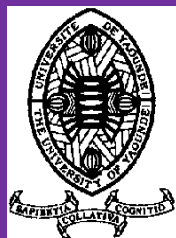


REPUBLIQUE DU CAMEROUN

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE OF SCIENCES



REPUBLIC OF CAMEROON

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES
POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET
APPLICATIONS
RESEARCH AND DOCTORAL TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND APPLICATIONS

DEPARTMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTEMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
LABORATORY OF APPLIED INORGANIC CHEMISTRY

**Etude théorique et expérimentale de la synthèse et caractérisation
des géopolymères à base d'aluminosilicates riches en fer dans des
conditions drastiques et de la formation des pores.**

Thèse présentée en conformité avec les conditions requises pour l'obtention du titre de
Docteur en Chimie

Spécialité: Chimie Inorganique

Option: Physico-chimie des Matériaux

Par:

NOUPING FEKOUA Joelle Nadia

Matricule N°: 10T0348

Master en Chimie Inorganique (UY1)



Sous la Direction de:

KAMSEU Elie

Directeur de Recherche

MBOUOMBOUO

NDASSA Ibrahim

Maitre de Conférences

GOUET BEBGA

Professeur

Année 2025

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

B.P. 812 Yaoundé,

Département de Chimie Inorganique

Tél : (237) 677 807 132

Le Chef du Département



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

P.O Box 812 Yaoundé

Department of Inorganic Chemistry

Tel: (237) 677 807 132

HOD

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

Nous soussignés, Membres du jury de la soutenance de Thèse de Doctorat/Ph.D en Chimie Inorganique de Madame NOUPING FEKOUA Joëlle Nadia, Matricule 10T0348, soutenance autorisée par la correspondance N°25/1570/UYI/VR-EPDTIC/DAAC/DA-AAC/DRD/SR/SR-A/mna de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I en date du 16 Avril 2025, attestons que les corrections exigées à la candidate lors de cette évaluation faite le vendredi 25 Avril 2025 ont été effectuées et que le document peut être déposé sous sa forme actuelle.

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

Fait à Yaoundé, le 11.10.2025

Président

Les Rapporteurs

Les Membres

Pr GHOGOMU Paul MINGO

Pr GOUET BEBGA

Pr Elimbi Antoine


Pr MBOUOMBOUO NDASSA I.

Pr TCHIETA Pierre Gérard

Dr KAMSEU Elie

DEDICACE

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père Monsieur **FEKOUA Moise**, qui m'a appris des valeurs et qui aurait été fier de moi aujourd'hui.

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

ANNÉE ACADEMIQUE 2024/2025
(Par Département et par Grade)
DATE D'ACTUALISATION 16 décembre 2024

ADMINISTRATION

1. **DOYEN** : OWONO OWONO Luc Calvin, *Professeur*
2. **VICE-DOYEN / DPSAA**: NDJIGUI Paul-Désiré, *Professeur*
3. **VICE-DOYEN / DSSE** : NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*
4. **VICE-DOYEN / DRC** : NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*
5. **Chef Division Administrative et Financière** : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal, *Maître de Conférences*
6. **Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Scolarité DAARS** : AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (44)

N°	NOMS ET PRÉNOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste
7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste

9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10.	AKINDEH MBUH NJI	Maître de Conférences	En poste
11.	ATOUGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
12.	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
13.	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	<i>Chef DAF / FS</i>
14.	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste
15.	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
16.	DJUIDJE NGOUNOU Marceline	Maître de Conférences	En poste
17.	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
18.	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	<i>VD/FS/Univ Ebwa</i>
19.	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
20.	KENGNE NOUEMSI Anne Pascale	Maître de Conférences	En poste
21.	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
22.	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
23.	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
24.	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
25.	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	<i>Doyen FS / UDs</i>
26.	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
27.	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
28.	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
29.	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Maître de Conférences	En poste
30.	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste

31.	BEBEE Fadimatou	Chargée de Cours	En poste
32.	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargée de Cours	En poste
33.	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
34.	FOUPOUAPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
35.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
36.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargée de Cours	En poste
37.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
38.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste

39.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Assistant	En Poste
40.	ELLA Fils Armand	Assistant	En Poste

41.	EYENGA Eliane Flore	Assistante	En Poste
42.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Assistante	En Poste
43.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Assistante	En Poste
44.	WOGUIA Alice Louise	Assistante	En Poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (50)

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	<i>DAARS/FS</i>
2.	DIMO Théophile	Professeur	En Poste
3.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En Poste
4.	DZEUFJET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En Poste
5.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeur	<i>CD et Vice Doyen/FMSB/UYI</i>
6.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	<i>Chef de Département</i>
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	<i>Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE</i>
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste

12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	<i>Vice Doyen/ Uté Ebwa</i>
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste
16.	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épouse FOTSING	Maître de Conférences	En poste
17.	JATSA BOUKENG Hermine épouse MEGAPTCHE	Maître de Conférences	En Poste
18.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste
20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MEGNEKOU Rosette	Maître de Conférences	En poste
23.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
24.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
25.	MONY Ruth épouse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
26.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEGUIM TSOFAK Florence	Maître de Conférences	En poste
28.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste

31.	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargé de Cours	En poste
32.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
33.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
34.	FEUGANG YOUNSSI François	Chargé de Cours	En poste
35.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargée de Cours	En poste
36.	FOSSI TANKOUA Olivia Epse DJEUTCHOUANG SAYANG	Chargée de Cours	En poste (transfert Uté de Dla)
37.	GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste

38.	KOGA MANG DOBARA	Chargé de Cours	En poste
39.	LEME BANOCK Lucie	Chargée de Cours	En poste
40.	MAPON NSANGO Indou	Chargé de Cours	En poste
41.	METCHI DONFACK MIREILLE FLAURE EPSE GHOUMO	Chargée de Cours	En poste
42.	NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
43.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	<i>Chef Div. Uté Bamenda</i>
44.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
45.	TADU Zephyrin	Chargé de Cours	En poste
46.	YEDE	Chargé de Cours	En poste
47.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste

48.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste
49.	NDENGUE Jean De Matha	Assistant	En poste
50.	ZEMO GAMO Franklin	Assistant	En poste

3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (32)

1.	AMBANG Zachée	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste
3.	MBOLO Marie	Professeur	En poste
4.	MOSSEBO Dominique Claude	Professeur	En poste
5.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste
6.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste

7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	BIYE Elvire Hortense	Maître de Conférences	En poste
9.	MAHBOU SOMO TOUKAM. Gabriel	Maître de Conférences	En poste
10.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
11.	MBARGA BINDZI Marie Alain	Maître de Conférences	<i>DDES/MINESUP</i>
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	<i>CT / MINRESI</i>
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA JEAN MICHEL	Maître de Conférences	En poste

17.	DJEUANI Astride Carole	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE CHRISTELLE	Chargé de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargée de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargée de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL ANNIE CLAUDE	Chargée de Cours	<i>En détachement/UNESCO MALI</i>
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHOU Louis-Paul- Roger	Chargé de Cours	En poste
26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargée de Cours	En poste
31.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Assistant	En poste
32.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste

4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (27)

1.	GHOGOMU Paul MINGO	Professeur	<i>Ministre Chargé de Mission PR</i>
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	<i>CT MINRESI</i>
4.	NENWA Justin	Professeur	En poste
5.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	<i>Vice Chancellor/UB</i>
6.	NJIOMOU C. épse DJANGANG	Professeur	En poste
7.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste

8.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
9.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMGANG YOUBI Georges	Maître de Conférences	En poste
11.	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
12.	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
13.	MBEY Jean Aimé	Maître de Conférences	En poste
14.	NDI NSAMI Julius	Maître de Conférences	<i>Chef de Département</i>
15.	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	<i>Sénatrice/SENAT</i>
16.	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
17.	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
18.	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
19.	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	<i>Chef Service/ ENS Bertoua</i>
20.	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
21.	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste

22.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste
23.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste
24.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste
25.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste
26.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste
27.	BOYOM TATCHEMO Franck W	Assistant	En Poste

5- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (33)

1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	<i>DEPE/Univ. Bertoua</i>
2.	DONGO Etienne	Professeur	<i>Vice-Doyen/FSE/UYI</i>
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	<i>Chef de Département UDS</i>
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Recteur UBertoua/ Chef de Département</i>
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
7.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conférences	En poste
8.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conférences	En poste
9.	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conférences	En poste
11.	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conférences	En poste
12.	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGO MBING Joséphine	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINRESI</i>
14.	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	<i>C.E.A/ MINESUP</i>
15.	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	<i>Dir ENS/Uté Bertoua</i>
16.	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
17.	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conférences	En poste
18.	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conférences	En poste
19.	OUAHOUE WACHE Blandine M.	Maître de Conférences	En poste
20.	ZONDEGOUMBA Ernestine	Maître de Conférences	En poste

21.	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
22.	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
23.	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
24.	NGOMO Orléans	Chargée de Cours	En poste
25.	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
26.	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
27.	SIELINOUE TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
28.	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
29.	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
30.	TSAMO TONTSA Armelle	Chargée de Cours	En poste
31.	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste

32.	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste
33.	NGUEMDJO CHIMEZE Valery Wilfried	Assistant	En poste

6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)		
BODO Bertrand	Professeur	<i>Chef de Département</i>

7- DÉPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)

1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	<i>Chef de Division des SI/ MINESUP</i>
2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	<i>Inspecteur Général Académique/ MINESUP</i>

3.	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste
4.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste

5.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Chargé de Cours	<i>Chef de Cellule MINFOPRA</i>
6.	AMINO HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargée de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Chargé de Cours	En poste
11.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
12.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
13.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
14.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
15.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
16.	MONTHE DJIADEU Valery M.	Chargé de Cours	En poste
17.	NZEKON NZEKO'O Armel Jacques	Chargé de Cours	En poste
18.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	<i>Directeur Adjoint ENSET Ebolowa</i>
19.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

20.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
21.	MAKEMBE. S. Oswald	Assistant	<i>Directeur CUTI</i>
22.	NKONDOCK. MI BAHANACK. N.	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (34)

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	<i>Chef de Département/D. ENSPY</i>
----	-----------------------	------------	-------------------------------------

2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	<i>Chef de Division/ENSPY</i>
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	En poste
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	<i>VDRC/FS/UYI</i>
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	<i>Directeur/AIMS Rwanda</i>
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste

10.	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINEPAT</i>
11.	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	BITYE MVONDO Esther Claudine	Chargé de Cours	En poste
13.	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
14.	DJIADEU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
15.	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
16.	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
17.	KOKOMO AYISSI Eric Brice	Chargé de Cours	En poste(transfert de l'université de Douala)
18.	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
19.	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
20.	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
21.	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	<i>Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa</i>
22.	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
23.	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
24.	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
25.	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
26.	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	<i>En stage</i>
27.	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Chargé de Cours	En poste
28.	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
29.	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste

30.	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
31.	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
32.	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
33.	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
34.	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste

9- DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)

1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeur	<i>Vice-Doyen / DSSE</i>
3.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste

4.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
5.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
6.	KOITCHÉU MABEKU Epse KOUAM Laure Brigitte	Maître de Conférences	En poste
7.	MUNE MUNE Martin Alain	Maître de Conférences	En poste
8.	RIWOM Sara Honorine	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10.	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	<i>Chef de Service de la Scolarité</i>

11.	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	LAMYÉ Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
13.	MEYIN A EBONG Solange	Chargée de Cours	En poste
14.	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargée de Cours	En poste
15.	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
16.	NKOUÉ TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
17.	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargée de Cours	En poste
18.	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargée de Cours	En poste
19.	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste

20.	EZO'O MENGO Fabrice Télésfor	Assistant	En poste
21.	EHETH Jean Samuel	Assistant	En poste
22.	MAYI Marie Paule Audrey	Assistante	En poste
23.	NGOUE NAM Romial Joël	Assistant	En poste
24.	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Assistant	En poste

10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE (PHY) (42)

1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	<i>DG/HYDRO Mekin</i>
3.	DJUIDJE KENMOE ép. ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOU DA Henri Paul	Professeur	<i>Vice-Recteur. Uité Ngaoundéré</i>
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOU DA Jean sire	Professeur	En poste
7.	HONA Jacques	Professeur	En poste
8.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
9.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	<i>Chef de Département/Uni. Bertoua</i>
10.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	<i>Chef de Département</i>
11.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
12.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
13.	SIMO Elie	Professeur	En poste
14.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FS/Univ/Bda</i>
15.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
16.	WOAFO Paul	Professeur	En poste
17.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste
18.	ENYEGUE A NYAM épse BELINGA	Maître de Conférences	<i>Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY</i>
19.	FEWO Serge Ibraïd	Maître de Conférences	En poste
20.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	<i>Chef Cell/ MINADER</i>
21.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste
22.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
23.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
24.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste
25.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
26.	SIEWE SIEWE Martin	Maître de Conférences	En poste
27.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Maître de Conférences	En poste
28.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	<i>DAAC/UYII</i>
29.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	<i>En stage depuis février 2023</i>
30.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste
31.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste

32.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
33.	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
34.	EDONGUE Hervais	Chargé de Cours	En poste
35.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
36.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
37.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
38.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	<i>Directeur Unité de production des réactifs/IMPM</i>
39.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
40.	TOGUEU MOTCHEYO Alain Bertrand	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste
42.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste

11- DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (34)

1.	EKOMANE Emile	Professeur	<i>Chef Div./Uté Ebolowa</i>
2.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
3.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	<i>Vice-Doyen /DPSAA</i>
4.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
5.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
6.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	<i>Chef de Département/Uté. Eb.</i>
7.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	<i>Chef Div. /MINTP</i>

8.	BISSO Dieudonné	Maître de Conférences	<i>Chef de Département</i>
9.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
10.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
11.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	<i>Sec. D'Etat/MINMIDT(ai)</i>
12.	MBIDA YEM	Maitre de Conférences	En poste
13.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
14.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
15.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
16.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Maître de Conférences	<i>CEA/MINRESI</i>
17.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
18.	TCHAKOUNTE Jacqueline épouse NUMBEM	Maître de Conférences	<i>Chef. Cell /MINRESI</i>
19.	TCHOUANKOUE Jean-Pierre	Maître de Conférences	En poste
20.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
21.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	<i>DG/ART</i>

22.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
23.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Chargée de Cours	En poste
24.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
25.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
26.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
27.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
28.	TCHAPCHET TCHATO De P.	Chargé de Cours	En poste
29.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
30.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
31.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste

32.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Assistant	En poste
33.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Assistante	En poste

Répartition chiffrée des Enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

NOMBRE D'ENSEIGNANTS					
DÉPARTEMENT	Professeurs	Maîtres de Conférences	Chargés de Cours	Assistants	Total
BCH	08 (01)	22 (13)	08 (03)	06 (04)	44 (20)
BPA	11 (01)	19 (09)	16 (05)	03 (01)	49 (16)
BPV	06 (01)	10 (02)	14 (07)	02 (00)	32 (10)
CI	07 (01)	14 (03)	05 (01)	01 (00)	27 (05)
CO	06 (01)	14 (05)	11 (03)	02 (00)	33 (09)
ER	01 (00)		/	/	01 (0)
IN	02 (00)	02 (00)	15 (01)	03 (00)	22 (01)
MAT	01 (00)	08 (00)	20 (01)	05 (01)	34 (02)
MIB	03 (01)	07 (03)	09 (05)	05 (02)	24 (11)
PHY	17 (01)	12 (04)	12 (01)	01 (00)	42 (06)
ST	07 (00)	14 (03)	11 (03)	02 (01)	34 (07)
Total	69 (07)	122 (42)	121 (30)	30 (09)	342 (88)

Soit un total de **342 (88)** dont :

- Professeurs **69 (07)**
- Maîtres de Conférences **123 (41)**
- Chargés de Cours **120 (30)**
- Assistants **30 (09)**

() = Nombre de Femmes **88**

ENSEIGNANTS SOUS CONTRAT DE COLLABORATION

1.	BELL JOSEPH MARTIN	547019U	17/06/1957	Sakbayeme	M	10/11/1986	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
2.	DJOUFAC WOUFMO EMMANUEL	547069Z	09/01/1957	Ngaoundéré	M	04/05/1990	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
3.	ELIMBI ANOINE.	546958X	30/11/1955		M		RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
4.	FOMENA ABRAHAM	546778X	10/11/1958	Batcham	M	01/12/1986	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
5.	GHOGOMU TIH RAPH	547004-K	23/12/1956	BAMBALANG	M	13/10/1982	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
6.	KAMTCHOUING PIERRES	143299X	13/09/1955	Nkongsamba	M	01/10/1988	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
7.	LAMINSI SAMUEL	143149J	30/12/1953		M		RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
8.	NGADJUI TCHALEU BONAVENTURE	546959-G	15/09/1953	FONTSIGA	M	12/08/1982	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
9.	NGO BILONG ANASTASIE épse TIH	546164-I	27/12/1955	MBANGA	F	28/07/2000	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	MC
10.	NKENGFAK EPHRAIM AUGUSTIN	546948-F	17/06/1955	YAOUNDE	M	01/09/1983	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
11.	NDIKONTAR MAURICE KOR	169784G	09/05/1958	Mbaa	M	10/01/1991	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION-EN COURS DE SIGNATURE	PR
12.	NJIOKOU FLOBERT	547321H	11/06/1958	Nkongsamba	M	03/05/1993	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION-EN COURS DE SIGNATURE	PR
13.	BENG NEE NINTCHOM PENLAP VERONIQUE	546643B	07/01/1957	Melong I	F	02/10/1992	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION	PR
14.	FOKOU ELIE	546725J	08/06/1957	Fiéla-Bamendjinda	M	01/04/1988	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION EN COURS DE FINALISATION	PR
15.	TCHOUANKEU JEAN CLAUDE	547295-E	06/01/1959	Douala	M	01/12/1989	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION EN COURS DE FINALISATION	PR
16.	BOYOMO ONANA						CONTRATS TRAITES LORS DU CONSEIL D'UNIVERSITE DU 12 JUILLET 2024	MC
17.	WANDJI JEAN	162242M	09/06/1958	Bangou	M			UYI
18.	YOUMBI EMMANUEL	547332Z	12/02/1959	Bangou	M	Bangou		PR
19.	NGODO MELINGUI JEAN	500475X	05/09/1958	Endoum		20/10/2005		MC
20.	KOFANE TIMOLEON CREPIN							PR
21.	NGAMENI EMMANUEL	547277-C	24/04/1959	Mbanga	M			PR
22.	BITOM DIEUDONNE	547050X	23/11/1958	Ambam	M			PR

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF).

Le travail a été mené au laboratoire de synthèse des matériaux de la Mission de Promotion des Matériaux Locaux, au laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Yaoundé I et au laboratoire de synthèse des géopolymères de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) à Limoges en France. Je remercie Monsieur **Philippe Thomas**, directeur de L'IRCER, de m'avoir accueillie au sein de cet institut au cours de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame **Sylvie ROSSIGNOL**, pour son écoute, sa disponibilité, sa confiance, ses conseils avisés et constructifs tout au long de ce travail. En effet, bien que n'étant pas membre de l'équipe d'encadrement de mes travaux de thèse, elle n'a ménagé aucun effort pour donner à tout moment ses idées pour la bonne marche de ces travaux. Merci pour votre temps et votre énergie dépensés à comprendre ces matériaux qui nous auront bien tourmentés. Vous n'avez jamais compté vos heures passées devant des résultats d'analyses thermiques, de diffraction des rayons X, Infrarouge, ou encore un MEB capricieux.

Je voudrais également dire un très grand merci à Messieurs **KAMSEU Elie**, **MBOUOMBOU NDASSA Ibrahim** et **GOUET BEBGA**, pour avoir encadré ce travail, et pour les différentes orientations ; ainsi qu'à Monsieur **GHOGOMU Paul MINGO** pour avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. De même, je voudrais exprimer toute ma gratitude à Messieurs **ELIMBI Antoine** et **TCHIETA Pierre Gérard** pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie tous les membres de l'IRCER permanents, techniciens et ingénieurs, Messieurs **Richard MAYET**, **Yann LAUNARY**, **Patrice DUPORT**, **Etienne LABORDE** et Mesdames **Marina SOUSTRE**, **Sandra BLANCHET** et **Julie CORNET** pour les formations à l'utilisation des appareils d'analyses qui m'ont permis de mener à bien ces travaux et d'acquérir une expérience.

Je remercie également les secrétaires, **Pamelas BATHIAS** et **Cassandra-Granger** pour l'accueil et les orientations administratives afin que les séjours effectués à l'IRCER se passent bien.

Merci aux aînés de laboratoires Pr **Ameni GHARZOUNI**, Madame **Lila OUAMARA** et Monsieur **Remis FARGES** pour leurs disponibilités et leurs aides en ce qui concerne le dépouillement de divers résultats et des conseils sur le traitement des données.

Je dis un grand merci à mes amis thésards du côté de l'IRCER pour avoir su faire régner cette bonne humeur au sein du laboratoire (la liste est longue mais je nommerai tout de même **Dr Anass EL_Khoms**, **Dr Wilfried Cyrille N' Cho**, **Dr Quentin Cliny**, **Dr Paolo Scanferla**, **Dr Iona Nicolas Vlasceanu** et **Augusto**). Nos discussions scientifiques (ou non) autour d'un café ou d'un thé (aux fruits rouges) auront toujours été très constructives. Merci à vous pour toutes les choses que vous m'avez apportées au cours de mes séjours à Limoges.

Je dis également merci au **Dr Issofa PATOUOSSA** pour tout son soutien sans oublier ses encouragements et conseils multiformes.

