

Etude et Essai de Fabrication de Matériaux Geopolymeriques à Base de Cendres de Balles de Riz qui Résistent aux Agressions Chimiques

Hery Mikaela Ratsimbazafy^{1,2}, Antoine Rasoloniaina Koera², Dimbimalala Mavoniaina Ratsarahasina¹, Alain Marie Stéphane Ranaivosoloarimalala¹, Zolimboahangy Rakotomalala², Rija Lalaina Rakotosaona², Velomanantsoa Gabriely Ranaivoniarivo²

¹Centre National de Recherches Industrielle et Technologique, Département Matériaux et Génie Civil BP 2694 Antananarivo 101 Madagascar

²Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, Mention Science et Ingénierie des Matériaux, BP 1500 Antananarivo, 101 Madagascar



Résumé – Actuellement les cimenteries font face à un problème environnemental majeur dû aux émissions de CO₂ lors de la production du clinker Portland. Pour minimiser cet impact négatif sur l'environnement, une des solutions est de remplacer partiellement, ou même totalement, le ciment standard par une nouvelle génération de liants minéraux connus sous le nom de ciments géopolymères qui possèdent des propriétés similaires aux ciments classiques. Ces liants sont obtenus par l'activation alcaline de matériaux siliceux ou aluminosilicates. Depuis la découverte des géopolymères, cette nouvelle génération de matériaux offre des applications dans tous les domaines de l'industrie. En plus de leurs bonnes performances mécaniques, les ciments et mortiers géopolymériques résistent aux hautes températures, ainsi qu'aux agressions chimiques. L'objet de ce travail est de valoriser les ressources locales tels que le kaolin et la balle de riz et porte sur l'étude du comportement des mortiers géopolymériques en conservant les éprouvettes géopolymères dans des solutions d'acide chlorhydrique et acide sulfurique à 5 et 10 %, pendant une durée de 7 à 14 jours. Certaines propriétés physiques et mécaniques des produits obtenus après ces traitements acides ont été déterminées, et ensuite comparées avec celles des éprouvettes géopolymères conservées à l'air libre : retrait dimensionnel, perte massique, densité apparente, et résistance à la compression simple. En général, les résultats obtenus montrent qu'après le traitement acide, les éprouvettes des mortiers géopolymères conservent leur forme initiale mais présentent une variation de couleur en fonction de la concentration et le temps d'immersion. Après immersion dans des solutions de HCl et H₂SO₄ de 10 % pendant 14 jours présentent : un retrait volumique (de l'ordre de 11,56 % pour HCl et 19,59% H₂SO₄) ; une perte massique d'environ 3,23 % pour HCl et 5,58% pour H₂SO₄ et une résistance à la compression égale à 9,44 MPa (HCl) et 8,71 MPa (H₂SO₄). Le choix du type de ciment influe considérablement sur la résistance aux acides, les résultats des essais expérimentaux nous montrent que nos mortiers géopolymériques affichent des performances nettement meilleures aux agressions chimiques que celui à base de ciment classique.

Mots clés – Métakaolin, Cendres Balle De Riz, Géopolymère, Anti-Acide, Silicate De Soude, Cendre De Balles De Riz.

Abstract – Currently, cement factories face a major environmental problem due to CO₂ emissions during the production of Portland clinker. To minimize this negative impact on the environment, one solution is to partially, or even completely, replace standard cement with a new generation of mineral binders known as geopolymer cements which have properties similar to conventional cements. These binders are obtained by the alkaline activation of siliceous or aluminosilicate materials. Since the discovery of geopolymers, this new generation of materials offers applications in all areas of industry. In addition to their good mechanical performance, geopolymer cements

and mortars are resistant to high temperatures, as well as to chemical attack. The object of this work is to develop local resources such as kaolin and rice husk and relates to the study of the behavior of geopolymeric mortars by preserving the geopolymer test pieces in hydrochloric acid and sulfuric acid solutions at 5 and 10%, for a period of 7 to 14 days. Certain physical and mechanical properties of the products obtained after these acid treatments were determined, and then compared with those of geopolymer test pieces kept in the open air: dimensional shrinkage, mass loss, apparent density, and resistance to simple compression. In general, the results obtained show that after the acid treatment, the specimens of the geopolymer mortars retain their initial shape but show a variation in color depending on the concentration and the immersion time. After immersion in 10% HCl and H₂SO₄ solutions for 14 days present: a volume shrinkage (of the order of 11.56% for HCl and 19.59% H₂SO₄); a mass loss of approximately 3.23% for HCl and 5.58% for H₂SO₄ and a compressive strength equal to 9.44 MPa (HCl) and 8.71 MPa (H₂SO₄). The choice of the type of cement considerably influences the resistance to acids, the results of experimental tests show us that our geopolymeric mortars display significantly better performance against chemical attack than that based on conventional cement.

Keywords – Metakaolin, Rice Husk Ash, Geopolymer, Antacid, Sodium Silicate, Rice Husk Ash

I. INTRODUCTION

Le ciment est parmi le matériau le plus utilisé dans le monde depuis l'antiquité surtout dans le domaine du génie civil et dans la réalisation des travaux publics à cause de ses performances mécaniques, mais le choix du type de ciment dépend de son environnement d'utilisation. Bien qu'il ne soit pas le seul gaz polluant, le CO₂ est sans doute celui produit et émis en quantité importante dans l'atmosphère et en grande partie responsable de la destruction de la couche d'ozone conséquence directe du réchauffement climatique provoquant l'élévation du niveau de la mer et l'avènement de catastrophes naturelles et pourrait être responsable dans l'avenir de l'effondrement de l'économie mondiale [IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007; Stern N. Stern, 2006]. Compte tenu de son processus de production de ciment, les industries cimentières contribuent énormément des dégagements de gaz carbonique dans notre environnement.

De nos jours, les scientifiques ne cessent pas de développer la technologie des matériaux de construction notamment le ciment, leurs buts sont d'améliorer les performances mécaniques, physiques et chimiques du matériau, de minimiser les coûts de sa fabrication, la consommation d'énergie et de diminuer la pollution, et la nouvelle technique de géopolymérisation est une solution fiable pour atteindre ces objectifs.

Actuellement le développement durable de Madagasikara est en grande partie basé sur la valorisation de ses ressources locales. A ce titre des chercheurs locaux travaillent dans cet optique, et pour notre cas nous avons choisi : les cendres de

balles de riz, le métakaolin qui sont des matières premières disponibles localement pour élaborer un ciment et surtout un mortier géopolymérique, d'où le thème de notre article qui s'intitule « Etude et essai de fabrication des mortiers géopolymériques qui résistent aux agressions chimiques ».

II. MATERIELS ET METHODES

Pour la fabrication de notre mortier géopolymérique anti-acide, nous avons utilisés cinq matières premières :

- Le métakaolin ;
- Les cendres de balles de riz ;
- La soude caustique de formule chimique NaOH achetée auprès de l'AGRIVET ;
- Le sable pour la confection des éprouvettes provenant de la rivière d'Ambohimambola ;
- L'eau de la JIRAMA.

La préparation des matières premières de base comme le métakaolin et les cendres de balle de riz sont très importantes dans notre étude car elle détermine la performance de nos produits finis.

2.1) Préparation des matières premières

2.1.1) Préparation du métakaolin (MK)

Pour avoir le métakaolin, il faut calciner à 750°C dans un four électrique de laboratoire pendant 2h du kaolin dont le minéral principal est la kaolinite de formule chimique Si₂O₅Al₂(OH)₄, il est distribué par la société PROCHIMAD

Le but de cette calcination est d'avoir un produit dont la silice et l'alumine deviennent particulièrement réactives.

Voici la réaction :

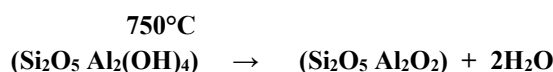




Photo 1 : Introduction du kaolin dans un four électrique



Photo2 : Température de cuisson du kaolin

2.1.2) Préparation des cendres de balle de riz (CBR)

L'objectif principal de la préparation c'est d'obtenir de la cendre riche en silices fines actives. Les opérations suivantes sont effectuées pour atteindre cet objectif :

- La cuisson des balles de riz ;
- Le broyage de la cendre obtenue ;
- Le tamisage.

2.1.2.1) Cuisson des balles de riz

Les cendres de balle riz sont obtenues après incinération à 600°C de la balle de riz dont la teneur en silice amorphe s'élève de 80% à 90%.

La cuisson des balles de riz, pour obtenir de la silice amorphe, a besoin d'un matériel adéquat, et nous avons donc conçu un incinérateur à balle de riz.

