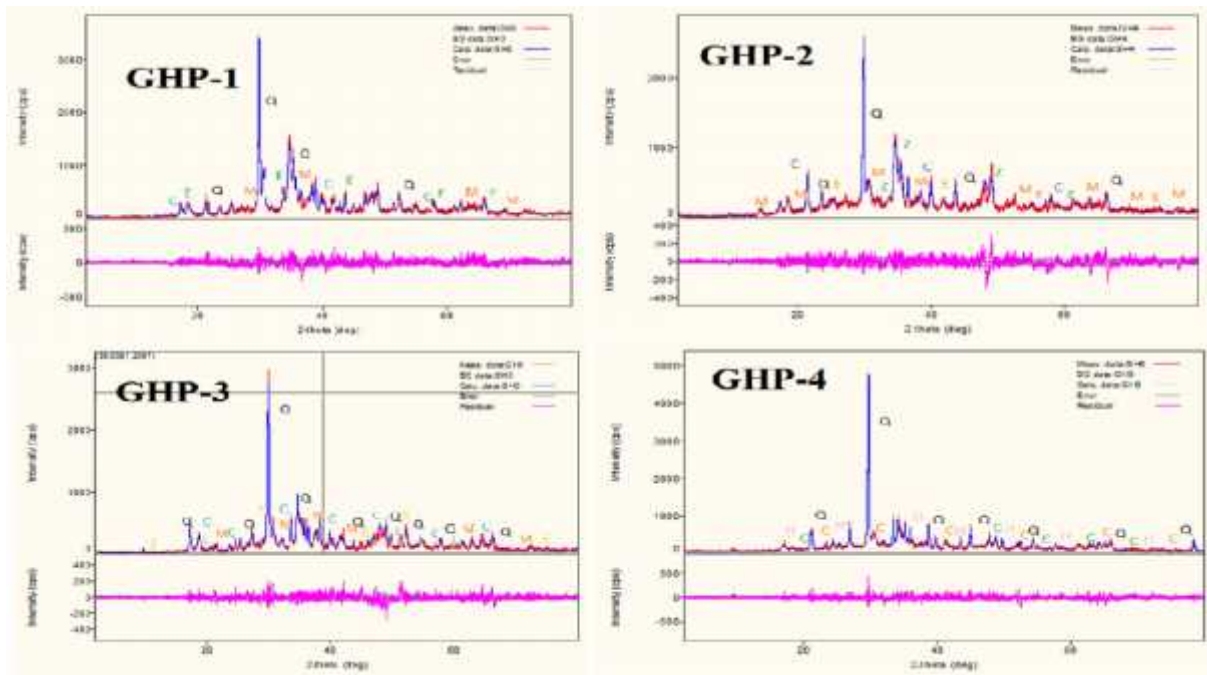


Figure V.4 : Le modèle XRD du géopolymère hybride(GPH1,GPH2,GPH3 et GPH4) avec une variation du rapport molaire NaOH de 13 M.

#### V.4 Le produit final des géopolymères hybrides :

Après l'achèvement de l'ensemble des opérations de synthèse et de durcissement, le produit final des géopolymères hybrides est représenté dans la figure V.5.



Figure V.5 : le produit final des géopolymères

### V.5 Conclusion :

Suivant la même procédure d'analyse des produits géopolymères, et avec l'ajout du PET, les géopolymères hybrides obtenus présentent des caractéristiques physico-chimiques intéressantes, les quatre types des produits GPH ont été analysés par DRX, XRF, MEB et RMN, après cette étape de la synthèse, il reste une analyse finale par les essais mécaniques.

*Chapitre VI*

*Essais Mécaniques*

**VI.1 Introduction :**

Après la synthèse physico-chimique des matériaux géopolymères et des géopolymères hybrides préparés par notre groupe de travail, et afin d'évaluer le comportement de ce nouveau matériau, il a été nécessaire de procéder à des essais mécaniques.

Les matériaux GP et GPH doivent satisfaire aux mêmes critères de stabilité du béton, exigées dans la norme NA 442 surtout de :

- Conserver la résistance et la stabilité après durcissement.
- Garder l'ouvrabilité pendant un temps suffisamment long.
- Atteindre des niveaux de résistance prescrits après des périodes déterminées.
- Présenter une stabilité de volume à long terme.

Les essais mécaniques ont été effectués au niveau des laboratoires de l'université de Sidi Bel Abbes et du centre universitaire de Naama, les essais sont divisés en deux types d'essai, destructifs et non destructifs.

- Les essais destructifs sont les essais à la compression et les essais à la traction par flexion.
- Les essais non destructifs sont les essais ultrasoniques et au choc scléromètre.

En plus, nous avons réalisé des essais de début de prise et des essais de renforcement à l'échelle réduite.

En absence des normes propre à ce type de géopolymères, nous nous sommes référés aux normes actuelles relatives au béton, et l'ensemble des essais ont été effectués selon les normes suivantes :

- préparation des éprouvettes : NA 5074 et NA 16002
- Confection et conservation des éprouvettes pour essais de résistance : NA 5093 et NA 5092
- Dimensions des éprouvettes : NA 5074 et NA 16002
- Essais compression : NA 5075 et NA 5071.
- Essai traction par flexion : NF EN 12390-5 Juin 2019.
- Essai de prise : NA 442.
- Essai sclérométrique : NA 17004 et NA 2786
- Essai ultrasonique : NA 17004 et NA 5027.

- Étalonnage des appareils : NA 16002 et NA 5076.
- Utilisation du ciment : NA 5039.

## VI.2 Essai de prise :

L'essai de prise a été effectué à l'aide de l'appareil de Vicat pour déterminer le temps nécessaire pour le début de prise. La comparaison entre la pâte de ciment portland avec les géopolymères et les géopolymères hybrides a donné les résultats suivants (tableau VI.1).

Tableau VI.1 : Essai de prise des géopolymères et des géopolymères hybrides.

Type de produit	début de prise (Tdp)
ciment Portland 32.5	1h35'
GP1	1h30'
GP2	1h25'
GP3	1h00'
GP4	0h55'
GPH1	2h15'
GPH2	1h45'
GPH3	1h25'
GPH4	1h05'

Selon les résultats obtenus, et en tenant en compte le temps de référence de début de prise du ciment portland de 1h35', nous avons constaté que le temps du début de prise est dans l'intervalle de 0h55' et 2h15', cet intervalle est de 0h55' à 1h30' pour les GP et entre 1h05' à 2h15' pour les GPH.

Le temps du début de prise du géopolymère de référence GP1 est de 1h30', il est moins de 05 minutes par rapport au temps de début de prise du ciment Portland.

La présence du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivement dans le GP4 et GP3 a accéléré le début de prise à moins de une heure, tandis que l'ajout du  $\text{SiO}_2$  a retardé ce temps à 1h25'.

Cette même remarque a été constatée au niveau des GPH, une réduction du temps de début de

prise par la présence du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivement dans le GPH4 et GPH3. Dans le géopolymère hybride de référence, le temps de début de prise a été prolongé jusqu'au 2h15'. En plus, les géopolymères ont un délai de durcissement relativement rapide par rapport au géopolymères hybrides, la présence du PET a certainement retardé le durcissement du matériau type GPH, une simple comparaison entre les GPH et les GP semblables a indiqué que le PET a retardé le début de prise à des valeurs de 10' à 45' (tableau VI.2).

Tableau VI.2 : comparaison du temps de début de prise entre les GPH et les GP semblables.

Tdp GPH – Tdp GP	Différence du temps de début de prise
Tdp GPH1 – Tdp GP1	45'
Tdp GPH2 – Tdp GP2	20'
Tdp GPH3 – Tdp GP3	25'
Tdp GPH4 – Tdp GP4	10'

### VI.3 Essais à la compression simple :

Des essais d'écrasement des éprouvettes cubiques  $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$  (figure VI.1) ont été effectués afin de déterminer la résistance moyenne de trois éprouvettes à différents âges de durcissement, le nombre total des éprouvettes testées est de 216.



Figure VI.1 : éprouvette cubique de  $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$

Tableau VI.3 : résistance à la compression des différents types des géopolymères et des géopolymères hybrides, ( $f_{cj}$  à  $j$  jours).

Type de produit	$f_{c1}$ MPa	$f_{c2}$ MPa	$f_{c3}$ MPa	$f_{c7}$ MPa	$f_{c14}$ MPa	$f_{c21}$ MPa	$f_{c28}$ MPa	$f_{c90}$ MPa
GP1	5	12	22	38	39	40	41,09	42
GP2	7	12	21	41	42	45	49,71	50
GP3	4	11,4	22	36	41	45	47,45	48
GP4	6	10	19	34	39,5	43	45,59	46
GPH1	3	9,5	19	33	34	36,5	38	38
GPH2	4	10	20	32	35	37,4	39	40
GPH3	4	9	15	31	34	36	37	39
GPH4	6	8,7	17	32	33	35	36	36
C25/30	2	5,5	9	16,55	21,92	23,6	25,3	27,5

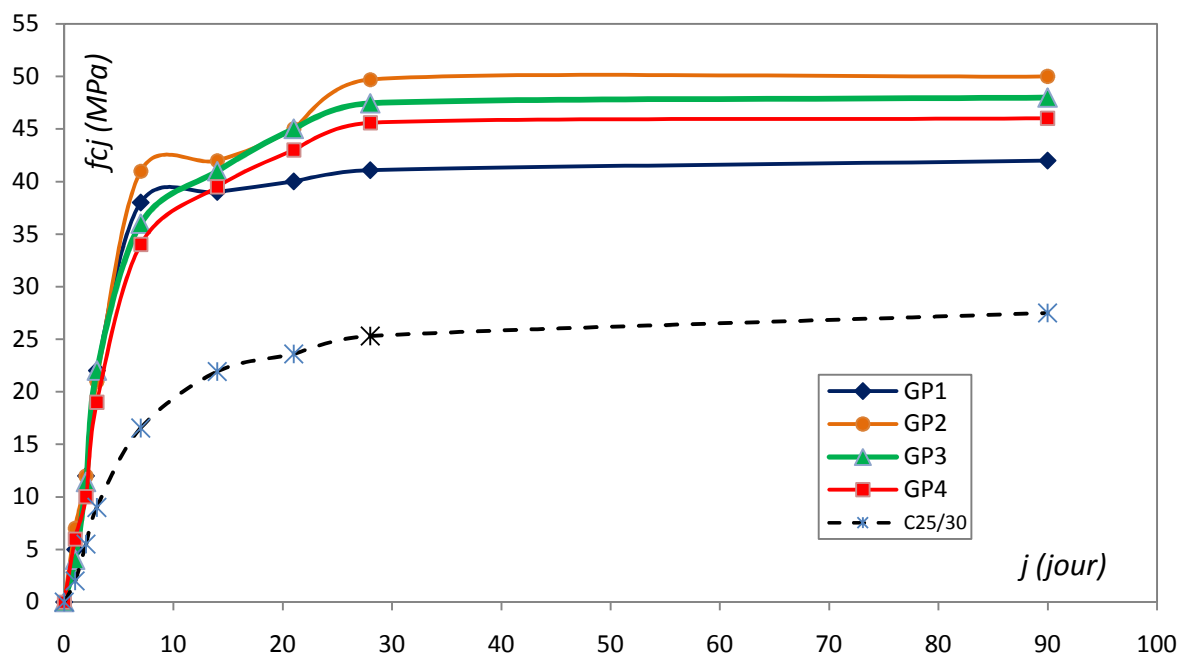


Figure VI.2 : résistance à la compression simple des échantillons géopolymères par rapport au béton C25/30.



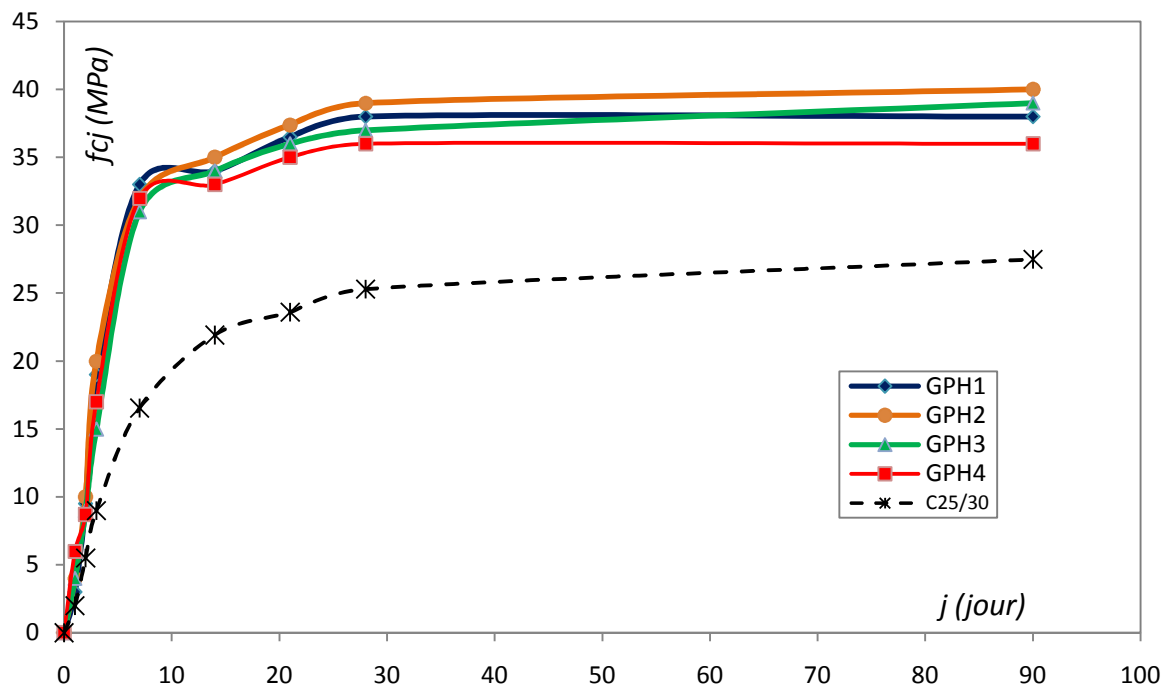


Figure VI.3 : résistance à la compression des géopolymères hybrides par rapport au béton classe C25/30.

Selon les résultats d'écrasement des éprouvettes cubiques à différents âges de durcissement, il a été constaté que les GP et les GPH (tableau VI.3) possèdent des performances très intéressantes vu les résistances à la compression très élevées.

Contrairement au béton de classe C25/30, les géopolymères GP et GPH atteignent les résistances élevées durant la première semaine de durcissement (figure VI.2 et figure VI.3) après le septième jour d'âge et jusqu'au 90 jours, l'évolution de la résistance à la compression est très faible, et la résistance reste pratiquement stable ; En plus, il a été constaté que les géopolymères présentent des résistances supérieures par rapport au géopolymères hybrides.

Concernant l'évolution des résistances à la compression, nous avons constaté une variation aléatoire dans les résultats selon le type du matériau (tableau VI.4), à ce sujet, l'évolution de la résistance  $f_c$  des géopolymères de un à deux jours est de 4 MPa à 7,4 MPa, elle 9 MPa à 10,6 MPa entre deux à trois jours, et atteint les valeurs maximales de 14 MPa à 20 MPa entre trois à sept jours (figure VI.4).

Néanmoins, l'évolution des  $f_c$  des géopolymères hybrides est un peu faible par rapport à l'évolution des géopolymères, car nous avons constaté une évolution de  $f_c$  de 2,7 MPa à 6,5 MPa entre un à deux jours, et de 6 MPa à 10 MPa entre deux à trois jours et de 12 MPa à 16 MPa de trois à sept jours (figure VI.5).

Au passage, l'évolution des GP4 et GPH4 est très faible entre un à deux jours, malgré que nous avons enregistré un temps de début de prise relativement rapide des deux matériaux.

Cependant, l'évolution de  $f_c$  de l'ensemble des GP et GPH est très rapide par rapport au béton C25/30.

Tableau VI.4 : évolution des résistances à la compression  $f_c$  des GP et GPH.

$f_{c2}-f_{c1}$ (MPa)	$f_{c3}-f_{c2}$ (MPa)	$f_{c7}-f_{c3}$ (MPa)
7	10	16
5	9	20
7,4	10,6	14
4	9	15
6,5	9,5	14
6	10	12
5	6	16
2,7	8,3	15
3,5	3,5	7,55

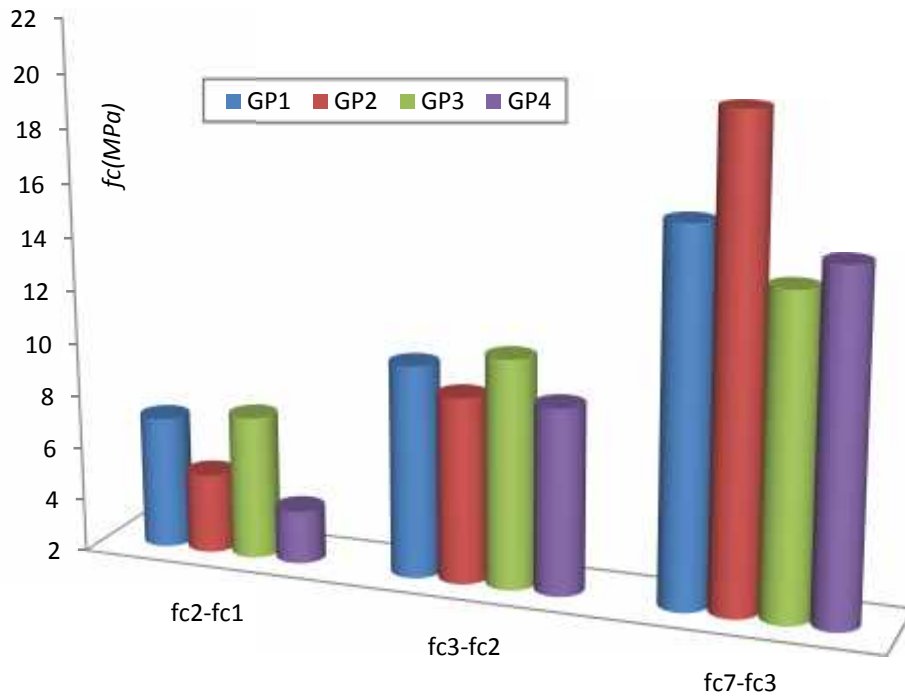


Figure VI.4 : évolution des résistances à la compression  $f_c$  des GP de un à sept jours.