Je remercie **Dr TCHAMBA Arlin Bruno** et **Dr NDIGUI BILLONG** pour les échanges intéressants et soutien moral.

Je dis un grand merci à la famille **SHANDA** pour le soutien multiforme.

Je remercie également tous mes amis thésards du côté de l'Université de Yaoundé I et de la MIPROMALO (et non-thésard, mais qui le seront bientôt) pour cette bonne humeur constante au sein du laboratoire ainsi que les apports scientifiques : **Dr KAZE Rodrigue Cyriaque**, **Dr DEUTOU NEMALEU Giogetti Juvenal**, **Dr NKWAJU YANOU Rachel**, **Dr DJOBO YANKWA Jean Noel**, **Dr Soumayah BACHIROU**, **Dr KAMGA SAMEN Liliane**, **Dr SONTIA METEKONG Valdes**, **Dr KIEUFACK Gervaise**, Messieurs **TCHIO Julson**, **NGUH YERIMA Elton**, **SENKOLE BILA Cyrille**, **DJADJEU MENKAM Rosta Franck**, **VENYITE Paul**, **MBAH BAKE Maraf, Honoré** et Mesdames **Linda LEKUNA DUNA**, **NYONDA YANZE Gaelle Annick**, **ABO Tatiane Marina**, **MANWAL Pélagie**, **NGUEMO Chanel** et **POUYEMO Ariane**.

Je tiens également à remercier les liturgies de la paroisse EEC de Rue-Manguiers pour le soutien physique et moral à mon égard.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à ma mère **Madame BOUDJOU Monique** ainsi qu'à mes frères et sœurs : **MINFANG FEKOUA Marceline Aimée**, **NOUMBIAP FEKOUA Samuel Guy**, **MECHE FEKOUA Badelle**, **NSEMEU FEKOUA Josiane Félicité**, **KADJE FEKOUA Eric Igor** et **KAYE FEKOUA Karen** qui m'ont constamment soutenue. Une merci tout particulier à Monsieur **KEMAYOU Hermann** pour son soutien inconditionnel.

Enfin, Je dis merci à tous ceux qui de près ou de loin m'ont accompagné d'une quelconque façon et dont les noms n'ont pas été cités.

TABLE DE MATIÈRE

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	xix
TABLE DE MATIÈRE	xxi
LISTE DES FIGURES	xxv
LISTE DES PHOTOS	xxix
LISTE DES TABLEAUX	xxx
LISTE DES ABREVIATIONS	xxxii
LISTE DES SYMBOLES	xxxiv
RESUME	xxxv
ABSTRACT	xxxvii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE	3
INTRODUCTION	3
I.1 MODELISATION MOLECULAIRE DES COMPOSES CHIMIQUES	4
I.1.1 Définition de la chimie computationnelle.....	4
I.1.2 Approximation de Born Oppenheimer	5
I.1.3 Approximation du modèle indépendant.....	6
I.1.4 Méthode de Hartree-Fock	7
I.1.5 Méthode post Hartree-Fock	10
I.1.6 Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	11
I.1.7 Choix des fonctions de base	13
I. 2. LATERITES COMME PRECURSEURS SOLIDES POUR LES GEOPOLYMERES	16
I.2.1 Définition et formation	16
I.2.2 Utilisation des latérites	17
I. 3 AUTRES MATERIAUX PRECURSEURS SOLIDES	18
I.3.1 Argiles et métakaolin.....	18
I.3.2 Scories volcaniques ou Pouzzolanes	21
I.3.3 Cendres volantes	23
I. 4 SOLUTIONS ACTIVATRICES	24
I.4.1 Solution alcaline (milieu basique)	24
I.4.2 Solution Acide	30
I. 5 GEOPOLYMERES EN MILIEU ALCALIN	32

I.5.1	Généralité sur les géopolymères	32
I.5.2	Géopolymères à base de latérite et matériaux contenant du fer	33
I.5.3	Mécanisme de la réaction	34
I.5.4	Structure.....	38
I.5.5	Facteurs influençant la géopolymérisation	39
I.6	MOUSSES GEOPOLYMERES A BASE DE LATERITE	43
I.6.1	Définition.....	43
I.6.2	Elaboration des mousses géopolymères	44
I.7	PROPRIETES D'USAGES.....	47
I.8	DOMAINES D'APPLICATION DES GEOPOLYMERS DENSES ET DES MOUSSES GEOPOLYMERES	48
I.8.1	Domaines d'application des géopolymères denses.....	48
I.8.2	Domaines d'application des mousses géopolymères.....	49
I.9	Impact des conditions drastiques sur les matériaux géopolymères : Haute température et basse température	51
I.9.1	Tenue au feu	51
I.9.2	Cycle gel dégel	52
	CONCLUSION	53
	CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES.....	54
	INTRODUCTION	54
II.1	MODÉLISATION MOLÉCULAIRE PAR MÉTHODE DFT	54
II.1.1	Choix du logiciel Gaussian	55
II.1.2	Méthodologie et détail de calcul	56
II. 2	MATIERES PREMIERES.....	57
II.2.1	Latérites	57
II.2.2	Sable carrière.....	58
II.2.3	Cendres de balle de riz	58
II.2.4	Mélange de métakaolin et d'hématite	59
II.2.5	Solutions alcalines/activatrices.....	59
II. 3	ELABORATION DES GEOPOLYMERES.....	60
II.3.1	Protocole général.....	60
II.3.2	préparations et caractérisation de différentes sources de latérites.....	62
II.3.3	Composites géopolymères à base de latérite non calcinée.....	62
II.3.4	Géopolymères denses à base d'aluminosilicates riche en fer (latérite calcinée ou mélange métakaolin-hématite).....	63

II.3.5 Mousses géopolymères à base d'aluminosilicates ferreux (latérite calcinée ou mélange métakaolin-hématite).....	64
II. 4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....	66
II.4.1 Caractérisation physico-chimique	66
II.4.2 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie	68
II.4.3 Analyses Structurales	68
II.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
II.4.5 Propriétés d'usages.....	72
II.4.6 Conductivité thermique	75
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	76
III. 1. MODELISATION MOLECULAIRE	76
III.1.1 Effet de la substitution de l'aluminium par le fer	76
III.1.2 Evaluation de la réactivité des composés.....	79
III.1.3 Evaluation énergétique des réactions de formation de pores par trois agents porogènes : Eau oxygénée, Poudre d'Aluminium et fumée de silice	88
III. 2 REACTIVITES DES MATIERES PREMIERES (LATERITES).....	89
III.2.1 Caractérisations physico chimiques	90
III.2.2 Comportement en température.....	92
III.2.3 Analyses structurales.....	94
III.2.3 Effet de la soude sur les latérites non calcinées.....	99
III.2.4 Conclusion partielle	101
III. 3 COMPOSITES GEOPOLYMERES A BASE DE LATERITE NON CALCINEE .	102
III.3.1 Matières premières : Latérites, cendre de balle de riz et sable carrière	102
III.3.2 Effet des cycles de l'ambient sur la résistance et la microstructure des composites géopolymères à base de latérite non-calcinée et fortement corrodée.....	106
III.3.3 Conclusion partielle	132
III. 4 LIANTS GEOPOLYMERES A BASE D'ALUMINOSILICATE RICHE EN FER ET COMPORTEMENT A HAUTE ET BASSE TEMPERATURE	134
III.4.1 Matières premières : Latérite, Métakaolin, hématite et solutions alcalines.....	134
III.4.2 Liants géopolymères et comportement dans les conditions drastiques : après haute température (1175°C) et après cycle gel dégel (-20°C à + 20°C).....	138
III.4.3 Conclusion partielle	150
III. 5 MOUSSES GEOPOLYMERES A BASE D'ALUMINOSILICATE RICHE EN FER	152
III.5.1 Faisabilité des mousses géopolymères à base d'aluminosilicate ferreux	152
III.5.2 Aspects physiques des échantillons après tenue au feu (1175°C) et après cycle gel dégel (entre -20°C et 20°C).....	156

III.5.3 Comportement en température (ATG et teneur en eau).....	157
III.5.4 Infrarouge à Transformé de Fourier.....	158
III.5.5 Diffraction de rayons X.....	161
III.5.6 Microstructure des échantillons	164
III.5.7 Porosité et conductivité thermique.....	165
III.5.8 Portée scientifique.....	167
III.5.9 Conclusion partielle	168
CONCLUSION GENERALE	170
PERSPECTIVES.....	173
LISTE DES TRAVAUX ISSUS DE CETTE ETUDE	174
REFERENCES.....	176
ANNEXES.....	198

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure chimique : (A) kaolinite, (B) kaolinite avec un atome d'aluminium substitué par un atome de fer (latérite) et (C) latérite calcinée (Davidovits 2020 [41]).	17
Figure 2: unités structurales des minéraux argileux [68].	19
Figure 3: Spectres en RMN (A) du ^{27}Al et (B) du ^{29}Si du métakaolin [70].	20
Figure 4: Evolution de rapport des aires de contributions oligomères/monomères en fonction de la concentration $[\text{SiO}_2]$ et du rapport $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ [129].	29
Figure 5: Représentation schématique des sphères d'hydratation d'un cation (A) de diamètre important et (B) de faible diamètre.	30
Figure 6: Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al.	33
Figure 7: Les étapes essentielles de géopolymérisation [156].	36
Figure 8: Degré de connectivité en fonction des déplacements chimiques en RMN du ^{29}Si .	38
Figure 9: La porosité au sein d'un matériau poreux.	44
Figure 10: Nomenclatures relatives au diamètre des pores de (A) l'IUPAC et (B) en relation avec le type d'eau contenue en leur sein.	44
Figure 11: Quelques domaines d'applications des géopolymères denses en fonction du ratio Si/Al dans la structure polysialate [209].	49
Figure 12: Protocole de synthèse des matériaux composites géopolymères denses et poreux.	61
Figure 13: Représentation de trois modes de vibration de la liaison Si-O-Si : (A) en élongation symétrique, (B) en élongation asymétrique et (C) en vibration angulaire dans le plan.	69
Figure 14: Spectres IRTF du suivi infrarouge enregistré durant 800 min dans le cas de la formation de l'échantillon géopolymère (A) avant correction et B après correction.	70
Figure 15: Diffractogramme de (A) métakaolin M1-hématite et de (B) Latérite calcinée Lc (PDF files ; (Q: 00-005-0490), Hématite (He: 01-072-6225), Albite (Al: 04-007-5466), Silicon iron oxide (SIO: 04-013-8809), Muscovite (Mu: 04-017-7272) and Aluminium silicon oxide (ASO: 04-024-2026).	71
Figure 16: Données brutes : Microscopie Electronique à Balayage d'un géopolymère à base de latérite.	72
Figure 17: (A) Schéma de déformation d'une éprouvette en flexion quatre points et (B) banc d'essais.	73
Figure 18: (A) Presse pour essais de compression (B) profil de contrainte pour les liants géopolymères et (C) profil de contrainte pour les mousses.	74
Figure 19A: Structure optimisée de la molécule de $\text{Si}(\text{OH})_4$ après calculs.	79
Figure 19B: Orbitales moléculaires de $\text{Si}(\text{OH})_4$ après calculs.	80
Figure 20A: Structure optimisée de la molécule de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ après calculs.	80
Figure 21A: Structure optimisée de la molécule de $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ après calculs.	81
Figure 21B: Orbitales moléculaires de $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ après calculs.	81
Figure 22A: Structure optimisée de la molécule de $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ après calculs.	81
Figure 22B: Orbitales moléculaires de $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ après calculs.	82
Figure 23A: Structure optimisée de la molécule de $[(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]^-$ après calculs. ...	82
Figure 23B: Orbitales moléculaires de $[(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]^-$ après calculs.	82
Figure 24A: Structure optimisée de la molécule de $[(\text{OH})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2]^-$ après calculs. ...	83
Figure 24B: Orbitales moléculaires de $[(\text{OH})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2]^-$ après calculs.	83
Figure 25A: Structure optimisée de la molécule de $[(\text{OH})_2\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2]^-$ après calculs.	84

Figure 25B: Orbitales moléculaires de $[(\text{OH})_2\text{Fe}-\text{O}-(\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^-$ après calculs.....	84
Figure 26A: Structure optimisée de la molécule de $[\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^-$ après calculs.	85
Figure 26B: Orbitales moléculaires de $[\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^-$ après calculs.....	85
Figure 27A: Structure optimisée de la molécule de $[\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^{2-}$ après calculs.....	86
Figure 27B: Orbitales moléculaires de $[\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^{2-}$ après calculs.	86
Figure 28: Courbes de taille des particules en volume à (A) 25, (B) 550 and (C) 575°C de (—) (—) LN25, (—) LS25, (—) LW25 et (—) MK.	91
Figure 29: (A) Analyse thermogravimétrique et (B) flux de chaleur (—) LC25, (—) LN25, (—) LS25 et (—) LW25.	93
Figure 30: (A) Diffractogramme DRX et (B) spectres IRTF de (a) LC25, (b) LN25, (c) LS25 and (d) LW25. PDF Files: kaolinite (K: 00-005-0143), quartz (Q: 04-006-1757), hématite (H: 04-015-9569), goéthite (G: 04-015-8212), anathase (A: 04-014-0490), gypsite (Gi: 00-33-0018).....	95
Figure 31: (A) Diffractogramme DRX et (B) Spectres IRFT des échantillons (a) LC600, (b) LN600, (c) LS600 and LW600. PDF Files: quartz (Q: 04-006-1757), hématite (H: 04-015-9569), anathase (A: 04-014-0490).	96
Figure 32: Spectres IRTF (A) 550, (B) 575 et (C) 600 °C des échantillons (a) LC, (b) LN, (c) LS and (d) LW.....	98
Figure 33: Diffractogramme DRX de latérites non calcinées activées avec de la soude (A) LC25-GC, (B) LN25-GN, (C) LS25-GS et (d) LW25-GW. PDF Files: kaolinite (K: 00-005-0143), quartz (Q: 04-006-1757), hematite (H: 04-015-9569), goethite (G: 04-015-8212), anatase (A: 04-014-0490), gibbsite (Gi: 00-33-0018).....	100
Figure 34: Spectres IRTF des échantillons de latérites non calcinées actives avec de la soude à 8M (a) LC25, (b) LN25 and (c) LS25 and (d) LW25	101
Figure 35: Analyse ATG et DSC de la latérite brute.	104
Figure 36: Spectres IRTF de (A) latérite brute, (B) sable carrière and (C) cendre de balle de riz.....	105
Figure 37: Diffractogramme DRX de la latérite brute, des cendres de balle de riz et du sable carrière. PDF files: Quartz (Q : 04-006-1757); Hématite (H: 04-015-9569); Goethite (G: 04-015-8212); Kaolinite (K: 00- 005-0143); Maghémite (M: 04-021-3968); Anatase (A: 04-014-0490); Illite (I: 04- 021-0353); Calcite (Ca: 04-020- 5889); Cristobalite (C: 04-012-1126); Tridymite (T: 04-012-1133); Albite (Al: 00-020-0548).	106
Figure 38: Superposition des courbes ATG/DSC de la latérite brute avec les géopolymères composites à différents modes de curage:(A) STC, :(B) OTC, :(C) RTC.	108
Figure 39: Superposition des spectres infrarouge de la latérite brute avec les géopolymères composites GL1R0S et GL0.5R0.5S à différents cycles ambiants:(A) STC, (B) OTC, (C) RTC.	109
Figure 40: Diffraction des rayons x des matières premières superposées avec les composites géopolymères.	111
Figure 41: Absorption d'eau des composites géopolymères après les différents cycles ambiants.	114
Figure 42: Porosité apparente des composites géopolymères après les différents cycles ambiants.	114
Figure 43: Masse volumique des composites géopolymères après les différents cycles ambiants.	115
Figure 44: Résistance à la flexion des composites géopolymères à différents modes de curage.	117

Figure 45A: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (OTC) à différents grossissements (i) 1mm, (ii) 500 μ m, (iii) 400 μ m et (iv) 200 μ m.....	119
Figure 45B: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (OTC) à différents grossissements (i') 1mm, (ii') 500 μ m, (iii') 400 μ m et (iv') 200 μ m.....	120
Figure 45C: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (OTC) à différents grossissements (i'') 1mm, (ii'') 500 μ m, (iii'') 400 μ m et (iv'') 200 μ m.....	121
Figure 46A: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (STC) à différents grossissements (i) 1mm, (ii) 500 μ m, (iii) 400 μ m et (iv) 300 μ m.....	123
Figure 46B: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (STC) à différents grossissements (i') 1mm, (ii') 500 μ m, (iii') 400 μ m et (iv') 300 μ m.....	124
Figure 46C: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (STC) à différents grossissements (i'') 2mm, (ii'') 1mm, (iii'') 500 μ m et (iv'') 200 μ m.....	125
Figure 47: Distribution des volumes cumulés de pores pour les composites géopolymères à base de latérite (A) RTC, (B) OTC (B) et (C) STC.....	128
Figure 48: Distribution des tailles des pores des composites géopolymères à base de latérite après différents cycle ambiant (A) RTC, (B), OTC, et (C), STC.....	130
Figure 49: (A) Volume cumulé des pores et (B) distribution de la taille des pores du composite géopolymère à base de latérite $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ en appliquant les modes de curage RTC, OTC et STC.....	132
Figure 50: Distribution de la taille des particules de Lc (—) et MF (- - -), nombre (noir) et cumul (gris).....	136
Figure 51: (A) spectres IRTF et (B) diagrammes DRX des échantillons Lc et MF PDF: Quartz (Q : 00-005-0490), hématite (He : 01-072-6225), albite (Al : 04-007-5466), Oxyde de silicium et de fer (SIO : 04-013-8809), Muscovite (Mu : 04-017-7272) et oxyde d'aluminium et de silicium (ASO : 04-024-2026).....	137
Figure 52: Evolution des positions des shifts Q^2 des spectres IR en fonction du temps pour DKLc (—) et DNaLc (—).	139
Figure 53: Variation du pH en fonction du temps pour les géopolymères DKLc (—) et DNaLc (—).....	140
Figure 54: (A) Diffractogramme Diffractogramme spectres IRTF et (B) des échantillons de géopolymères DNaLc, DKLc, DNaMF et DKMF) à l'état frais (Quartz (Q : 00-005-0490), hématite (He : 01-072-6225, 04-003-2900), albite (Al : 04-007-5466), silicate de fer (IS : 04-022-0713), Fayalite (FA : 01-079-6938) et Muscovite (Mu : 04-005-0490). Muscovite (Mu : 04-017-7272)).	142
Figure 55: Spectres IRTF du géopolymère dense DNaLc (a) à l'état frais, (b) après tenue au feu et (c) après cycle gel dégel.....	143
Figure 56: Variation de la résistance mécanique (noir), de la densité apparente (gris foncé) et de la conductivité thermique (gris clair) en fonction de la porosité. Échantillons de géopolymères NaLc (carré), KLC (triangle), NaMF (hexagone) et KMF (pentagone).....	146
Figure 57: Schémas DRX après la résistance au feu des échantillons de géopolymères traités à 1175 °C (Quartz (Q : 00-005-0490), Hématite (He : 01-072-6225, 04-003- 2900), Néphéline	

(Ne : 04-016-1739), Naujakasite (No : 00-014-0461), Mulite (MI : 05-001-0824) et silicate de fer et de potassium (Pis : 04-014-0617) Sanidine (Sa : 06-098-4712)).	147
Figure 58: Cartographie aux rayons X montrant la répartition des éléments chimiques dans les échantillons de géopolymères DNaLc, DKLc, DNaMF et DKMF avec une énergie de 15Kv sous rayon K.	148
Figure 59: Microstructure des échantillons à l'état frais.	149
Figure 60: Comportement thermique des échantillons (A) MNaLc, (B) MKLc, (A') MNaMF et (B') MKMF à l'état frais (lignes pointillées) pour le flux de chaleur et (ligne pleine) pour le poids.	158
Figure 61: Spectre Infrarouge de (A) MNaLc, (B) MKLc, (C) MNaMF, (D) MKMF, Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et cycle gel dégel 20°C/-20°C.	160
Figure 62A: Diffractogramme de MNaLc Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et Cycle gel-dégel 20°C/-20°C pdf: SiO ₂ (Q) PDF: 00-005-0490; Fe ₂ O ₃ (Ht) PDF: 01-072-6225 ; NaAlSiO ₄ (Nf) PDF: 00-035-0424 ; Na ₆ FeAl ₄ Si ₈ O ₂₆ (No) PDF: 04-014-1777.	162
Figure 62B: Diffractogramme de MNaMF Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et cycle gel-dégel 20°C/-20°C pdf: SiO ₂ (Q) PDF: 00-005-0490; Fe ₂ O ₃ (Hm) PDF: 01-076-4579 ; NaAlSiO ₄ (Nf) PDF: 00-035-0424 ; Na ₂ Al ₂ Si _{7,2} O _{18,4} (Sa) PDF: 00-056-0486.	162
Figure 62C: Diffractogramme de MKLc Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et cycle gel-dégel 20°C/-20°C pdf: SiO ₂ (Q) PDF: 00-005-0490; Fe ₂ O ₃ (Ht) PDF: 01-072-6225; Fe _{1,84} Al _{0,16} O ₃ (HAl) PDF:04-005-8669 ; KFe _{0.28} Al _{0.72} SiO ₃ (Sn) PDF: 04-012-9645 ; KAl ₃ Si ₃ O ₁₁ (Mu) PDF: 04-017-7272 ; KAlSi ₂ O ₆ (Le) PDF: 00-002-0492.	163
Figure 62D: Diffractogramme de MKMF Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et cycle gel-dégel 20°C/-20°C pdf: SiO ₂ (Q) PDF: 00-005-0490; Fe ₂ O ₃ (Hm) PDF: 01-076-4579 ; Fe _{1,84} Al _{0,16} O ₃ (HAl) PDF:04.	163
Figure 63: Variation du taux d'eau et de la densité des échantillons avant et après cycle CGD.	164
Figure 64: Microstructure des échantillons (A) MNaLc, (B) MKLc, (C) MNaMF et (D) MKMF à l'état frais.	165
Figure 65: Valeurs des conductivités thermiques en fonction de la porosité pour les échantillons de mousses géopolymères à l'état frais (noir), après tenue au feu (rouge) et après cycle gel dégel (bleu) MNaLc (carré), MKLc (triangle), MNaMF (hexagone) et MKMF (pentagone).	166
Figure 66: Diagramme de Ashby dans les conditions drastiques: Frais (noir), tenue au feu (rouge) et cycle gel dégel (bleu), de MNaLc (carré), MKLc (triangle), MNaMF (hexagone) et MKMF (pentagone).	168