Il est construit en briques avec 1m de côté et d'une hauteur de 1m et dont la partie supérieure est fermée par un couvercle en tôle. On a créé des systèmes d'aérations (petite ouvertures) au bas du four, pour contrôler l'action du vent atmosphérique et la température.



Photo 3: Incinérateur de balle de riz

2.1.2.2) Processus de cuisson de balle de riz

Etape n°1 : On introduit une quantité de balle de riz dans l'incinérateur



Photo 4 : Introduction de la balle de riz dans l'incinérateur

Etape n°2 : on amorce le feu par des charbons de bois incandescents ;



Photo 5: Charbons de bois incandescents pour amorçage

Etape n°3 : Quand la balle de riz commence à s'allumer, on enlève les débris de charbons et on remplit l'incinérateur



Photo 6 : Incinération de la balle de riz

On peut résumer la cuisson de la balle de riz en deux étapes

- La première étape est la carbonisation au cours de laquelle la balle de riz devient noirâtre et les produits organiques se volatilisent. Cette étape dure environ 18 heures.



Photo 7 : Balle de riz au cours de la carbonisation

- La seconde étape est une combustion lente : après 48 h, on obtient une cendre grisâtre riche en silice.

Nous tenons à signaler que le rendement de la transformation de la balle de riz en cendre est de l'ordre de 20%.



Photo 8 : Cendre de balle de riz obtenue après incinération

En conclusion, la calcination de balle de riz se déroule pendant environ 36 heures.



Photo 11 : balance de précision

2.1.2.3) Broyage des cendres de balle de riz

Le broyage a pour but d'obtenir une poudre fine très réactive de cendres de balle de riz. Dans notre étude, on utilise un broyeur à boulets pour l'activation mécanique.



Photo 9 : Broyeur à boulets du CNRIT

Après quelques heures de broyage de la cendre de balle de riz, on a obtenu une poudre fine de couleur grise.

2.1.2.4) Tamisage

L'étape finale des préparations des cendres de balle de riz est le tamisage, il a pour but d'enlever les incuits et surcuits lors de la cuisson des balles de riz.



Photo 10 : Tamisage des cendres de balle de riz

2.2) Les matériels utilisés

2.2.1) Pour la fabrication des éprouvettes

Pendant la fabrication des éprouvettes en mortier géopolymère, les matériels que nous avons utilisés sont : balance de précision ; malaxeur ; moule ; table vibrante.



Photo 12 : Malaxeur



*Photo 13 : Moule cylindrique d'élancement 2
($\Phi = 5\text{cm}$ et $h = 10\text{cm}$)*



Photo 14 : Table vibrante



Photo 15 : Eprouvettes graduées

2.2.2) Pour les essais physiques et mécaniques

2.2.2.1) Presse universelle pour essais mécaniques



Photo 16 : Presse universelle TESTWELL

2.2.2.2) Pied à coulisse



Photo 17 : Mesure des dimensions à l'aide d'un pied à coulisse

2.3) Fabrication des éprouvettes

Voici les étapes de la fabrication des éprouvettes :

- Fabrication du silicate de soude ;
- Préparation des matières premières ;
- Mélange et malaxage ;
- Moulage et démoulage ;
- Séchage.

Les différentes étapes de fabrication des éprouvettes sont montrées par la figure 1.

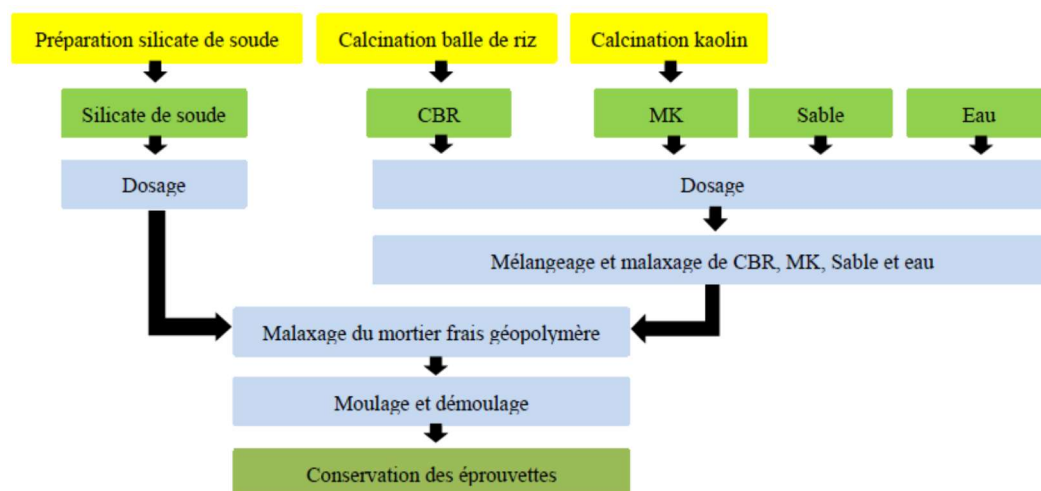


Figure 1: Processus de fabrication des éprouvettes en mortier géopolymère

2.3.1) Etapes de la fabrication du silicate de soude

2.3.1.1) Préparation de la solution de soude

On pèse la quantité d'eau et de soude nécessaire puis on verse l'eau dans la soude, et on mélange jusqu'à solubilisation totale des pastilles de soude.



Photo 18 : solution de soude

2.3.1.2) fabrication du silicate de soude

- On ajoute des cendres de balles de riz dans la solution de soude.



Photo 19: Mélange de cendres de balle de riz et de la solution de soude

- Lorsque la soude est dissoute dans l'eau, on ajoute les cendres de balle de riz et on fait le malaxage pendant 3 mn. Cette phase présente une réaction exothermique.



Photo 20: Silicate de soude

La préparation des matières premières de base (cendres de balle de riz et métakaolin) sont déjà cités précédemment, passons maintenant à l'opération de dosage.

2.3.1) Dosage des constituants

Pour cette opération, nous avons utilisé une balance de précision numérique pour peser les différents constituants de notre éprouvette géopolymère. C'est l'étape déterminante de notre étude, car elle influe directement sur la qualité de notre matériau.



Photo 21 : pesage des matières premières

2.3.2) Mélangeage et malaxage

Pour avoir une pâte bien homogène, il faut bien mélanger les matières premières et ce mélangeage demande des étapes successives à suivre. Ces étapes se déroulent comme suit :

- En premier lieu on mélange (CBR+MK) ;
- lorsqu'on obtient un mélange (CBR + MK) bien homogène, on y ajoute le sable et on mélange à nouveau le tout ;
- ensuite on verse l'eau de gâchage et on malaxe l'ensemble ;
- la dernière étape est l'ajout du silicate de soude, accompagné du malaxage final.



(a) (b)
*Photo 22 : (a) Mélange CBR+MK+ sable
(b) homogénéisation du mélange*



Photo 23: Gâchage du mélange



Photo 25 : Malaxage du mortier frais géopolymère



Photo 24 : Ajout de silicate de soude dans le mélange

2.3.3) Moulage et démoulage

Le moulage est effectué dans une moule cylindrique d'éclatement 2 avec 100 mm de hauteur et 50 mm de diamètre et le serrage se fait à l'aide d'une table vibrante.

Avant le moulage proprement dit, il faut graisser le moule pour faciliter le démoulage (agent démoulage) et on verse petit à petit le mortier frais que l'on tasse à l'aide d'une tige métallique.

Enfin on pose sur une table vibrante pendant 60 secondes pour compacter l'éprouvette.



Photo 26 : Moulage et serrage des éprouvettes sur une table vibrante



Photo 27 : Séchage des éprouvettes après moulage



Photo 28 : conservation à l'air libre des éprouvettes géopolymères

III. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Après la préparation des matières premières, nous avons effectué les études préliminaires car elles permettent d'identifier les paramètres qui influent sur la qualité de nos produits. Notre méthode consiste à varier un paramètre, en fixant les autres en faisant des essais de formulation des éprouvettes.

Les paramètres que nous avons variés sont :

- le rapport molaire silice/soude : $R_m = \frac{nSiO_2}{nNa_2O}$;
- les dosages de cendre de balle riz et de métakaolin ;
- la nature et concentration des solutions de HCl et H_2SO_4 ;
- le temps d'immersion des éprouvettes.