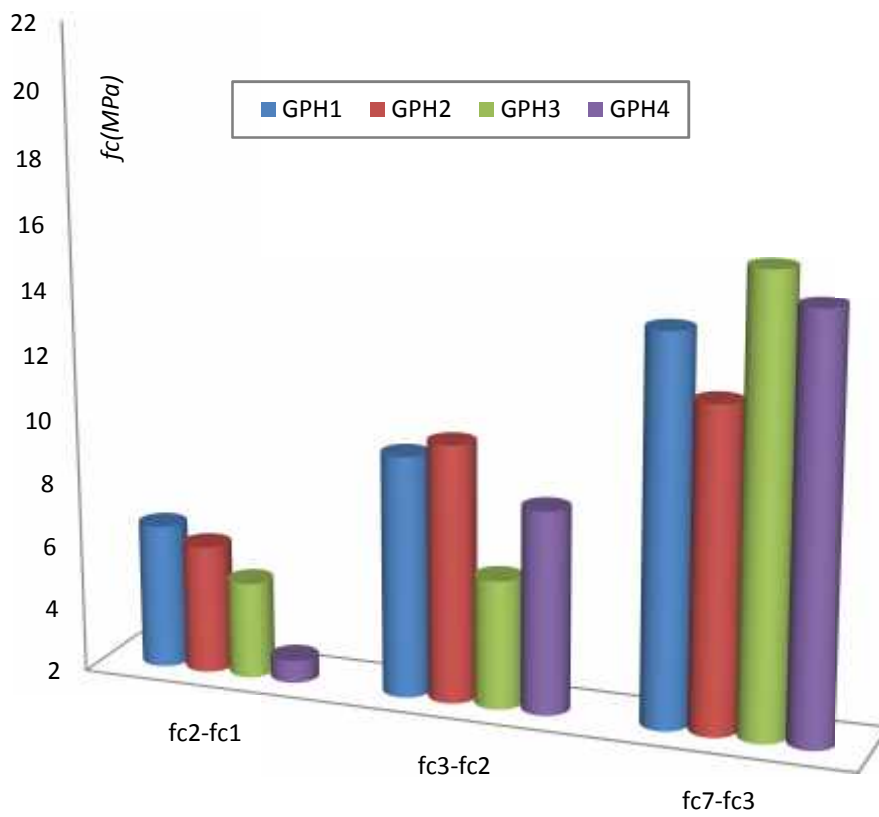


Figure VI.5 : évolution des résistances à la compression  $f_c$  des GPH de un à sept jours.

**VI.4 Essais à la traction par flexion (sur trois appuis) :**

Des essais à la traction sur trois appuis ont été effectués sur des éprouvettes normalisées de 40X40x160 mm<sup>3</sup> à 28 jours d'âge pour les différents types des GP et GPH

Tableau VI.5 : Essai de traction sur les géopolymères et les géopolymères hybrides.

Type de produit	f <sub>t28</sub> (MPa)	Type de produit	f <sub>t28</sub> (MPa)
GP1	1,88	GPH1	3,4
GP2	2,1	GPH2	4,6
GP3	1,74	GPH3	6
GP4	1,59	GPH4	6,5
C 25/30	2,1		

Après l'analyse des résultats obtenus dans le tableau VI.5, il a été constaté que les résistances à la traction du GP2 est similaire à celle du béton type C25/ 30, cependant les géopolymères type GP1, GP3 et GP4 sont inférieures par rapport au béton type C25/ 30, cette réduction est de l'ordre de 10,47%, 17,14% et 24,28% respectivement , néanmoins pour les géopolymères hybrides il est important de signaler que la résistance à la traction est très importante, elle est respectivement de l'ordre de 61,90%, 119%, 185,71% et 209,52% pour GPH1, GPH2, GPH3 et GPH4, la présence du PET à l'intérieur de la matrice a formé un matériau résistant à la traction, le PET Cette composition des GPH est très efficace pour résister au efforts de traction , flexion, torsion ou sous l'effet des charges dynamiques et cycliques.

Cette augmentation de la résistance de traction elle est plus importance après la comparaison entre les GPH et les GP semblables, elle est de 80,85 % jusqu'au 308,80% (tableau VI.6).

Tableau VI.6 : comparaison de l'évolution de  $f_{t28}$  entre les GPH et les GP semblables.

$(f_{t28}GPH - f_{t28}GP) / f_{t28}GP$	Évolution de $f_{t28}$ (%)
$(f_{t28}GPH1 - f_{t28}GP1) / f_{t28}GP1$	80,85
$(f_{t28}GPH2 - f_{t28}GP2) / f_{t28}GP2$	119,04
$(f_{t28}GPH3 - f_{t28}GP3) / f_{t28}GP3$	244,82
$(f_{t28}GPH4 - f_{t28}GP4) / f_{t28}GP4$	308,80

### VI.5 Essai au Choc (scléromètre) :

Cet essai est de faible précision, néanmoins il donne une idée sur l'état de dureté de la surface des matériaux ; Les essais ont été effectués sur les éprouvettes des géopolymères et les géopolymères hybrides à 28 jours d'âge avant l'écrasement sous les essais de la compression.

Selon les résultats au choc des différents échantillons (tableau VI.7), il a été constaté que les réponses superficielles au choc caractérisent un matériau dur et rigide.

La réponse de l'ensemble des GP et GPH est supérieure à celle du C25/30, néanmoins il est signalé que la réponse des GPH est légèrement inférieure par rapport à celle des GP.

Tableau VI.7 : Essai scléromètre sur les géopolymères et les géopolymères hybrides.

Type de produit	Choc	Type de produit	Choc
GP1	49	GPH1	47
GP2	49	GPH2	47
GP3	49	GPH3	47
GP4	49	GPH4	47
		C25/30	45

### VI.6 Essai ultrasonique :

Les essais ont été effectués sur les éprouvettes des géopolymères et les géopolymères hybrides à 28 jours d'âge avant l'écrasement sous les essais de la compression.

Les vitesses des ondes ultrasoniques sont très sensibles à la présence des vides, sachant que les vides et les pores augmentent le parcours des ondes et par conséquent la vitesse finale sera très limitée.

A partir de ce principe, et d'après les résultats obtenus dans le tableau VI.8, les géopolymères et les géopolymères hybrides sont des matériaux denses très compacts, car toutes les vitesses enregistrées dans les différents échantillons GP et GPH sont supérieures à la vitesse de référence du béton classe C25/30.

En plus, les vitesses des ondes ultrasoniques obtenues au niveau des GP sont supérieures à celles obtenues au niveau des GPH semblables, certainement la présence du PET a réduit la propagation des ondes à l'intérieure de la matrice.

Aussi, la présence du SiO<sub>2</sub> au niveau du GP2 et du GPH2 a accéléré cette propagation des ondes par rapport aux d'autres types des GP et GPH

Tableau VI.8 : Essai ultrasonique sur les géopolymères et les géopolymères hybrides.

Type de produit	Vitesse (m/s)	Type de produit	Vitesse (m/s)
GP1	5150	GPH1	4680
GP2	5350	GPH2	4800
GP3	5300	GPH3	4600
GP4	5220	GPH4	4400
		C25/30	4200

### VI.7 Renforcement des éprouvettes :

Pour étudier l'efficacité et le comportement de l'interaction des deux matériaux béton et géopolymers « GP et GPH », nous avons réalisé des petites échantillons sous forme d'un modèle de renforcement des éprouvettes selon les cas suivants :

### VI.7.1 Renforcement des éprouvettes prismatiques sur les trois cotés :

L'éprouvette de béton durci de classe C25/30 de dimension  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$  a été renforcée par une couche de 1.5 cm sur les trois cotés, le nouveau matériau renforcé a été étudié sous l'essai de traction (trois appuis) à 07 jours d'âge pour les différents types des GP et GPH (figure VI.6).

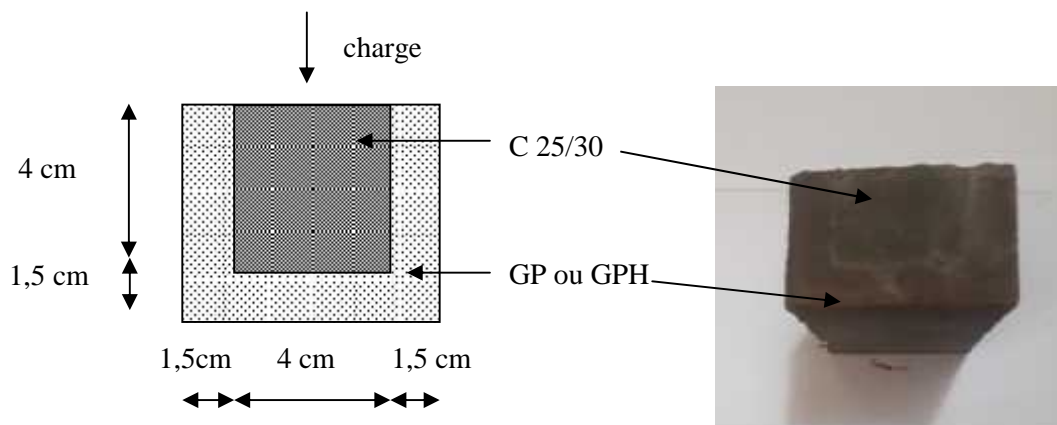


Figure VI.6 : renforcement d'une éprouvette de béton C25/30 de  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$  par une couche de géopolymère sur les trois cotés.

Tableau VI.9 : renforcement d'une éprouvette de béton C25/30 de  $40 \times 40 \times 16 \text{ mm}^3$  par une couche de géopolymère sur les trois cotés.

Type de produit	ft (MPa)	Type de produit	ft (MPa)
C 25/30+GP1	1,90	C 25/30+GPH1	2,54
C 25/30+GP2	2,03	C 25/30+GPH2	2,81
C 25/30+GP3	1,79	C 25/30+GPH3	3,04
C 25/30+GP4	1,79	C 25/30+GPH4	3,82
C 25/30	2,1		

Dans ce cas, nous avons remarqué que les comportements des deux matériaux GP et GPH sont totalement différents (tableau VI.9), le renforcement avec GP a donné une réduction dans la résistance à la traction par rapport échantillon C25/30, car nous avons constaté une

séparation de la couche latérale du GP avant la rupture de l'éprouvette (figure VI.7).

Néanmoins pour le renforcement avec des GPH les deux matériaux ont participé simultanément à cette opération, et nous avons remarqué une amélioration considérable, elle est de 20,95%, 33,80%, 44,76% et 81,90% pour le renforcement avec GPH1, GPH2, GPH3 et GPH4 respectivement, toujours la présence du PET a ajouté cette particularité à ce nouveau matériau.



Figure VI.7 : Séparation de la couche de renforcement GP1, GP2, GP3 et GP4 par rapport au béton de l'éprouvette.

### VI.7.2 Renforcement des éprouvettes prismatiques sur les quatre cotés :

L'éprouvette de béton durci de classe C25/30 de dimension  $40 \times 40 \times 280 \text{ mm}^3$  a été renforcée par une couche de 1.5 cm sur quatre cotés, échantillon renforcé de dimension  $70 \times 70 \times 280 \text{ mm}^3$  a été étudié sous l'essai de traction (trois appuis) à 07 jours d'âge pour les différents types des GP et GPH (figure VI.8).



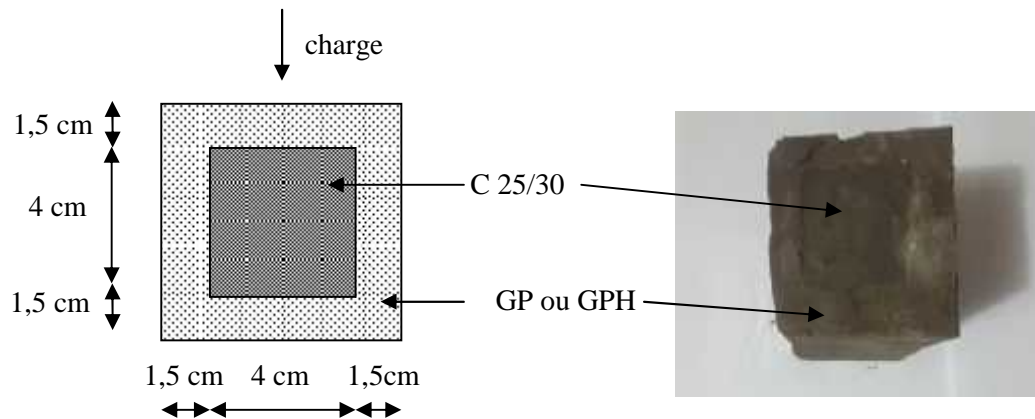


Figure VI.8 : renforcement d'une éprouvette de béton C25/30 de  $40 \times 40 \times 280 \text{ mm}^3$  par une couche de géopolymère sur les quatre cotés.

Tableau VI.10 : renforcement d'une éprouvette de béton C25/30 de  $40 \times 40 \times 280 \text{ mm}^3$  par une couche de géopolymère sur les quatre cotés.

Type de produit	ft (MPa)	Type de produit	ft (MPa)
C 25/30+GP1	2,32	C 25/30+GPH1	2,84
C 25/30+GP2	2,25	C 25/30+GPH2	3,06
C 25/30+GP3	2,17	C 25/30+GPH3	4,95
C 25/30+GP4	2,15	C 25/30+GPH4	5,13
C 25/30	2,1		

D'après les essais de traction (tableau VI.10), nous avons remarqué une amélioration dans les résistances du nouveau matériau renforcé, cette couche de renforcement sous forme d'enveloppe a participé positivement à la redistribution des charges vers les couches GP et GPH, les GPH donnent des résistances à la traction supérieures par rapport au GP.

### VI.7.3 Renforcement de la fibre inférieure de l'éprouvette :

La fibre inférieure des éprouvettes de béton durci de classe C25/30 de dimension  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$  a été renforcée par une couche de 1.5 cm (figure VI.9), le nouveau matériau renforcé a été étudié sous l'essai de traction (trois appuis) à 07 jours d'âge pour les différents types des GP et GPH.

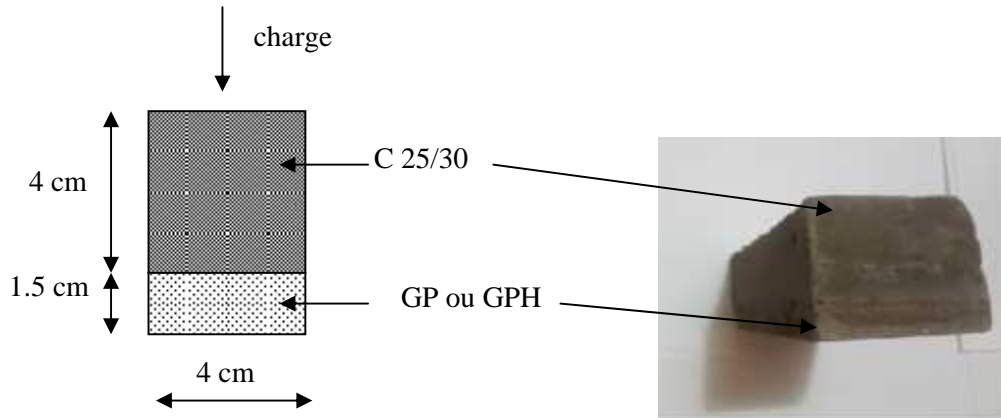


Figure VI.9 : renforcement de la fibre inferieure d'une éprouvette de béton C25/30 de 40X40x160 mm<sup>3</sup> par une couche de géopolymère.

Après écrasement des éprouvette renforcées avec GP3, GP4, GPH1, GPH2, GPH3 et GPH4, il a été constaté que les résistances obtenues sont très proches à la résistance du béton C25/30 (tableau VI.11), cette disposition de la couche de renforcement de GP et GPH n'a pas participé réellement à la redistribution des charges.

Néanmoins, pour les deux types GP1 et GP2, nous avons constaté une séparation totale de cette couche de renforcement par rapport à la couche de béton de l'éprouvette (figure VI.10).

Tableau VI.11 : renforcement de la fibre inferieure des éprouvettes de béton C25/30 de 40X40X160 mm<sup>3</sup> par une couche de géopolymère.

Type de produit	ft (MPa)	Type de produit	ft (MPa)
C 25/30+GP1	/	C 25/30+GPH1	2,13
C 25/30+GP2	/	C 25/30+GPH2	2,11
C 25/30+GP3	2,08	C 25/30+GPH3	2,17
C 25/30+GP4	2,05	C 25/30+GPH4	2,15
C 25/30	2,1		



Figure VI.10 : séparation de la couche de renforcement GP1 et GP2 par rapport au béton de l'éprouvette.