LISTE DES PHOTOS

Photo 1: Site de prélèvement latérite.....	16
Photo 2: Pouzzolanes.....	21
Photo 3: Cendre volante	23
Photo 4 : Aspect physique des laterites avant et après calcination.....	57
Photo 5: Aspect physique du sable carrière.....	58
Photo 6: Aspect physique des cendres de balle de riz.	58
Photo 7: Aspect physique du modèle Métakaolin-hématite.	59
Photo 8: Aspect physique des composantes de la solution activatrice.....	60
Photo 9 : Echantillons vitrifiés pour analyse.....	66
Photo 10 : Mesure des conductivités thermiques des mousses géopolymères.....	75

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [73]	21
Tableau 2: Nombres d'ondes et contributions relatives aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si des solutions de silicates alcalins [125].	28
Tableau 3: Exemples d'espèces siliceuses et de leurs déplacements chimiques identifiés par RMN de ²⁹ Si des solutions de silicate.	28
Tableau 4: Caractéristiques des éléments sodium et potassium.	30
Tableau 5: Caractéristiques des solutions de silicates alcalins utilisées.	60
Tableau 6: Composition des composites géopolymères.	63
Tableau 7: Composition des différentes formulations des géopolymères denses et des mousses géopolymères.	65
Tableau 8: Energies de Gibbs calculées avec la méthode B3LYP/6-311G +(d,p).	77
Tableau 9: Energies HOMO, LUMO et Indice de réactivité des monomères et oligomères.	87
Tableau 10: Energies de Gibbs et Entropies des réactions faisant intervenir Si, Al et H ₂ O ₂	89
Tableau 11: Compositions chimiques des latérites récoltées dans les régions du Centre, Nord, Sud et Ouest-Cameroun.	90
Tableau 12: Valeurs de la surface spécifique des échantillons avant et après la calcination.	92
Tableau 13: Composition chimique de la latérite du Centre non calcinée (LC25 ou Lb) et calcinée à 700°C (Lc), des cendres de balle de riz et du sable.....	102
Tableau 14: Composition chimique des latérites (Lb et Lc), des cendres de balle de riz et du sable.....	105
Tableau 15: Caractéristique des matières premières.....	134
Tableau 16: Rapport molaire et propriétés physico-chimique des matières premières.	135
Tableau 17: Compositions chimiques des géopolymères denses.....	138
Tableau 18: Tableau présentant les différentes phases minéralogiques en fonction de.....	144
l'aluminosilicate, de solution et des conditions drastiques	144
Tableau 19: comportement physique des géopolymères denses après température et après cycle gel-dégel.	150
Tableau 20: Faisabilité des mousses géopolymères à base d'aluminosilicate de fer.....	153
Tableau 21: Compositions chimiques des mousses géopolymères.....	156
Tableau 22: États des mousses géopolymères avant et après traitement dans les conditions drastiques.....	156
Tableau 23: Teneur en eau des échantillons à température ambiante (frais) et cycle de congélation-décongélation entre - 20 et 20° (CGD).....	158

LISTE DES ABREVIATIONS

A :	Absorption d'eau
ATD :	Analyse Thermique et Différentielle
ATG :	Analyse thermogravimétrique
ASTM :	American Society for Testing and Materials
ATR :	Attenuated Total Reflectance
BET :	Surface Spécifique
CBR :	Cendre de Balle de Riz
CGD :	Cycle Geldégel
COV :	Composés Organiques Volatiles
CV :	Cendre Volante
D₁₀ :	Volume des particules fines
DKLc :	Géopolymère à base de latérite calcinée et de solution alcaline synthétisée à partir de silicate de potassium et d'hydroxyde de potassium
DKMF :	Géopolymère dense à base du modèle métakaolin-hématite et de solution alcaline synthétisée à partir de silicate de potassium et d'hydroxyde de potassium
DNaLc :	Géopolymère dense à base de latérite calcinée et de solution alcaline synthétisée à partir de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium
DNaMF :	Géopolymère dense à base du modèle métakaolin-hématite et de solution alcaline synthétisée à partir de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium
DRX :	Diffractogramme des Rayons X
DSC :	Diffraction Scanning Calorimétrie
FX :	Fluorescence des rayons X
Gap (X) :	Gap d'énergie du composé X
GL_{1-y}R_yF_zS :	Composite géopolymère à base de latérite non calciné
GC :	Latérite non calcinée du Centre-AWAE activée par une solution de soude 8M
GN :	Latérite non calcinée du Nord-Garoua activée par une solution de soude 8M

GS :	Latérite non calcinée du Sud-Ebolowa activée par une solution de soude 8M
GW :	Latérite non calcinée de l'Ouest-Dschang activée par une solution de soude 8M
HOMO :	High Occupied Molecular Orbital
ICDD :	International Center for Diffraction Data
IRCER :	Institut de Recherche sur les Céramiques
IRTF :	Infrarouge à Transformé de Fourier
KOH :	Potassium Hydroxyde
Lb :	Latérite Centre-Emana non calcinée
Lc :	Latérite Centre-Emana calcinée à 700°C
LC25 :	Latérite non calcinée du Centre-AWAE
LC550 :	Latérite du Centre-AWAE, calcinée à 550°C
LC575 :	Latérite du Centre-AWAE, calcinée à 575°C
LC600 :	Latérite du Centre-AWAE, calcinée à 600°C
LN25 :	Latérite non calcinée du Nord-Ngaoundéré
LN550 :	Latérite du Nord-Garoua, calcinée à 550°C
LN575 :	Latérite du Nord-Garoua, calcinée à 575°C
LN600 :	Latérite du Nord- Garoua, calcinée à 600°C
LS25 :	Latérite non calcinée du Sud-Ebolowa
LS550 :	Latérite du Sud-Ebolowa, calcinée à 550°C
LS575 :	Latérite du Sud-Ebolowa, calcinée à 575°C
LS600 :	Latérite du Sud-Ebolowa, calcinée à 600°C
LUMO :	Lower Unoccupied Molecular Orbital
LW25 :	Latérite non calcinée de l'Ouest-Dschang
LW550 :	Latérite de l'Ouest-Dschang, calcinée à 550°C
LW575 :	Latérite de l'Ouest-Dschang, calcinée à 575°C
LW600 :	Latérite de l'Ouest-Dschang, calcinée à 600°C
M1 :	Métakaolin
MEB :	Microscopi Electronique à Balayage

MET :	Microscopie Electronique à Transmittance
MF :	Métakaolin-Hématite
MKLc :	Mousse géopolymère dense à base de latérite calcinée et de solution alcaline synthétisée à partir de silicate de potassium et d'hydroxyde de potassium
MKMF :	Mousse géopolymère dense à base du modèle métakaolin-hématite et de solution alcaline synthétisée à partir de silicate de potassium et d'hydroxyde de potassium
MNaLc :	Mousse géopolymère dense à base de latérite calcinée et de solution alcaline synthétisée à partir de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium
MNaMF :	Mousse géopolymère dense à base du modèle métakaolin-hématite et de solution alcaline synthétisée à partir de silicate de sodium et d'hydroxyde de sodium
NaOH :	Sodium Hydroxyde
OTC :	Curage à l'étuve à 80°C
P :	Porosité apparente
PDF :	Power Diffraction File
pH :	Potentiel d'Hydrogène
PS :	Poly Sialate
PSDS :	Poly Sialate-Disiloxo
PSS :	Poly Sialate-Siloxo
RTC :	Curage à température ambiante
S₁ :	Silicate de potassium
S_N :	Silicate de sodium
STC :	Curage sous contrôle d'humidité
TF :	Tenue au Feu
V_m :	Volume de gaz absorbé
V_M :	Volume molaire de l'azote

LISTE DES SYMBOLES

K :	Potassium
m:	Masse de l'échantillon
Na :	Sodium
ρ :	Masse volumique

RESUME

Cette étude porte sur l'utilisation d'aluminosilicate riche en fer: Latérites, matières premières abondantes en zone tropicale et particulièrement au Cameroun et un modèle métakaolin-hématite pour la synthèse et la caractérisation de nouvelles matrices structurales et fonctionnelles géopolymères respectueuses de l'environnement dans plusieurs conditions. Dans un premier temps, une étude théorique a été menée pour évaluer l'effet de la substitutions de Al (III) par Fe (III) et Fe (II) et les dépenses énergétiques de trois agents porogènes lors de la formation des pores au cours de la synthèse des mousses géopolymères. Pour cela un logiciel graphique (Gausview) et un logiciel de calcul (Gaussian 09) ont été utilisés en implémentant la méthode de la fonctionnelle de la Densité (DFT). Les résultats ont permis de comprendre que le fer rend la molécule plus réactive car les indices de réactivité calculés à partir des valeurs d'HOMO et LUMO diminuent considérablement. De plus, des trois agents porogènes utilisés (eau oxygénée, poudre d'Aluminium et fumée de silice, la poudre d'aluminium consomme moins d'énergie car l'entropie du système réactionnel est plus faible. Deuxièmement, quatre échantillons de latérites (LC25, LN25, LS25 et LW25) issus de quatre régions du Cameroun (Centre, Nord, Sud et Ouest) ont été utilisés. Pour une bonne étude, ces latérites (curasses latéritiques), ont été concassées, broyées puis tamisées à 200 μm avant d'être calcinées à 550, 575, 600 et 700°C. Une solution alcaline (NaOH-8M) a été utilisée pour le test de réactivité de celles-ci.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les matières premières et les produits obtenus : La Fluorescence X (XRF), la Diffraction des Rayons X (DRX), l'Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF), l'Analyse Thermogravimétrique et Thermique (ATG/ATD), Analyses granulométriques (D_{10} , D_{50} et D_{90}), les mesures de surface spécifiques (S_{BET}), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les résultats montrent que malgré la différence de climat où les échantillons ont été collectés, les réactivités restent similaires et que toutes ces latérites peuvent être utilisées comme précurseurs solides. De plus, tout comme le métakaolin, elles peuvent être utilisées comme matières premières pour substitution d'un aluminosilicate lors de la synthèse d'un liant.

Pour la suite des travaux, une seule latérite a été utilisée (Latérite du centre) car étant plus à proximité que les autres. Les composites géopolymères ont été synthétisés avec la latérite non calcinée associée à des additifs tels que : les cendres de balle de riz et du sable carrière. La solution alcaline dans ce cas a été constituée du mélange de NaOH-8M et du silicate de sodium

dans le rapport 1/2. Les échantillons obtenus ont subi trois cycles ambiants différents : température ambiante (25°C), à l'étuve (80°C) et sous contrôle d'humidité (65%). Les résultats mécaniques ainsi que les tests physiques montrent que le cycle ambiant par contrôle d'humidité est le plus efficace confirmant ainsi que l'eau joue un rôle important dans le processus de géopolymérisation. En effet, les résultats optimaux donnent des valeurs de résistance à la flexion égales à 16, 4 ; 28, 82 et 56, 41 MPa respectivement pour les trois types de cycles ambiant.

Pour finir, de nouveaux matériaux tels que les mousses géopolymères avec comme précurseurs solides, la latérite calcinée à 700°C d'une part et le mélange métakaolin-hématite d'autre part ont été développés. Deux solutions alcalines ont été utilisées : mélange hydroxyde de sodium + silicate de sodium et mélange hydroxyde de potassium + silicate de potassium. Ces matrices ont été obtenues en introduisant dans la matrice dense, un agent tensioactif (triton H66) et un agent porogène (poudre d'aluminium) ; l'ensemble placé à l'étuve à 70°C. Les composés obtenus ont été placés dans les conditions drastiques (tenue au feu à 1175°C et cycle gel dégel entre -20 et 20°C). Les résultats obtenus après caractérisation des échantillons montrent que les mousses à base de mélanges potassiques sont plus légères que celles à base de mélange sodique (ceci est facilement détectable avec les résultats d'expansion volumique et de conductivité thermique) ; car elle contient plus d'eau. Les résultats de DRX indiquent de nouvelles phases cristallines telles que la Néphéline en milieu sodique et la Leucite en milieu potassique lorsque les échantillons sont placés en température ; ce qui conduit à densifier les matrices telles que cela est visible avec les mesures mécaniques. Cependant, le cycle-gel dégel n'affecte pas les propriétés des produits obtenus.

Le diagramme d'Ashby représenté avec les données de conductivité thermique et de résistance à la compression montre que ces matrices sont bénéfiques en comparaison à celles issues des polymères car elles émettent moins de Composés Organiques Volatils (COV). Par ailleurs, les mousses synthétisées dans ces travaux sont comparables aux céramiques fines (en se référant à leur position dans le diagramme d'Asby).

Mots clés: Latérites, Métakaolin-hématite, solutions alcalines, géopolymères, composites, mousses, Contrôle d'humidité, Conditions drastiques, Propriétés thermiques et mécaniques.

ABSTRACT

This study focuses on the use of iron-rich aluminosilicate:Laterites, abundant raw materials in tropical zones and particularly in Cameroon and a metakaolin-hematite model for the synthesis and characterization of new geopolymeric structural and functional functional geopolymeric matrices under a wide range of environmental conditions. Initially, a theoretical study was carried out to evaluate the effect of Al (III) substitutions by Fe (III) and Fe (II) and the energy expenditures of three pore-forming agents in the geopolymeric foams synthesis. For this purpose, a graphical software (Gausview) and a calculation software (Gaussian09) were used, implementing the Density Functional Théory (DFT) method. The results showed that iron makes the molecule more reactive, as the reactivity indices calculated from the HOMO and LUMO values decrease considerably. Furthermore, of the three pore-forming agents used (hydrogen peroxide, aluminum powder and silica fume), aluminum powder consumes less energy, as the entropy of the reaction system is lower.

Then, four laterite samples (LC25, LN25, LS25 and LW25) from four regions of Cameroon (Centre, North, South and West) were used. For a proper study, these laterites (lateritic curasses) were crushed, ground and sieved to 200 μm before being calcined at 550, 575, 600 and 700°C. An alkaline solution (NaOH-8M) was used to test their reactivity.

Several techniques were used to characterize the raw materials and obtained products: X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), Thermogravimetric and Thermal Analysis (TGA/TTA), Particle Size Analysis (D10, D50 and D90), Specific Surface Area Measurements (SBET), Scanning Electron Microscopy (SEM).

The results show that, despite the different climates in which the samples were collected, the reactivities remain similar and that all laterites can be used as solid precursors and, like metakaolin, can be used as raw materials for cement substitution.

For further work, a single laterite was used (Latérite du center). Geopolymer composites were synthesized from uncalcined laterite combined with additives such as rice husk ash and quarry sand. The alkaline solution in this case consisted of the mixture of NaOH-8M and sodium silicate in the ratio $\frac{1}{2}$. The samples obtained underwent three curing modes: room temperature, 80°C oven drying and humidity control (65%). Mechanical results and physical tests showed that the humidity-controlled curing mode was the most efficient, confirming that water plays an important role in the geopolymerization process. Indeed, the optimum results give flexural strength values equal to 16.4, 28.82 and 56.41 MPa for the three modes respectively.

Finally, new materials such as geopolymer foams were developed, with laterite calcined at 700°C and metakaolin-hematite mixtures as solid precursors. Two alkaline solutions were used: sodium hydroxide + sodium silicate and potassium hydroxide + potassium silicate. These matrices were obtained by introducing a surfactant (triton H66) and a pore-forming agent (aluminum powder) into the dense matrix, and placed in an oven at 70°C. The resulting compounds were then placed in drastic conditions (fire resistance at 1175° C and freeze-thaw cycle between -20 and 20°C).

The results obtained show that foams based on potassium mixtures are lighter than those based on sodium mixtures (this is easily detected with the volume expansion and thermal conductivity results).

The XRD results indicate new crystalline phases such as Nepheline in the sodic medium and Leucite in the potassium medium when the samples are placed at temperature; this leads to densification of the matrices as can be seen with the mechanical resists. However, the freeze-thaw cycle does not affect the properties of the products obtained.

The Ashby diagram plotted with thermal conductivity and compressive strength data shows that these matrices are beneficial compared with those made from polymers, as they emit fewer VOCs. Furthermore, the foams synthesized in this work are comparable to fine ceramics (referring to their position in the Ashby diagram).

Key words: Laterites, Metakaolin-hematite, alkaline solutions, geopolymers, composites, foams, Moisture control, Drastic conditions, Thermal and mechanical properties.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans le cadre du développement durable, de la protection environnementale et face aux menaces liées à l'émission du CO₂, la recherche sur de nouveaux matériaux plus économiques, peu énergivores et moins polluants a été privilégiée : les géopolymères. Ces matériaux découverts par Joseph Davidovits dans les années 70 apparaissent comme une alternative au ciment Portland dans la mesure où leur production émet moins de CO₂ qu'au cours de la production du ciment conventionnel. En effet, lors de la production du ciment Portland, la transformation hydraulique du calcaire et la consommation des fossiles peuvent atteindre 1450°C alors qu'une température de 750°C est suffisante pour activer le kaolin nécessaire à la géopolymérisation. Les géopolymères sont des gels silicoaluminates très denses obtenus par attaque acide ou basique des précurseurs solides. Ils présentent plusieurs autres avantages à l'instar de la résistance en milieu acide/Réducteur, résistance accrue aux produits chimiques et à la température, meilleures propriétés mécaniques même dans les conditions extrêmes etc.

Dès le départ, les géopolymères trouvaient des applications dans le revêtement et les adhésifs, les liants pour les fibres composites, l'encapsulation des déchets et les nouveaux ciments à usage structurel. Leurs applications initiales étaient également orientées vers la construction. Par la suite, leurs propriétés d'usage ont été explorées dans plusieurs disciplines scientifiques et industrielles, notamment la chimie inorganique moderne, la chimie physique, la chimie colloïdale et diverses approches d'ingénierie et de technologie [1, 2, 3, 4]. Aujourd'hui, la grande diversité de leurs applications comprend les matériaux qui résistent au feu (à haute température), les pierres décoratives, l'isolation, les matériaux de construction, la production à faible énergie de carreaux de céramique, les matériaux de fonderie, l'encapsulation des déchets radioactifs [5, 6, 7].

La littérature existante concernant les matériaux géopolymères est concentrée sur la versatilité des sources aluminosilicates qui peuvent être utilisées (métakaolin, cendre volante, laitier de haut fourneau, latérite...) et les propriétés d'usage des matériaux résultants. Cependant, peu d'études se sont intéressées sur le contrôle de l'humidité lors de la réaction de géopolymérisation et l'impact de la nature de la solution alcaline sur les géopolymères à base de latérite et sur le développement de mousses géopolymères à base de latérite. La question de recherche est donc de savoir s'il est possible d'utiliser la latérite, matière première abondante en zone tropicale et principalement au Cameroun pour synthétiser des matrices de mousses géopolymères ?

Ainsi, l'objectif principal de ce travail est de développer de nouvelles matrices structurales et fonctionnelles géopolymères respectueuses de l'environnement dans plusieurs

conditions en utilisant des aluminosilicates riches en fer. Par ailleurs, une méthode quantique a été utilisée pour justifier et expliquer le choix des réactifs utilisés pour ces travaux en vue de réduire la consommation en énergie au cours du processus de synthèse des géopolymères. Il a donc été question tour à tour d'utiliser la méthode DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) pour expliquer le choix des latérites comme source aluminosilicate pour la synthèse des géopolymères denses et la poudre d'aluminium comme agent porogène pour la synthèse des mousses géopolymères, de caractériser différents types de latérites afin de suivre l'impact du climat sur leurs réactivités, d'utiliser une de ces matières premières crues pour la synthèse des composites géopolymères par contrôle d'humidité . Pour finir, une latérite calcinée et un modèle métakaolin-hématite ont été utilisés pour le développement de nouvelles matrices (mousses et denses) dans des conditions extrêmes. Enfin une conclusion générale et les perspectives seront évoquées.