3.1) Influence de la variation du rapport molaire

$$R_m = \frac{nSiO_2}{nNa_2O}$$

Nous avons étudié sept formulations : $R_m = 1 / 1,5 / 2 / 2,5 / 3 / 3,5 / 4$

Dans cette partie, les paramètres fixes sont :

- La température de calcination de l'argile kaolinique est de 750°C pendant 3h ;
- La température d'incinération de la balle de riz est de 600°C ;
- La température de préparation du silicate de soude est la température ambiante ;
- La finesse de la cendre de balle de riz est inférieure à 0,16 mm ou 160 microns ;
- La masse du Métakaolin est de 35g ;
- La masse de Cendre de balle de riz est de 75g ;
- Le rapport massique (CBR +MK) / sable = 3 ;
- La quantité d'Eau de gâchage est de 80g ;
- L'âge des éprouvettes est de 7 jours ;
- La conservation des éprouvettes se fait à l'air libre.

On a fabriqué deux éprouvettes pour chaque rapport molaire et on va prendre la valeur moyenne des résultats. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Résistance à la compression en fonction du rapport molaire $R_m = \frac{nSiO_2}{nNa_2O}$

	Rapport Molaire R_m	f_{max} (daN)	R_c (Mpa)	
Essai 1	1	970	4,94	4,97
	1	980	4,99	
Essai 2	1,5	1 280	6,52	6,55

	1,5	1 290	6,57	
Essai 3	2	1 570	8,00	8,51
	2	1 770	9,02	
Essai 4	2,5	795	4,05	4,01
	2,5	780	3,98	
Essai 5	3	790	4,03	4,01
	3	785	4,00	
Essai 6	3,5	775	3,95	3,96
	3,5	780	3,98	
Essai 7	4	765	3,90	3,86
	4	750	3,82	

Pour mieux interpréter les résultats on va les présenter sous forme de courbe :

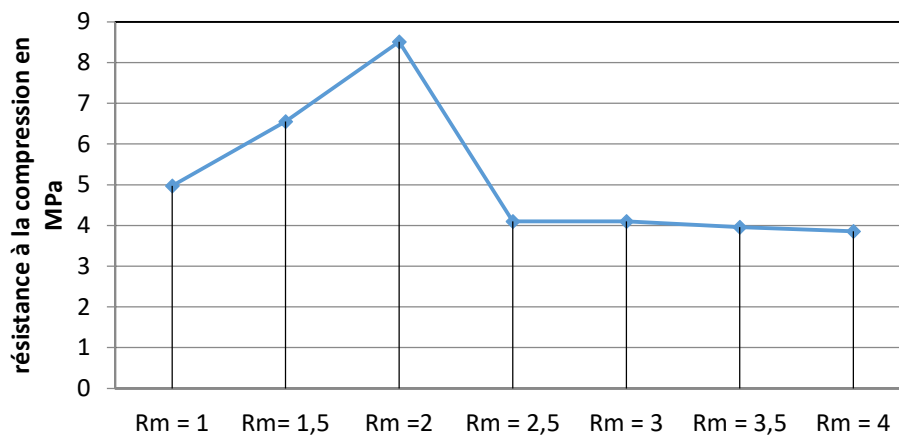


Figure 2: Evolution des résistances à la compression en fonction du rapport molaire $Rm = \frac{nSiO_2}{nNa_2O}$

La figure 2 nous informe que :

- Pour $1 \leq nSiO_2/nNa_2O \leq 2$: l'évolution des résistances est remarquable 4,97MPa à 8,51MPa et le gain est de l'ordre de 85,61%. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une grande partie du métakaolin et des cendres de balle riz est dissoute par le silicate de soude puis transformée, en majorité, en gel ou géopolymère, d'où l'augmentation de la résistance à la compression ;
- Pour $nSiO_2/nNa_2O > 2$: la résistance décroît brusquement. Cette diminution est causée par une trop grande quantité de métakaolin et de cendres de balle de riz (qui ne sont pas attaqués par les ions Na^+) qui se retrouvent non dissouts à cause de l'insuffisance du silicate de soude ;
- La résistance à la compression atteint sa valeur maximale ($R_c = 8,51$ MPa) pour $nSiO_2/nNa_2O = 2$, cela veut dire que la dissolution du métakaolin et des cendres de balle de riz est optimale.
- De plus, pour ce rapport $Rm = 2$, l'utilisation du silicate de soude dans l'habitat est acceptable car il n'est

pas corrosif. En d'autres termes il répondra à la classification des liants hydrauliques irritants.

3.2) Influence des proportions des cendres de balle riz et du métakaolin

Dans cette partie on va étudier l'influence des proportions des cendres de balle de riz et du métakaolin sur les caractéristiques physiques (retrait dimensionnel, perte massique, densité apparente) ainsi que mécaniques (résistance à la compression) des éprouvettes en fonction :

- Du mode de conservation des éprouvettes : à l'air libre et en immersion dans des solutions d'acide chlorhydrique (5% et 10%) ;
- De l'âge des éprouvettes : 7 jours.

Nous avons étudié 8 formulations : CBR/MK = 50/90 ; 60/80 ; 70/70 ; 80/60 ; 90/50 ; 95/45 ; 100/40 ; 110/30

Les paramètres fixes sont :

- $nSiO_2/nNa_2O = 2$, valeur qui a permis d'obtenir la résistance la compression maximale $R_c = 8,51$ MPa ;

- La masse totale (cendres de balle de riz + métakaolin) est de 140g ;
- La quantité d'eau de gâchage est de 80g.

Le tableau suivant indique les différentes proportions de cendres de balle de riz (CBR) et de métakaolin (MK), qui correspondent aux 8 formulations.

Tableau 2 : Rapports massiques CBR /MK des différents essais

Essais	CBR/MK
Essai 8	50/90
Essai 9	60/80
Essai 10	70/70
Essai 11	80/60
Essai 12	90/50
Essai 13	95/45
Essai 14	100/40

Essai 15	110/30
Essai 16	Témoin

L'essai N°16 est considéré comme essai témoin c'est-à-dire l'éprouvette est fabriqué avec le ciment Lucky CEM I 42,5 dont le rapport massique ciment Lucky/sable = 3

3.2.1) Résultats sur l'influence du mode de conservation des éprouvettes

3.2.1.1) Résultats sur les essais physiques

a) Retrait dimensionnel

a.1) après séchage à l'air libre

Le tableau 3 suivant donne les résultats des mesures des dimensions des éprouvettes avant et après séchage à l'air libre pendant 7 jours.

Tableau 3 : Résultats sur les retraits volumiques des éprouvettes après séchage à l'air libre pendant 7 jours en fonction du rapport massique CBR/MK

Essai N°		8	9	10	11	12	13	14	15	16
Rapport CBR/MK		50/90	60/80	70/70	80/60	90/50	95/45	100/40	110/30	Témoin
AVs	h (cm)	6,1	5,0	5,4	5,7	5,6	10,0	9,5	9,6	10,0
	d (cm)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	V (cm ³)	119,7	98,1	104,7	109,6	108,6	196,3	186,4	188,4	196,3
APs	h (cm)	5,7	4,5	4,9	5,3	5,2	9,6	9,3	9,2	9,8
	d (cm)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	V (cm ³)	111,0	87,6	96,2	104,0	102,1	188,4	180,3	178,4	192,3
RVs [cm ³]		8,7	10,5	8,5	5,5	6,5	7,8	6,1	10,0	3,9
RVs [%]		7,3	10,7	8,2	5,1	6,0	4,0	3,3	5,3	2,0

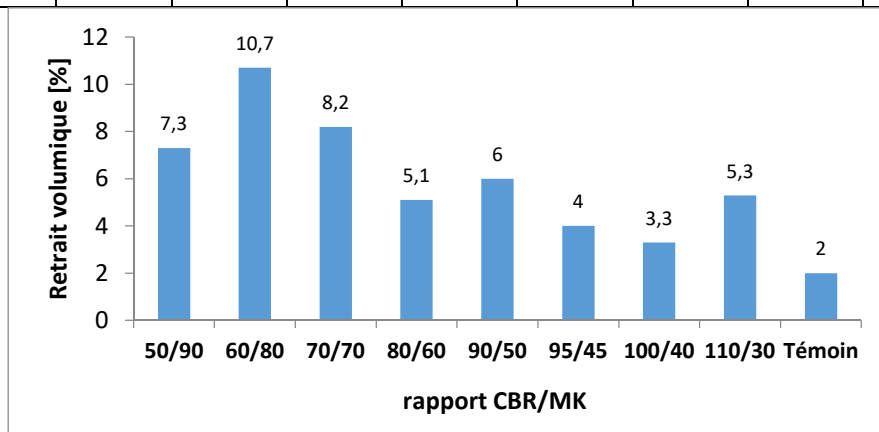


Figure 3 : Evolution des retraits volumiques des éprouvettes après séchage à l'air libre pendant 7 jours en fonction du rapport massique CBR/MK

Pour les notations :

AVs : Avant séchage

APs : Après séchage

RVs : Retrait volumique après séchage

La figure 3 nous montre que le retrait volumique est faible, de l'ordre de 3,3%, pour un rapport CBR/MK élevé (100/40), mais cette valeur est encore supérieure à celui de l'éprouvette témoin (2%).

a.2) après immersion dans la solution de HCl à 5% pendant 7 jours

Le tableau 4 suivant regroupe les résultats obtenus pendant l'expérimentation.