#### VI.7.4 Renforcement des éprouvettes cubiques sur les cinq cotés :

Des cubes de béton de dimension  $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$  à 28 jours ont été enrobé par des couches de GP et de GPH sur les cinq cotés, la surface supérieure reste sans renforcement (figure VI.11), l'objectif est d'évaluer la résistance à la compression des nouveaux cubes formés de dimension  $15 \times 15 \times 15 \text{ cm}^3$  (figure VI.12), les essais ont été effectués après 07 jours de durcissement des GP et GPH (tableau VI.12).

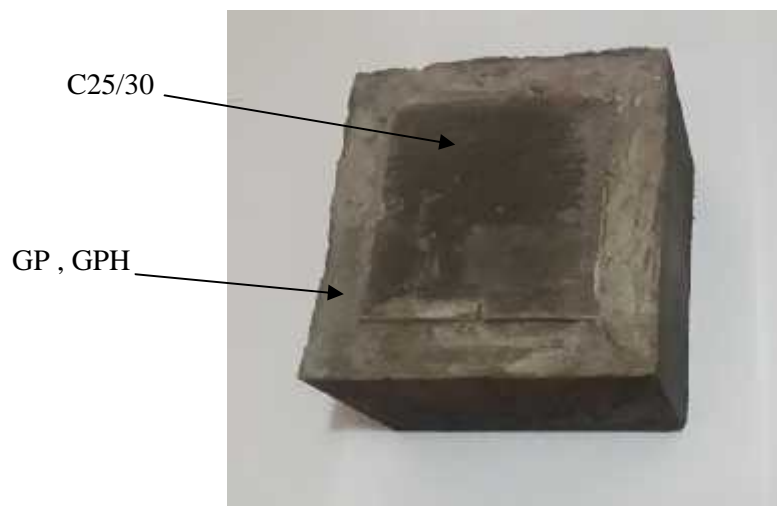


Figure VI.11 : Renforcement des éprouvettes cubiques en béton par des GP et GPH.

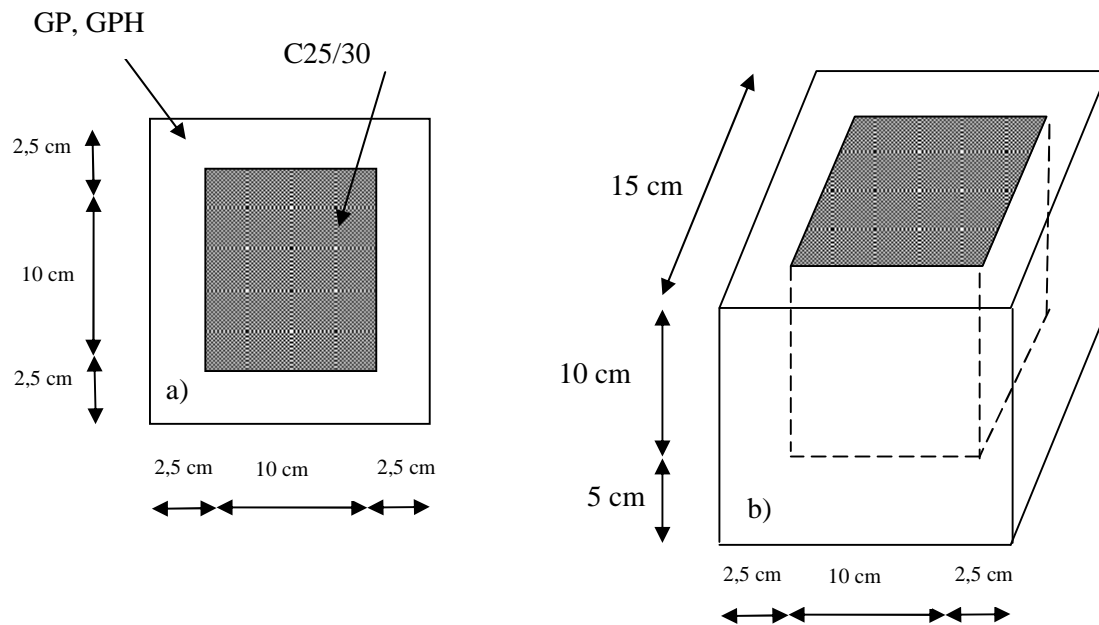


Figure VI.12 : Renforcement des éprouvettes cubiques en béton par GP et GPH sur les cinq cotés a) coupe transversale b) dimensions.

Après écrasement des échantillons composé d'un noyau de C25/30 et d'une couche de renforcement périphérique du GP et GPH sur les cinq cotés, et selon les résultats d'écrasement obtenus (tableau VI.12), il a été remarqué que les contraintes à la compression du nouveau matériau renforcé sont supérieures par rapport au béton classe C25/30.

À sept jours, Le renforcement des cubes avec GP a donné des résultats supérieurs par rapports aux cubes renforcés avec GPH ; En plus, les résultats à la compression des cubes renforcés avec GP et GPH sont inférieurs à la résistance à la compression des échantillons réalisés avec un seul matériau de GP ou GPH.

Donc les couches GP et GPH ont participé comme une couche d'enveloppe autour du matériau C25/30, et ils ont participé positivement dans la distribution des efforts de la compression à l'intérieur de cette nouvelle matrice renforcée.

Ces résultats sont très intéressants, et permettre au futur d'utiliser les géopolymères et les géopolymères hybrides dans les travaux de renforcement des structures existantes, confortement des vieux bâtis et redimensionnement des ouvrages.

Tableau VI.12 : Renforcement des éprouvettes cubiques en béton par des GP et GPH, essai de compression.

Type de renforcement	$f_{c7}$ "MPa"	$f_{c7}$ "MPa" GP seul	$f_{c7}$ "MPa" GPH seul
C25/30+ GP1	36	38	/
C25/30+ GP2	37	41	/
C25/30+ GP3	34	36	/
C25/30+ GP4	31	34	/
C25/30+ GPH1	30	/	33
C25/30+ GPH2	29	/	32
C25/30+ GPH3	29	/	31
C25/30+ GPH4	30	/	32
C25/30	16,55	/	/

### VI.8 Conclusion :

Les essais mécaniques destructifs et non destructifs ont été effectués après la synthèse de l'ensemble des échantillons géopolymères et géopolymères hybrides préparés par notre groupe de travail ; Les résultats obtenus sont très encourageants car le nouveau matériau a une meilleure maniabilité et ouvrabilité et les résistances à la traction et à la compression sont supérieures par rapport à celles du béton conventionnel. Ce qui permet l'utilisation du produit géopolymère à base du sable de dunes au niveau des différents projets de génie civil et des travaux publics.

## *Chapitre VII*

### *Extraction de silicium*

**VII.1 Introduction :**

Au cours de notre travail expérimental au niveau des différents laboratoires, nous avons constaté la possibilité de l'extraction de silicium à partir des réactions chimiques, il s'agit d'une procédure extrêmement innovante pour l'extraction de silicium à partir des gisements de sable. Cette procédure est actuellement en cours de valorisation par notre équipe de recherche, et certainement elle va changer totalement les méthodes de production et participe au développement de cette industrie.

Dans les méthodes universelles, le silicium est obtenu à partir de la silice que l'on trouve notamment dans le sable et le quartz. La silice, dont le nom chimique est dioxyde de silicium, est un assemblage d'un atome de silicium et de deux atomes d'oxygène ( $\text{SiO}_2$ ). Le raffinage du silicium consiste à séparer ces atomes dans un four, étape de forte consommation d'énergie à une température avoisinant les  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  ; Mélangée au carbone, la silice est introduite dans le four où le chauffage provoquera l'extraction de l'oxygène, donnant lieu à l'obtention du produit recherché,

le silicium est un matériau qui intervient dans la composante des cellules photovoltaïques permettant le captage du rayonnement solaire en vue de sa transformation en énergie électrique. Le silicium qui servira à la fabrication des cellules des panneaux photovoltaïques domine l'industrie photovoltaïque des cellules solaires selon un des degrés de propreté appropriés.

**VII.2 Une technique innovante d'extraction de silicium :**

Cette nouvelle technique innovante destinée à la production de silicium pour le développement de l'industrie photovoltaïque a été élaborée par notre groupe de chercheurs selon la procédure mentionnée dans la figure VII.1.

Cette méthode innovante est purement chimique, elle est plus performante et moins coûteuse par rapport aux méthodes universelles pour l'extraction de silicium basées sur la distillation métallurgique avec un traitement thermique. Cette méthode de traitement chimique a permis l'extraction des différents types de silicium utilisés dans l'industrie :

- ✓ Silicium pour l'industrie énergétique,

- ✓ Gel de silice.

Notre procédure a réussi à synthétiser 70 g de nanomatériaux de silicate de sodium (verre d'eau), il s'agit d'une poudre blanche, puis séchée à 25 °C pour une analyse microstructurale, chimique et minéralogique.

Selon les résultats préliminaires des essais physico chimiques, le produit final présente des caractéristiques très encourageantes,

le DRX et le RMN confirme la formation du dioxyde de silicium à partir du sable de dune figure VII.2 et figure VII.4, il s'agit d'une formation cristallisée et homogène selon l'image du MEB (figure VII.3).



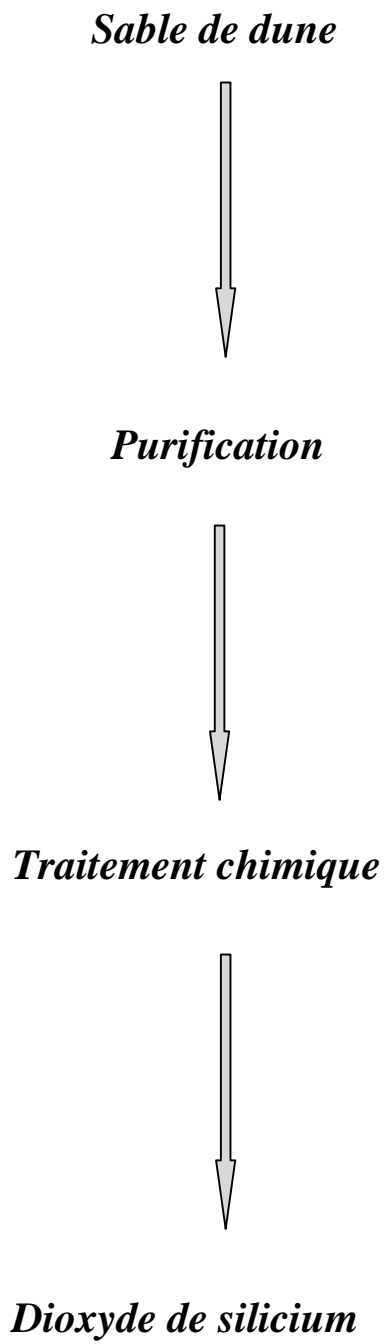


Figure VII.1 : procédure chimique d'extraction du silicium.

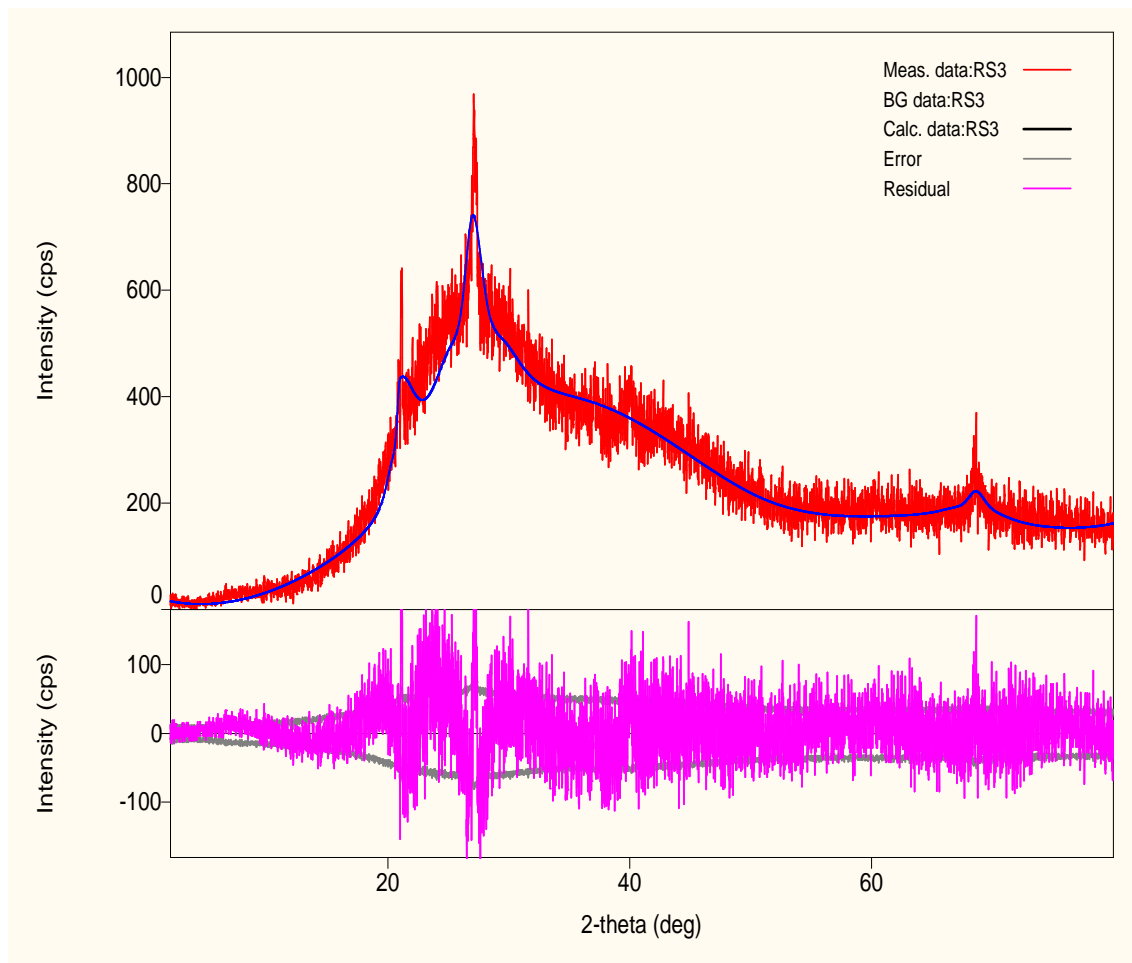


Figure VII.2 : courbe DRX du silicate de sodium « silicium ».

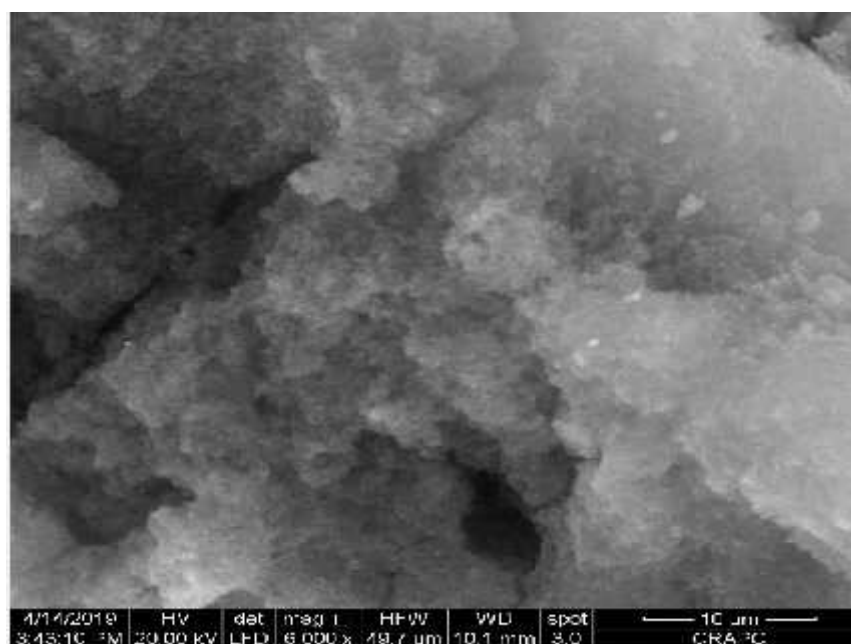


Figure VII.3 : microscope électronique du silicate de sodium « silicium ».

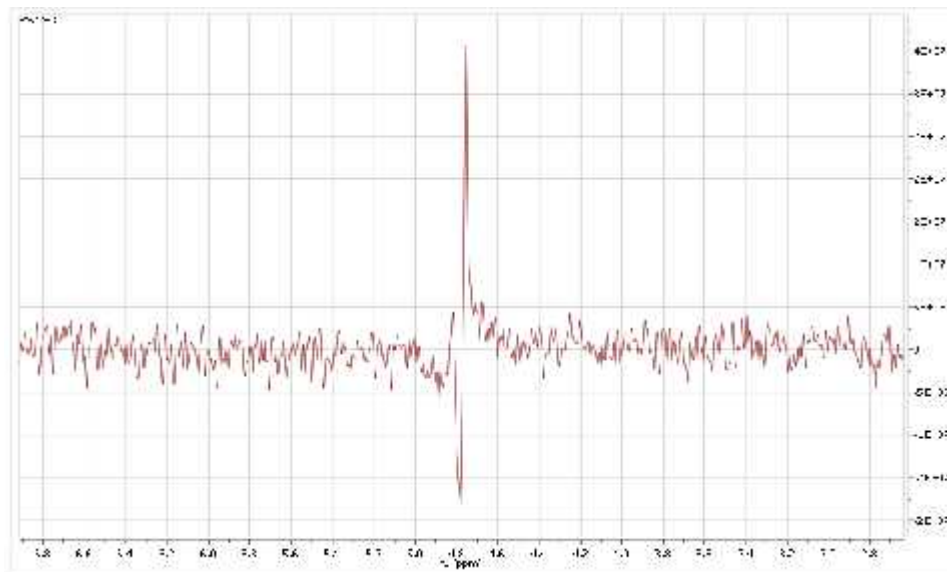


Figure VII.4 : courbe RMN du silicate de sodium « silicium ».