REVUE DE LA LITTERATURE

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

INTRODUCTION

Les bâtiments, pour la plupart sont réalisés à partir du béton dont la matière première principale est le ciment portland (OPC) ; et pourtant la production de ce ciment émet dans l'environnement une grande quantité de CO₂ qui contribue à la pollution de l'air [8]. De plus, avec le prix élevé du ciment portland, l'utilisation de ce dernier comme matière première demeure un problème pour les pays en voie de développement parmi lesquels le Cameroun. Les chercheurs, depuis plusieurs années ont pensé à une alternative à ce liant ordinaire. C'est ainsi que Joseph Davidovits dans les années 70 a découvert les liants écologiques et peu énergivores appelés géopolymères. Les géopolymères sont obtenus par un procédé de synthèse à froid lors d'un mélange entre une source aluminosilicate et une solution activatrice. Malgré de nombreux travaux qui existent déjà sur les géopolymères il y a encore beaucoup à faire pour ces matériaux toujours en cours de développement. En ce qui concerne la latérite, matière première très abondante en zone tropicale et particulièrement au Cameroun (67% de sa superficie) [9], malgré le fait qu'elle soit utilisée dans plusieurs travaux pour la synthèse des géopolymères denses, il n'existe encore aucun travail sur les mousses géopolymères à base de latérites. De plus, avec le changement climatique non contrôlable et la pollution atmosphérique par des déchets industriels, il est nécessaire de mettre sur pied de nouvelles matrices de géopolymères structurales et fonctionnelles, favorables pour l'isolation thermique et pour la réduction de la pollution de l'environnement par les industries. Durant ce travail de thèse, il sera question de valoriser l'usage d'une méthode quantique (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) dans le choix de la latérite comme source aluminosilicate et de la poudre d'aluminium comme meilleur agent porogène, de faire une investigation de l'effet climatique sur la réactivité des latérites, suivre le comportement des latérites en présence de d'une solution activatrice basique, de synthétiser des géopolymères denses et mousses géopolymères à partir de deux solutions activatrices et deux sources aluminosilicates contenant du fer et enfin de caractériser des matrices ayant subi différentes conditions drastiques en vue de proposer les potentielles applications.

I.1 MODELISATION MOLECULAIRE DES COMPOSES CHIMIQUES

I.1.1 Définition de la chimie computationnelle

La **chimie computationnelle** est une branche de la chimie qui utilise les lois de la chimie théorique exploitées dans des programmes informatiques afin de calculer les structures et les propriétés des molécules et des solides [10, 11, 12]. Des exemples de telles propriétés sont la structure (c'est-à-dire les positions attendues des atomes constitutifs), l'énergie d'interaction, les charges dipôles et moments multipolaires supérieurs, les fréquences vibrationnelles, les réactivités ou autres grandeurs spectroscopiques, et sections efficaces de collision avec d'autres particules. Le terme **chimie computationnelle** est aussi parfois utilisé pour couvrir l'un des domaines de la science qui se chevauche entre l'informatique et chimie. La théorie de la configuration électronique est la plus grande sous-discipline de la chimie computationnelle [13].

L'adjectif « computationnel », peu utilisé en français, renvoyant à des usages anglais : « la computational science » désigne les activités scientifiques utilisant l'ordinateur comme outil alors que « la computing science ou computer science » renvoie à la science de l'ordinateur ou informatique. Si la synthèse planifiée et la gestion informatique des données chimiques peuvent s'apparenter à la « chimie computationnelle », cette partie du texte se limitera à une acception plus étroite : la chimie computationnelle comme modélisation de la structure et de la réactivité des objets chimiques [14]. En chimie computationnelle, la résolution de l'équation de Schrödinger joue un rôle très important. Fonction d'onde ψ caractéristique d'un système de particules. L'équation de Schrödinger [15] indépendante du temps s'écrit :

$$H\psi = E\psi \quad \text{Eq.1}$$

Dans un système à n électrons et à N noyaux, l'Hamiltonien a la forme suivante :

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A + \sum_{A=1}^N \sum_{B>i}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \quad \text{Eq.2}$$

r_{ij} : distance électron-électron

r_{Ai} : distance noyau-électron

r_{AB} : distance noyau-noyau

Z_A : numéro atomique de l'atome A

Z_B : numéro atomique de l'atome B

e : charge élémentaire

Δ_i : laplacien relatif à l'électron

Δ_A : laplacien relatif au noyau

Dans le cas des systèmes hydrogénoïdes, il est possible d'obtenir les solutions exactes de l'équation de Schrödinger. Pour les systèmes à 3 particules et plus, l'existence des termes d'interaction entre les particules (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau) par exemple empêchent d'utiliser la technique de séparation des variables dans la résolution de cette équation ; par conséquent, on doit recourir à des méthodes approchées conduisant à la détermination des fonctions approchées : Il s'agit des méthodes d'approximation en chimie computationnelle.

I.1.2 Approximation de Born Oppenheimer

Les systèmes poly électroniques contiennent au moins 2 électrons et un ou plusieurs noyaux. Le point de départ des méthodes d'approximation est la séparation des mouvements électroniques des mouvements nucléaires appelé approximation de Born Oppenheimer [16]. Elle est basée sur le fait que la masse de l'électron étant beaucoup plus petite que celle des noyaux, les mouvements électroniques sont beaucoup plus rapides que les mouvements nucléaires. On peut donc penser à séparer les 2 types de mouvements :

Soient $T_n(R)$ et $T_e(r)$ les opérateurs cinétiques relatifs au noyau et aux électrons respectivement. $V(r, R)$ l'ensemble des opérateurs potentiels. Cette dernière est la somme de 3 termes suivants :

$V_{ee}(r)$: potentiel relatif aux répulsions électron-électron

$V_{nn}(R)$: potentiel relatif aux répulsions noyau-noyau

$V_{ne}(r)$: potentiel relatif aux attractions électron-électron

$$V_{ee}(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}; \quad V_{nn}(R) = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}; \quad V_{ne}(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}}$$

$$T_e(r) = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i; \quad T_n(R) = -\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A$$

$$H = T_e(r) + T_n(R) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R) + V_{ne}(r)$$

Eq.3

L'approximation de Born Oppenheimer consiste à négliger l'opérateur énergie cinétique relatif au noyau $T_n(R)$ par rapport à celui relatif aux électrons $T_e(r)$. Ce terme peut donc être considéré comme une perturbation relativement à $T_e(r)$. Cette approximation conduit à électronique :

$$H_{el} = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ne}(r, R) \quad \text{Eq.4}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit dans ce cas comme suit :

$$[T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ne}(r, R)]\psi_{el} = [E(R) - V_{nn}(R)]\psi_{el} \quad \text{Eq.5}$$

Avec $E(R) - V_{nn}(R) = E_{elect}$: énergie électronique pour une configuration linéaire donnée

H_{el} Décrit le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. Il dépend explicitement de $3n$ coordonnées électroniques et paramétriquement de $3N$ coordonnées nucléaires. L'approximation de Born Oppenheimer conduit à écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde électronique et une fonction d'onde nucléaire.

$$\Psi_{total} = \Psi_{elect} \times \Psi_{nucl} \quad \text{Eq.6}$$

I.1.3 Approximation du modèle indépendant

L'approximation de Born Oppenheimer conduit à H_{el} du système comportant des termes gênant : ce sont les termes de répulsion entre les différents électrons $V_{ee}(r)$. Ce terme empêche une résolution analytique de l'équation de Schrödinger. Dans l'approximation du modèle indépendant [17], on ne prend pas en considération ces termes de répulsion électronique. On décrit ainsi un modèle de particules indépendantes.

$$H_{MI}^{elect} = H_{MI} = \sum_{i=1}^n h_i = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \quad \text{Eq.7}$$

L'équation de Schrödinger d'une molécule formée de n électrons et N noyaux dans l'approximation du modèle indépendant (MI) s'écrit :

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \right] \psi = E\psi \quad \text{Eq.8}$$

$$\sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \right] \psi = E\psi \quad \text{Eq.9}$$

Cette équation peut être scindée en n équations monoélectroniques du genre :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad \text{Eq.10}$$

φ_i et ε_i sont respectivement l'orbitale moléculaire et l'énergie d'une orbitale moléculaire.

La fonction totale et l'énergie du modèle indépendant s'écrivent respectivement comme un produit simple d'orbitale moléculaire et une somme des énergies de l'orbitale moléculaire.

$$\psi_{MI} = \prod_{i=1}^n \varphi_i \quad \text{et} \quad E_{MI} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad \text{Eq.11}$$

Les équations monoélectroniques sont-elles mêmes difficiles à résoudre à cause du nombre de noyaux dans l'Hamiltonien monoélectronique. Pour résoudre les équations monoélectroniques, il faut tenir compte du principe de Pauli [18] selon lequel il est nécessaire que les fonctions d'onde des systèmes d'électrons soient antisymétriques vis-à-vis de l'échange de coordonnées d'espace et de spins de 2 particules. $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$.

Les 2 électrons étant indiscernables, la fonction d'onde $\psi(1,2) = \varphi_1\varphi_2$ ne satisfait pas ce principe, il faut prendre une combinaison linéaire de ces 2 fonctions.

$$\psi(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1) \quad \text{Eq.12}$$

Cette combinaison linéaire est appelée déterminant de Slater. Pour 2 électrons μ et ν quelconque, le déterminant de Slater est noté :

$$|\varphi_1(\mu)\varphi_2(\nu)| = \varphi_1(\mu)\varphi_2(\nu) - \varphi_1(\nu)\varphi_2(\mu) \quad \text{Eq.13}$$

Les fonctions sont alors appelées spin-orbitale. Elles doivent être par ailleurs orthogonales entre elles :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i \varphi_j d\tau = \delta_{ij}$$

I.1.4 Méthode de Hartree-Fock

a. Théorème de variation

Le choix des orbitales issues de la résolution des équations de Schrödinger se fait selon certains critères.

La méthode de variations [19] permet d'obtenir des solutions approchées de l'équation de Schrödinger d'un système polyatomique.

Cette méthode donne les meilleurs spins orbitaux possibles selon le critère d'énergie minimale. Selon le théorème de variation, les meilleures orbitales sont celles qui donnent la basse énergie :

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_i}$$

Pour obtenir les meilleures orbitales possibles il faut donc abaisser le plus possible l'énergie du système. Dans les calculs de chimie quantique, on utilise le plus souvent l'énergie comme critère de qualité d'une fonction d'onde. La procédure qui s'impose alors pour améliorer la fonction d'onde approchée consiste à abaisser l'énergie.

b. Equation de Hartree-Fock

L'approximation du modèle indépendant ne tient pas compte des interactions entre les électrons. Ceci n'est strictement vrai que si les électrons sont très éloignés les uns des autres.

Hartree et Fock [20, 21] ont corrigé le modèle indépendant en remplaçant le terme de répulsion par un potentiel moyen et en conservant le déterminant de Slater. L'idée de Hartree-Fock a ajouté dans les opérateurs un terme complémentaire. En prenant l'exemple de l'atome d'hélium, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(T_1 + V_{A1} + V_j)|\varphi_1\varphi_2| + (T_2 + V_{A2} + V_j)|\varphi_1\varphi_2| = E^{HF} |\varphi_1\varphi_2| \quad \text{Eq.14}$$

$T_1 + V_{A1} + V_j = h_1^{HF}$: opérateur relatif à l'électron e_1

$T_2 + V_{A2} + V_j = h_2^{HF}$: opérateur relatif à l'électron e_2

V_j : potentiel moyen

Le potentiel moyen représente le terme de répulsion électron-électron. Lorsqu'on applique le théorème de variation à un système chimique formé de N noyaux et n électrons, on obtient les équations différentielles du genre :

$$\left[h^{HF} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad \text{Eq.15}$$

J_{ij} et K_{ij} représentent respectivement les intégrales de coulomb et d'échange. Ce sont n équations monoélectroniques pour les orbitales $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$. Le terme entre crochet est appelé Hamiltonien de Fock et se note F . Il est possible de ramener les énergies ε_{ij} sous une forme diagonale par une transformation unitaire qui n'échange ni énergie ni fonction d'onde. Nous

obtenons les équations aux valeurs propres suivantes $F\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) connues sous le nom **d'équation de Hartree-Fock**.

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} dépendent des orbitales moléculaires qui sont les inconnues du problème. La résolution des équations de Hartree-Fock se fait de manière itérative : Partant d'un jeu d'orbitales dites orbitales d'essai, on calcule et on stocke les termes J_{ij} et K_{ij} qui entrent dans la construction de la matrice de Fock.

La résolution des équations fournit des nouvelles orbitales meilleures que les précédentes. Le processus est répété jusqu'à ce que les orbitales ne varient plus de manière significative à la précision souhaitée. C'est la méthode du champ auto-cohérent (self consistent Field ou SCF). Cette méthode a été modifiée pour aboutir à la méthode LCAO-SCF-MO.

c. Méthode de Hartree-Fock-Roothan (LCAO-SCF-MO)

Dans la méthode de Hartree-Fock-Roothan [22], les orbitales moléculaires sont construites.

$$\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad \chi_k : \text{orbitale atomique} \quad \text{Eq.16}$$

Les coefficients c_{ik} sont des inconnus du problème. On les obtient en résolvant les équations de type :

$$\sum_i c_{ik} (F_{k\lambda} - \varepsilon_i \delta_{k\lambda}) = 0 \quad 1 < i, k, \lambda < n \quad \text{Eq.17}$$

Les coefficients k et λ se rapportent à 2 orbitales quelconques.

$F_{k\lambda}$ et $\delta_{k\lambda}$ sont les éléments de la matrice de Fock et de la matrice de recouvrement entre 2 orbitales atomiques respectives. La condition de compatibilité du système d'équation est la suivante :

$$|F_{k\lambda} - \varepsilon_i \delta_{k\lambda}| = 0 \quad \text{Eq.18}$$

Ces équations sont différentes de celle de Hartree-Fock en ce sens qu'elles sont algébriques au lieu d'être linéaires. Elles sont connues sous le nom d'équation de Roothan. Leur résolution est également itérative. Cette méthode se scinde en méthode de Hartree-fock restreinte (RHF) et

en méthode de Hartree-fock non restreinte (UHF) suivant que les électrons sont à couches fermées (2 à 2 appariées) ou à couches ouvertes (2n+1) électrons.

I.1.5 Méthode post Hartree-Fock

Il est important de noter que la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Grâce au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, les électrons de même spin ont une probabilité nulle d'occuper la même position case quantique. Dans ce cas, le déterminant de Slater devient égal à zéro. Par contre rien n'interdit à deux électrons de spins différents d'occuper la même position au même moment. Ce qui résulte en une surestimation de l'énergie avec le traitement HF. Cette surestimation est désignée par énergie de corrélation [23]:

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{NR} > 0 \quad \text{Eq.19}$$

Plusieurs calculs montrent que la corrélation électronique est très faible devant l'énergie de HF. Quoiqu'elle ne représente que 1% de l'énergie exacte non relativiste, elle reste tout de même du même ordre de grandeur que l'énergie de la liaison chimique. Tenir compte de l'énergie de la corrélation électronique est plus qu'indispensable lors de l'étude de la réactivité en chimie d'une manière générale et des réactions radicalaires en particulier. Pour tenir compte de l'énergie de la corrélation électronique on fait appel aux méthodes Post-HF parmi lesquelles nous pouvons citer :

a. Interaction de configuration (CI)

C'est une méthode mono-référence basée sur l'approche variationnelle [24]. La fonction d'onde totale est une combinaison linéaire de plusieurs déterminants représentant chacun une configuration possible de la distribution électronique. Son principe : en premier lieu, on établit selon l'approche HF le déterminant de Slater de la fonction d'onde fondamentale. Ensuite, dans ce déterminant plusieurs orbitales réelles sont remplacées par autant d'orbitales virtuelles. Enfin, La fonction d'onde totale, qui est la combinaison linéaire de tous ces déterminants, est obtenue par la minimisation de l'énergie totale du système.

b. Møller-Plesset (MPn)

Ce sont des méthodes basées sur le principe de perturbation. L'hamiltonien du système est la somme de deux contributions : H_0 qui est la somme des opérateurs de Fock mono-électroniques et H' qui est une petite perturbation appliquée sur H_0 . Dans les méthodes MPn [25] (MP2, MP3,...), les électrons sont excités (perturbés) aux niveaux énergétiques virtuels. La fonction d'onde obtenue suite à cette excitation est calculée.

La fonction d'onde totale serait la combinaison linéaire de toutes les configurations considérées.

I.1.6 Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

a. Théorème de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la DFT est une conséquence directe des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [26] :

Premier théorème : *L'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique.*

$$E = E[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad \text{Eq.20}$$

Où $E[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe.

Deuxième théorème : *L'énergie totale d'un système d'électrons soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ évaluée pour une densité électronique donnée $\rho(\vec{r})$ ne peut-être que supérieure à sa valeur déterminée avec la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:*

$$\forall \rho(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r}), E[\rho(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})] \quad \text{Eq.21}$$

Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à n électrons dans le formalisme de la DFT consiste, selon ces deux théorèmes, à rechercher la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ pour laquelle l'énergie du système soit la plus basse :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \text{ avec } \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad \text{Eq.22}$$

b. Equation de Kohn -Sham

La difficulté des calculs DFT vient du fait que l'énergie d'échange –corrélacion est inconnue. L'obtention d'une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélacion fait l'objet de nombreuses recherches. On résout le système d'équations de Kohn-Sham [27] à l'aide de la procédure itérative du champ auto cohérent ou SCF. Les orbitales issues de cette résolution permettent de calculer la densité totale :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{ks}(r)|^2 \quad \text{Eq.23}$$

Notons qu'aux orbitales Khon-Sham et leurs énergies associées ne correspondent pas des observables physiques. Aussi, la fonction d'onde Khon-Sham est une fonction mono-déterminante et ne peut pas permettre une bonne représentation de certaines situations (telles que la dissociation de molécules diatomiques). Dans de tels cas, la fonction d'onde totale doit s'écrire sous forme de combinaison de plusieurs déterminants. Toutefois, elles sont toujours très proches des orbitales Hartree-Fock et elles sont utilisées souvent au même titre que celles-ci. Il nous reste alors à approximer de façon raisonnable la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$.

c. Fonctionnelles d'échange et de corrélation

Le terme d'échange-corrélation est souvent exprimé comme une somme de deux contributions d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq.24}$$

La fonctionnelle d'échange $E_x[\rho(\vec{r})]$, due au principe de Pauli, décrit les interactions entre des électrons de même spin et la fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho(\vec{r})]$ manage instantanément le mouvement des électrons. Selon comment le gaz d'électrons dans le système fictif est considéré, plusieurs catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation sont proposées.

- **L'approximation de la densité locale (LDA ou LSDA) [28]** suppose que le gaz d'électrons est uniforme à travers le système. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique. Cette approximation donne des résultats acceptables dans le cas des métaux mais est souvent inadaptée pour le traitement d'autres types de systèmes : tels que les molécules organiques, les complexes, ...
- **L'approximation de gradient généralisé (GGA) [29]** est venue corriger les résultats obtenus avec la LDA. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend dans ce cas de la densité électronique et de son gradient, donc du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Cette catégorie de fonctionnelles a considérablement amélioré la précision des calculs de plusieurs propriétés, telles que : l'énergie totale, les barrières énergétiques, les longueurs de liaisons, ... par rapport à ceux obtenus avec LDA.
- **L'approximation méta-GGA [30]** suppose que le gaz d'électrons est non-uniforme et tient compte, en partie, de son caractère non-local par l'introduction dans la fonctionnelle d'échange-corrélation de la densité d'énergie cinétique orbitalaire ou du Laplacien de la densité de spin orbitalaire. Les fonctionnelles méta-GGA apportent aussi à leur tour des améliorations par rapport aux résultats obtenus avec la GGA.

- **Les fonctionnelles hybrides [30]** sont actuellement les plus utilisées par les chimistes. Dans cette catégorie, la fonctionnelle d'échange est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de HF qui est non-locale et une fonctionnelle d'échange DFT et on a :

$$E_{XC}(\text{hybride}) = c_1 E(\text{HF}) + c_2 E_X(\text{DFT}) + E_C(\text{DFT}) \quad \text{Eq.25}$$

Où c_1 et c_2 sont des coefficients.

I.1.7 Choix des fonctions de base

En méthode LCAO-SCF-MO (HF-Roothan), les orbitales moléculaires sont obtenues à partir des fonctions de base qui sont des orbitales atomiques. La qualité des résultats dépend du choix du nombre et du type de fonction de base. Plus le nombre de fonction de base est grand, plus on tend vers ce qu'on appelle la limite Hartree-Fock. Cette limite correspond à la solution de l'équation. Le choix de la fonction de base ne se fait pas de manière arbitraire, il repose sur des critères économiques qui consistent à tenir compte du nombre d'intégrales à calculer. Dans la pratique, pour une étude particulière, il faut choisir une base particulière afin d'obtenir les solutions fiables. On distingue principalement deux types de bases suivantes : base de type Slater (STO) et une base de type gaussienne (GTO).

$$\text{STO: } R_{n,l}(r) = Cr^{n-1}e^{-\alpha r} \quad \text{Eq.26}$$

$$\text{GTO: } R_{n,l}(r) = Cr^n e^{-\alpha r^2} \quad \text{Eq.27}$$

Les fonctions de base gaussienne sont les plus utilisées car le calcul des intégrales est beaucoup plus facile qu'avec les autres fonctions. Il existe différents types de base gaussienne. Nous nous limiterons à celles développées dans les travaux de Ndassa et al. 2015 [31, 32] :

- Les bases minimales

Elles sont dénommées STO-NG (N 2 à 6 Slater type orbital). Ici on essaye de simuler au mieux une orbitale de Slater par combinaison de N gaussiennes.

Exemple : STO-3G et STO-4G

- Les bases étendues

Elles sont dénommées N-31G (N de 4 à 6). Chaque orbitale de Slater de la couche interne est représentée par une combinaison linéaire de N gaussiennes et chaque orbitale de la couche de valence est scindée en 2 fonctions indépendantes : l'une est une combinaison de 3 gaussiennes et l'autre représentée par une seule gaussienne. Notons qu'on peut ajouter des fonctions de

polarisation ou des fonctions diffuses à ces bases étendues. On obtient alors les notations du genre : N-31+G, N-311+G, N-31G*.

Pour ce qui est de la modélisation des géopolymères par DFT il convient de souligner que cela n'a jamais été fait suite à la complexité de la structure de ces matériaux. Cependant, certains auteurs ont utilisé des logiciels tels que VAPERS, LAMPS, VESTA, ... pour effectuer des simulations afin de caractériser les matériaux inorganiques parmi lesquels les géopolymères. Les résultats ayant montré des similitudes avec ceux expérimentaux.