Tableau 4 : Résultats des mesures des dimensions et retraits volumiques des éprouvettes après immersions dans la solution d'acide chlorhydrique (7jours)

Essai N°		8	9	10	11	12	13	14	15	16
Rapport CBR/MK		50/90	60/80	70/70	80/60	90/50	95/45	100/40	110/30	Témoin
Avant l'immersion	h(cm)	6,2	4,1	4,4	5,7	5,6	10,0	9,5	9,6	10,0
	d(cm)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	V(cm³)	120,2	79,2	86,4	111,9	109,9	196,3	186,4	188,4	196,3
Après l'immersion	h(cm)	5,5	3,6	3,9	5,1	5,2	9,4	9,1	8,9	9,9
	d(cm)	4,9	4,9	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,3
	V(cm³)	102,0	68,7	76,5	100,1	102,1	184,5	178,6	174,7	143,7
RV_{5HCl7} [cm³]		18,2	10,5	9,8	11,8	7,8	11,8	7,8	13,7	52,6
RV_{5HCl7} [%]		15,2	13,3	11,4	10,5	7,1	6,0	4,2	7,3	26,8

RV_{5HCl7} : Retrait Volumique après immersion dans solution de HCl à 5% pendant 7 jours

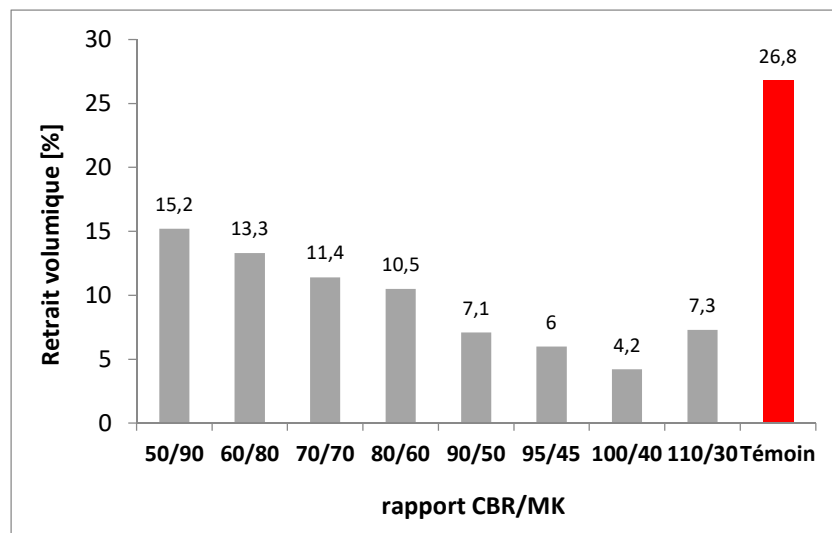


Figure 4 : Evolution des retraits volumiques des éprouvettes après immersions dans la solution d'acide chlorhydrique 5 % pendant 7jours

En observant les figures 3 et 4, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les retraits volumiques sont faibles pour un rapport CBR/MK élevé quelque soit le mode de conservation des éprouvettes : par exemple pour CBR/MK = 100/40 (3,3% pour les éprouvettes conservées à l'air libre et 4,2% pour les éprouvettes immergées dans HCl à 5% pendant 7 jours) ;
- En revanche pour l'essai témoin, le retrait volumique passe de 2 % pour l'éprouvette conservée

à l'air libre, contre 26,8% pour celle immergée dans HCl à 5% pendant 7 jours pour CBR/MK = 100/40, cette augmentation du retrait volumique est de l'ordre de 1340%.

b) Perte massique et densité apparente

b.1) après séchage à l'air libre

Le tableau 5 nous donne les masses ainsi que les densités apparentes avant et après séchage à l'air libre.

Tableau 5 : Résultats des mesures de masse avant et après séchage et densité apparente en fonction du rapport CBR/MK

Essai N°	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Rapport CBR/MK	50/90	60/80	70/70	80/60	90/50	95/45	100/40	110/30	témoin
Masse avant séchage[g]	286	252	265	272	253	410	383	369	402
Masse après séchage [g]	269	232	247	257	237	395	370	354	391
Perte de masse [g]	17	20	18	15	16	15	13	15	11
Perte de masse [%]	5,94	7,94	6,79	5,51	6,32	3,66	3,39	4,07	2,74
Densité après séchage	2,42	2,65	2,57	2,47	2,32	2,05	2,05	1,98	2,08

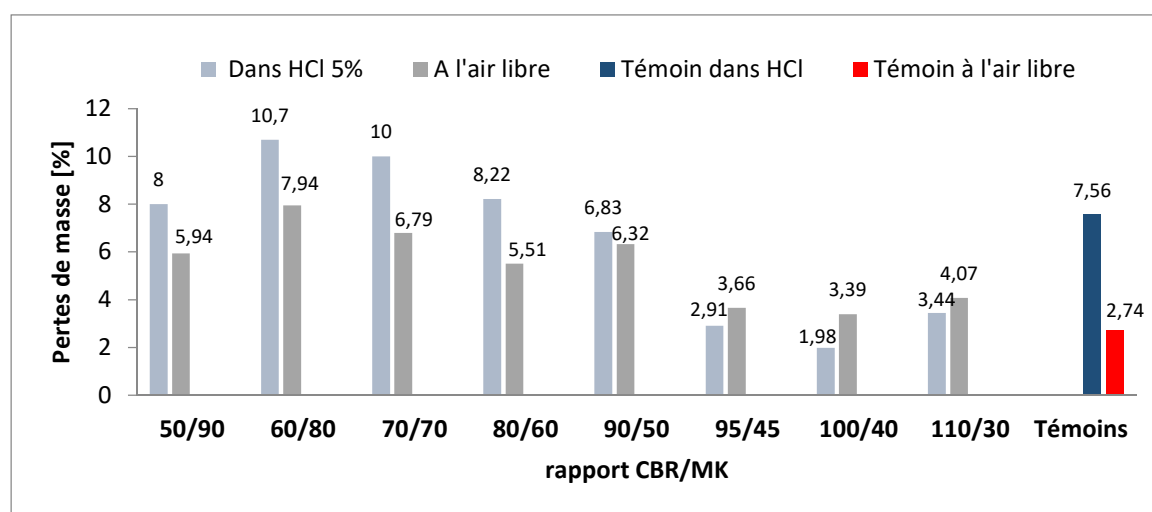
Même remarque que pour le retrait volumique, plus la proportion de CBR augmente (CBR/MK = 100/40), plus le pourcentage en perte massique est faible de l'ordre de 3,39%.

Ce tableau nous montre aussi que si on augmente la teneur en CBR dans les éprouvettes, les densités apparentes diminuent, cela est dû à la légèreté relative du CBR.

b.2) après immersion dans la solution de HCl à 5% pendant 7 jours

Tableau 6 : Résultats sur les pertes massiques immersion des échantillons dans HCl 5% pendant 7jours

Essais	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Rapport CBR/MK	50/90	60/80	70/70	80/60	90/50	95/45	100/40	110/30	témoin
Masse avant immersion dans HCl[g]	250	215	210	219	205	412	404	407	397
Masse après immersion dans HCl [g]	230	192	189	201	191	400	396	393	367
Perte de masse [g]	20	23	21	18	14	12	8	14	30
Perte de masse [%]	8,00	10,70	10,00	8,22	6,83	2,91	1,98	3,44	7,56
Densité après immersion dans HCl	2,26	2,80	2,47	2,01	1,87	2,17	2,22	2,25	2,55

**Figure 5 : Evolution des pertes massiques des éprouvettes conservées à l'air libre et immergées dans HCl 5% pendant 7jours**

En comparant les tableaux 5 et 6 et en examinant la figure 5, c'est-à-dire comparer l'influence des modes de conservation des éprouvettes (à l'air libre et immergée dans une solution de HCl à 5% pendant 7 jours), on peut déduire :

- Pour un rapport massique $50/90 \leq \text{CBR/MK} \leq 90/50$, les pourcentages des pertes massiques des éprouvettes immergées dans une solution de HCl à 5% (8% pour 50/90) sont largement supérieures à celles des éprouvettes séchées à l'air libre (5,94%

pour 50/90). Par contre les densités apparentes pour les éprouvettes séchées à l'air libre (2,42) sont légèrement supérieures à celles qui sont immergées dans l'HCl à 5% pendant 7 jours (2,26) ;

- Pour un rapport massique CBR/MK $\geq 95/50$, les pourcentages des pertes massiques des éprouvettes immergées dans une solution de HCl à 5% (1,98 % pour 100/40) sont nettement inférieurs à celles des éprouvettes séchées à l'air libre (3,39% pour 100/40). Inversement les densités apparentes des éprouvettes immergées dans une solution de HCl à 5% pendant 7 jours (2,22 pour 100/40) sont supérieures à celles qui sont conservées à l'air libre (2,05) ;
- En ce qui concerne l'éprouvette témoin, la figure 5 nous informe la perte massique s'accroît, c'est-à-dire qu'elle passe de 2,74% pour l'éprouvette conservée à l'air libre à 7,56% pour l'éprouvette immergée dans une solution de HCl à 5% pendant 7 jours.