### VII.3 Conclusion :

Cette méthode innovante de l'extraction du silicium à partir des réactions chimiques qui a été développée par notre groupe de chercheurs, permettra au futur de remplacer la méthode d'extraction traditionnelle de l'extraction du silicium basée sur le traitement thermique, et certainement elle contribuera énormément à l'économie nationale par le développement de cette industrie à grande échelle.

*Conclusion Générale  
& perspectives*

C'est grâce aux exigences environnementales actuelles que les recherches scientifiques se dirigent vers de nouveaux matériaux écologiques de faible impact sur l'environnement. Les contraintes environnementales mondiales sur les émissions de CO<sub>2</sub> continuent de soulever des questions sur l'utilisation permanente du ciment Portland ordinaire comme matériau de choix au niveau de tous les travaux de construction.

Parmi les inconvénients du processus de production du ciment Portland, c'est la forte consommation des énergies, les taux de pollution très élevés, et la dégradation des grandes surfaces pour l'extraction du calcaire et de l'argile.

Afin de remplacer le ciment Portland, ce travail a décrit la valorisation du sable des dunes du Sud Algérien avec les cendres volantes de coquilles d'œufs pour la préparation d'un nouveau matériau qui appartient à la famille des géopolymères.

La composition chimique par XRF indique que le gisement du sable de dunes situé dans la région de Naama au Sud Ouest de l'Algérie, a une forte concentration de quartz et un faible pourcentage des oxydes.

Les cendres volantes de la coquille des œufs ont un caractère amorphe, elles présentent des performances permettant leur intégration avec le sable pour former une matrice homogène et rigide sous forme d'un matériau très dur.

La microstructure et les résultats SEM montrent que la coquille d'œuf a été correctement et uniformément répartie dans la matrice assurant la bonne liaison entre les particules des grains de sable, cette adhérence a formé un matériau semblable à une roche.

Le silicate de sodium (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) a été préparé et caractérisé en premier lieu, La synthèse du nouveau matériau en utilisant le procédé hydrothermal a été réalisée après la préparation des matériaux sources de silice et d'alumine.

Les résultats obtenus sont très encourageants, il a été constaté que les cendres volantes peuvent être successivement utilisées avec le sable des dunes pour obtenir des bétons et des mortiers écologiques et durables.

Notre travail est purement expérimental, il a été réalisé par des traitements chimiques au niveau des laboratoires de recherche Algériens, Les nouveaux matériaux géopolymères et

géopolymères hybrides proposé, synthétisés et développés par notre équipe de recherche possèdent de nombreuses propriétés permettant une exploitation et une utilisation à grande échelle. La composition chimique et les conditions de durcissement jouent un rôle important sur les propriétés mécaniques du produit, il s'agit d'un matériau de construction durable et écologique qui devient de plus en plus utilisable.

Contrairement au béton ordinaire qui nécessite un ciment fabriqué préalablement à l'usine, le durcissement des géopolymères est effectué à l'intérieur de la matrice composée par des agrégats et des cendres volantes suite à des réactions chimiques appropriées et adéquates.

Le matériau géopolymère est un matériau innovant idéal pour le remplacement du ciment portland dans tous les domaines de génie civil et travaux publics.

Ce nouveau matériau a d'excellentes propriétés concurrentielles par rapport au béton ordinaire, il s'agit de la résistance à la compression et à la traction élevées qui convient aux diverses applications structurelles, la facilité de mise en œuvre, la maniabilité, le coût très réduit et le transport facile, aussi la matière première est largement disponible en Algérie, elle n'a aucun impact sur l'environnement « pas d'extraction de matériaux » et ne nécessite pratiquement aucune énergie électrique ou thermique.

Pendant le processus de fabrication du géopolymère, une bonne quantité de CO<sub>2</sub> de l'atmosphère est absorbée, en plus les gaz dégagés sous forme de « H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> » n'ont aucun impact sur l'environnement, par contre certains éléments dégagés peuvent être utilisé comme engrais, nous citons en particulier le Potassium K, le Phosphore P et l'Azote N.

Étant une matrice d'alumino-silicate, elle a clairement des propriétés de résistance aux acides et une excellente résistance à l'attaque des sulfates supérieures à celles de la matrice conventionnelle d'hydrate de silicate de calcium trouvée dans le béton, aussi le durcissement du géopolymère sans dégagement de chaleur diminué considérablement le fluage et le retrait, et ce matériau peut être utilisé facilement à nouveau après démolition par broyage et recyclage.

A partir de la matrice de notre géopolymère, plusieurs applications et destinations peuvent être réalisées, béton, mortier, blocs de maçonnerie, revêtement du sol ou mural, habillage des façades, chaussées, trottoirs; Et actuellement, les normes et les codes de béton ordinaire sur la

base du ciment portland peuvent être utilisés dans la conception des éléments des structures réalisés avec des géopolymères et les données de ce travail seront appliquées efficacement pour la synthèse de nouveaux matériaux basés sur d'autres types d'agrégats et des cendres volantes.

Ce produit est prêt à l'emploi, il est adapté à tous les travaux de construction ainsi que l'exploitation industrielle à grande échelle et ne nécessite aucun équipement ou matériel spécial; Les centrales à béton disponibles actuellement sur le marché peuvent être utilisées à l'exception d'une petite modification dans la disposition des bacs de l'eau de gâchage qui seront remplacés par des bacs de réaction en présence d'un personnel qualifié.

Le développement des géopolymères en Algérie, fournit certainement de nouvelles perspectives très encourageantes dans le secteur économique, commercial, social et surtout le développement des zones sahariennes.

Concernant nos futurs projets, il nous semble que ce travail a ouvert des horizons de recherche sur d'autres projets de type expérimental à savoir :

- Réaliser un échantillon de référence à grande échelle en utilisant les géopolymères.
- Étudier le comportement et la résistance des géopolymères au feu, ainsi que la conductivité thermique et électrique.
- Étudier le comportement du GP, et GPH avec les aciers de construction et à la précontrainte.
- Étudier le comportement à long terme des géopolymères « effet de fatigue ».
- Étudier la stabilité sous l'eau.
- Étudier l'adhérence des GP et des GPH avec les matériaux de revêtement « faïence, plâtre, bois, peinture..... ».
- Étudier le comportement du géopolymère avec les adjuvants disponible sur le marché, et de procéder au développement des adjuvants appropriés à ce nouveau matériau.
- Le développement des normes et des codes de calcul propre au géopolymère avec détermination des coefficients de sécurité.
- La recherche d'autres matériaux de base pour la production de nouveaux types de géopolymères.

- La recherche d'autres activateurs de la réaction chimique « sous forme de cendres volantes »

Enfin, ce travail expérimental, s'inscrit dans les axes de recherche de notre laboratoire, et nous espérons avoir apporté un plus à ce domaine des nouveaux matériaux de construction.



## *Références bibliographiques*

- [1] Chen, C. Habert, G. Bouzidi, Y. Jullien, A. (2010): Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production*. 18(5), 478-485.
- [2] Boden, T.A. Marland, G and Andres, R.J. (2010) Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO<sub>2</sub> Emissions. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A. doi 10.3334/CDIAC/00001\_V2010
- [3] Nimisha Thakur, M. Farooq Wahab, Durga D. Khanal, Daniel W. Armstrong. (2019): Synthetic aluminosilicate based geopolymers-Second generation geopolymer HPLC stationary phases. *Analytica Chimica Acta* 1081, 209-217
- [4] Zhang, Z.H. Zhu, H.J. Zhou, C.H. Wang, H. (2015): Geopolymer from kaolin in China: An overview. *Applied Clay Science*.
- [5] Assaedi, H. Shaikh, F.U.A. Low, I.M. (2017): Effect of nanoclay on durability and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites . *Journal of Asian Ceramic Societies*. 5, 62–70
- [6] Assaedi, H. Shaikh, F.U.A. Low, I.M. (2016): Effect of nano-clay on mechanical and thermal properties of geopolymer. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 4, 19–28
- [7] Davidovits, J. (2015) : *Geopolymer Chemistry & Applications*, 4th edition. Institut Géopolymère.
- [8] Thamer Alomayri. (2017): Effect of glass microfibre addition on the mechanical performances of fly ash-based geopolymer composites. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 5, 334–340
- [09] Davidovits, J. (2020) : *Geopolymer Chemistry & Applications*, 5th edition. Institut Géopolymère.
- [10] Eroshkina, N. Korovkin, M. (2016): The Effect of the Mixture Composition and Curing Conditions on the Properties of the Geopolymer Binder Based on Dust Crushing of the Granite. *Procedia Engineering, International Conference on Industrial Engineering*. 150, 1605–1609
- [11]. Akinyemi SA, Akinlua A, Gitari WM, Nyale SM, Akinyeye RO, Petrik LF (2012). An Investigative Study on the Chemical, Morphological and Mineralogical Alterations of Dry Disposed Fly Ash during Sequential Chemical Extraction. *Energy Science and Technology* ; 3:28 - 37.
- [12] I. Olajide Odewale, L. Olusegu Ajala and D.T. Tse, Characterization of Unwana Beach Silica Sand and its Industrial Applications, *International Journal of Science Innovations and*

Discoveries, Vol. 3, N°1, pp. 93 - 100, 2013.

[13]. Siva Prased, D. Rma Krishna, A., (2011). Production and Mechanical Properties of A356.2/RHA Composite International Journal of Advanced Science and technology 33,51-58.

[14]. Ghosal S, Self SA. Particle size-density relation and cenosphere content of coal fly ash. Fuel 1995;74:522 - 529.

[15]. K. Ganesan, K. Rajagopal , K. Thangavel, (2008) “Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete”. Construction and Building Materials 22 1675–1683.

[16]. A. Onera,T, S. Akyuzb, R. Yildiza, (2005) “An experimental study on strength development of concrete containing fly ash and optimum usage of fly ash in concrete”. Cement and Concrete Research 35 1165– 1171

[17]. Filho, J.H., Medeiros, M.H.F., Pereir, E., Helene, P. and Isaia, G.C. (2013),” High Volume Fly Ash Concrete with and without Hydrated Lime: Chloride Diffusion Coefficient from Accelerated Test”, Journal of Materials in Civil Engineering, vol.25, pp.411-418.

[18]. Dr Soma N J, Dr Chandrasekhar (2015), A Comparative Study on Egg Shell Concrete with Partial Replacement of Cement by Fly Ash, International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET), Volume 3, Special Issue-II.

[19]. Hjjas P. Chindaprasirt , P. Kanchanda , A. Sathonsaowaphak , H.T. Cao, (2007) “Sulfate resistance of blended cement containing fly ash and rice husk ash”. Construction and Building Materials 21 1356–1361.

[20]. P. Chindaprasirt, S. Rukzon, (2008) “Strength, porosity and corrosion resistance of ternary bland Portland cement”, rice husk and fly ash mortar. Construction and Building Materials 22 1601–1606 .

[21].Mathur, V.K. Verma, C.L., Gupta, B.S., Agarwal, S.K. and Awadesh Kumar, (2005)“Use of Higher Volume Fly ash in Concrete for Building Sector”, Report No.T(S) 006, CII CANMET-CIDA, HVFA, Project, Environmental Science and Technology Division, Roorkee,

[23]. Tsong Yen , Tsao-Hua Hsu , Yu-Wen Liu , Shin-Ho Chen, (2007) “Influence of class F fly ash on the abrasion–erosion resistance of high-strength concrete”, Construction and Building Materials 21 458–463.

[24]. Skvara, F, Kopecky L, Nemecek J, Bittnar, Z. (2006) microstructure of geopolymer materials based on fly ash. ceramics-Silikaty, 50, (4) 208-215

[25] Xu Hua, Van Deventer, S.J.(2003) Effect of Source Materials on Geopolymerization, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 1698 –1706

- [26]. Mishra A, Choudhary D, Jain N, Kumar M, Sharda N, Dutt D (2008) Effect of concentration of alkaline liquid and curing time on strength and water absorption of geopolymer concrete. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences* . 3:14
- [27]. K. T. Varughese & B. K. Chaturvedi (1996), “Fly Ash as Fine Aggregate in Polyester Based Polymer Concrete”, *Cement & Concrete Composites*, vol.18, pp.105-108.
- [28]. Glasby, T., Day, J., Genich, R., Kemp, M.( 2015). Commercial scale geopolymer concrete construction, In: *Proceedings of the Saudi international building and constructions technology conference*,
- [29]. A.S. Rahman, M.E Hossain, D.W Radford (2018) Synergistic effects of processing and nanofiber reinforcement on the mechanical and ferroelectric performance of geopolymer matrix composites. *Journal of materials research and technology*. 7(1):45–54
- [30]. Williams R., van Riessen, A. (2010). Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD, *Fuel*, 89, 3683 – 3692,
- [31]. Rickard, W.D.A., Williams, R., Jadambaa T., van Riessen, A. (2011) Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications, *Materials Science and Engineering A*, 528, 3390 – 3397,
- [32]. Q Wan, F Rao, S Shaoxia and Y Zhang (2018) Immobilization forms of ZnO in the solidification/stabilization (S/S) of a zinc mine tailing through geopolymerization; *Journal of materials research and technology*; 8(6):5728–5735
- [33]. Capasso I, Lirer S, Flora A, Ferone C, Cioffi R, Caputo D, Liguori B (2019) Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers. *Journal of Cleaner Production* 220:65–73
- [34] Raja, M. A, Rajalakshmi, S, Valliappan, S, Dhivya, K. S. (2017): Utilisation of granulated marble in geopolymer concrete. *International Research Journal of Engineering and Technology*. 4(12), 1705-1708
- [35]. Skavara F., Kopecky L., Nemecek J ., Bittna Z. B . (2006), Microstructure of geopolymer materials based on fly ash , *Ceramics-Silicaty*. 50, 208.
- [36]. Al Bakri AMM, Kamarudin H, Binhussain M, Khairul NI, Zarina Y, Rafiza AR (2011) The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers. *Physics Procedia* 22:286–291
- [37]. Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT (1999) Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. *Cement and Concrete Research* 29(8):1323–1329
- [38]. D. M. J. Sumajouw. D. Hardjito. S. E. Wallah. B. V. Rangan. (2007) Fly ash-based geopolymer concrete: study of slender reinforced Columns. *Journal Mater Sci* 42, 3124–3130

- [39]. Mishra Anurag, Choudhary Deepika, Jain Namrata, Kumar Manish, Sharda Nidhi, and Dutt Durga, (2008). effect of concentration of alkaline liquid and curing time on strength and water absorption of geopolymer concrete. *ARN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 3, 14
- [40]. Malkawi A.B, Nuruddin M.F, Fauzi A, Almattarneh H, Bashar S.M (2016). Effects of Alkaline Solution on Properties of the HCFA Geopolymer Mortars. *Procedia Engineering* , 148, 710- 717
- [41]. M. Tangstad, (2013) 'Ferrosilicon an Silicon Technology', Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway. *Handbook of Ferroalloys. Theory and Technology* 179-220
- [42]. R. Perruchoud and J.C. Fischer, (2017) 'High Purity Composite Briquette for Direct UMG-Si Production in Arc Furnaces', *Journal of Siberian Federal University. Chemistry R&D Carbon Ltd*, CH-3960 Sierre, Switzerland, 10, 58-66
- [43]. Cioffi, R.; Maffucci, L.; Santoro, L. (2003) Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources, Conservation and Recyclin*, 40, 27–38.
- [44]. Buchwald, A.; Hohmann, M.; Posern, K.; Brendler, E. (2009) The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Applied. Clay. Science.*, 3, 300–304.
- [45]. Xu, H.; van Deventer, J.S.J. (2000) The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59, 247–266.
- [46]. J.Fort, R.Novotny, E Vejmelková, A Trník, P Rovnaníková, M. Keppert , V. Pommer and R. Cerny. (2019) Characterization of geopolymers prepared using powdered brick. *Journal of materials research and technology* 8(6) : 6253–6261
- [47]. Ferone, C.; Colangelo, F.; Cioffi, R.; Montagnaro, F.; Santoro, L. (2013) Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binders. *Advances in Applied Ceramics*, 112, 184–189.
- [48]. Ferone, C.; Colangelo, F.; Messina, F.; Santoro, L.; Cioffi, R. (2013) Recycling of pre-washed municipal solid waste incinerator fly ash in the manufacturing of low temperature setting geopolymer. *Materials*, 6, 3420–3437.
- [49]. E.F.C Pires, T.V Lima, F.J.V Marinho, A.S de Vargas, E.C. Mounzer, F. A.I. Darwish, and F.J. Silva.(2019) Physical nonlinearity of precast reinforced geopolymer concrete beams. *Journal of materials research and technology* ;8(2) : 2083–2091
- [50]. V.S Cândido, A.C Rios da Silva, N.T Simonassi, E.S Lima, F.S da Luz and S.N

Monteiro (2018) Mechanical and microstructural characterization of geopolymetric concrete subjected to fatigue. *Journal of materials research and technology*; 7(4):566–570

[51] J. Perez-Ramirez , G. Mul , F. Kapteijn , J.A. Moulijn ,A (2001) spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydrotalcites, *Journal of material chemistry*. 11 2529–2536 .

# *Annexe*

## **Normes utilisées :**

### **1) Normes algériennes :**

NA 5136 : détermination de la résistance en compression uniaxiale, méthodes d'essai des pierres naturelles

NA 17004 : évaluation de la résistance à la compression sur site des structures et des éléments préfabriqués en béton

NA 16002 : Béton- Spécification, performances, production et conformité.