Les méthodes quantiques choisies permettront d'expliquer le choix des matières premières utilisées dans le cadre de ces travaux qui visaient également à réduire les dépenses énergétiques au cours de la synthèse des géopolymères.

a. Exploration de la surface d'énergie potentielle

La surface d'énergie potentielle (SEP) [33]. D'un système est la variation de son énergie potentielle en fonction des coordonnées de ses atomes. La topologie de cette surface est d'une importance capitale pour le chimiste. Elle comporte plusieurs points d'une importance spécifique tels que les minimas et les maximas. Aux extrema (maximum et minimum), la dérivée première de l'énergie par rapport aux coordonnées de tous les atomes est nulle. Si, en plus, toutes les dérivées secondes par rapport aux coordonnées des atomes sont positives, l'extrémum est un minimum. Sinon il est un maximum.

Sur une SEP, nous pouvons distinguer un minimum ou un maximum global parmi tous les points stationnaires localisés. Un minimum est dit global lorsque son énergie est la plus basse, un maximum est global si son énergie est la plus élevée tout le long de la SEP, sinon les minimas (maximas) sont locaux.

- Le minimum caractérise la structure stable du système étudié ayant une certaine durée de vie et possédant des propriétés physiques et chimiques ce qui permet de la distinguer des autres conformations. Il peut être un produit, un réactif ou un intermédiaire en termes de réactivité.
- Le maximum, quant à lui est un état de transition. C'est état métastable avec une durée de vie très courte de l'ordre du picoseconde (10^{-12} s). Ce point stationnaire est dit point de selle qui peut être d'ordre un, deux, ...

La connaissance de surface d'énergie potentielle SEP nous permettra de déterminer les différentes positions d'équilibres d'une molécule, l'espace de configurations de cette dernière et les énergies relatives.

b. Aspect cinétique et thermodynamique de la réactivité : postulat de Hammond

La modélisation moléculaire ne se contente pas seulement d'étudier les propriétés des molécules dans leurs géométries d'équilibres, c'est aussi une opportunité d'explorer les transformations chimiques. Ces dernières nous permettent de comprendre le mécanisme et bien entendu nous informe sur les différents chemins réactionnels possibles entre les réactifs et les produits.

La connaissance d'un chemin réactionnel d'une transformation permet d'estimer les grandeurs thermodynamiques [34]. Comme la variation d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS . L'énergie libre de Gibbs ΔG associée serait alors :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq.28}$$

Ainsi, un ΔG négatif signifie que la réaction est spontanée et un ΔG positif indique que la transformation évolue dans le sens inverse. Nous pouvons également atteindre, à partir de ces grandeurs, la constante d'équilibre K et la constante de vitesse k :

$$K = e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad \text{Eq.29}$$

$$k = \frac{k_B}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad \text{Eq.30}$$

k_B : constante de Boltzmann

Du point de vue structural, on fait appel au postulat d'Hammond [35] qui stipule que : « *lorsque deux états se succèdent le long d'une transformation et qu'ils ont presque la même énergie alors, leurs structures géométriques ne diffèrent pas beaucoup* ». Ainsi, selon le signe de ΔG , on distingue :

(i) $\Delta G < 0$ la réaction est dite exergonique et la structure de l'état de transition ressemble à celle des réactifs et la réaction est dite à état de transition précoce

(ii) $\Delta G > 0$ la réaction est dite endergonique et dans ce cas, la structure de l'état de transition est proche de celle des produits.

I. 2. LATERITES COMME PRECURSEURS SOLIDES POUR LES GEOPOLYMERES

I.2.1 Définition et formation



Photo 1: Site de prélèvement latérite

La latérite fait partie de la famille des aluminosilicates fortement altérés où le fer remplace une partie de l'aluminium au cours du processus de latérisation (altération chimique des minéraux argileux et durcissement lors de l'exposition à des conditions humides et sèches au fil du temps) [36, 37]. Derouane et al. En 2016 ont montré que le fer peut être présent simultanément dans les latérites sous plusieurs formes [38]. La couleur de la latérite varie du brunâtre au rougeâtre, indiquant la présence d'oxyde de fer et les principaux oxydes de la latérite sont Fe_2O_3 , Al_2O_3 et SiO_2 . Selon la composition chimique ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) de la latérite ([36], certains Al^{3+} provenant de la matrice de l'argile kaolinite sont remplacés par des Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Ces matériaux sont plus disponibles dans la zone tropicale et principalement sur 67% du territoire camerounais [9, 39]).

Les latérites ou sols latéritiques se forment lors de l'altération physico-chimique de la roche kaolinitique mère sous l'effet de l'érosion, suivie de la réduction de la teneur en silice et de l'augmentation de sa solubilité dans une solution alcaline [40]. D'après la littérature il s'agit d'un phénomène d'induration ou de latérisation dans lequel la kaolinite est corrodée par des minéraux de fer tels que la goéthite, l'hématite, l'ilménite, etc. accompagné par la substitution de Al^{3+} dans le site octaédrique de la kaolinite par Fe^{2+} ou des atomes de Fe^{3+} libérés par les minéraux de fer ([39, 41, 42, 43, 44]). Malden et al. 1967 ont montré ce comportement remarquable dans les argiles kaolinitiques rouges dans leur article intitulé : "Substitution par le fer dans la kaolinite" et cette substitution peut atteindre 25 % des atomes d'Al [45]. La séquence

moléculaire $\equiv\text{Si-O-Al(OH)}_2$ de la kaolinite est transformée en séquence moléculaire $\equiv\text{Si-O-Fe(OH)}_2$. La **Figure 1** présente la structure chimique de la ferro-kaolinite (latérite). Selon Traore et al. (2003), la présence de fer structurel dans les sites octaédriques Al de la kaolinite, c'est-à-dire la séquence $\equiv\text{Si-O-Fe(OH)}_2$, augmente la cinétique de la réaction du matériau ou encore le désordre au sein du matériau. Ce désordre structural qui se produit dans les latérites corrodées affecte la cristallinité et justifie pourquoi ce matériau n'a pas besoin d'une forte activation d'énergie thermique pour sa déshydroxylation par rapport à l'argile kaolinitique standard.

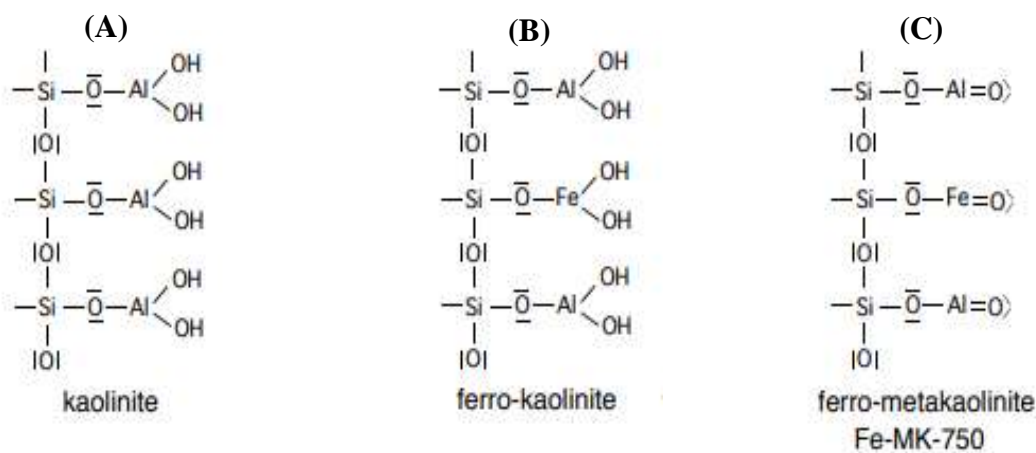


Figure 1: Structure chimique : (A) kaolinite, (B) kaolinite avec un atome d'aluminium substitué par un atome de fer (latérite) et (C) latérite calcinée (Davidovits 2020 [41]).

I.2.2 Utilisation des latérites

Les latérites ou sols latéritiques sont des matériaux de base utilisés depuis longtemps pour les constructions civiles telles que les routes, les bâtiments et les barrages. La substitution de certains Al^{3+} par Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans la latérite a attiré une attention considérable pour étudier la possibilité d'utiliser ce matériau pour la géopolymérisation [46]. Kaze et al. 2018, Kamseu et al. 2020 ont utilisé par exemple, des latérites corrodées sans calcination en présence de silice amorphe provenant de cendres de balle de riz (15, 20 et 25 % en poids) dans la synthèse de géopolymères composites à base de latérite pour fabriquer des matériaux peu coûteux, écologiques et respectueux de l'environnement par un procédé conduit sous humidité relative et cycles de durcissement contrôlés. [39, 42, 43] Ces auteurs ont également montré que les actions combinées de la silice réactive et du sable de quartz fin sont nécessaires pour polymériser les espèces d'oligomères Al-, Si- et Fe- libres dans les matrices composites géopolymères à base de latérite riche en fer en formant des phases de liantes telles que Na-poly-

ferro-sialate (-Si-O-Al-Fe-) et Na-poly-sialate (-Si-O-Al) nécessaires pour une meilleure connectivité ou cohésion entre les différentes particules ou composants de la matrice. Kamseu et al. 2020 ont affirmé que la densification de la matrice composite géopolymère à base de latérite corrodée et modifiée par des cendres de balle de riz à différents dosages, durcie à l'étuve à 90 °C [42]. Ceci est lié à la formation de liaisons Fe-O-Si fortes conduisant à de nouvelles phases formées telles que l'hinsingerite. La matrice géopolymère dense et compacte présente des pores interconnectés qui trouvent une application potentielle dans la filtration ou l'encapsulation des métaux lourds. Par ailleurs, Kaze et al. 2018 ont affirmé que la résistance à la flexion obtenue se trouve dans la plage de 6-40 MPa et est due à la formation de ferrisilicate qui améliore les propriétés mécaniques, faisant de ce nouveau matériau cimentaire un matériau de construction potentiel [39]. Les latérites sont aussi utilisées comme précurseurs solides pour la synthèse d'un liant géopolymère favorables pour la stabilisation des briques de terre comprimées (BTC) [47].

I. 3 AUTRES MATERIAUX PRECURSEURS SOLIDES

Il existe plusieurs autres matières premières qui sont utilisées pour la géopolymérisation ; il s'agit des composés contenant principalement les éléments tels que Si, O, Al et éventuellement d'autres éléments tels que H, Na, K, Ca, Mg, Ti (en faible quantité) : se sont des aluminosilicates [48]. Mis à part le grand nombre de travaux réalisés en utilisant la kaolinite [1, 49, 50, 51, 52]. D'autres travaux ont été réalisés en utilisant les scories volcaniques (pouzzolanes), les cendres volantes etc.

I.3.1 Argiles et métakaolin

Les géopolymères peuvent être synthétisés à partir d'une grande variété de matériaux aluminosilicates tels que les argiles brutes ou calcinées (métakaolin). En se référant à la littérature [53, 54, 55, 56, 57, 58], le kaolin et le métakaolin ont été fréquemment utilisés. Par exemple, les recherches menées sur la réactivité d'un mélange de kaolinite ont révélé que l'ajout de la kaolinite à d'autres matériaux aluminosilicates est nécessaire pour la formation des gels [59]. De même, différents travaux [60, 61, 62, 63, 64] ont évalué la réactivité d'autres minéraux argileux de différentes minéralogies en étudiant l'influence de leur composition sur les performances des géopolymères obtenus.

Les argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates. Ce sont des aluminosilicates hydratés avec une grande structure de réseau [65, 66] organisés en feuillets élémentaires de 7 à 15 Å

d'épaisseur. Les feuillets sont constitués d'une couche octaédrique (O) liée à une couche tétraédrique (T) [67]. Ils sont également constitués de deux couches de base à savoir la couche tétraédrique (T), formée par deux plans d'atomes d'oxygène et un atome de silicium en coordination IV, et la couche octaédrique (O) formée par deux plans d'atomes d'oxygène et de groupes hydroxyles et un atome de silicium en coordination VI [65]. Les unités structurales de ces deux couches sont schématisées dans la **Figure 2**.

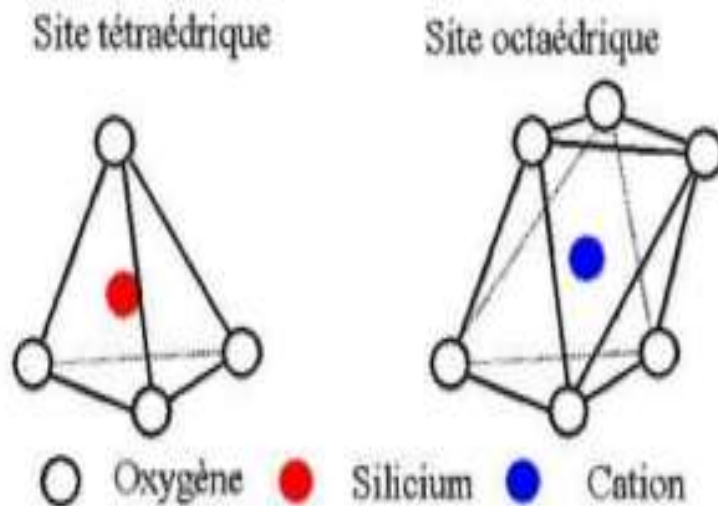


Figure 2: unités structurales des minéraux argileux [68].

La présence de groupements hydroxyles dans ces matériaux les rend instables en température. Un traitement à 650°C du kaolin entraîne la formation d'un matériau métastable, le métakaolin (**Equation 31**). Ce matériau est globalement amorphe, mais contient généralement quelques traces résiduelles de kaolin et d'impuretés résiduelles, telles que l'illite et le quartz.



La structure particulièrement complexe de ce matériau est principalement décrite par des études de spectroscopie RMN. Sur le kaolin, celles-ci ne mettent en évidence qu'une bande fine à -91,5 ppm en RMN du silicium-29, attribuée au Q₃, ainsi qu'une seule bande fine à 0 ppm en RMN de l'aluminium-27, attribuée à la présence d'Al(VI) [69]. Le métakaolin présente, quant à lui des spectres moins bien résolus en RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27 de par son caractère amorphe, rendant plus difficile les attributions des bandes. En effet, les transformations ne sont généralement pas complètes, entraînant la présence importante

d'atomes d'aluminium en coordinence 6 (Al(VI)) à 10 ppm, d'Al(V) à 28 ppm et d'Al(IV) à 58 ppm [70, 71] (**Figure 3 (a)**). De même, le spectre du silicium (**Figure 3 (b)**) est constitué d'une large bande située à -100 ppm. Cette dernière est due à la présence d'un grand nombre de liaisons Si-O-T (T=Si ou Al) présentant des angles différents [71].

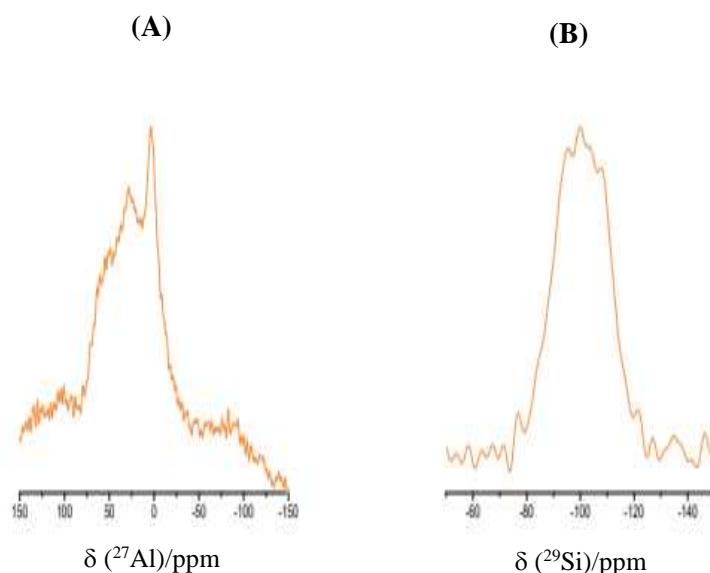


Figure 3: Spectres en RMN (A) du ^{27}Al et (B) du ^{29}Si du métakaolin [70].

Selon Aliprandi, 1979 [72] et Karfa, 2003 [66], l'arrangement des différentes couches T et O induit trois types de structures :

- ❖ Le type 1:1 ou T-O appartenant à la famille des minéraux phylliteux, formé d'une alternance de couche octaédrique et tétraédrique. La distance inter-réticulaire est d'environ 7,1 Å. Celui-ci est caractéristique de la famille des kaolins pour les alumineux à savoir kaolinite, dickite, nacrite et halloysite.
- ❖ Le type 2:1 ou T-O-T appartenant à la famille des minéraux fibreux, formé d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques (pseudo-feuillets). L'épaisseur de feuillet varie de 10 à 15 Å. L'illite, les vermiculites, les smectites, et les micas sont selon cette configuration.
- ❖ Le type 2:1:1 ou T-O-T-O appartenant à la famille interstratifiés, formé d'un feuillet type T-O-T avec un espace interfoliaire comblé par une couche O. L'épaisseur de feuillet est d'environ 14 Å. C'est le cas du chlorite.

Le **Tableau 1** donne le classement des types d'argile en fonction du type d'empilement.

Les argiles naturelles renferment en plus de la kaolinite et d'autres phyllosilicates (micas, smectite, ...) des minéraux tels que les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, la silice, les carbonates, les sulfates. Les impuretés les plus couramment rencontrées sont les composés à base du fer et la silice. Le fer est présent dans les argiles essentiellement sous forme d'oxyhydroxydes et/ou d'oxydes. Les principaux oxydes anhydres contenus dans les argiles sont l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$) et des composés de la série hématite-magnétite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\delta\text{-Fe}_3\text{O}_4$). La silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz dont la taille des particules est plus élevée que celles des argiles (20 à 60 μm).

Tableau 1: classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [73]

Type de feuillet	Nature de minéral	Formule générale
1/1	Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Halloysite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-n}\text{H}_2\text{O}$
	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2/1	Montmorillonite	$\text{Na}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Illite	$(\text{KAl}_2(\text{Al,Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Vermiculite	$(\text{Mg,Ca})_{0,7}(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
2/1/1	Chlorites vraies	$(\text{Fe,Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

La structure désordonnée du métakaolin lui confère une réactivité chimique meilleure que la kaolinite. Murat et al. , 1976 ont démontré que les caractéristiques cristallographiques des kaolinites initiales pouvaient influencer le domaine de température permettant d'atteindre un degré maximal de désordre [74].

I.3.2 Scories volcaniques ou Pouzzolanes



Photo 2: Pouzzolanes

La Photo 2 montre l'aspect physique des pouzzolanes. Les pouzzolanes sont des matériaux naturels ou artificiels riches en silice et en alumine qui peuvent réagir avec la chaux en présence d'eau pour former des produits présentant des propriétés liantes [75]. Le terme "pouzzolane" fait référence à la ville de Pouzzoles en Italie, où elle a été découverte pour la première fois par les Romains. Ces derniers ont observé que ces pouzzolanes naturelles avaient des propriétés cimentaires et ont commencé à les utiliser pour fabriquer des blocs de construction [76]. Les caractéristiques cimentaires sont connues sous le nom de propriétés pouzzolaniques qui dépendent de la quantité de SiO_2 et Al_2O_3 réactifs disponibles dans l'aluminosilicate [76, 77]. En raison de ses propriétés pouzzolaniques, la pouzzolane naturelle a été largement utilisée comme matériau cimentaire supplémentaire (MCS) dans l'industrie du ciment Portland [75].

Les roches pyroclastiques résultant des éruptions volcaniques explosives sont considérées comme une vaste catégorie de pouzzolanes naturelles. L'éruption volcanique explosive projette dans l'atmosphère de minuscules particules de magma fondu dans l'atmosphère, tandis que la diminution rapide de la pression entraîne la formation d'une structure microporeuse par la libération du magma. Simultanément, le processus de trempe entraîne l'apparition d'un état vitreux. Au contraire, l'éruption non explosive entraîne la cristallisation du magma fondu (peu ou pas d'activité pouzzolanique) en raison d'une trempe insuffisante [76]. Les dépôts de pouzzolanes volcaniques exposés à l'altération et à la cimentation des particules libres par diagenèse ou par d'autres voies naturelles, forment des couches compactes (tufs). L'altération peut provoquer soit la zéolitisation ou l'argilisation, ce qui donne des minéraux zéolitiques ou des minéraux argileux. La zéolitisation renforce donc les propriétés pouzzolaniques [76, 78]. Les fragments de roches, de minéraux et de verre volcanique produits lors de l'éruption volcanique et dont la taille est inférieure à 2 mm sont caractérisés comme des cendres volcaniques [78, 79, 80]. La taille des cendres volcaniques diminue avec la distance du volcan et peut atteindre 0,034 mm pour une distance de 621 km du volcan [78]. En fonction de la composition chimique et du degré de vascularité, les éruptions volcaniques extrusives peuvent former quatre types différents de cendres volcaniques : felsiques, intermédiaires, mafiques et ultramafiques. Les roches felsiques sont acides et résultent d'éruptions explosives ; les mafiques sont basaltiques et résultent d'éruptions non explosives [79, 81].