En conclusion, un pourcentage élevé de CBR (silice) CBR/MK = 100/40, influe favorablement sur la perte massique des éprouvettes immergées dans une solution de HCl à 5% pendant 7 jours.



Photo 23: Éprouvettes immergées dans une solution de HCl à 5%

Cette photo 23 nous met en évidence que l'éprouvette témoin est en effervescence quand on la plonge dans la solution de HCl, tandis que les éprouvettes géopolymères sont presque intacts



Photo 24 : Fissures au niveau des éprouvettes

La photo 24 nous montre que les éprouvettes géopolymères à faible teneur en silice (par exemple CBR/MK $\leq 70/70$) présentent des fissures après immersion dans une solution de HCl à 5% pendant 7 jours.

3.2.1.2) Résultats des essais mécaniques

Nous avons aussi déterminé les résistances à la compression (R_c) de chaque éprouvette.

a) après séchage à l'air libre

Les résultats obtenus pendant l'essai sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7: Résistances à la compression après 7 jours de séchage à l'air libre en fonction du rapport massique CBR/MK (la section des éprouvettes est égale à 1962,5 mm²)

Essais	Rapport CBR/MK	f max à (daN)	R _c (MPa)
8	50/90	1920	9,78
9	60/80	1760	8,97
10	70/70	1780	9,07
11	80/60	2020	10,29
12	90/50	2000	10,19
13	95/45	2240	11,41
14	100/40	2250	11,46
15	110/30	2220	11,31
16	Témoin	3200	16,31

Le tableau 7 nous informe que :

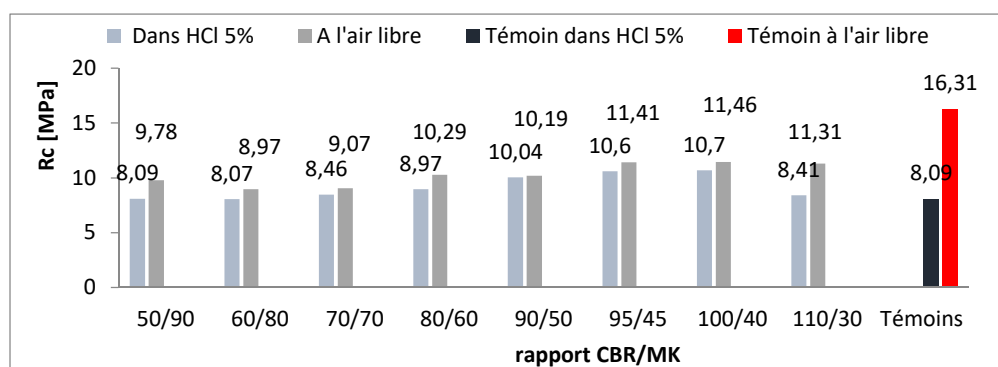
- Quand on augmente le rapport massique CBR/MK de 50/90 à 90/50, c'est-à-dire si on augmente la quantité de CBR (silice) dans l'éprouvette, la résistance à la compression augmente de 9,78 MPa à 11,41 MPa.
- Pour CBR/MK = 100/40 nous avons obtenu une résistance optimale de 11,46 MPa
- Pour CBR/MK > 100 /40, la résistance à la compression diminue, ceci est dû à un excès de silice (CBR).
- Pour l'essai témoin $R_c = 16,31$ MPa.

b) après immersion dans une solution de HCl à 5% pendant 7 jours

Les résultats obtenus pendant cet essai sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Résistances à la compression après immersion dans une solution de HCl à 5% pendant 7 jours en fonction du rapport CBR/MK

Essais	CBR/MK	f max (daN)	S (mm ²)	Rc (MPa)
8	50/90	1 500	1 854,14	8,09
9	60/80	1 540	1 907,93	8,07
10	70/70	1 660	1 962,50	8,46
11	80/60	1 760	1 962,50	8,97
12	90/50	1 970	1 962,50	10,04
13	95/45	2 080	1 962,50	10,60
14	100/40	2 100	1 962,50	10,70
15	110/30	1 650	1 962,50	8,41
16	Témoin	1 090	1 854,14	8,09

**Figure 6: Evolution des résistances à la compression des éprouvettes conservées à l'air libre et immergées dans HCl 5% pendant 7 jours**

Les tableaux 7 et 8 nous permettent de dégager les conclusions suivantes :

- Pour un rapport optimum CBR/MK = 100/40, la résistance à la compression de l'éprouvette immergée dans une solution de HCl à 5% ($R_c = 10,70$ MPa) est légèrement inférieure à celle qui a été conservée à l'air libre ($R_c = 11,46$ MPa). Cette perte est de l'ordre de 7% ;
- Pour l'essai témoin la perte de résistance à la compression est d'environ 50% ; elle passe de 16,31 MPa (à l'air libre) à 8,09 MPa (dans HCl à 5%).

Ces résultats nous permettent de confirmer que les éprouvettes géopolymères à haute teneur en silice résistent

bien aux agressions chimiques par rapport à celle à base de ciment standard.

3.3) Influence de la nature et de la concentration des solutions d'acides ainsi que des durées d'immersion

Dans cette partie on va prendre la valeur optimale du rapport massique CBR/MK = 100/40, et on comparera ensuite les comportements des éprouvettes dans des solutions de HCl et H₂SO₄ à 5% et 10% et pour des temps d'immersion de 7 et 14 jours.

3.3.1) Variation de la nature et concentration d'acides pendant 7 jours

3.3.1.1) Résultats des essais physiques

a) Retrait dimensionnel

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Retraits dimensionnels après 7 jours d'immersion dans des solutions de HCl et H₂SO₄ à 5% et 10%

Eprouvettes		GC(5/7)	GS(5/7)	TC(5/7)	TS(5/7)	GC(10/7)	GS(10/7)	TC(10/7)	TS(10/7)
Avant immersion	h (cm)	9,5	10	10	10	10	9,5	9,8	10
	d (cm)	5	5	5	5	5	5	5	5
	V (cm ³)	186,40	196,25	196,25	196,25	186,44	186,44	192,33	196,25
	h (cm)	9,1	9,7	8	8,1	9,6	9,3	7,9	7,1

Après immersion	d (cm)	5	4,9	4,9	4,3	4,8	4,8	4,4	3,5
V (cm ³)		178,6	182,82	150,78	117,57	173,63	168,2	120,06	68,28
RV [cm ³]		7,8	13,43	45,47	78,68	12,81	18,23	72,26	127,97
RV [%]		4,2	6,84	23,17	40,09	6,87	9,78	37,57	65,21

GC(5/7) : Epreuve géopolymère immergée dans une solution de HCl à 5% pendant 7 jours

TC(5/7) : Epreuve témoin immergée dans une solution de HCl à 5% pendant 7 jours

GC(10/7) : Epreuve géopolymère immergée dans une solution de HCl à 10 % pendant 7 jours

TC(10/7) : Epreuve témoin immergée dans une solution de HCl à 10% pendant 7 jours

GS(5/7) : Epreuve géopolymère immergée dans une solution de H₂SO₄ à 5% pendant 7 jours

TS(5/7) : Epreuve témoin immergée dans une solution de H₂SO₄ à 5% pendant 7 jours

GS(10/7) : Epreuve géopolymère immergée dans une solution de H₂SO₄ à 10 % pendant 7 jours