NA 5092 : Essais sur béton frais —Échantillonnage « prélèvement »

NA 5074 : Essais sur béton durci — Forme, dimensions et autres exigences relatives aux éprouvettes et aux moules.

NA 5075 : Essai sur béton durci — Résistance à la compression des éprouvettes.

NA 5071 : Essais pour béton dans les structures — Carottes — Prélèvement, examen et essais en compression.

NA 2786 : Essais pour béton dans les structures — Essais non destructifs — Détermination de l'indice de rebondissement.

NA 5093 : Essais sur béton durci — Confection et conservation des éprouvettes pour essais de résistance.

NA 442 : ciment Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants

NA 5027 : béton- auscultation sonique – mesure du temps de propagation d'ondes soniques dans le béton

NA 5076 : essais pour béton durci résistance en compression caractéristiques des machines d'essai

NA 5039 : Essais sur béton durci — Confection et conservation des éprouvettes pour essais de résistance.

### **2) Norme étrangère :**

NF EN 12390-5 Juin 2019 : Essai pour béton durci.



*Valorization of Raw Materials Based on Fly Ash of Eggshells and Algerian Sand Dune (Southern West of Algeria) for Synthesis of Environmentally Cementitious Materials: Synthesis and Characterization*

**Abdelghani Brahimi, Mourad Meghachou, Hichem Abbad, Abdelkader Rahmouni, et al.**

**Geotechnical and Geological  
Engineering**

An International Journal

ISSN 0960-3182

Geotech Geol Eng

DOI 10.1007/s10706-020-01598-7



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



# Valorization of Raw Materials Based on Fly Ash of Eggshells and Algerian Sand Dune (Southern West of Algeria) for Synthesis of Environmentally Cementitious Materials: Synthesis and Characterization

Abdelghani Brahim <sup>1</sup> · Mourad Meghachou <sup>1</sup> · Hichem Abbad <sup>1</sup> · Abdelkader Rahmouni <sup>1</sup> · Mohammed Belbachir <sup>1</sup>

Received: 19 January 2020 / Accepted: 12 October 2020  
© Springer Nature Switzerland AG 2020

**Abstract** The dominant cementitious materials based on fly ash are attracting attention in the global research community because of their properties that affect their performance such durability, mechanical properties, physical–chemical properties and reduction of carbon dioxide. The present study relates to an economical and environmentally method, capable of being implemented in 2 simple steps. Method of preparing new green cementitious material based on eggshells rich in calcium (Ca) and sand dune (southern of Algeria) rich in silica (SiO<sub>2</sub>). The first step of preparing SiO<sub>2</sub> from sand include sand obtained with size less than 100 microns by washing with an alkali and hydrochloric acid (HCl) followed by washing with distilled water. The sand particles are then dried at room temperature. Further, the second step includes a preparation of fly ash of eggshells with particles size in a range of 100–120 microns. The method includes mixing the silicon dioxide and fly ash particles in predefined ratio, heating the mixture at a temperature for predefined time. Cementitious material was finally

obtained. The optimal mix has a compressive strength of 49.71 Mpa, is the most flexible ( $E = 2.63$  GPa and ductile ( $\epsilon_r = 65.42\%$ ). The chemical and physical properties of the prepared cementitious material were analyzed by several technics such as XRF, XRD and SEM.

**Keywords** Fly ash · Geopolymer · Silicon dioxide · Sodium silicate · Sand dune · Eggshells

## 1 Introduction

In the recent years, there has been a higher awareness on the hazardous solid waste generation and its impact on human health, as well as an increased focus on the environmental consequences of waste disposal. This forces the industry to find alternative ways to reuse waste materials. One solution is to reuse the waste materials to create geopolymers as an alternative to cement Ferone et al. (2019); Capasso et al. (2019). Sand dune is any accumulation of sand grains shaped into a mound or ridge by the wind under the influence of gravity Alireza et al. (2010). Sand dunes are comparable to other forms that appear when a fluid moves over a loose bed, such as subaqueous “dunes” on the beds of rivers and tidal estuaries and sand waves on the continental shelves beneath shallow seas Akinyemi et al. (2012a, b). Dunes are found wherever loose sand is windblown: in deserts, on beaches, and

---

A. Brahim <sup>1</sup> · M. Meghachou <sup>1</sup> · H. Abbad <sup>1</sup>  
Laboratory of Civil Engineering and Environment,  
Department of Civil Engineering, Djillali Liabes  
University, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

A. Rahmouni (✉) · M. Belbachir <sup>1</sup>  
Laboratory of Polymer Chemistry (LCP), Department of  
Chemistry, University of Oran1 Ahmed Benbella, BPN  
1524 El'Menouer, 31000 Oran, Algeria  
e-mail: ramaek23@yahoo.fr

even on some eroded and abandoned farm fields in semiarid regions Al Bakri et al. (2011). The Algerian Sahara is made up of 9 strictly Saharan wilayas (Adrar, B  char, Biskra, El Oued, Gharda  ia, Illizi, Ouargla, Tamanrasset and Tindouf) as well as a predominantly Saharan wilaya (Laghouat) and 3 have minority Saharan areas in the south (Djelfa, El Bayadh and Naama) Arun Kumar et al. (2011a; b). The Sahara Desert covers almost 90% of the Algerian territory; it is crossed by “ergs” (sand dunes). Lime mortars are believed to have been developed in ancient Egypt Buchwald et al. (2009). These generally harden and gain strength by the evaporation of water and the absorption of carbon dioxide from the atmosphere. This results in the gradual conversion of the lime into calcium carbonate, commonly known as air lime Babajide et al. (2010). Cementitious materials contribute to the properties of hardened concrete through hydraulic or pozzolanic activity. Typical examples are fly ashes, slag cement (ground, granulated blast-furnace slag), and silica fume Chindaprasirt et al. (2008). These can be used individually with Portland or blended cement or in different combinations. Cementing materials are often added to concrete to make concrete mixtures more economical, reduce permeability, increase strength, or influence other concrete properties Chindaprasirt et al. (2007). **Fly ash**, the most commonly used pozzolanic in concrete, is a by-product of thermal power generating stations. Commercially available fly ash is a finely divided residue that results from the combustion of pulverized coal and is carried from the combustion chamber of the furnace by exhaust gases. **Slag Cement**, formerly referred to as ground, granulated blast-furnace slag, is a glassy, granular material formed when molten, iron blast-furnace slag is rapidly chilled typically by water sprays or immersion in water and subsequently ground to cement fineness Cioffi et al. (2003). Slag cement is hydraulic and can be added to cement as a cementitious material Ferone et al. (2013a, b, c). **Silica fume**, also called condensed silica fume or micro-silica, is a finely divided residue resulting from the production of elemental silicon or aluminum–silicon alloys that is carried from the furnace by the exhaust gases. Silica fumes, with or without fly ash or slag, is often used to make high strength concrete Ferone et al. (2013a, b, c). Cementitious materials for concrete are fine mineral powders. When these materials are mixed with water, they react chemically to form a strong rigid mass that

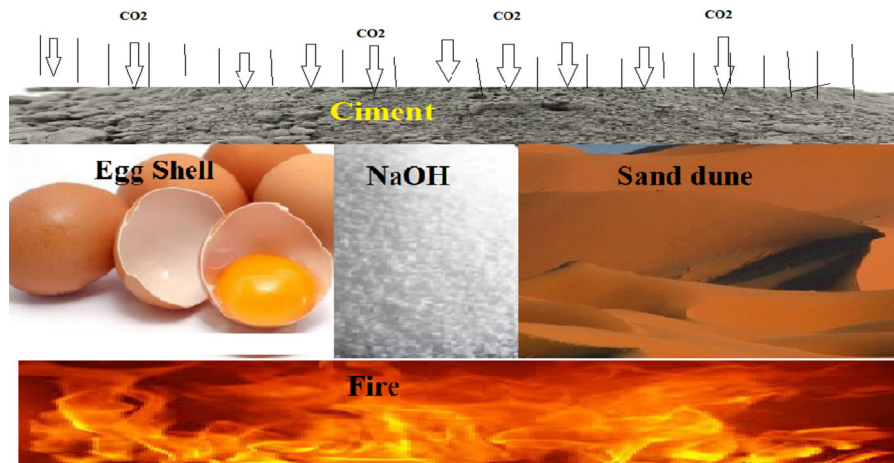
binds aggregate particles together to make concrete Filho et al. (2013). In recent years, the dominant cementitious materials have been industrial by products such as fly ash. The experimental proposed of geopolymers synthesized taking place in (Scheme 1). Fly ash of eggshells (FAES) is collected from the exhaust flow of furnaces burning finely ground coal. The finer fractions are used as a Portland cement extender. FAES reacts with sodium hydroxide (NaOH) in the presence of water to form cementing compounds consisting of sodium silicate hydrate. This reaction is called pozzolanic and FAES may be described as a synthetic pozzolanic. The hydration of Portland cement produces significant amounts of calcium hydroxide, which does not contribute to the strength of the hardened cement paste Ganesan et al. (2008). The combination of FAES and sand dune rich in silicon and aluminum is a practical means of using FAES and converting calcium to a cementing compound Glasby et al. (2015). This paper reports the investigation conducted on the effect of fly ash of egg shell and sand dune on the properties of geopolymers synthesized. Geopolymers were made with sand dune and various percentages of fly ash (FAES). The main objective of this work is the valorization of sand dune (southern west of Algeria) and fly ash of eggshells for synthesis of eco-friendly cement which owns good mechanical and physical–chemicals properties. The composition, structure, microstructure and texture of the fly ash, sand dune and geopolymers (cementitious materials) were investigated using several methods such as XRD, XRF and SEM. Some properties of geopolymers derived from fly ash and sand dune have also been studied.

## 2 Experimental Section

### 2.1 Materials and Methods

All reagents in this work were of analytical grade and used as received without further purification. NaOH and HCl (36%) were used as initiator from sigma Aldrich (French). The sand dune used in this work came from a quarry located in Naama (southern west of Algeria).

The raw fly ash samples were analyzed for chemical composition, mineralogy, morphology and molecular structure using XRF (Philips 1404 Wavelength



**Scheme 1** proposed materials for synthesis of different geopolymers (GPs)

Dispersive spectrometer), XRD (Philips Analytical pw3830 X-ray generator), SEM (LEO SEM 1450) and FTIR (Perkin Elmer spectrum 100) respectively.

**A**-The silica sand in these experiments was from dune sand (west south of Algeria). For the first part of the experiment, 100 g of dry sand have been processed by 200 ml of hydrochloric acid for 30 min at ambient temperature. For the second part of experiment, all leaching tests were conducted in a 250 ml glass beaker placed on a heater, with a magnetic stirrer having a controller unit. When the required temperature (80 °C) of the beaker contents (100 ml of acid) was reached, approximately 30 g of dry sand were added into the beaker, while the contents of the beaker has been stirred at a constant speed of 200 rpm. The beaker was covered to prevent losses by evaporation. From leaching solution an amount of sample of the reaction mixture was taken out at pre-determined time intervals, filtered, repeatedly washed with distilled water to remove any unspent acid and then dried at 110 °C for 1 h. All experiments were carried out in duplicate and sometimes repeated again and the mean values are reported. The chemical composition of the silica sand sample used in this study was determined before leaching, using XRF analysis. The results are presented in (Table 1).

**B**-A fly ash sample was collected from a eggshells as raw material washed firstly with distilled water and then by acidic solution (HCl 1 M) to remove impurity and minimize rate of limine (CaO). After drying and when all moister was removed then this sample takes for calcination under 700–850 °C then dried at 25 °C.

**Table 1** Chemical composition of different form of Sand dune (SD)

Oxide (W%)	Sample			
	SD-Raw	SD-HCl	Water glass	Silicon
SiO <sub>2</sub>	90.04	90.83	96.99	99.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.56	7.45	1.61	0.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.29	0.29	0.20
CaO	0.56	0.52	0.21	0.15
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00
SO <sub>3</sub>	0.35	0.32	0.65	0.07
K <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.00	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.01	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.09	0.00	0.02
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.09	0.04	0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.02	0.01	0.01	0.01
CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00
LOI	0.02	0.38	0.20	0.03

The XRF analysis was conducted to characterize the fly ash sample. The results of the XRF test are shown in (Table 2). It is clear that the sample is rich in limine and silica making it a suitable raw material for the geopolymerisation process. The fly ash particle size was below 100 μm, so there was no need for any pretreatment. Chemical composition of fly ash was determined by X-ray fluorescence analysis, the results of which are displayed in (Table 1). It is obvious that

**Table 2** Composition of different form of eggshells and fly ash obtained by Fluorescence spectroscopy (XRF)

Oxide (W%)	Sample			
	ES-Raw	ES-HCl	Fly ash	Fly ash-NaOH
SiO <sub>2</sub>	0.240	0.060	0.002	0.060
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0.040	–	0.030
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.040	0.010	0.007	0.010
CaO	61.130	35.390	63.69	36.230
MgO	0.500	0.520	0.570	0.530
SO <sub>3</sub>	0.100	0.090	0.090	0.090
K <sub>2</sub> O	0.042	0.040	0.060	2.950
Na <sub>2</sub> O	0.085	2.920	0.190	0.210
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.020	0.250	0.280	0.230
TiO <sub>2</sub>	0.017	–	0.020	–
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006	–	0.010	–
ZnO	0.005	0.004	0.010	0.010
SrO	0.025	0.012	0.030	0.010
CO <sub>2</sub>	–	59.800	–	58.640
LOI	38.600	60.650	34.950	59.650

the major element of the investigated fly ash was CaO (63.69%).

**C-**The sodium silicate called water glass (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) was synthesized in our laboratory (laboratory of polymer chemistry at Oran1 University of Algeria) by using 100 g of sand dune washed with acidic solution (HCl 1 M) and dried at 25 °C then mixed with 200 g of sodium hydroxide (NaOH 13 M). The mixture was fused using a platinum crucible using in an electrical-fired furnace at 850 °C for one hours and a heating rate of 5 °C/min. The melt was left to cool and solidify in the crucible. our procedure managed to synthesize 70 g of sodium silicate nanomaterials (water glass), it is white powder, then was dried at 25 °C for microstructural, chemical and mineralogical analysis.

## 2.2 Synthesis of the Geopolymers (GPs)

Method of preparing new green cementitious material (geopolymers) consisting on eggshells rich in calcium (Ca) and sand dune (southern of Algeria) rich in silica (SiO<sub>2</sub>) based on 2 steps. The first step of preparing SiO<sub>2</sub> from sand include sand obtained with size less than 100 microns by washing with an alkali and

hydrochloric acid (HCl) followed by washing with distilled water. The sand particles are then dried at room temperature. Further, the second step includes a preparation of fly ash of eggs shell with particles size in a range of 100–120 microns. Fly ash called (FAES) classified as (F) washed with acidic solution (HCl 1 M) to eliminate impurity and minimize the rate of calcium and limine as producers of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), then calcined at 700 °C–900 °C and dried at 25 °C for analysis. The method includes mixing the silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) and fly ash particles in predefined ratio, heating the mixture at a temperature for predefined time. Finally, we prepare four samples of geopolymers (cements) for comparison purposes as shown in (Table 3). The resulting mixture was poured into a mould and left at room temperature in 24 h, then placed in an oven at 80 °C for 24 h. The results of the XRF test are shown in (Table 4). It is clear that the sample is rich in limine and silica making it a suitable raw material for the geopolymerisation process.

## 3 Results and Discussion

Cementitious materials in general have been synthesized using fly ash of eggshells acted by alkali solution and silicate sodium from sand dune (Southern of Algeria). Many researchers stated that geopolymers are good candidates for water absorber due to their microstructure Ghosal et al. (1995). Moreover, geopolymer specimen synthesized with NaOH molar ratio shows higher water storage capacity Hassan et al. (2015). X-ray diffraction proved geopolymer formation. On the basis of this analysis the prepared geopolymer confirmed quartz as the main component, hematite, calcite ferrite and mullite are observed and it can be stated is responsible for geopolymer networking. Thus, it is confirmed that only the amorphous part of these reagents present reactivity under alkaline conditions, acting as a geopolymer precursor and substitute for metakaolin.

### 3.1 Analysis of Raw Material

#### 3.1.1 Different form of Sand Dune

The most common constituent of our sand dune is silica (SiO<sub>2</sub>), usually in the form of quartz, which,

**Table 3** Procedure for synthesized geopolymers (GPs)

Geopolymers (GPs)	Mass (g) ratio
GP-1: Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, H <sub>2</sub> O	1.75:3.00:1.00:2.25
GP-2: Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, SiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	1.75:3.00:1.00:0.5:2.25
GP-3: Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	1.75:3.00:1.00:0.5:2.25
GP-4: Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	1.75:3.00:1.00:0.5:2.25
GP-5: Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	1.75:3.00:1.00:0.5:2.25
GP-7: Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , FAES, NaOH, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	1.75:3.00:1.00:0.5:2.25

**Table 4** Chemical composition of fly ash water glass and different form of geopolymers

Oxide (W%)	Sample							
	Fly ash	Water glass	GP1	GP2	GP3	GP4	GP5	GP6
SiO <sub>2</sub>	0.06	96.99	17.66	17.21	13.86	14.11	14.20	14.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	1.51	0.00	0.01	14.79	10.84	0.03	15.72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.29	0.08	0.11	0.04	0.06	8.07	7.65
CaO	36.23	0.21	23.55	23.72	19.64	18.68	19.12	17.27
MgO	0.53	–	0.21	0.22	0.21	0.19	0.17	0.20
SO <sub>3</sub>	0.09	0.65	0.11	0.16	0.10	0.12	0.16	0.14
K <sub>2</sub> O	2.95	–	0.06	0.06	0.04	0.05	0.05	0.04
Na <sub>2</sub> O	0.21	–	30.45	30.57	26.03	31.20	29.90	26.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	–	0.10	0.10	0.08	0.09	0.09	0.08
TiO <sub>2</sub>	–	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	0.002	0.004	0.002	–	0.02	0.02
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	0.003	0.004	0.003	–	0.02	0.02
ZnO	0.01	–	0.001	0.001	–	–	0.01	0.003
SrO	0.01	0.01	0.012	0.013	0.01	0.01	0.01	0.01
CO <sub>2</sub>	58.64	–	–	–	–	–	–	–
LOI	59.65	2.84	27.74	27.79	25.17	24.63	28.11	19.44

because of its chemical inertness and considerable hardness, is resistant to weathering. The composition of sand is highly variable, depending on the local rock sources and conditions. X-ray Fluorescence (XRF) is the best technique to detect even the minor concentrations of elements in a sample. Results are shown in (Table 1).