La capacité d'un matériau aluminosilicaté à se dissoudre dans un milieu alcalin définit sa réactivité [82]. Cette dernière dépend de la finesse / surface spécifique des particules, de la composition chimique et minéralogique des matériaux [82, 83]. La présence d'une bonne

quantité de silice et d'alumine dans la composition chimique des pouzzolanes indique que ces matières premières conviennent à la synthèse de géopolymères. Il faut rappeler qu'il n'est pas facile de faire la distinction entre la pouzzolane naturelle hautement ou faiblement réactive en se basant uniquement sur la composition chimique de l'ensemble de l'échantillon. En effet, seule la composition chimique de la phase vitreuse peut permettre de déterminer le degré de réactivité de la pouzzolane naturelle. La détermination de la réactivité de la pouzzolane naturelle a été effectuée en utilisant une méthode chimique [84, 85, 86]. Cette méthode implique la dissolution de la pouzzolane naturelle dans une solution concentrée de NaOH ou de KOH à différentes températures et l'analyse de lixiviation par ICPOES. Les tests ont montré qu'en gros, la pouzzolane naturelle a une réactivité plus faible que les autres aluminés et que la phase vitreuse est principalement constituée de Si, Al, Fe, Ca et Mg, le Si étant le composant principal [84, 85, 86]. Enfin, une quantité totale d'au moins 20 % en poids de phases réactives est nécessaire dans la pouzzolane naturelle pour convenir à la pour la synthèse de géopolymères [86].

I.3.3 Cendres volantes



Photo 3: Cendre volante

La Photo 3 présente l'aspect physique des cendres volantes, également connues sous le nom de cendres de combustible pulvérisé, ce sont l'un des produits de la combustion du charbon et sont composées de fines particules qui sont évacuées de la chaudière avec les gaz de combustion. Les cendres qui tombent au fond de la chaudière sont appelées cendres résiduelles et sont généralement capturées par des précipitateurs électrostatiques ou d'autres équipements de filtration des particules avant que les gaz de combustion n'atteignent les cheminées des

centrales électriques au charbon. Elles contiennent une quantité importante de dioxyde de silicium (SiO₂), d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), d'oxyde de calcium (CaO), d'oxyde de sodium (Na₂O), d'oxyde de potassium (K₂O), de titane (TiO₂), d'oxyde de magnésium (MgO), de trioxyde de soufre (SO₃) et de pentaoxyde de phosphore (P₂O₅) [87]. Les cendres volantes provenant d'India Bulls Pvt. Ltd. Amravati, sont utilisées dans le béton sous forme de poudre sèche [87]. En général, les cendres volantes sont utilisées comme coproduits dans la synthèse des matériaux géopolymères [88, 89]. Leur utilisation qui prend généralement le statut de déchet constitue un enjeu économique et environnemental profitable [90].

Selon leur réactivité, les cendres volantes incorporées peuvent participer aux réactions de formation du liant. De plus, il a été montré que leur faible réactivité comparé au métakaolin, peut engendrer des hétérogénéités de la structure des matériaux obtenues et par conséquent, une diminution de la résistance mécanique à partir d'une certaine quantité limite [91]. Gao et al. En 2015 ont montré qu'un taux de substitution de métakaolin par des cendres volantes allant jusqu'à 20% induit l'augmentation de la résistance à la compression [92].

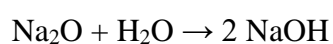
I. 4 SOLUTIONS ACTIVATRICES

I.4.1 Solution alcaline (milieu basique)

Les solutions activatrices en milieu basique pour géopolymérisation sont généralement constituées du mélange hydroxyde alcalin et solution de silicate.

a. Les hydroxydes alcalins

Les hydroxydes alcalins sont une classe de composés chimiques constitués d'un cation de métal alcalin et d'un anion hydroxyde (OH⁻). Ils forment des cristaux blancs qui sont hygroscopiques et facilement solubles dans l'eau, générant de grandes quantités de chaleur lors de la dissolution. Les hydroxydes alcalins les plus connus sont : L'hydroxyde de lithium (LiOH), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de rubinium (RbOH) et l'hydroxyde de césium (CsOH). Les solutions d'hydroxydes alcalins se forment lors de la réaction entre les métaux alcalins et l'eau. Une réaction vigoureuse se produit, produisant de l'hydrogène gazeux et l'hydroxyde alcalin spécifique. Par exemple, si le sodium est le métal alcalin la réaction suivante est observée (**Equation 32**) :



Eq.32

L'une des caractéristiques importante des hydroxydes alcalins est la solubilité qui augmente au fur et à mesure que les ions du métal alcalin deviennent plus grands et que l'enthalpie du réseau diminue [93]. La solubilité de LiOH à 298,15 K est légèrement inférieure à 5,4 mol/ [94], ce qui se situe dans la partie inférieure de la plage d'alcalinité utile pour les solutions d'activation des hydroxydes dans la synthèse des géopolymères. Selon la littérature, l'hydroxyde de lithium est majoritairement utilisé en tant qu'accélérateur de polymérisation, analogue à l'amélioration connue de la formation de colloïdes dans le silicium ; pour l'amélioration de la formation de colloïdes dans les sols silicatés. Il doit donc être considérée comme relativement peu important dans le cadre de la synthèse des géopolymères. Pour ce qui est de NaOH, la solubilité à 25°C est de 53,3% en masse (28,57 mol/l), mais diminue 30 (10,73 mol/l) à 0°C, avec la formation d'une séquence complexe d'hydrates solides entre 30 et 50 % en poids de NaOH. Ces valeurs peuvent être importantes si des solutions d'activation d'hydroxyde de sodium concentrées doivent être utilisées pour la production de géopolymères dans des climats plus froids. Par ailleurs, l'utilisation d'hydroxyde de sodium est également connue pour conduire à la formation de structures zéolitiques observables [95], particulièrement après de longues périodes de durcissement dans des conditions humides ou après une période même brève à température élevée. La solubilité de KOH à 25°C est d'environ 21 mol/l, et cette solubilité ne diminue pas de façon spectaculaire lorsque la température diminue [96]. Il est peu probable que la précipitation à partir de solutions d'activation d'hydroxyde de potassium soit problématique dans des conditions réalistes de traitement des géopolymères. En effet, la formation de zéolite est également bien connue dans les géopolymères activés au KOH, comme dans leurs homologues contenant du NaOH. Cependant, la cristallisation est moins rapide dans les géopolymères KOH/métakaolin que dans le système NaOH/métakaolin [97]. La solubilité de RbOH à 15°C est de 17,6 mol/l, soit environ 180g de RbOH par 100 mL de [96]. L'hydroxyde de rubidium n'a pas été étudié en détail dans le cadre de la géopolymérisation, principalement en raison de son coût élevé et de sa rareté relative. En fait, le manque d'informations sur le comportement et les propriétés de RbOH est attesté par le fait que les meilleures données thermochimiques actuellement disponibles pour ce composé, telles qu'examinées par [96], ont été obtenues à partir de données expérimentales publiées en 1906. La solubilité du CsOH dans l'eau à température ambiante est d'environ 27 mol/l (~400g CsOH/100 mL H₂O) [96], l'hydroxyde de césium a été utilisé dans la géopolymérisation dans certains cas, mais principalement dans des systèmes activés par des silicates plutôt que par des hydroxydes. Il est moins rare que le rubidium, mais suffisamment exotique pour que l'on considère qu'il est peu probable qu'il soit utilisé à grande échelle dans les géopolymères, sauf dans des applications de

niche de type céramique, où la résistance thermique plus élevée et la très faible température de l'eau sont des facteurs déterminants [96]).

Il ressort donc que les hydroxydes alcalins généralement utilisés pour la synthèse des géopolymères sont : L'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH). Les activateurs alcalins utilisés sont l'hydroxyde de sodium ou de potassium (Na^+/K^+) avec du silicate de sodium ou de potassium [98, 99]. Des études antérieures basées sur une solution alcaline avec une solution de silicate de sodium/potassium et NaOH ou KOH ont montré que le niveau le plus élevé de dissolution des précurseurs à base d'alumine et de la silice est plus prononcé en présence de Na^+ par rapport à K^+ [100, 101]. D'autre part, le degré de formation du gel était plus important dans les géopolymères à base de potassium que dans ceux à base de sodium [102, 103]. Par conséquent, la concentration de la solution alcaline semble jouer un rôle fondamental dans la synthèse des géopolymères et pourrait influencer les propriétés des matériaux finaux. Sore et al. En 2020 Alonso et Palomo en 2001 ont en outre montré que les géopolymères à base de Na peuvent présenter une résistance à la compression plus élevée que les géopolymères à base de K [102, 104]. Ces résultats pourraient être liés au fait que la solution d'activation initiale à base de Na soit plus concentrée que celle à base de K et qu'elle se polymérise beaucoup plus rapidement. En outre, il a été suggéré que les cations Na plus petits étaient également responsables des résultats obtenus, alors que les cations K favorisent l'appariement des ions avec les oligomères silicatés plus grands [105]. Gharzouni et al. 2015 et 2016 ont montré que, pour une source d'aluminosilicate donnée, la nature et la quantité d'espèces de silice dans la solution d'activation induisent une différence de réactivité et, par conséquent, conduisent à la formation de réseaux différents qui contrôlent la cinétique de formation des géopolymères et leurs propriétés mécaniques [100, 101]. Selon (Hua et Van Deventer en 2000 et de Nadoushan et Ramezani pour en 2016, la concentration et la teneur en eau de la solution contrôlent les propriétés du géopolymère ainsi que des propriétés de la pâte géopolymère [106, 107].

b. Les solutions de silicates alcalins

Les solutions alcalines de silicate quant à elles, sont des solutions contenant un verre dissous et possédant certaines propriétés similaires à l'eau. Elles sont largement utilisées dans l'industrie en tant que liants, émulsifiants, défloculants ou encore dans l'industrie papetière. Ces solutions sont obtenues par un procédé en deux étapes. Ce processus débute par la fusion à haute température (1300-1500°C) de sable de quartz de grande pureté (SiO_2) et de carbonates alcalins (Na_2CO_3 ou K_2CO_3), conduisant à la formation d'un verre amorphe contenant une

mélange de SiO_2 et M_2O ($\text{M}=\text{Na}$ ou K) [108, 109]. La réaction de fusion a lieu suivant (Equation 33). $\text{M}_2\text{CO}_3 + n\text{SiO}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ **Eq.33**

Les quantités importantes de CO_2 formées vont en partie se solubiliser dans le bain de verre et en partie s'éliminer sous formes de bulles gazeuses en mouvement ascensionnel à l'intérieur du bain de verre: c'est la phase d'affinage du verre. Le verre obtenu est ensuite broyé en réacteur avec de l'eau et de la vapeur d'eau, afin de créer un environnement haute pression dans lequel il va se dissoudre. Cette dernière étape permet la formation de la solution de silicate constitué principalement de silice, d'alcalin et d'eau. Différents produits peuvent ainsi être obtenus en faisant varier le rapport entre le silicium et l'alcalin, et seront caractérisés par le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Les solutions de silicate peuvent également être obtenues par attaque à chaud sur des produits siliceux (verre ou silice amorphe), ou par réaction entre la silice

Les solutions de silicate peuvent également être obtenues par attaque à chaud de la soude concentrée sur des produits siliceux (verre ou silice amorphe) ou bien même par dissolution d'une source siliceuse réactive dans une solution d'hydroxyde alcalin [110, 111] tel que représentée à l'équation 34 :



Quelle que soit la méthode utilisée, les solutions de silicate alcalin sont caractérisées par le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ou Si/M qui conditionne également la teneur en eau et par conséquent la densité de la solution.




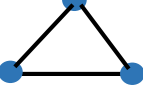
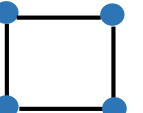
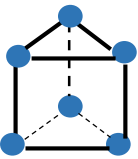
Les solutions alcalines de silicate ont été largement étudiées ; qu'elles soient à base de sodium ou de potassium, elles présentent des structures complexes, composées de diverses espèces monomériques et polymériques [112, 113, 114]. Leurs structures sont classiquement décrites par la notation Q^n avec Q l'atome de silicium en coordinence tétraédrique, l'exposant n représentant le nombre d'atomes d'oxygène pontant indique également le degré de connectivité du silicium, qui est un nombre entier compris entre 0 et 4 et $(4-n)$ le nombre d'atomes d'oxygène non pontant [114]. Les techniques de caractérisation telles que la Spectroscopie à Transformé de Fourier (IRTF) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN de ^{29}Si) ont permis l'étude et la compréhension de la structure de ces solutions par la détermination des différentes espèces présentes en solutions [115, 116, 117, 118, 119, 120]. Aussi, l'IRTF a prouvé l'existence d'une corrélation entre les nombres d'onde et les espèces Q^n [121] et la RMN de ^{29}Si a mis en évidence la relation entre le déplacement chimique du noyau silicium et sa connectivité. Les contributions relatives aux vibrations d'élongation ainsi que les nombres d'onde associés sont représentés dans le **Tableau 2** tandis que des exemples d'espèces

siliceuses et leurs déplacements chimiques identifiés par RMN de ^{29}Si des solutions de silicate sont présentés dans le **Tableau 3** [119, 122, 123, 124].

Tableau 2: Nombres d'ondes et contributions relatives aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si des solutions de silicates alcalins [125].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Contribution
1125 – 1200	$\nu_s\text{Si-O-Si (Q}^4\text{)}$
1050 – 1099	$\nu_s\text{Si-O-Si (Q}^3\text{)}$
1011 – 1014	$\nu_s\text{Si-O-Si (Q}^2\text{)}$
850 – 920	$\nu_s\text{Si-O-Si (Q}^1\text{)}$
800 – 875	$\nu_s\text{Si-O-Si (Q}^0\text{)}$

Tableau 3: Exemples d'espèces siliceuses et de leurs déplacements chimiques identifiés par RMN de ^{29}Si des solutions de silicate.

Espèces siliceuses	Site Q^n	Représentation schématique	Déplacement chimique (ppm)
Monomères	Q^0		-71,30
Dimères	Q^1		-79,81
Trimère linéaire	Q^1 Q^2		-79,34 -88,22
Trimère cyclique	Q^2		-81,43
Tétramère cyclique	Q^2		-87,29
Hexamère prismatique	Q^3		-88,83

c. Paramètres clés contrôlant l'état de polymérisation

L'état de polymérisation des solutions alcalines est conditionné par différents paramètres tel que le rapport Si/M, le taux d'eau et la nature du cation alcalin.

Dimas et al. 2009 ont démontré qu'un faible rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ induit la formation des espèces de type Q^2 , Q^1 et Q^0 et des espèces cycliques de types Q^2 et Q^3 [126, 127]. Au contraire, une valeur de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ élevée favorise la formation des espèces plus polymérisées de type Q^3 et Q^4 . Ceci est en relation avec le nombre d'atomes d'oxygène

non pontant induit par la quantité de cations alcalins. Par la suite, il y a l'augmentation de la concentration des OH⁻ et la dépolymérisation des colloïdes donnant lieu à des monomères [128]. Dans le même contexte [129] ont démontré par spectroscopie Raman, que pour une concentration donnée en SiO₂, un rapport élevé de K₂O/SiO₂ favorisait la formation des monomères au détriment des oligomères (Figure 4) et par conséquent induisait une structure plus dépolymérisée.

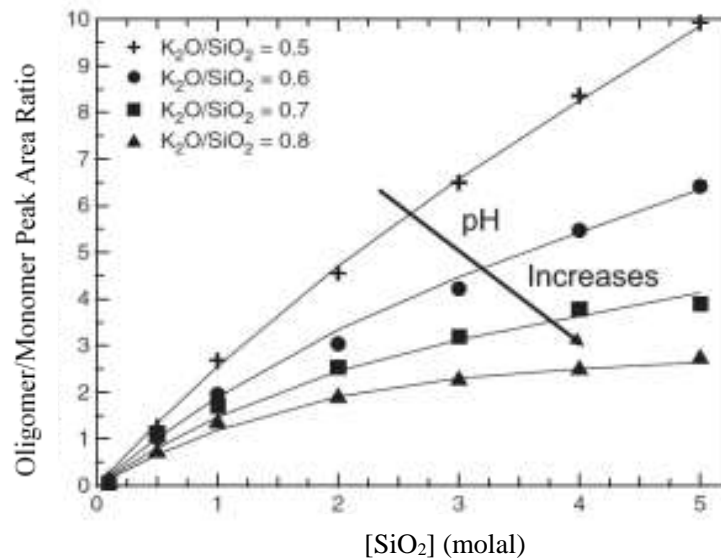


Figure 4: Evolution de rapport des aires de contributions oligomères/monomères en fonction de la concentration [SiO₂] et du rapport K₂O/SiO₂ [129].

Des études par spectroscopie RMN de ¹H ont prouvé que l'eau dans les solutions de silicate se présente sous la forme de groupement OH et de molécules de H₂O [130, 131]. Les groupements OH prédominent dans le cas d'un taux d'eau faible alors que les molécules de H₂O deviennent plus abondantes pour un taux d'eau élevé. De plus, il a été démontré que la quantité d'espèces OH est plus élevée pour les solutions les plus dépolymérisées, impliquant que leur formation est favorisée par les atomes d'oxygène non pontant [132].

Les caractéristiques des cations (sodium et potassium) influencent aussi la structure et la réactivité de la solution alcaline. En effet, les rayons ioniques des deux cations sont différents, respectivement de 102 et 138 pm pour les cations sodium et potassium. Ceci induit des sphères d'hydratation différentes (voir Tableau 4) [133]. La sphère d'hydratation du cation Na⁺ et celle du potassium K⁺ sont représentées sur la Figure 5 où les cercles internes et externes correspondent à la couche primaire et secondaire d'hydratation [134]. Cette différence induit des différences au niveau des valeurs des enthalpies d'hydratation qui sont respectivement de -406 et -322 KJ/mol pour les cations Na⁺ et K⁺ tel que représenté dans le Tableau 4 [135, 136].

Le rapport Si/M, le taux d'eau et la nature de cation contrôlent la structure et l'état de polymérisation des solutions alcalines.

Tableau 4: Caractéristiques des éléments sodium et potassium.

Elément	Na	K
Rayon ionique (pm)	102	138
Rayon ion hydraté (pm)	276	232
Energie d'hydratation (KJ/mol)	-406	-322

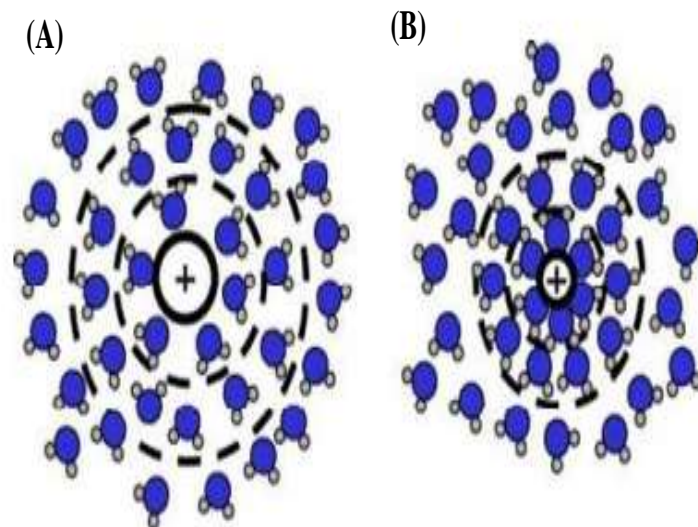


Figure 5: Représentation schématique des sphères d'hydratation d'un cation (A) de diamètre important et (B) de faible diamètre.

I.4.2 Solution Acide

En milieu acide, la solution activatrice pour la synthèse des géopolymères selon la littérature est l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique (acide ortho phosphorique, acide mono phosphorique ou acide phosphorique(V)) est un solide incolore et inodore contenant du phosphore et un composé inorganique dont la formule chimique est H_3PO_4 . Il se présente généralement sous la forme d'une solution aqueuse à 85 %, qui est un liquide sirupeux incolore, inodore, limpide, visqueux et non volatil. Il n'est pas combustible à haute température, mais il peut se décomposer et former des oxydes de phosphore qui sont toxiques. Le contact avec des métaux libère de l'hydrogène qui est un gaz inflammable. L'acide phosphorique est corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. Il peut causer la cécité et laisser des cicatrices permanentes. L'acide phosphorique

est produit industriellement par l'une des deux voies suivantes : les procédés par voie humide et les procédés par voie sèche [137, 138, 139]. Dans le procédé humide, un minéral contenant du phosphate, tel que l'hydroxyapatite de calcium et la fluorapatite, est traité avec de l'acide sulfurique [140]. (Equation 35 et Equation 36)



En milieu sec, pour produire de l'acide phosphorique de qualité alimentaire, le minerai de phosphate est d'abord réduit avec du coke dans un four à arc électrique, pour donner du phosphore élémentaire. De la silice est également ajoutée, ce qui produit des scories de silicate de calcium. Le phosphore élémentaire est distillé hors du four et brûlé avec de l'air pour produire du pentoxyde de phosphore de haute pureté, qui est dissous dans l'eau pour produire de l'acide phosphorique [141].

A température ambiante, l'acide phosphorique pur anhydre est un solide cristallisé incolore, très déliquescent. Il est très soluble dans l'eau et l'éthanol. Le nom "acide orthophosphorique" peut être utilisé pour distinguer cet acide spécifique d'autres "acides phosphoriques", tels que l'acide pyrophosphorique. Néanmoins, le terme "acide phosphorique" désigne souvent ce composé spécifique, et c'est la nomenclature actuelle de l'UICPA.

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est utilisé pour des synthèses en chimie minérale pour la production des engrais, les détergents, l'alimentation animal, le traitement des métaux en chimie organique pour la synthèse des plastifiants, les insecticides, les additifs pour essences et huiles lubrifiantes. Il convient de noter que dans les unités de fabrication de l'acide phosphorique l'élément valorisant est le pentoxyde de phosphore appelé aussi l'anhydride phosphorique de formule moléculaire brute P_2O_5 . Les méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les solutions d'acide phosphoriques sont l'ultraviolet et la gravimétrie (elles permettent d'évaluer la quantité de P_2O_5).