TS(10/7) : Epreuve témoin immergée dans une solution de H₂SO₄ à 10 % pendant 7 jours

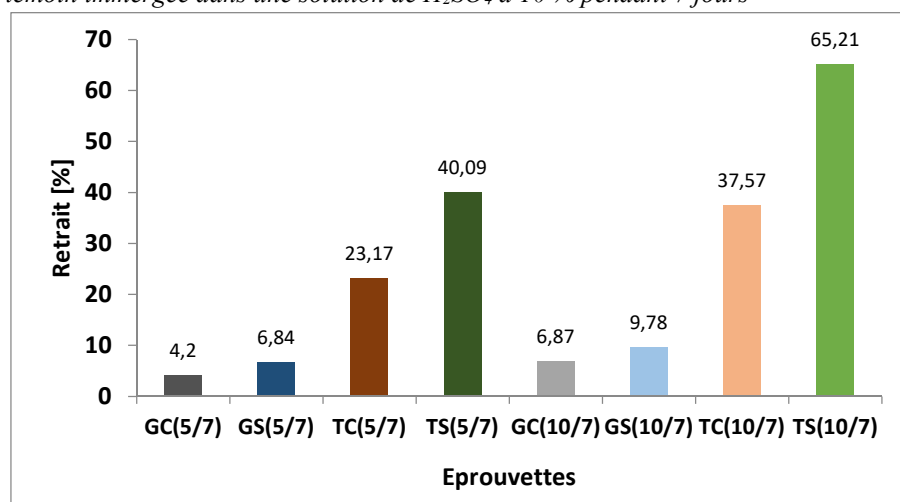


Figure 7 : Evolution des retraits volumiques des épreuves immergées dans HCl et H₂SO₄ à 5% et 10 % pendant 7 jours

La figure 7 nous informe que :

- H₂SO₄ est plus agressif que HCl sur toutes les épreuves qu'elles soient géopolymères ou témoin ;
- Les retraits volumiques des épreuves témoins immergées dans H₂SO₄ (40,09% pour TS(5/7) et 65,21% pour TS(10/7)) sont remarquables par rapport à celles qui sont immergées dans HCl (23,17% pour TC(5/7) et 37,57% pour TC(10/7))

➤ Pour les épreuves géopolymères immergées dans HCl, quelque que soit leur concentration, les retraits volumiques sont plus faibles par rapport à celles immergées dans H₂SO₄ (4,2% pour GC(5/7) contre 6,84% pour GS(5/7) et 6,87 % pour GC(10/7) contre 9,78% pour GS(10/7)).

b) Perte massique

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus sur l'essai

Tableau 10 : Perte massique après 7 jours d'immersion des échantillons dans des solutions de HCl et H₂SO₄ à 5% et 10%

Echantillons	GC(5/7)	GS(5/7)	TC(5/7)	TS(5/7)	GC(10/7)	GS(10/7)	TC(10/7)	TS(10/7)
Masse avant immersion [g]	404	366	397	364	385	372	387	368
Masse après immersion [g]	396	356	367	314	374	359	342	271
Perte de masse [g]	8	10	30	50	11	13	45	97
Perte de masse [%]	1,98	2,73	7,56	13,74	2,86	3,49	11,63	26,36
Densité après immersion	2,22	1,95	2,55	2,67	2,15	2,13	2,85	3,97

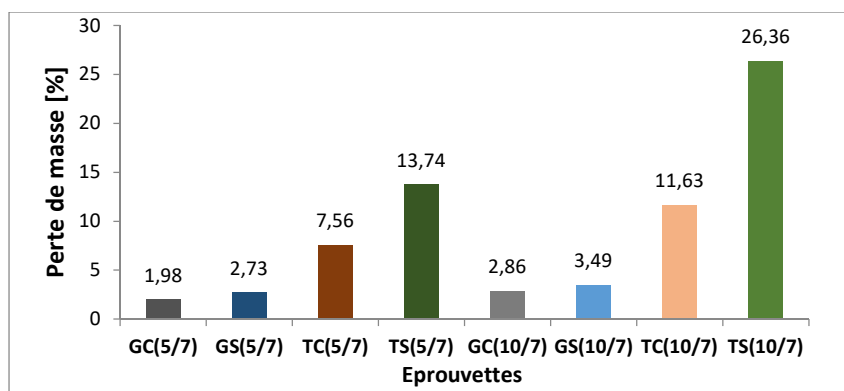


Figure 8 : Evolution des pertes massiques des éprouvettes immergées dans HCl et H₂SO₄ à 5% et 10 % pendant 7 jours

D'après cette figure nous constatons qu'il n'y a pas de grande différence sur la perte massique des éprouvettes géopolymères quelque soit la nature de la solution d'immersion même si on augmente la concentration de 5% à 10% : il passe de 1,98% pour GC(5/7) à 2,86% pour GC(10/7), tandis que l'éprouvette témoin perd encore plus de masse lorsqu'on accroit la concentration et si on change la nature de la solution d'immersion : 13,74 % pour TS(5/7) et 26,36 % pour TS(10/7).

Par contre l'augmentation de la concentration de la solution d'immersion n'a pas d'influence sur la densité apparente des éprouvettes témoins et géopolymères.

3.3.1.2) Résultats des essais mécaniques

Le tableau suivant nous donne les résultats obtenus sur résistances à la compression après 7 jours d'immersion dans des solutions d'HCl à 5% et 10%

Tableau 11 : Résistances à la compression après 7 jours d'immersion dans des solutions de HCl à 5% et 10%

Eprouvettes	fmax (daN)	S (mm ²)	Rc (MPa)
GA	2250	1962,5	11,46
TA	3200	1962,5	16,31
GC(5/7)	2 100	1 962,50	10,7
GS(5/7)	2 000	1 884,79	10,61
TC(5/7)	1 090	1 854,14	8,09
TS(5/7)	975	1 451,47	6,72
GC(10/7)	1 860	1 808,64	10,28
GS(10/7)	1 800	1 808,64	9,95
TC(10/7)	990	1 519,76	6,51
TS(10/7)	450	961,63	4,68

GA : Eprouvette géopolymère conservée à l'air libre pendant 7 jours

TA : Eprouvette témoin conservée à l'air libre pendant 7 jours

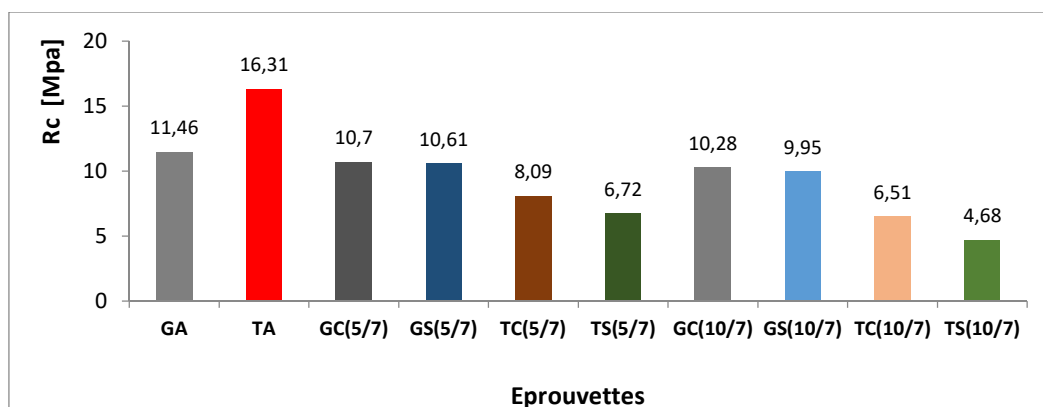


Figure 9 : Evolution des résistances à la compression des éprouvettes immergées dans HCl et H₂SO₄ à 5% et 10 % pendant 7 jours

La figure 9 nous met en exergue que :

- Les pertes des résistances à la compression des éprouvettes géopolymères immergées pendant 7 jours dans des solutions de HCl et H₂SO₄ à 5% et 10% sont plus faibles en les comparant avec celles de l'éprouvette géopolymère conservée à l'air libre, par exemple : 11,46 MPa pour GA contre 10,7 MPa GC(5/7), 10,61 MPa pour GS(5/7), 10,28 MPa pour GC(10/7) et 9,95 MPa pour GS(10/7) ;
- Par contre pour les éprouvettes témoins immergées dans des solutions de HCl et H₂SO₄, les pertes des résistances sont énormes si on les compare avec celles de l'éprouvette témoin

conservée à l'air libre, elle passe de 16,31 MPa pour TA à 6,51 MPa pour TC(10/7) et 4,68 MPa pour TS(10/7). Cette perte est de l'ordre de 70%.