X-Ray Diffraction (XRD) on powder is a technique commonly used for the identification of crystalline phases in a material. The diffraction lines of the compound, specific to each crystal structure, indicate the nature of the phases in the compound. The diffractometer used is a Bruker D8 Focus with a ray tube X with copper anticathode  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$  and  $\lambda_{K\alpha 2} = 1.5445 \text{ \AA}$ . The geometry is of the Bragg Brentano type, and a  $\theta$ – $2\theta$  assembly is used: in this configuration, the incident beam makes an angle  $\alpha$  with the sample surface and the detector is in position

$2\theta$  with respect to the  $\beta$ -incident beam, as indicated in all figures Moreno et al. (2005). In the case of our diffractometer, the detector and the sample are mobile and the source is stationary. The Intensity  $2\theta$  experimental diagram shows diffraction lines when the plans satisfy Bragg's law:  $dhkl \sin \theta = n \lambda$

Where  $dhkl$  is the inter-sectional distance (i.e. distance between 2 crystallographic planes);  $\theta$  is the Bragg angle;  $n$  is the diffraction order (integer);  $\lambda$  is the wavelength of X-rays.

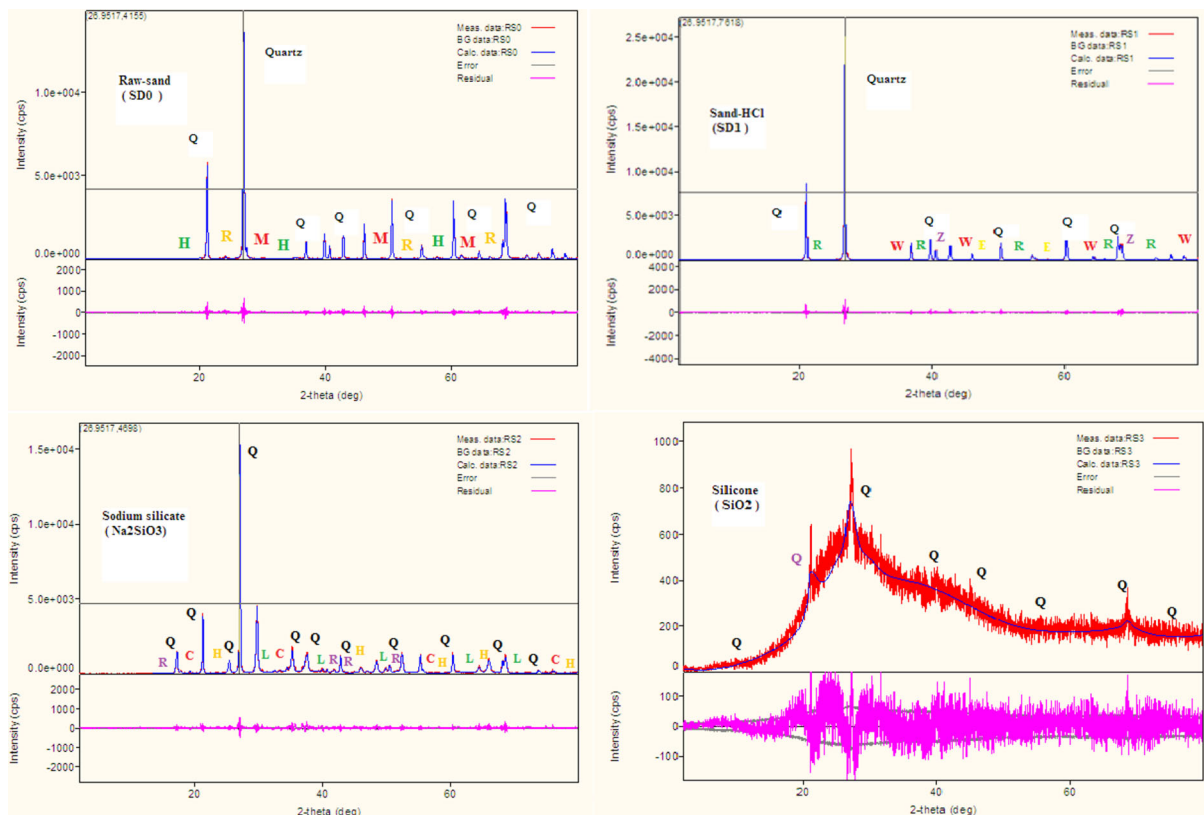
According to (Table 1), we show that sand dune is very rich in silica in different forms (90.04–99.16%). This sand has a low concentration of alumina even lower concentration of other oxides such as the hematite, the free rutile, the butschliite, zincite, calcite and magnetite, which were also found in the raw material. In order to determine the parameters and the structure of the crystal lattice of our sand dune

samples, we have used the X-ray diffraction which turns out to be the only technique for the determination of these parameters. The XRD spectrum of different of sand dune is shown in (Fig. 1) and we observe the appearance of all peaks related to the presence of alpha-quartz in our sand sample, confirming the high crystallinity. In all figures we observe the appearance of all peaks relating to the presence of alpha-quartz in our sand sample, confirming the increased crystallinity. According to these results, we attest other phases than quartz (minor quantities). This result confirms the latest result found by XRF analysis Mathur et al. (2005). The crystallographic parameters of sand have been determined through X-ray diffraction analysis and silica sand has a hexagonal crystal system and crystallographic parameters are:  $a = b = 4.6010 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.3896 \text{ \AA}$ .

X-ray patterns of the synthesized silicate glass (Fig. 1) shows a characteristic broad diffuse peak at  $2\theta = 18^\circ\text{--}40^\circ$  due to their X-ray amorphous and complex structure of the silicates Mishra et al.

(2008). Furthermore, there is no crystalline phase peak in XRD patterns due to the silicate compositions. However, crystalline phases peaks appeared in the XRD pattern of the ground mixture, owing to the quartz sand ( $\text{SiO}_2$ ) at  $2\theta = 21^\circ, 27^\circ, 43^\circ, 60^\circ$ .

The sodium silicate glass synthesis in this study is XRD amorphous, with a dense surface morphology. The glass is enriched in Si than Na and Al and the average atomic composition is homogeneous throughout the entire glass Olajide Odewale et al. (2013). It is further established that, the synthesized glass has a  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  molar ratio of 0.55 and the possible composition is  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Given this less molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  and this composition, it can be concluded that the synthesized silicate has a homogenous structure which are associated with less molar ratio and the less  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents respectively Onera et al. (2005). A study by other research on sodium silicate binder has also reported a broad halo peak registered between  $2\theta = 16^\circ$  and  $2\theta = 30^\circ$ , and it was attributed to silicate gel, lacking long-range order Perruchoud et al. (2017).



**Fig. 1** XRD patterns of raw sand, sand treated with 1 M HCl, sodium silicate  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and silicon dioxide  $\text{SiO}_2$

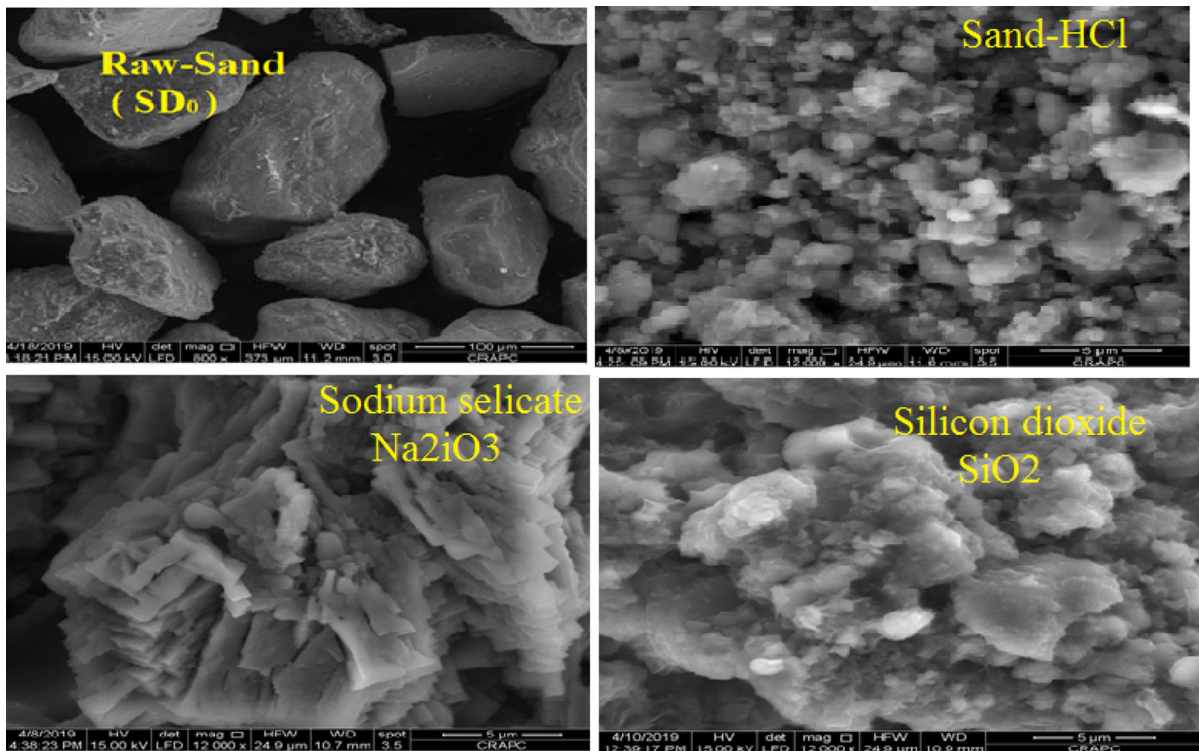


Another Alkali-silicate gel XRD analysis have also observed a strong reflection at  $2\theta = 26^\circ$  for all silicate gel with various  $\text{Na}_2\text{O}$  contents Palomo et al. (1999). The raw materials used in this work are sand dune (Southern of Algeria) rich in silicon. Silica is the principal constituent of the sand moulds. Granular particles of silica sand, principally comprises 50–95% of the total material of a molding mixture Papadakis et al. (1999). They differ as per their physical and chemical properties e.g. average grain size, their shape and distribution, their chemical composition, their refractoriness and thermal stability Quercia et al. (2013a). To study the microstructure of different forms of sand, we examine powder sample and we used scanning electron microscopy (SEM) to observe and describe the internal structure. The images of grains sand dune of different forms are shown in (Fig. 2). The sand grains may be rounded angular or sub-angular Andini et al. (2008). The SEM micrographs show the synthesized glass surface morphology characterized by a dense morphology with cracks in the other hand our micrograph show the glass surface characterized by chemical trace, then we suggest that

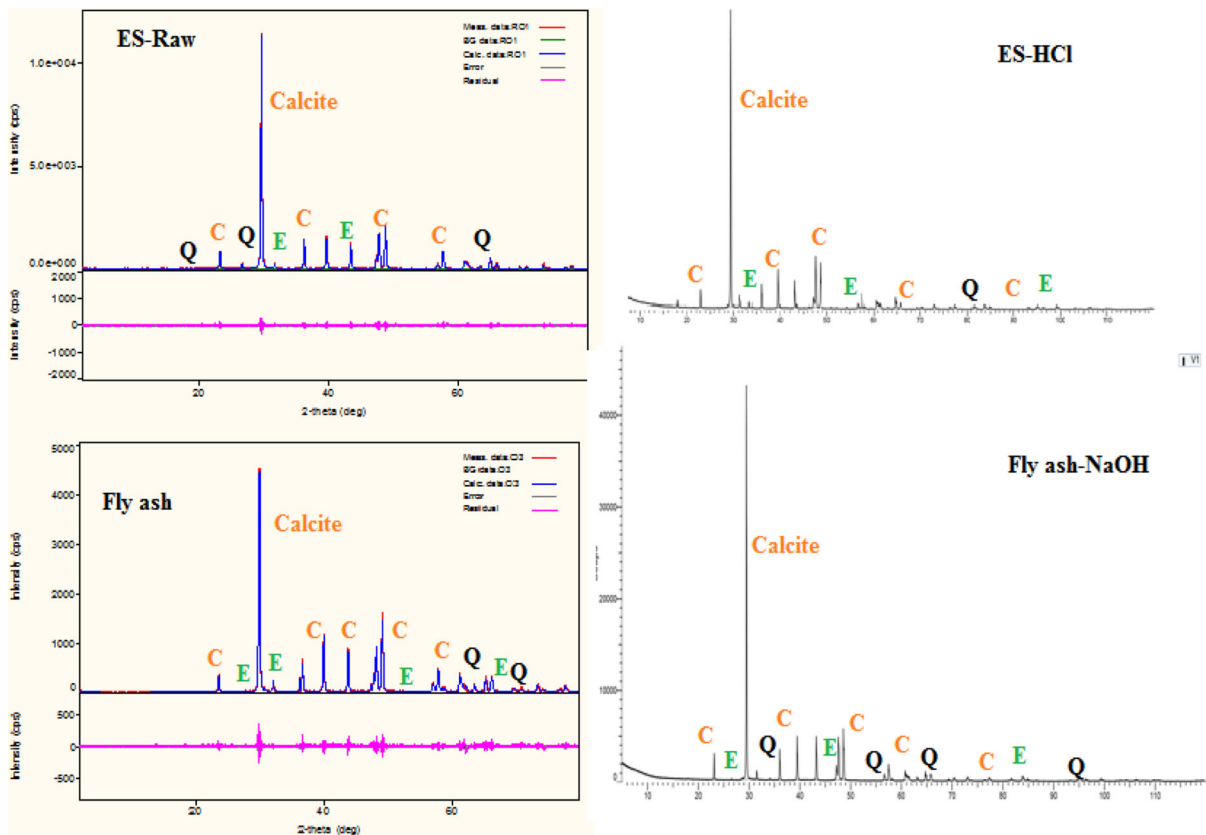
is sodium (Na) of the silicate sodium used Rickard et al. (2011).

### 3.1.2 Different form of Eggshells and Fly Ash

Fly ash consists of minerals, which include silicon, aluminum, iron, calcium, magnesium and traces of titanium and organic matter, such as carbon. Elemental composition of different form of eggshells and fly ash were shown in (Table 2). CaO content increased from 61.13 in raw eggshell to 63.69% in calcined eggshells by XRF analysis. From this result, it showed the  $\text{CaCO}_3$  had approximately converted to CaO Shi et al. (2006a). Additionally, other chemical compositions contain in the calcined eggshells were MgO (0.50%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.04%), SrO (0.025%) reported that the percentage of CaO in calcined eggshells was 97.4%, while the percentage of other chemical compositions were 0.50 for MgO, 0.50% for  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.02% for  $\text{SO}_3$ , 0.10% for  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.042% for SrO, 0.04% for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and 0.00% for CuO Skavara et al. (2006). Results showed that CaO was the most abundant element in the eggshells as the  $\text{CaCO}_3$  was the main



**Fig. 2** SEM micrographs of the different forms of sand dune (southern of Algeria)

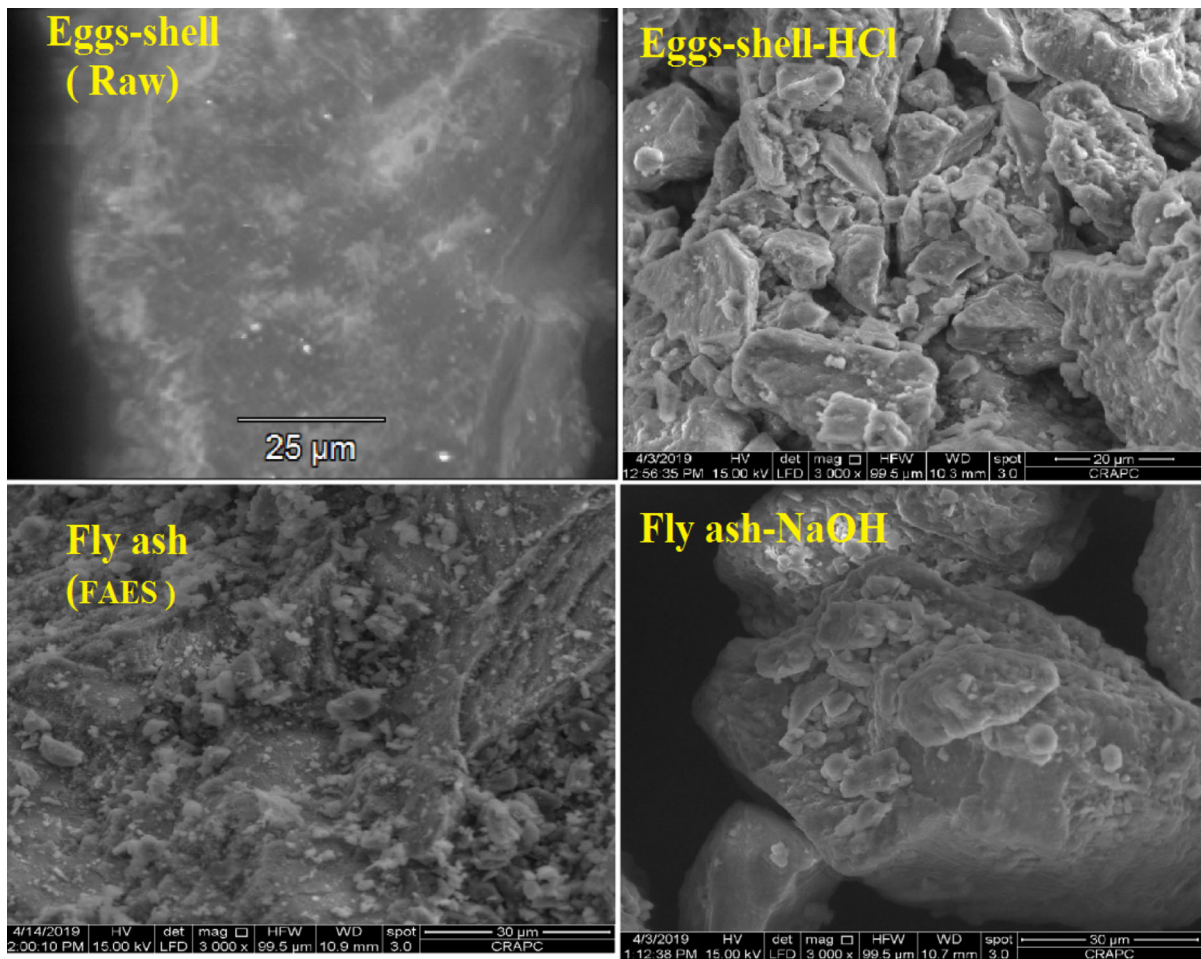


**Fig. 3** XRD patterns of different form of raw eggshells and fly ash

presence in the eggshells. Small amount of other compositions in the eggshell considered that the waste eggshell could be natural carbonate-based material.