La recherche sur les géopolymères à base d'acide phosphorique a été rarement rapportée auparavant parce que leur mécanisme de réaction était plus compliqué et les conditions de réaction étaient plus strictes que pour le géopolymère à base d'alcalins. Cependant, depuis quelques années, l'acide phosphorique a été utilisé dans la synthèse des géo polymères et il s'est avéré que les propriétés sont comparables à ceux obtenus en milieu basique [142].

I. 5 GEOPOLYMERES EN MILIEU ALCALIN

I.5.1 Généralité sur les géopolymères

Au cours des dernières décennies, il y a eu une prise de conscience de la nécessité de réduire la consommation d'énergie et l'impact environnemental des matériaux de construction traditionnels, par le développement de matériaux alternatifs peu polluants et moins énergivores, d'où le concept des matériaux consolidés à froid. Dans ce qui suit, une description des géopolymères sera faite avec un accent sur la particularité des géopolymères à base de latérite.

Les géopolymères sont des gels d'aluminosilicates amorphes. Ils résultent de l'activation d'une source aluminosilicate par une solution alcaline à pression atmosphérique et à une température inférieure à 100° C [143]. Ils ont été tout d'abord synthétisés par Purdon [144] en 1940, puis par Glukhovsky [145] vers 1959 alors que le terme « géopolymère » n'a été introduit qu'en 1978 par le chimiste français Joseph Davidovits pour désigner à la fois leur caractère inorganique et leur structure analogue aux polymères. Les géopolymères font partie de la famille des aluminosilicatés désignés sous le terme polysialates, qui est une abréviation de poly (silico-oxo-aluminate) association de type (-Si-O-Al-O-)n (avec n le degré de polymérisation). La formule chimique générale des géopolymères est : $M^+ n\{(SiO_2)_z, AlO_2\}_n, w H_2O$ avec w la quantité d'eau, n le degré de polymérisation, z le rapport molaire Si/Al et M^+ le cation monovalent. Les géopolymères sont formés d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , par des réactions de polycondensation et de géopolymérisation. En effet, le cation alcalin M^+ assure la neutralité en compensant le déficit de charge créé par la substitution d'un cation Si^{4+} par un cation Al^{3+} . Selon Davidovits [4], il est possible de distinguer trois familles de géopolymères en se basant sur la valeur du rapport Si/Al à savoir le poly (sialate), le poly (sialate-siloxo) et le poly (sialate-disiloxo). Le détail est donné ci-dessous et représenté à la

Figure 6

- (i) Si/ Al = 1 nommé le Poly Sialate (PS)
- (ii) Si/ Al = 2 nommé le Poly Sialate Siloxo (PSS)
- (iii) Si/ Al = 3 nommé le Poly Sialate DiSiloxo (PSDS)

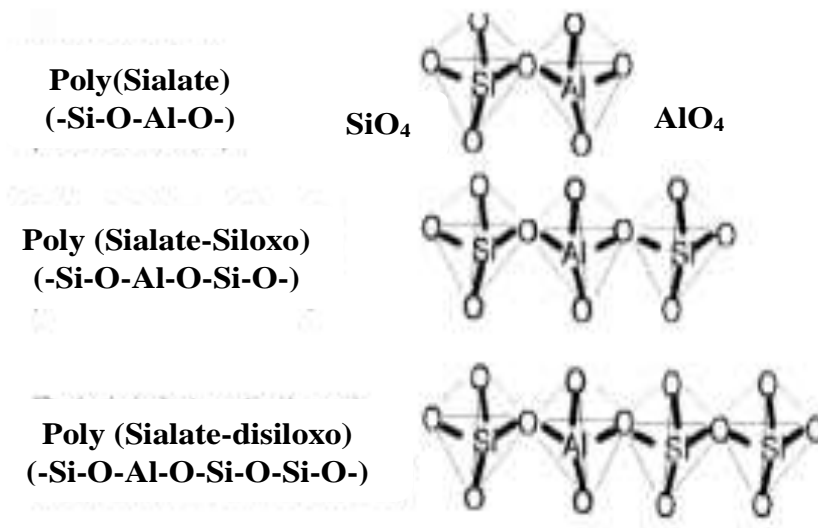


Figure 6: Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al.

I.5.2 Géopolymères à base de latérite et matériaux contenant du fer

La synthèse des géopolymères ne peut se limiter aux ressources géologiques basées uniquement sur les argiles blanches kaolinitiques ou sur les roches granitiques résiduelles érodées, à faible teneur en fer, comme cela a été promu jusqu'à présent. Car la zone tropicale renferme une quantité e matière première riche en fer. L'utilisation des énormes couches géologiques que constituent les roches et les sols ferralitiques ou latéritiques est une nécessité. Les liants ou ciments géopolymériques à base de roche du type (Ca,Na,K)-poly (ferro-silico-aluminate) [Fe-O-Si-O-Al-O-] sont des composés géopolymériques dans lesquels une partie des atomes d'Al est remplacée par des atomes de Fe, avec la formule approximative suivante : [Ca,Na,K]•[-Fe-O]_x•[-Si-O-(Al-O)(1-x)]•[-Si-O]_y, x étant compris entre 0 et 0,5 et y entre 0 et 25. On distingue les poly (ferrosialte/ferrisialate), poly (ferrisialate/ferrisialate-siloxi) et les poly (ferrosialate/ferrisialate-disiloxo) en fonction du rapport Si/Fe et en fonction de la nature du fer (Fe²⁺ ou Fe³⁺). Bien que les argiles kaolinitiques rouges soient souvent recommandées comme matière première potentielle pour les matériaux de construction géopolymériques, des études scientifiques ont montré que l'ajout d'oxyde de fer d'hématite au kaolin blanc, inhibe ou du moins diminue la résistance mécanique du produit polycondensé [146]. Cependant, des études développées ont contredit cette affirmation. Pourquoi ? Parce que ces études scientifiques ont été réalisées sur des produits argileux bien définis, généralement du kaolin blanc pur ou des argiles kaolinitiques, auxquels de l'oxyde de fer a été ajouté. Contrairement, la méthode utilisant des roches altérées, et non d'argiles. En effet, même avec des quantités

d'hématite atteignant 40 % en poids, la résistance à la compression reste élevée, de l'ordre de 70 à 90 MPa, à 28 jours et à température ambiante de durcissement. Lemouguet et al. 2013 ont également affirmé que le fer n'est pas nécessairement délétère pour la formation des géopolymères, comme cela a parfois été suggéré [147]. Des géopolymères avec une très bonne résistance à la compression ont été formés, surtout avec des cendres volcaniques fines. Leur étude par spectroscopie Mössbauer démontre que le fer Fe^{3+} est inclus dans la structure du géopolymère et renforce ainsi la structure. Une considération simpliste de l'équilibre des charges chimiques exigerait qu'il soit situé dans les sites tétraédriques, c'est-à-dire qu'il fasse partie du réseau structural. Cela pourrait expliquer le développement élevé de la résistance. Pour les auteurs, cela indique que le comportement du fer Fe^{3+} au cours de la géopolymérisation dépend de son état chimique et minéralogique dans les matériaux de départ. En d'autres termes, Fe^{3+} est l'équivalent de Al^{3+} dans le réseau aluminosilicaté, ce qui donne une séquence ferro-silico-aluminate (-Fe-O Si-O-Al-O-), c'est-à-dire un ferro-sialate. Les matériaux géopolymères obtenus par synthèse à froid ont l'avantage d'avoir des propriétés comparables aux matériaux traditionnels mais avec une consommation d'énergie significativement réduite.

I.5.3 Mécanisme de la réaction

De nombreux auteurs ont tenté d'appréhender le mécanisme de formation des géopolymères en utilisant différentes techniques de caractérisation. Provis et al. 2007 considèrent qu'il est difficile de différencier les étapes de la réaction vu qu'elles se produisent simultanément et rapidement [148]. Néanmoins, ils ont réussi à modéliser la cinétique de la réaction en utilisant l'énergie dispersive de diffraction de rayons X in situ. D'autres auteurs ont eu recours à des techniques d'analyse structurales plus précises, telle que la spectroscopie RMN. Rahier et al. 2007 ont suivi les changements moléculaires au cours de la synthèse des matériaux moyennant la spectroscopie RMN de ^{27}Al et de ^{29}Si . Ils ont constaté que les géopolymères résultaient de réactions combinées et complexes [149]. En effet, la diminution de la concentration des ions OH^- au début de la réaction est à l'origine de la formation d'un composé aluminosilicate intermédiaire qui conduit ensuite à un matériau géopolymère.

Selon les travaux de Glukhovskiy, 1959, un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux comprenant de la silice et de l'alumine réactive a été proposé [150]. Il a divisé le processus de géopolymérisation en trois étapes : destruction/coagulation, coagulation/polycondensation et condensation/cristallisation. Des études menées par Davidovits et d'autres auteurs Xu et van Deventer, 2000 divisent la réaction de

géopolymérisation en trois étapes : dissolution/hydrolyse, restructuration et polycondensation/gélification. [151]

Récemment, Favier et al. 2015 ont mené une étude par spectroscopie RMN statique, pour suivre l'évolution de la concentration totale d'Al tétraédrique dans le liquide interstitiel et de la corrélérer à l'évolution du module d'élasticité de la pâte géopolymère [152]. Une étude RMN de ^1H a permis de définir le processus de géopolymérisation comme une succession de quatre étapes à savoir (i) une première période d'initiation (de 0 à 15 min), (ii) suivie d'une période de formation d'oligomères (de 15 à 150 min), (iii) ensuite une période de réorganisation (de 150 à 350 min) pendant laquelle la dissolution est ralentie à cause de la formation du gel et (iv) enfin une période de polycondensation (de 360 à 1200 min) où la formation de réseau tridimensionnel domine [153]. Les analyses thermiques différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) lors de la formation ont été également utilisées dans la détermination du taux de géopolymérisation [154]. Les mélanges réactifs ont été maintenus à 70°C pendant deux heures. En fonction de la courbe de flux thermique obtenue et les pertes de masse associées, quatre zones ont été définies dénotant les différentes réactions à savoir la réorganisation des espèces, la dissolution du métakaolin, la formation d'oligomères et enfin, la réaction de polycondensation. En résumé, il y'a un consensus sur le mécanisme de géopolymérisation (**Figure 7**) qui consiste dans un premier temps à la dissolution de la source aluminosilicate sous l'effet de la solution alcaline donnant lieu à des oligomères de type $\text{Si}[\text{OH}]^4$ et $\text{Al}[\text{OH}]^4$. Ensuite, ces oligomères se réorganisent. Enfin, une réaction de polycondensation permet la polymérisation et la condensation d'un réseau tridimensionnel [155, 156].

Ainsi, au cours de la géopolymérisation, la dissolution de la source aluminosilicate par hydrolyse alcaline est la première étape de la réaction qui conduit à la formation d'aluminates et de silicates. Puis les réactions de polycondensation conduiront au réseau tridimensionnel d'aluminosilicates.

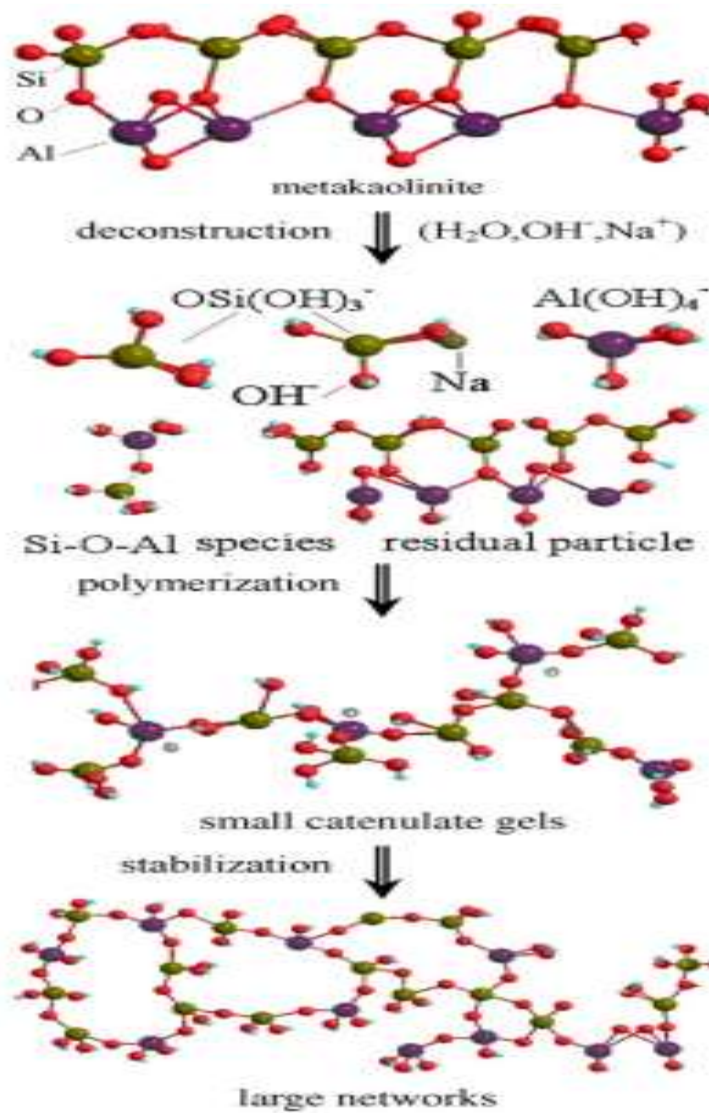
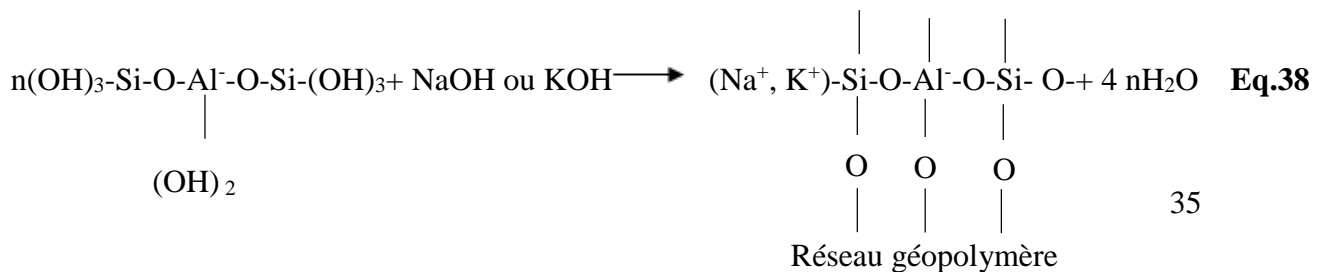
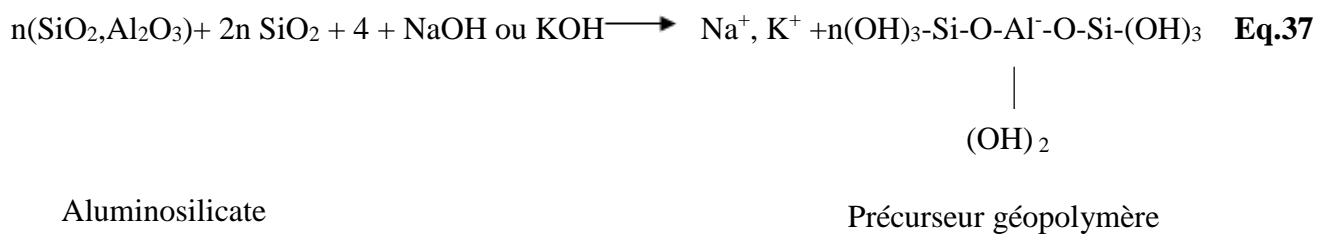
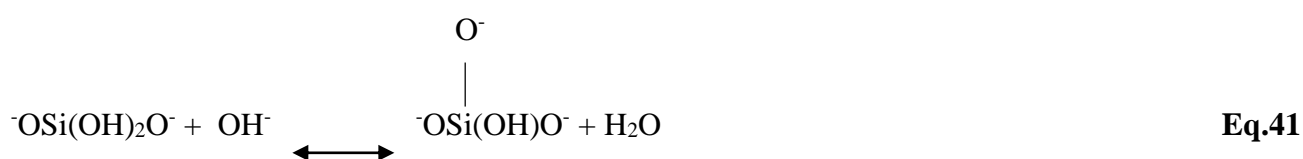
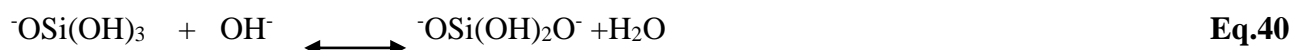
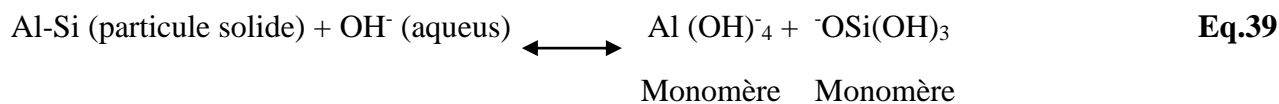


Figure 7: Les étapes essentielles de géopolymérisation [156].

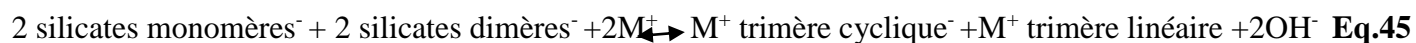
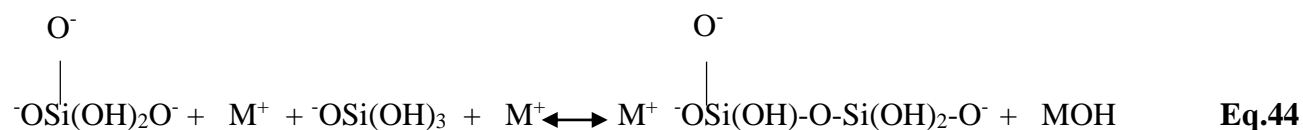
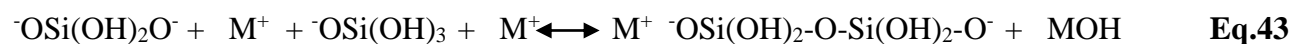
Selon Xu et Van Deventer, 2000 la réaction globale de géopolymérisation est décrite par les équations suivantes:



Le processus chimique possible de dissolution des minéraux aluminosilicatés et des silicates en milieu alcalin est présenté dans les équations suivantes :



Les potentielles réactions de condensation entre les cations et les anions sont représentées ci-dessous :



Les géopolymères amorphes aux géopolymères semi-cristallins sont donc formés par la copolymérisation d'espèces individuelles d'alumine et de silicate, qui proviennent de la dissolution de matériaux sources contenant du silicium et de l'aluminium à un pH élevé en présence de silicates de métaux alcalins solubles [157].

I.5.4 Structure

Malgré le fait que Davidovits ait décrit les géopolymères comme ayant une structure tridimensionnelle, la nomenclature polysialate proposée ne décrit pas entièrement la connectivité complète de chaque centre de silicium et d'aluminium ou la façon dont ils sont liés à une anaphore dans un réseau continu. Du fait de la structure amorphe de ces matériaux, ils sont difficilement analysables par les techniques classiques telle que la Diffraction des Rayon X (DRX) et dès lors, les techniques d'analyse spectroscopique par résonance magnétique nucléaire (RMN) et par spectroscopie infrarouge (IRTF) sont plus appropriées. Ainsi, la description de la connectivité des tétraèdres de silicate de l'oxygène vers l'aluminium et d'autres centres de silicium a été introduite par Engelhardt, 1982 [158]. Il a mis sur pied la notation $Q^n(mAl)$, $0 \leq m \leq n \leq 4$ avec n le nombre de coordinence de du silicium central et m le nombre de Al voisins. Par exemple la notation $Q^4(1Al)$ correspond à un atome de silicium ponté à trois atomes de silicium et un atome d'aluminium. Il convient de noter que chaque type de tétraèdre de silicium, caractérisé par son degré de connectivité correspond à une gamme de déplacement chimique en RMN du solide ^{29}Si définie sur la **Figure 11**.

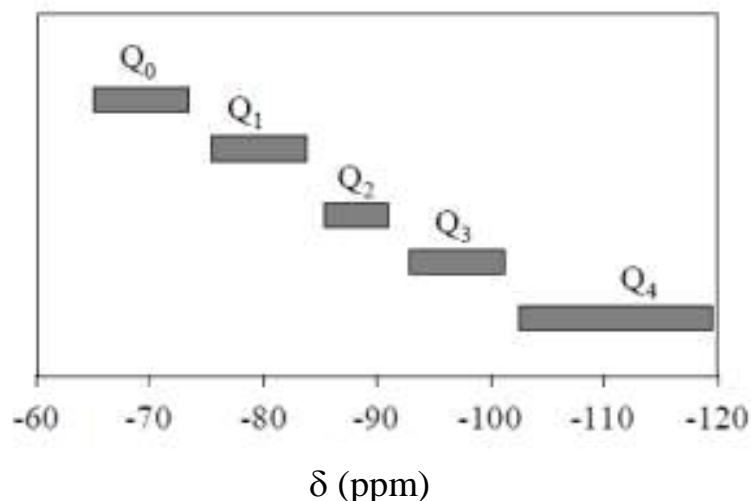


Figure 8: Degré de connectivité en fonction des déplacements chimiques en RMN du ^{29}Si .