3.3.2) Variation de la concentration de HCl et H₂SO₄ et immersion pendant 14 jours

Dans cette partie nous constaterons les comportements des éprouvettes immergées dans des solutions de HCl et H₂SO₄ à 5% et à 10% en augmentant le temps d'immersions à 14 jours.

3.3.2.1) Résultats des essais physiques

a) Retrait dimensionnel

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Retrait avant et après immersion des échantillons dans HCl et H₂SO₄ 5 % et 10 % pendant 14 jours

Eprouvettes		GC(5/14)	GS(5/14)	TC(5/14)	TS(5/14)	GC(10/14)	GS(10/14)	TC(10/14)	TS(10/14)
Avant immersion	h (cm)	9,5	9,6	10	10	10	10	9,8	9,8
	d (cm)	5	5	5	5	5	5	5	5
	V (cm ³)	186,4	188,4	196,3	196,25	186,43	196,25	192,33	192,33
Après immersion	h (cm)	9,1	8,9	9,9	7,8	9,6	9,1	7,9	7
	d (cm)	5	5	4,3	4,1	4,8	4,7	4,4	3,1
	V (cm ³)	178,6	174,7	143,7	102,93	173,63	157,8	120,06	52,81
RV [cm ³]		7,8	13,7	52,6	93,32	12,81	38,45	72,26	139,52
RV [%]		4,2	7,3	26,8	47,55	6,87	10,59	37,57	72,54

RV : Retrait volumique

GC(5/14) : Eprouvette géopolymère immergée dans une solution de HCl à 5% pendant 14 jours

TC(5/14) : Eprouvette témoin immergée dans une solution de HCl à 5% pendant 14 jours

GC(10/14) : Eprouvette géopolymère immergée dans une solution de HCl à 10 % pendant 14 jours

TC(10/14) : Eprouvette témoin immergée dans une solution de HCl à 10% pendant 14 jours

GS(5/14) : Eprouvette géopolymère immergée dans une solution de H₂SO₄ à 5% pendant 14 jours

TS(5/14) : Eprouvette témoin immergée dans une solution de H₂SO₄ à 5% pendant 14 jours

GS(10/14) : Eprouvette géopolymère immergée dans une solution de H₂SO₄ à 10 % pendant 14 jours

TS(10/14) : Eprouvette témoin immergée dans une solution de H₂SO₄ à 10 % pendant 14 jours

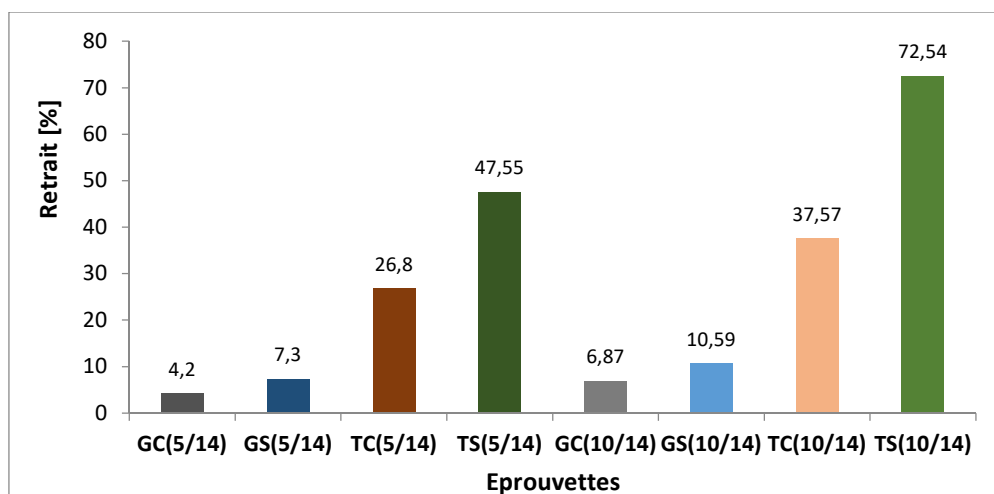


Figure 10 : Evolution des retraits volumiques des échantillons immergés dans HCl et H₂SO₄ à 5% et 10 % pendant 14 jours

Cette figure nous montre que :

- L'évolution des retraits volumiques pour les échantillons géopolymères immergés dans des solutions de HCl à 5 et 10% pendant 14 jours sont faibles, elle passe de 4,2% pour GC(5/14) à 6,87% pour GC(10/14), cela veut dire que l'augmentation de la concentration et le temps d'immersion dans les solutions de HCl n'influent pas énormément sur les retraits volumiques des échantillons géopolymères. En revanche H₂SO₄ a un peu plus d'influence sur les retraits volumiques des échantillons géopolymères en augmentant sa concentration de 5 à

10% et pour une durée plus prolongée de 14 jours, par exemple : 7,3% pour GS(5/14) et 19,59% pour GS(10/14) ;

- Par contre pour les échantillons témoins, l'évolution des retraits volumiques est énorme car elle passe de 26,8% pour TC(5/14) à 37,57% pour TC(10/14) et 47,55% pour TS(5/14) à 72,54% pour TS(10/14).

b) Perte massique

Le tableau suivant groupe les résultats obtenus sur les pertes massiques.

Tableau 13 : Pertes massiques des échantillons en comparant les jours d'immersions 7 et 14 jours, avec les concentrations de la solution de HCl et H₂SO₄ à 5 et 10%

Echantillons	GC(5/14)	GS(5/14)	TC(5/14)	TS(5/14)	GC(10/14)	GS(10/14)	TC(10/14)	TS(10/14)
Masse Avant Immersion [g]	412	396	398	395	403	394	388	388
Masse Après Immersion [g]	400	378	350	306	390	372	297	276
Perte de masse [g]	12	18	48	89	13	22	91	112
perte de masse [%]	2,91	4,55	12,06	22,53	3,23	5,58	23,45	28,87
Densité après immersion	2,35	2,4	2,2	2,97	2,59	3,71	1,73	5,23

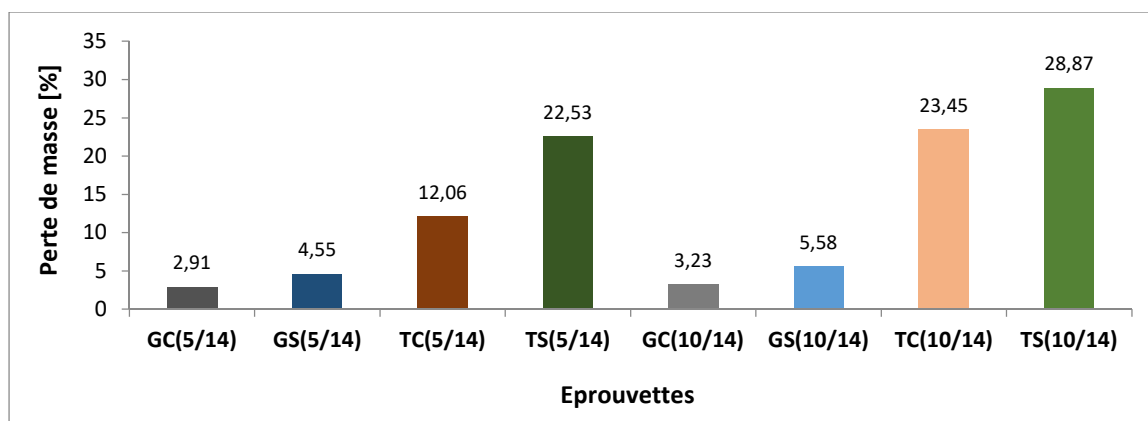


Figure 11 : Evolution des pertes massiques des éprouvettes immergées dans HCl et H₂SO₄ à 5% et 10 % pendant 14 jours

La figure précédente nous informe que :

- Les temps, la nature et les concentrations des solutions d'immersion influent mais faiblement sur les pertes massiques des éprouvettes géopolymères, elle passe de 2,91% pour GC(5/14) à 3,23 % pour GC(10/14) et 4,55% pour GS(5/14) à 5,58% pour GS(10/14).
- Mais pour les éprouvettes témoins, les pertes massiques augmentent énormément en fonction de la nature et

concentration des solutions ainsi que les temps d'immersions, par exemple : 12,06 % pour TC(5/14) à 23,45% pour TC(10/14) et 22,53% pour TS(5/14) à 28,87% pour TS(10/14).