XRF analyses provide highly precise, and if calibrated properly, accurate data on the bulk chemistry of a sample. The chemical data can be converted into forms more applicable to geoscientists and engineers, providing mineral compositions and reservoir properties Skavara et al. (2006). The chemical compositions characteristics of the raw eggshells, calcined eggshells and fly ash of eggshells were determined using XRF. XRF analysis of raw eggshells and fly ash of egg shell and activated fly ash were presented in (Table 2). The eggshells consists of several mutually through-growing layers of  $\text{CaCO}_3$  Skavara et al. (2005). Powder diffraction analysis nowadays may include application of different diffraction geometries and analysis of peak positions, intensities and widths. Different kinds of eggshells in the powder form or as a whole from both sides of the

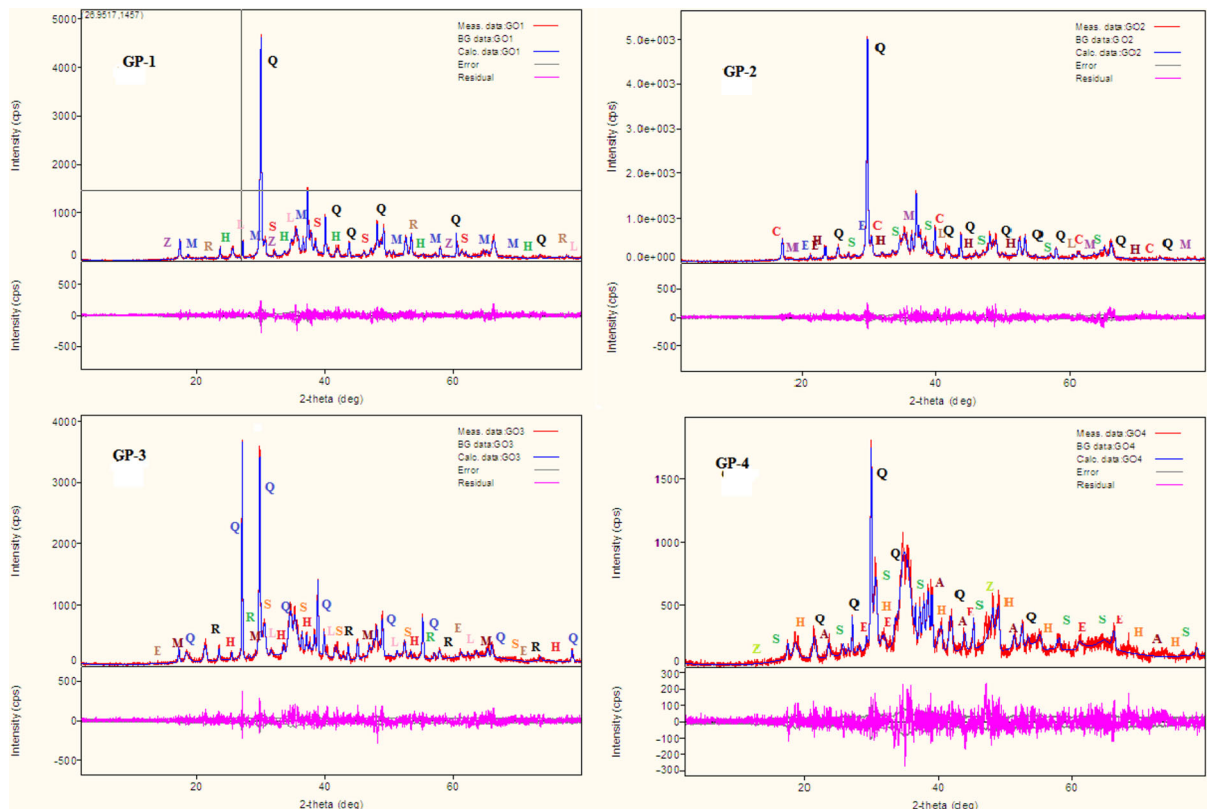
shell were examined by diffractometer method. This makes possible a complete XRD-ray analysis phase analysis, structure crystallite size and texture analysis Soma and Chandrasekhar (2015). In our present work we have tried to perform more complete diffraction analysis of different forms of egg-shells. XRD analysis of raw eggshell ( $\text{CaCO}_3$ ) and fly ash eggshells ( $\text{CaO}$ ) were presented in (Fig. 3). For the raw eggshells, main peak was observed. These peak values were the characteristics of  $\text{CaCO}_3$  and the peak for the fly ash eggshells characteristics of calcium oxide (Fig. 3). The XRD result of sample of eggs shell leaching with HCl (1 M) summarized by (Fig. 3) exhibit characteristic diffraction at an angle  $2\theta = 23.101^\circ$  corresponds to a  $d(001)$  spacing of  $3.847^\circ$ ,  $2\theta = 29.466^\circ$  which corresponds to a  $d$  spacing of  $3.028^\circ$ ,  $2\theta = 36.039^\circ$ ,  $39.439^\circ$ ,  $43.244^\circ$ ,  $47.213^\circ$ ,  $47.625^\circ$ ,  $48.615^\circ$ ... $65.010^\circ$  wich correspond to the calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ). The XRD result of sample of eggshells fly ash treated with sodium



**Fig. 4** SEM micrographs of the different forms of raw eggshells and fly ash egg shells (FAES: Fly ash eggshells)

hydroxide 10 M (ES-NaOH) represent by (Fig. 3) exhibit characteristic diffraction which correspond to the calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) cited in Fig. 1. Diffractogram as well exhibit characteristic diffraction at an angle  $2\theta = 31.516^\circ$  the latter corresponds after conversion to a d (001) spacing of  $2.836 \text{ \AA}$ . The second order diffraction is at  $2\theta = 43.244^\circ$  which corresponds to a d spacing of  $2.090 \text{ \AA}$  and another's peaks at  $2\theta = 54.233^\circ$ ,  $55.992^\circ$ ,  $95.095^\circ$ ,  $11.302^\circ$  correspond to potassium calcium carbonate  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  mineral name (Butschliite, syn). In diffractogram we found characteristic diffraction at an angle  $2\theta = 18.108^\circ$  correspond after conversion to a d (001) spacing of  $4.895 \text{ \AA}$  and  $2\theta = 34.170^\circ$ ,  $36.689^\circ$ ,  $50.8970^\circ$ ... $86.453^\circ$  which correspond to the calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  or portlandite syn.

To study the microstructure of different forms of eggshells and fly ash, we examine powder samples using scanning electron microscopy (SEM) to observe and describe the internal (versus surface) structure and orientation of the calcium carbonate crystals. Microstructure analysis can sometimes determine which processes caused these surface textures. The most raw eggshells has a relatively smooth external surface as show in (Fig. 4) (raw Eggshells). The scale in this figure is used to check the sizes of the microstructure features, since the photos aspect ratios were preserved. SEM micrographs shown in (Fig. 4) show the morphology changes in the different eggs shell and fly ash samples compared to fly ash activated (FAES-NaOH). The micro structural study of the samples reveals that they have particles of different



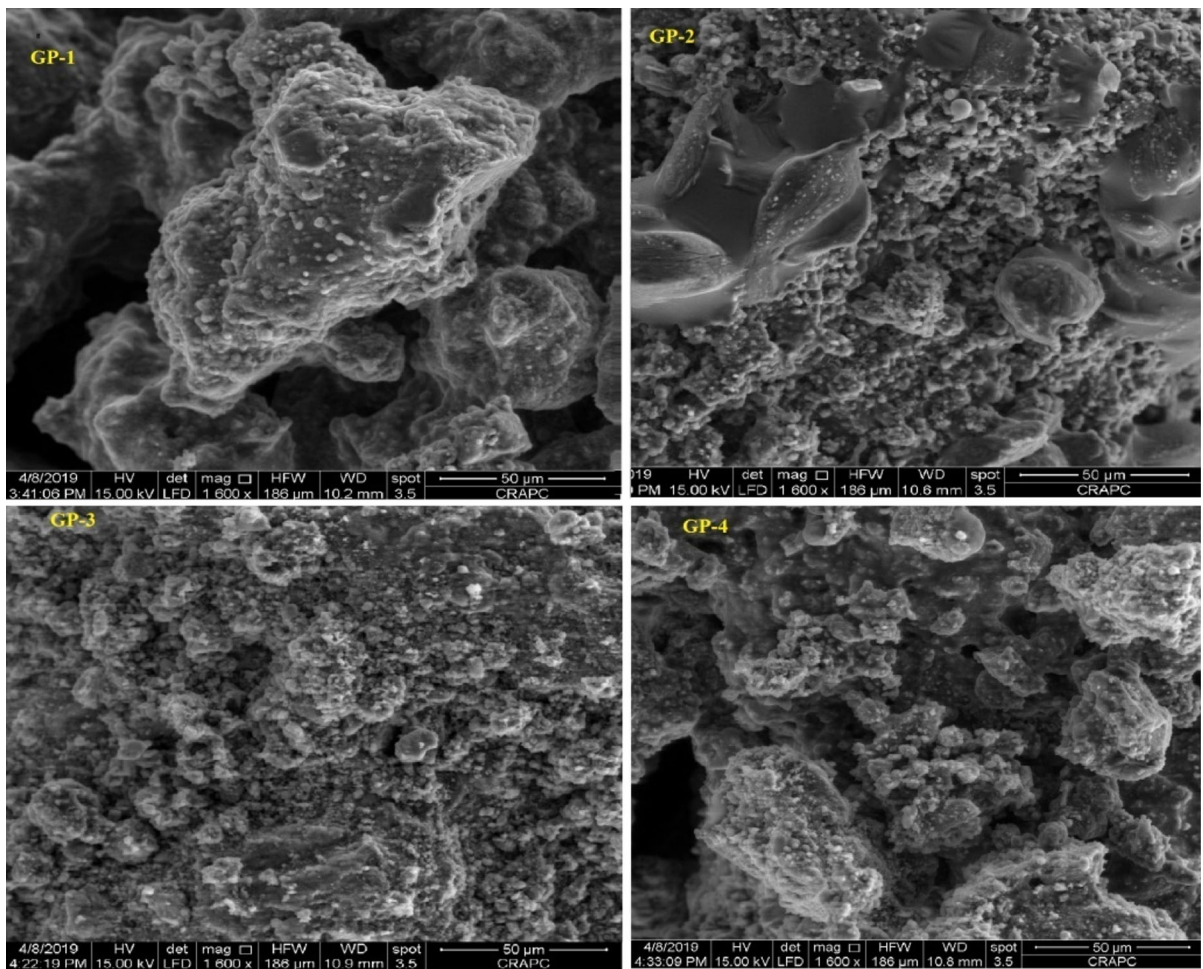
**Fig. 5** The XRD pattern of geopolymer (GP-1, GP-2, GP-3 and GP-4) with NaOH molar ratio variation of 13 M

size and shapes, porosity, the dispersion of the egg shell. Also, in this matrix we observed more important phases for example acicular crystals and calcite. In photomicrograph there is the presence a unique calcite crystal, i.e. a particle of filler present in the matrix is depicted. Already, in photomicrographs are observed euhedral calcite crystals. Probably, this is the original calcite as filler because eggs shell is rich in calcium as shown in (Table 2). The eggshells were retained in the phase is clearly observed in the microstructures. Based on the results of research that has been done that shell contains calcium oxide (CaO). The morphological imaging of SEM (Scanning electron microscopy) shows non-uniform materials and edges such as serrations, in addition to the size of calcium oxide still micrometer. Then from the analysis of EDS (Energy dispersy spectroscopy) the largest composition of egg shell and fly ash is calcium oxide (CaO) of 61.13% (raw egg), 36.23% (fly ash-NaOH) and 63.69% (fly ash) as shown in (Table 2).

### 3.1.3 Prepared Geopolymers (GPs)

The most common constituent of geopolymers prepared is silica ( $\text{SiO}_2$ ), usually in the form of quartz, which, because of its chemical inertness and considerable hardness, is resistant to weathering. The composition of geopolymers is highly variable, depending on the local sources and conditions Tsong et al. (2007). X-ray Fluorescence (XRF) is the best technique to detect even the minor concentrations of elements in a sample as shown in (Table 4).

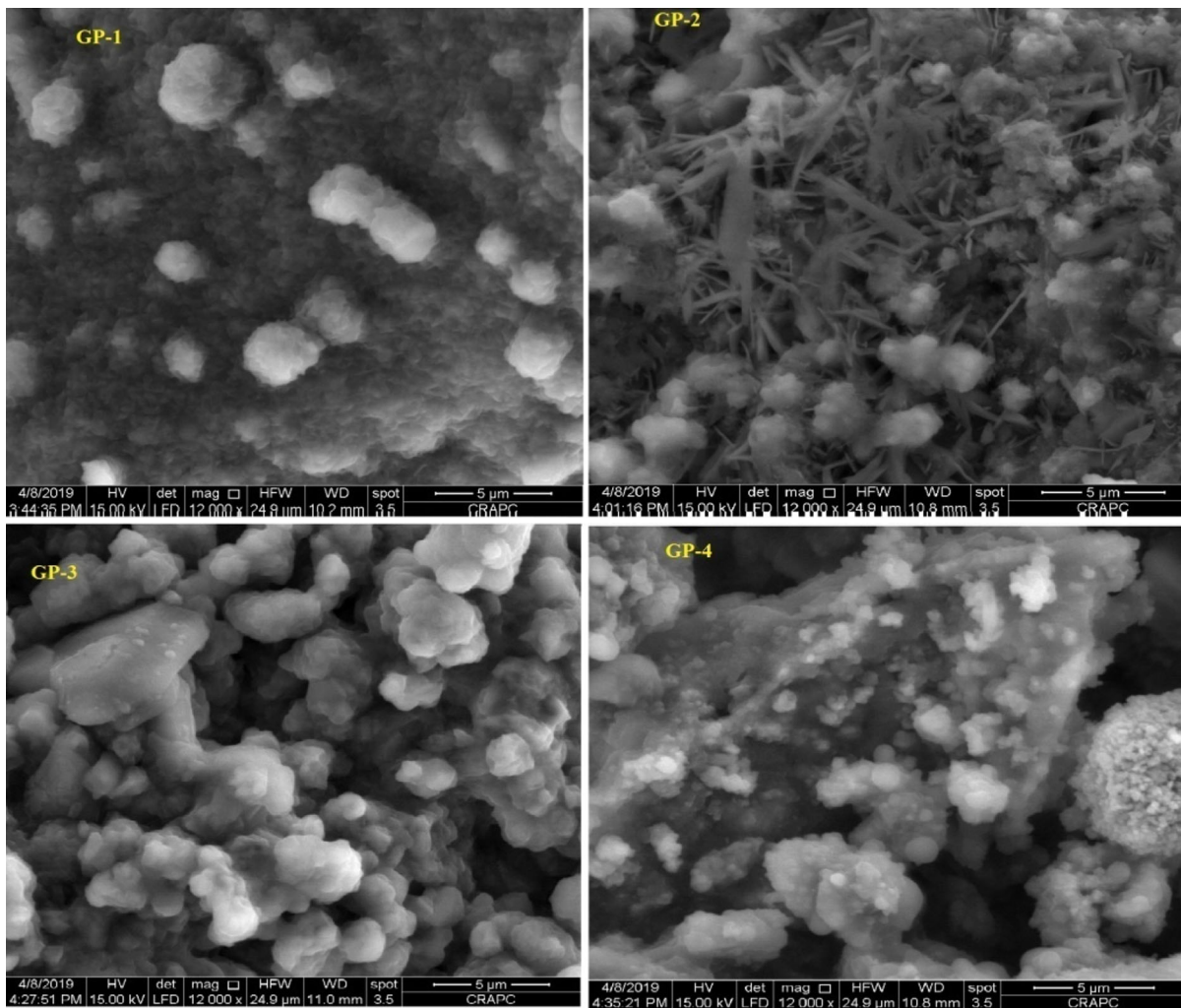
Geopolymers are the best materials to prepare a ceramics materials. Preparation of our geopolymers are generally carried by an alkali silicate solution with a solid aluminosilicates such as sand dune, fly ash of eggs shell rich in calcium under effect of alkaline solution (NaOH 13 M). A study of the XRD patterns reveals obvious differences between the fly ash and geopolymer samples either in position of the amorphous hump or a forms of peaks from quartz (high or low) as shown in (Fig. 5). XRD patterns of fly ash



**Fig. 6** SEM micrographs of the geopolymer blocks versus fly ash eggshells (FAES: Fly ash, GP-1, GP-2, GP-3, GP-4: 1 h)

based geopolymer shows that the geopolymer materials are prevalingly of X-ray amorphous character where the diffraction crystals were those of the original materials (mullite, hematite, limine, calcite and quartz). An amorphous hump is observed in the diffraction pattern between  $2\theta$  values of approximately  $20^\circ$ – $69^\circ$ , which could be due to the presence of amorphous glassy materials Tangstad et al. (2013). The diffractogram for the original fly ash changed when the ash was activated by alkaline solutions (NaOH) Van Riessen et al. (2013). The hump, which is attributed to the vitreous phase of the original ash, slightly shifted from  $19$ – $50^\circ$  to  $20$ – $69^\circ$  ( $2\theta$ ) values Varughese et al. (1996). This change indicates the formation of an alkaline aluminosilicates hydrate gel

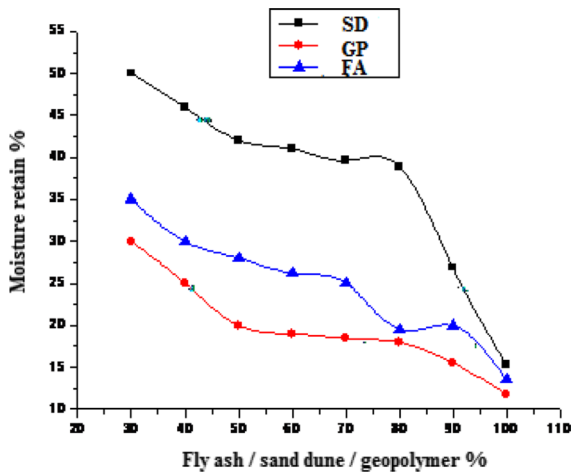
which has been identified as the primary reaction product of geopolymerization reaction in the diffraction patterns of geopolymeric materials. The crystalline phases (quartz, mullite, hematite and calcite) detected in the initial material remained apparently unaltered with activation Xu et al. (2000). For the geopolymer pattern, the original mineralogy of fly ash is not significantly modified which is in agreement with the literature. SEM micrograph shown in (Figs. 6 and 7) shown the morphology changes in the different geopolymers samples compared to fly ash. We observed that in all samples studied (GP-1,GP-2,GP-3, GP-4,GP-5 and GP-7) the sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) was observed as the majority product and more amount of fly ash was reacted during 1 h of



**Fig. 7** SEM micrographs of the geopolymer blocks versus fly ash eggshells (FAES: Fly ash, GP-1, GP-2, GP-3, GP-4: 24 h)

preparation. The microstructure of geopolymers was heterogeneous and the matrix was full of loosely structured fly ash grains of different sizes, except in sample (GP-2) as shown in (Fig. 7) when we observed good microstructure Xu et al. (2003). Numerous circular cavities belonging to fly ash particles are not appear in the gel and here, we suggest that considerable amount of sphere of fly ash are reacted and this result indicate an complete reaction in the system and explain that the fly ash show a high degree of reaction up to 78.93% after 1 h. Finally, we concluded that the degree of reaction taking place in a geopolymer forming paste increases according to molar ration of ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and reactivity of the fly ash rich in

calcium (Ca) used as show in matrix (GP-2) Williams et al. (2010). Prepared geopolymers (GPs) show a large number of properties and are eco-building materials. Geopolymers concretes are formed by adding water to a geopolymer and we show that different geopolymers have a porous structures show in (Fig. 6). Molecules of water prevent gases for evolved and entrapped in the structure before the gel hardens. When water is added to FAES slurry in alkali activator solutions, geopolymer is formed. The number of compounds is known which produce gases on addition to geopolymers and are then entrapped to produce a microstructure in the hardened material. When water and geopolymer are mixed, chemical



**Fig. 8** The percentage moisture retains values of fly ash, sand dune and geopolymer (GPs) obtained including different percentages of fly ash (FAES)

reactions liberate different gases which are entrapped in the structure especially carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). Because it is highly reactive, when aluminum metal, calcium oxide and silicone oxide is kept in alkaline solution, H<sub>2</sub> and carbon oxide gas is evolved and aluminum hydroxide is formed. Finally, molecules of carbon dioxide will be trapped in the geopolymer structure Shi et al. (2006a).

Moisture content of fly ash, sand dune and geopolymers synthesized were discussed. The percentage moisture retains of fly ash and sand dune and geopolymers are shown in (Fig. 8). It was observed that moisture retain gradually. The decreases in

**Table 6** Tension strength of different geopolymers synthesized (GPs)

Geopolymers	Tension at 28 days (K N/mm <sup>2</sup> )
GP-1	1.88
GP-2	2.1
GP-3	1.74
GP-4	1.59
GP-5	1.46
GP-7	1.42

moisture retain and water uptake can be attributed to the percentage of sand and fly ash in the matrix being limited, which reflects that the quantity of the geopolymer introduced in the layers reaches a limit and is enough to achieve maximum opening of the interlayer of fly ash and the formation of a cross-linked structure a certain extent which prevents the insert on of water molecules Ferone et al. (2013a, b, c). Finally, water resistance of these geopolymers which as defined the decreases in moisture retain and water uptake values can be greatly improved. To evaluate the effect of fly ash and sand dune in prepared geopolymers, we prepared 7 samples with the same procedure. Compression tests were conducted using a LLoyd LR/10KN Universal Machine at room temperature and crosshead speed of 50 mm min<sup>-1</sup> for the determination of compression modulus and yield strength, according to the standard ASTM D638. Compared with geopolymers prepared by other aluminosilicates sources and under conventional

**Table 5** Mechanical properties of fly ash, sand dune and geopolymers samples

Sample	Fly ash (%)	Young's modulus (GPa)	Deformation at break (%)	Maximum stress (MPa)	Yield strength (MPa)
Sand dune	–	0.86	20.09	15.33	–
Fly ash	–	1.43	37.95	31.06	55.25
Fly ash-NaOH	–	1.72	42.01	39.82	70.94
GP-1	5	1.75	45.21	41.09	70.66
GP-2	10	1.96	49.97	49.71	80.94
GP-3	20	1.85	49.61	47.45	80.83
GP-4	30	1.73	48.05	45.59	79.19
GP-5	40	1.71	47.43	42.36	78.10
GP-7	50	1.52	45.31	40.24	75.06

method, the young's modulus and yield strength are greatly enhanced as shown in (Tables 5 and 6). It shows that the mechanical properties of geopolymers depend on the content of fly ash and molar ratio fly ash/sand dune Arun Kumar et al. (2011a; b). The compression test was carried out to evaluate the compression properties of the various samples compositions in order to determine the influence of the addition of the fly ash on the compression properties of the virgin matrix Akinyemi et al. (2012a, b). Young modulus, compressive strength and elongation at break were evaluated as a function of the mass fraction of fly ash in all series of samples. The test pieces are maintained during the test by pneumatic jaws preventing any sliding of the test piece during the traction. The initial strain rate was set at  $5 \text{ mm min}^{-1}$ . From these results, it can be deduced that the incorporation of the fly ash into the geopolymer matrix, with different percentages, has significantly improved all of its compression properties. Thus Young's modulus increased in compositions with the highest fly ash contents, (20–50 w%) Quercia et al. (2013a). The composition of fly ash (10 w%) in geopolymer has the highest compression values. This is attributed to the interactions between the geopolymer chains and the nanometric layers of the fly ash with a decrease in the value of the Young's modulus. This composition is the most compressive resistant with a maximum stress of 49.71 MPa, the most flexible ( $E = 2.63 \text{ GPa}$ ) and the most ductile ( $\epsilon_r = 65.42\%$ ). This result confirms the exfoliation of fly ash in geopolymers synthesized (GP-1, GP-2, GP-3, GP-4, GP-5, GP-7) which is in agreement with the literature Perruchoud et al. (2014).

#### 4 Conclusions

This study describes the valorization of raw and activated fly ash of eggshells and Algerian sand dune for preparation of geopolymers mortars (cementitious materials). The first step of preparing  $\text{SiO}_2$  from sand include sand obtained with size less than 100 microns by washing with an alkali and hydrochloric acid (HCl) followed by washing with distilled water. The sand particles are then dried at room temperature. Sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) was prepared by alkaline activation and characterized in our laboratory. The chemical composition by XRF indicate that sand dune (Southern

of Algeria) deposit has a high concentration of quartz (90.04–99.16% silica) with low concentration of others oxides. The microscopic observations reveals several morphologies of sand, some are elongated, rounded and angular with presence of pores. The fly ash of eggs shell exhibit better performance than ordinary cements on water penetration, very good fire resistance and minimize carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ). The micro structure and the SEM results reveal that the eggshells is properly and evenly distributed in the matrix phase and has a good bonding between the egg shell particles and sand dune rich in silicium and aluminum. The geopolymers resulting from the eggshells fly ashes and sand dune exhibit an amorphous character in general and it is determined that fly ash can be successively used with sand dune for achieving green and durable concrete.

**Acknowledgements** We thank all staff of research center in physic-chemicals analysis (CRAPC) of Tipaza for their kind cooperation and characterization (XRF, X-ray and SEM). Funding for this work was provided by the General Direction of research and development technologies/Ministry of Higher Education and Research DGRSDT/MERS (Algeria).

#### References

- Akinyemi SA, Akinlua A, Gitari WM, Nyale SM, Akinyeye RO, Petrik LF (2012a) An investigative study on the chemical, morphological and mineralogical alterations of dry disposed fly ash during sequential chemical extraction. *Energy Sci Technol* 3:28–37
- Akinyemi SA, Akinlua A, Gitari WM, Nyale SM, Akinyeye RO, Petrik LF (2012b) An investigative study on the chemical, morphological and mineralogical alterations of dry disposed fly ash during sequential chemical extraction. *Energy Sci Technol* 3:28–37
- Al Bakri AMM, Kamarudin H, Binhussain M, Khairul NI, Zarina Y, Rafiza AR (2011) The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers. *Phys Procedia* 22:286–291
- Alireza NG, Suraya AR, Farah N, Mohamad AS (2010) Assessment of the effects of rice husk ash particle size on strength, water permeability and workability of binary blended concrete. *Constr Build Mater* 24:2145–2150
- Andini S, Cioffi R, Colangelo F, Grieco T, Montagnaro F, Santoro L (2008) Waste manage: coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Manag* 28:416–423
- Arun Kumar MB, Swamy RP (2011a) Evaluation of mechanical Properties of Al 6061, fly ash and E-Glass fiber reinforced hybrid metal matrix composites. *ARPN J Eng Appl Sci* 6(5):40–44



- Arun Kumar MB, Swamy RP (2011b) Evaluation of mechanical properties of Al 6061, fly ash and E-glass fiber reinforced hybrid metal matrix composites. *ARPN J Eng Appl Sci* 6(5):40–44
- Babajide O, Petrik L, Musyoka N, Amigun B, Ameer F (2010) Use of coal fly ash as a catalyst in the production of biodiesel. *Pet Coal* 52:261–272
- Buchwald A, Hofmann M, Posern K, Brendler E (2009) The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Appl Clay Sci* 3:300–304
- Capasso I, Lirer S, Flora A, Ferone C, Cioffi R, Caputo D, Liguori B (2019) Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers. *J Clean Prod* 220:65–73
- Chindaprasirt P, Rukzon S (2008) Strength, porosity and corrosion resistance of ternary bland Portland cement, rice husk and fly ash mortar. *Constr Build Mater* 22:1601–1606
- Chindaprasirt P, Kanchanda P, Sathonsaowaphak A, Cao HT (2007) Sulfate resistance of blended cement containing fly ash and rice husk ash. *Constr Build Mater* 21:1356–1361
- Cioffi R, Maffucci L, Santoro L (2003) Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinite residue. *Resour Conserv Recycl* 40:27–38
- Ferone C, Colangelo F, Cioffi R, Montagnard F, Santoro L (2013) Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binders. *Adv Appl Ceram* 112:184–189
- Ferone C, Colangelo F, Messina F, Santoro L, Cioffi R (2013) Recycling of pre-washed municipal solid waste incinerator fly ash in the manufacturing of low temperature setting geopolymer. *Materials* 6:3420–3437
- Ferone C, Colangelo F, Cioffi R, Montagnaro F, Santoro L (2013) Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binders. *Adv Appl Ceram* 112:184–189
- Ferone C, Capasso I, Bonati A, Roviello G, Montagnaro F, Santoro L, Turco R, Cioffi R (2019) Sustainable management of water potabilization sludge by means of geopolymers production. *J Clean Prod* 229:1–9
- Filho JH, Medeiros MHF, Pereir E, Helene P, Isaia GC (2013) High volume fly ash concrete with and without hydrated lime: chloride diffusion coefficient from accelerated test. *J Mater Civ Eng* 25:411–418
- Ganesan K, Rajagopal K, Thangavel K (2008) Rice husk ash blended cement: assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete". *Constr Build Mater* 22:1675–1683
- Ghosal S, Self SA (1995) Particle size-density relation and cenosphere content of coal fly ash. *Fuel* 74:522–529
- Glasby T, Day J, Genich R, Kemp M (2015). Commercial scale geopolymer concrete construction. In: Proceedings of the Saudi international building and constructions technology conference
- Hassan SB, Aigodion VS (2015) Effects of egg shell on the microstructures and properties of Al-Cu-Mg/egg shell particulate composites. *J King Saud Univ Eng Sci* 27:49–56
- Mathur VK, Verma CL, Gupta BS, Agarwal SK, Awadesh K (2005) Use of higher volume fly ash in concrete for building sector. Report no. T(S)006, CII CANMET-CIDA, HVFA, project. Environmental science and technology division, Roorkee
- Mishra A, Choudhary D, Jain N, Kumar M, Sharda N, Dutt D (2008) Effect of concentration of alkaline liquid and curing time on strength and water absorption of geopolymer concrete. *ARPN J Eng Appl Sci* 3:14
- Moreno N, Querol X, Andrés JM, Stanton K, Towler M, Nugteren H, Janssen-Jurkovicová M, Jones R (2005) Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel* 84:1351–1363
- Olajide Odewale I, Olusegu Ajala L, Tse DT (2013) Characterization of Unwana Beach silica sand and its industrial applications. *Int J Sci Innov Discov* 3:93–100
- Onera A, Akyuzb TS, Yildiza R (2005) An experimental study on strength development of concrete containing fly ash and optimum usage of fly ash in concrete. *Cem Concr Res* 35:1165–1171
- Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT (1999) Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. *Cem Concr Res* 29(8):1323–1329
- Papadakis VG (1999) Effect of fly ash on Portland cement systems part-i: low calcium fly ash. *Cem Concr Res* 29:1727–1736
- Perruchoud R, Fischer JC (2014) High purity composite briquette for direct UMGSi production in arc furnaces. R&D Carbon Ltd, Sierre
- Perruchoud R, Fischer JC (2017) High purity composite briquette for direct UMGSi production in arc furnaces. *J Sib Fed Univ Chem* 10:58–66
- Quercia G, Van Der Putten JJG, Hüskenc G, Brouwers HJH (2013) Photovoltaic's silica-rich waste sludge as supplementary cementitious. *Cem Concr Res* 54:161–179
- Rickard WDA, Williams R, Jadambaa T, Van Riessen A (2011) The suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications. *Mater Sci Eng* 528:3390–3397
- Shi C, Krivenko P, Roy D (2006) Alkali-activated cements and concretes. Taylor and Francis, Abington
- Siva Prasad D, Rama Krishna A (2011) Production and mechanical properties of A356.2/RHA composite. *Int J Adv Sci Technol* 33:51–58
- Skavara F, Jilek T, Kopecky L (2005) Geopolymer materials based on fly ash. *Ceram Silic* 49(3):195–204
- Skavara F, Kopecky L, Nemecek J, Bittnar Z (2006) Microstructure of geopolymer materials based on fly ash. *Ceram Silic* 50:208–215
- Soma NJ, Chandrasekhar D (2015) A comparative study on egg shell concrete with partial replacement of cement by fly ash. *Int J Res Appl Sci Eng Technol (IJRASET)* 3(11)
- Tangstad M (2013) Ferrosilicon a silicon technology. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim
- Tsong Y, Tsao-Hua H, Yu-Wen L, Shin-Ho C (2007) Influence of class F fly ash on the abrasion-erosion resistance of high-strength concrete. *Constr Build Mater* 21:458–463
- Van Riessen A, Chen-Tan N (2013) Beneficiation of collie fly ash for synthesis of geopolymer, part 1: beneficiation. *Fuel* 106:569–575
- Varughese KT, Chaturvedi BK (1996) Fly ash as fine aggregate in polyester based polymer concrete. *Cem Concr Compos* 18:105–108

- Williams R, Van Riessen A (2010) Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD. *Fuel* 89:3683–3692
- Xu H, Van Deventer JSJ (2000) The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int J Miner Process* 59:247–266
- Xu H, Van Deventer JSJ (2003) Effect of source materials on Geopolymerization. *Ind Eng Chem Res* 42(8):1698–1706

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