3.3.2.2) Résultats des essais mécaniques

Les essais nous donnent les résultats obtenus, et regroupés dans le tableau 14

Tableau 14 : Résistances à la compression des éprouvettes pendant 14 jours d'immersions, en fonction des concentrations des solutions de HCl et H₂SO₄ à 5 et 10% et en comparant avec le séchage à l'air libre

Echantillon	fmax (daN)	S (mm ²)	Rc (MPa)
GA	2250	1962,5	11,46
TA	3200	1 962,50	16,31
GC(5/14)	1 800	1 808,64	9,95
GS(5/14)	1 650	1 734,07	9,52
TC(5/14)	1 110	1 808,64	6,14
TS(5/14)	765	1 319,59	5,8
GC(10/14)	1 780	1 884,79	9,44
GS(10/14)	1 150	1 319,59	8,71
TC(10/14)	590	1 808,64	3,26
TS(10/14)	212	754,39	2,81

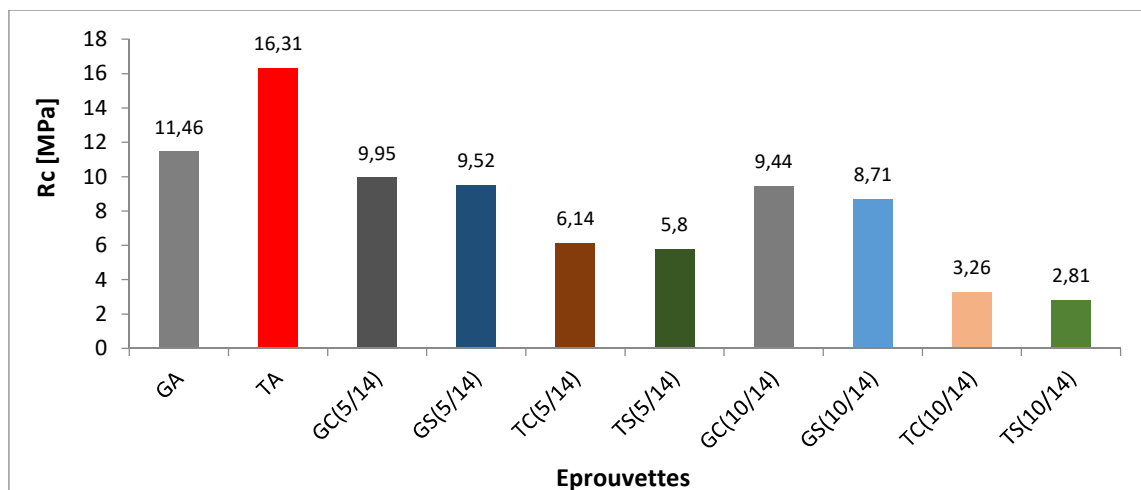


Figure 12 : Evolution des résistances à la compression des éprouvettes immergées dans HCl et H₂SO₄ à 5% et 10 % pendant 14 jours

Cette figure nous met en évidence que :

- Les éprouvettes géopolymères résistent beaucoup mieux aux agressions des acides de concentration 5% à 10%, pour des durées d'immersions de 14 jours et en les comparant avec l'éprouvette séchée à l'air libre, la résistance passe de 11,46 MPa pour GA à 9,95 MPa pour GC(5/14) et 9,44 MPa pour GC(10/14) , en revanche cette résistance est de 9,52MPa pour GS(5/14) et 8,71MPa pour GS(10/14) ;
- Par contre, les éprouvettes témoins se détériorent énormément en augmentant la concentration de HCl et H₂SO₄ de 5 à 10 % et surtout le temps d'immersion des éprouvettes à 14 jours : la résistance passe de 16,31 MPa pour TA à 6,51MPa pour TC(10/7) et à 3,26 MPa pour TC(10/14) et 5,8MPa pour TS(5/14) jusqu'à 2,81MPa pour TS(10/14).



Photo 25 : Eprouvette témoin après 14 jours d'immersions dans la solution H₂SO₄ à 10%



Photo 26 : Eprouvette géopolymère après 7 jours d'immersions dans la solution HCl à 10 %

IV. CONCLUSION

L'objectif du présent travail est d'étudier le comportement des éprouvettes de mortiers géopolymères en les immergeant dans des solutions : acide chlorhydrique et acide sulfurique à 5 et 10 % pendant 7 et 14 jours.

Avant les essais expérimentaux, nous avons effectué des études bibliographiques pour acquérir et surtout pour confirmer à partir des études expérimentales les différents résultats de la littérature technique.

Nous avons utilisé les ressources disponibles en grande quantité à Madagascar telles que : le kaolin et la balle de riz qui est un déchet agricole.

Pendant notre étude plusieurs paramètres influent sur les comportements des éprouvettes de mortiers géopolymères dont les plus importants sont : le rapport molaire du silicate de soude $R_m = \frac{nSiO_2}{nNa_2O}$; le rapport massique CBR/MK, la

nature et la concentration des solutions d'immersions, et la durée d'immersion des éprouvettes.

Les essais expérimentaux nous ont montré que :

- Le rapport molaire $R_m = \frac{n_{SiO_2}}{n_{Na_2O}} = 2$ est l'optimum pour notre liant géopolymère ;
- Le rapport massique CBR/MK = 100/40 présente les meilleurs caractéristiques de notre matériau ;
- Notre mortier géopolymère conservé à l'air libre possède une résistance à la compression égale à 11,46 MPa ;
- Le matériau antiacide qu'on obtenu a une résistance à la compression de 9,44 MPa après immersion dans l'acide chlorhydrique (HCl) à 10% pendant 14 jours et 8,71 MPa après immersion dans d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 10% pendant 14 jours ;
- Les pertes massiques de nos éprouvettes en mortier géopolymère immergées dans des solutions Hcl et H₂SO₄ à 10 % pendant 14 jours sont faibles : 3,21% pour HCl et 5,58% pour H₂SO₄ ;
- Le nouveau matériau ne présente pas de changement notable de forme ni des traces de fissure sous l'effet des acides chlorhydrique et sulfurique.

Notre étude nous a permis de confirmer qu'il est possible de produire un matériau anti-acide par la technique de géopolymérisation en utilisant des matières premières disponibles localement telles que les de balle de riz et l'argile kaolinique.

REFERENCES

- [1] **Belamri Z. (2008).** Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2. Mémoire de Magister, Département de Physique, Faculté des Sciences exactes, Université de Mentouri-Constantine, République Algérienne Démocratique Et Populaire.
<https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/BEL5055.pdf>, consulté le 12 Novembre 2019.
- [2] **Brindley, G.W., Nakahira, M. (1959).** The kaolinite-mullite reaction series: I, A Survey of outstanding problems. Am. Ceram. Soc. 42, 311-314. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14314.x>
- [3] **Brindley, G.W., Nakahira, M. (1959).** The kaolinite-mullite reaction series: II, Metakaolin. Am. Ceram. Soc. 42, 314-318. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14315.x>
- [4] **Brindley, G.W., Nakahira, M. (1959).** The kaolinite-mullite reaction series: III, The high temperature phases. Am. Ceram. Soc. 42, 314-318. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14316.x>
- [5] **Bich, C. (2005).** Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse de doctorat, Ecole Doctorale MEGA, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France. P. 264. <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2005ISAL0009/these.pdf>
- [6] **Davidovits, J. (1979).** Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastic/composite. In: Pacific Technical Conference and Technical Displays, California, USA, Jan 31 – Feb 2, 151-154.
- [7] **Davidovits J. (1991).** Géopolymers: Inorganic new materials. In: Journal of thermal Analysis and calorimetry. 37, 1633-1656. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>
- [8] **Davidovits J. (1992).** Method for the obtention of geopolymer cement, with no CO₂ emission, and product there by obtained. French patent.
- [9] **Fifiny, A., C. (2014).** Contribution à l'étude des bétons hautes performances-utilisation du métakaolin comme fines d'ajout. Mémoire de fin d'étude, Mention Science et Ingénierie des Matériaux, Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, Université d'Antananarivo, Antananarivo, Madagascar. Inédit. 105 p.
- [10] **Randrianarisoa, H., E. et Raharintsoa, V., N. (2001).** Contribution à l'étude de valorisation des balles de riz dans la région du lac Alaotra. Mémoire de fin d'études, Mention Science et Ingénierie des Matériaux, Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, Université d'Antananarivo, Madagascar. Inédit. 190 p.
- [11] **Ratsimbazafy, H.M. (2012).** Contribution à l'étude de la production d'un ciment géopolymérique à base de métakaolin, et de cendres de balle de riz. Thèse de Doctorat, Département Science des Matériaux et Métallurgie, Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, Université d'Antananarivo, Antananarivo, Madagascar. Inédit. 190p.