I.5.5 Facteurs influençant la géopolymérisation

Les géopolymères ont l'avantage de pouvoir être formulés à partir d'une large gamme de minéraux, les cendres volantes [159, 160], les laitiers de hauts fourneaux ou d'autres minéraux naturels [161, 162]. La kaolinite et d'autres argiles furent initialement utilisées en 1974 et 1975 comme source d'aluminosilicates pour la fabrication des géopolymères devant servir à l'encapsulation des déchets radioactifs [163]. La composition chimique, la minéralogie des matières premières ainsi que la distribution des pores influencent les propriétés des géopolymères [163]. La kaolinite a une structure favorable pour le processus de géopolymérisation. Cependant, au cours de la réaction, une grande quantité ne participe pas. Les matériaux calcinés réagissent généralement mieux que les matériaux non calcinés, et les impuretés présentes dans les matières premières peuvent subir des réactions secondaires affectant aussi bien la cinétique des réactions que les propriétés mécaniques des produits obtenus [163]. Cependant, il y a un manque d'investigation concernant l'élaboration des géopolymères à partir des argiles naturelles vue la variabilité de leur composition. Par exemple, Mackenzie et al. 2005 ont tenté sans succès de produire des géopolymères à partir d'un pyrophyllite argile de type 2/1, sans avoir préalablement détruit l'argile par broyage [164]. En contrepartie, Buchwald et al. 2009 ont prouvé qu'une argile illitosmectite est une matière première adéquate pour l'élaboration des géopolymères [165].

Le matériau calciné réagit mieux et les impuretés présentes peuvent subir des réactions secondaires, affectant à la fois la cinétique de la réaction et les propriétés mécaniques. Ainsi le métakaolin est bénéfique pour la production des ciments géopolymères car il augmente la résistance mécanique [163]. Xu and Deventer, 2000 ont fait une étude extensive sur l'utilisation de plusieurs sources aluminosilicates pour la synthèse des géopolymères [59]. Ils ont observé par exemple que pour la plus part les aluminosilicates, l'addition de la kaolinite est nécessaire pour la formation des gels, cependant lorsque la kaolinite est utilisée seule, le rendement est très bas ; Il en ressort donc qu'une synergie entre les différentes sources d'aluminosilicates pourrait avoir un effet sur les réactions de géopolymérisation.

a. La matière première

Au contact d'un milieu alcalin, le phénomène de dissolution des sources aluminosilicates est mis en évidence. La cinétique de cette dissolution dépend de plusieurs paramètres tels que la nature, la granulométrie et la cristallinité du matériau aluminosilicate, la valeur de pH du milieu et les conditions de saturation [59, 163]. Ces paramètres influencent

également les propriétés des géopolymères. Mackenzie et al. 2005 Van Deventter, 2000 ont utilisé seize types d'aluminosilicates différents pour la synthèse des géopolymères en présence d'un milieu alcalin, ils ont observé que pour la majorité des minéraux aluminosilicatés, l'addition de la kaolinite est nécessaire pour la formation des gels [59, 164]. Par ailleurs, tous les minéraux Al-Si sont solubles dans une solution alcaline concentrée, avec en général une plus large mesure de dissolution dans NaOH que dans le milieu KOH. La granulométrie affecte aussi la dissolution vu qu'elle influence les interactions ioniques. Il a été démontré que plus la taille des particules est fine, plus la dissolution du silicium est favorisée [166]. L'impact de la cristallinité de la source aluminosilicatée sur sa dissolution a été mis en exergue. Il a été démontré que la cinétique de dissolution de la kaolinite en présence de KOH est liée à la stabilité de son arrangement structural, à la taille et la forme des particules et au nombre de défauts [167]. De plus, la teneur en aluminium réactif dans la source aluminosilicate joue un rôle crucial. En effet, l'aluminium se dissout plus rapidement que le silicium parce que les liaisons Al-O sont plus faibles que les liaisons Si-O et par conséquent plus facile à rompre [168]. Pour ce qui est du pH, l'augmentation de sa valeur induit une augmentation de la concentration des sites de surface déprotonés et favorise par conséquent la dissolution [169]. La dissolution des sources aluminosilicates dans un milieu alcalin dépend, d'une part, de leur caractéristique physicochimique, de leur structure et, d'autre part, de la valeur de pH du milieu.

b. Effet de la température de calcination sur la géopolymérisation

La température et les conditions de la calcination doivent être choisies en fonction de la température de déshydroxylation et celle de recristallisation des matières premières argileuses. Les meilleures performances mécaniques des géopolymères synthétisés à base des argiles calcinées sont obtenues en utilisant des argiles totalement déshydroxylées et en évitant la formation de nouvelles phases stables telles que la mullite à des températures élevées [170]. En effet, plusieurs auteurs ont montré que les géopolymères ont été formulés essentiellement à partir des argiles kaolinitiques calcinées. Elimbi et al. 2011 ont calciné des argiles kaolinitiques pour produire des géopolymères [56]. Khale et al. 2007 ont affirmé que l'intervalle de température de calcination général du kaolin est environ 600-800 °C [171]. Ainsi, la plupart des auteurs sont d'accord sur le fait que le traitement thermique rend la phase kaolinitique thermodynamiquement instable et plus active vis-à-vis d'un milieu alcalin. Il a été prouvé que les matières calcinées comme les cendres volantes et le métakaolin qui sont surtout amorphes, montrent une réactivité plus élevée pendant la réaction de géopolymérisation comparativement aux matières non-calcinées [163, 172]. Ce comportement est expliqué par le fait que la

calcination active les matières en changeant leur cristallinité en une structure amorphe d'entropie plus élevée [173]. En effet, Buchwald et al. 2009 ont utilisé aussi des argiles essentiellement illitiques-smectiques qui ont été thermiquement activés entre 550 °C et 950 °C pour formuler des géopolymères [165]. Malgré l'état d'amorphisation atteinte lors de la calcination des argiles naturelles, leur dissolution reste plus lente que celle du métakaolin. Duxon et al. 2005 ont constaté que dans les géopolymères à base des argiles calcinées à 900 °C, le taux d'amorphisation est faible même si du métakaolin est présent dans la matière utilisée [174]. La matière première doit avoir un taux d'amorphe suffisant pour engendrer une réaction de géopolymérisation.

c. Effet des ions alcalins

De façon théorique, toute solution alcaline contenant des ions Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} peut être utilisée dans une solution activatrice pour la synthèse des géopolymères. Cependant, plusieurs études sont focalisées sur l'effet des ions sodium et potassium. Le choix de l'ion alcalin à utiliser dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels le plus important est l'origine de l'aluminosilicate et l'application souhaitée pour le géopolymère synthétisé [163]. Lorsque l'ion sodium est utilisé comme compensateur de charge, les propriétés optimales sont obtenues lorsque la concentration de Na^+ est suffisante pour compenser la charge causée par la substitution du Si^{4+} par le Al^{3+} tétraèdre [175]. Selon les travaux de Cioffi et al. 2003 et de Komnitsas et Zacharie, 2007 le rayon élevé de K^+ par rapport à Na^+ favorise la formation des oligomères silicatés [1, 163]; ainsi lorsque la solution de KOH est utilisée, plus de précurseurs géopolymériques sont formés ; facilitant ainsi un bon cycle ambiant, de bonnes résistances mécaniques comparé aux géopolymères base de solution NaOH. Toutefois il faut noter que le degré de condensation dépend grandement de la concentration en ions alcalin.

d. Rôle du fer dans la réaction de géopolymérisation

Parmi les composés géopolymériques, il existe des géopolymères contenant des faibles quantités d'oxydes de fer. Les travaux de Kriven et al. 2010 basés sur des précurseurs à base de petits grains de magnétite avec une faible quantité d'hématite ont révélé la possibilité de synthétiser un polymère inorganique à base de fer caoutchouteux soluble dans l'eau [176]. Après vieillissement, la microstructure est similaire à un géopolymère à base d'aluminium et de silicium. Les résultats des rayons X (fichiers PDF) ont suggéré que la structure atomique était plus désordonnée que les géopolymères et que le fer était présent dans une coordination principalement octaèdre. Par ailleurs, l'ajout du fer dans un géopolymère à base du métakaolin a été étudié par D.S. Perera et al. 2007 où du fer ferrique, soit sous forme de sel soluble ou

comme (oxy) hydroxyde précipité, a été étudié [177]. Les résultats de microstructure d'un Fe et Al laitier riche refroidi de différentes manières montrent que les taux de refroidissement élevés conduisent à un matériau essentiellement amorphe. Ce produit, en interaction avec une base, conduit à un matériau consolidé. Il n'y a pas d'informations sur la structure du composé. Des travaux [178] ont étudié la solubilité de l'hématite dans les solutions alcalines et ils ont prouvé que cette solubilité augmente avec la température et la concentration d'hydroxyde alcalin, même si elle est considérée très faible. La solubilité de l'hématite dépend considérablement de la nature de l'hydroxyde alcalin suivant l'ordre $\text{KOH} < \text{NaOH}$. Il a été montré par d'autres auteurs [179] que les silicates dissous peuvent adsorber sur leur surface des oxydes de fer tels que l'hématite (Fe_2O_3). Néanmoins, cette sorption des oxydes de fer dissous sur les silicates n'intervient que dans la gamme de valeur de pH [8-10]. Une autre étude [180] relative à la formation de composés contenant de l'hématite à haute température (1045-1085 ° C) en présence de soude, a montré que les phases minérales des agrégats initiaux tels que le quartz et l'hématite n'avaient pas été altérées. De même, Jiménez et al. 2004 ont conclu que le fer ajouté sous forme d'une poudre Fe_2O_3 est considéré relativement non réactif dans des solutions alcalines fortes [181]. Ces différents travaux montrent la stabilité de l'hématite en présence d'un milieu basique. Les travaux de la littérature montrent que l'hématite n'est pas altérée en milieu alcalin. Cependant, il reste à démontrer le rôle du fer au sein d'un matériau géopolymère.

e. Effet de l'eau

La présence de l'eau est très importante pour la géopolymérisation. Elle facilite la dissolution des aluminosilicates, le transfert des différentes espèces ioniques, l'hydrolyse des composés d' Al^{3+} et de Si^{4+} et la polycondensation des différentes espèces d'hydroxyde d'aluminates et silicates. Ainsi, l'eau a un rôle prépondérant lors de la formation du géopolymère, sur la structure du gel géopolymère et sur les propriétés du produit final [175, [157, 53]. Selon Zuhua et al. 2009, la géopolymérisation se produit en deux périodes : dissolution-hydrolyse et hydrolyse-polycondensation qui se produisent de façon simultanée lorsque le précurseur solide est mélangé avec la solution activatrice. Ils ont trouvé que durant la première étape, un rapport liquide/solide élevé conduit à une vitesse de réaction rapide. Pour ce qui est de la seconde période, la réaction principale peut changer de l'hydrolyse (consommation de l'eau) à la polycondensation (relâchement de l'eau). Dans ce dernier cas, l'eau apparaît comme un produit et s'il y en a assez, elle va empêcher la cinétique de polycondensation. Un système avec un faible rapport liquide/solide montre une vitesse de polycondensation élevée. Plusieurs travaux ont montré que l'eau joue un très grand rôle lors de

la géopolymérisation. Pour certains chercheurs, le comportement de l'eau dépend de la composition chimique de l'aluminosilicate. Selon ces derniers, l'eau joue un rôle critique à l'étape finale de la géopolymérisation car la polycondensation se passe de façon concomitante, avec la dissolution [53]. En ce qui concerne la formation du gel de géopolymère, l'eau ne constitue qu'un milieu de réaction. Par conséquent, les géopolymères ne s'hydratent pas. Il est à noter que l'eau pure en absence d'une concentration significative en ions OH^- ne peut pas activer une source d'aluminosilicate.

f. Effets des cycles ambiants

Les conditions du cycle ambiant incluent la température, l'humidité, l'air qui circule autour du mélange géopolymère. Il a été reporté que le cycle ambiant auquel les échantillons sont placés affecte les propriétés finales.

I.6 MOUSSES GEOPOLYMERES A BASE DE LATERITE

I.6.1 Définition

Un matériau est dit « poreux » ou mousse, lorsque sa porosité est supérieure à 15-20 %. Lorsque les matières premières sont constituées d'aluminosilicate et de solution activatrice, il s'agit des mousses géopolymères. La porosité peut se présenter sous différentes formes et selon deux catégories de pores :

- les pores dits « ouverts » qui présentent des connexions avec l'extérieur du matériau
- les pores « fermés » qualifiés ainsi car isolés et emprisonnés dans le matériau.

La porosité ouverte peut être pénétrante si elle relie au moins deux faces du matériau poreux. Enfin la connectivité de deux pores sur le plan thermique est un aspect important. Toutes ces particularités sont illustrées à la **Figure 9**.

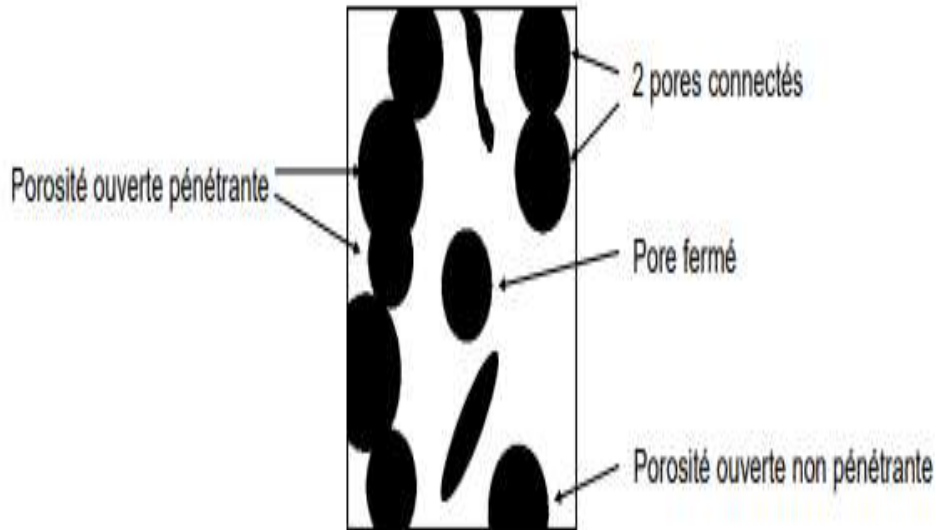


Figure 9: La porosité au sein d'un matériau poreux.

L'IUPAC1 recommande pour la chimie, en fonction de la taille des pores, la délimitation reportée à la **Figure 10A** selon le type de pore [182]. Une deuxième nomenclature en relation avec les états physiques de l'eau qui serait contenu dans les pores [183] est utilisée pour les matériaux à caractère hygroscopique. Cette dernière est préférable dans le cas des mousses étudiées car elle permet de scinder la porosité en trois.

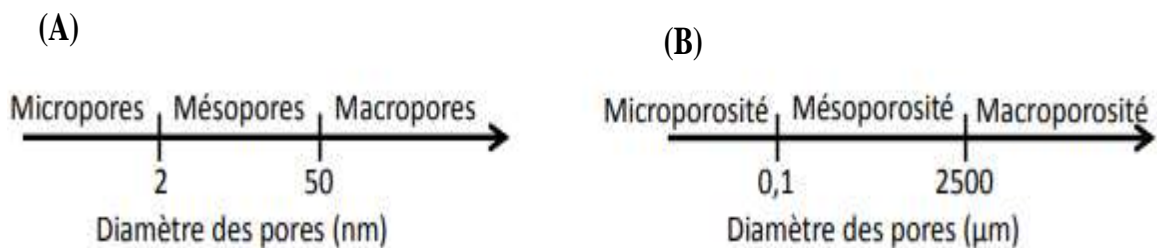


Figure 10 : Nomenclatures relatives au diamètre des pores de (A) l'IUPAC et (B) en relation avec le type d'eau contenue en leur sein.

I.6.2 Elaboration des mousses géopolymères

Il existe différentes façons de créer un matériau poreux [184]. Chaque procédé est plus ou moins coûteux mais donne des résultats variés notamment du point de vue du type de pore et de son contrôle plus ou moins facile selon la méthode. En règle générale [185], la porosité est soit issue de l'élimination d'un composé introduit au sein d'une matrice, soit par introduction d'un gaz au sein d'une solution, soit par consolidation d'une poudre, ou enfin avec des méthodes « originales ».

a. Les méthodes sacrificielles ou de type inclusion

La méthode par imprégnation [186] est très utilisée pour créer des matériaux cellulaires macroporeux. Elle consiste à tremper une structure cellulaire (ex : mousse de polyuréthane) dans une suspension afin d'obtenir une structure de matériau semblable. La suspension est retirée des cellules de « l'éponge » et doit donc être assez fluide pour s'extraire, mais doit aussi avoir des propriétés rhéfluidifiantes pour qu'une couche reste sur la structure. Des additifs [187] peuvent être ajoutés pour modifier la rhéologie des suspensions. Puis, il faut une étape de séchage et d'élimination du corps cellulaire. Une autre méthode consiste à mélanger un corps sacrificiel liquide ou solide [188] dans une matrice puis de l'éliminer après consolidation de celle-ci. La réplique négative du corps sacrificiel est obtenue ce qui donne une porosité identique au corps.

b. Fabrication de matériaux poreux par consolidation

La manipulation du frittage de poudres pressées peut s'avérer très efficace pour réaliser un matériau poreux. Dans ce procédé, l'utilisation de températures inférieures à celle d'un frittage classique de densification permet de ne pas densifier le matériau tout en donnant une tenue mécanique [189].

c. Les méthodes de formation in situ

Il s'agit ici d'amener un gaz dans une suspension [190]. Ce gaz peut être introduit mécaniquement par agitation en présence d'agents moussants ou par injection [191], ou par une réaction chimique au sein de la suspension [192]. Les porosités obtenues sont macroscopiques et dépendent des mécanismes d'interaction liquide-solide-gaz.

Le moussage direct (réaction chimique) est une méthode d'élaboration des géopolymères poreux plus répandue et plus simple. Il s'agit d'incorporer un gaz dans une suspension de géopolymère. Ce gaz peut être introduit mécaniquement par agitation en présence d'agents moussants ou par une réaction chimique au sein de la suspension. L'agent porogène qui permet de générer des pores lors du cycle de fabrication des matériaux par dégagement gazeux peut être solide ou liquide. Les bulles de gaz restent piégées à l'intérieur du matériau après consolidation. Les agents porogènes les plus utilisés pour la production des mousses géopolymères sont : **La fumée de silice, la poudre d'aluminium et le peroxyde d'hydrogène.**

La fumée de silice est un sous-produit du silicium et ferro-silicium provenant des industries après réduction du quartz à état de pureté élevé [193] ; Elle contient en générale une proportion de SiO₂ suffisante pour produire une quantité assez importante de dihydrogène par la réduction

de l'eau en milieu basique [194]. Selon la réaction, l'hydrogène gazeux est libéré et des complexes métalliques hydrolysés se forment :



L'addition d'une poudre d'aluminium provoque également un dégagement de H₂ lors la réaction :



Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) quant à lui est un liquide inorganique, incolore qui se décompose en milieu basique pour produire de l'O₂ et de l'eau selon la réaction :



Il est important de noter que les sites de nucléation de bulles de gaz sont homogènes dans le cas de l'utilisation de H₂O₂ alors que ceux-ci sont beaucoup plus hétérogènes dans le cas de la production d'hydrogène via l'utilisation de la fumée de silice et des poudres métalliques [194].

Certains additifs tels que les tensioactifs ou surfactants permettent de contrôler les taux de porosité mais aussi la morphologie des pores. L'utilisation d'un tensioactif approprié dans la formulation d'une mousse est nécessaire pour stabiliser l'interface gaz-fluide. En effet, il a été montré que la combinaison d'un agent porogène et d'un tensioactif permet d'obtenir une mousse avec une distribution en taille de pores plus homogène par rapport à une mousse élaborée sans tensioactif [193].

Les différentes études montrent que plus la quantité d'agent porogène ajoutée dans une pâte géopolymère est élevée, plus la porosité totale et la taille moyenne des bulles formées sont importantes. Par contre, la chute de résistance mécanique est liée à la baisse de la densité apparente. Des pores de taille comprise entre 250 µm et 3500 µm peuvent être observés. L'utilisation de poudre d'aluminium ou de silicium peut avoir un impact non négligeable sur le développement de la structure et les propriétés finales [195 , 196] puisque l'ajout d'espèces alumineuses ou siliceuses peut modifier les réactions de géopolymérisation et en particulier l'étape de polycondensation. Par ailleurs, il y a une consommation de l'eau lors de la réaction d'oxydation de poudre métallique qui peut également avoir un impact sur l'étape de dissolution de la source aluminosilicate. De la même façon, l'influence de la concentration en H₂O₂ ajoutée dans la pâte a été étudiée par différents auteurs [195]. Comme dans les cas précédents, l'augmentation de la concentration en agent porogène provoque une diminution de la densité liée à l'augmentation de l'expansion volumique. Par contre, il a été montré que l'ajout de H₂O₂

ne modifie pas les réactions de géopolymérisation [197]. Généralement, la taille moyenne des pores pour des concentrations de 0,1 à 0,3 wt % est comprise entre 200 μm et 10 mm. Les résistances mécaniques des mousses produites par cette technique sont comprises entre 2.9 et 4.7 MPa selon la quantité de H_2O_2 ajoutée [194]. La morphologie des pores de la mousse produite par l'agent porogène H_2O_2 est de forme plutôt sphérique. Il existe un effet de la coalescence des pores que les auteurs relient à la quantité d'agent porogène ajouté initialement.

Sur le plan chimique, les mousses géopolymères se forment en trois étapes qui se produisent de façon instantanée ; la première étape se produit dès l'addition de la solution alcaline, où le Si libre est oxydé par H_2O et ensuite le dihydrogène est libéré ; la seconde étape fait intervenir la dissolution du précurseur aluminosilicaté et la formation d'un gel et enfin suite aux réactions qui sont préférable à 70°C poly condensation, la viscosité du mélange augmente.

Sur le plan expérimental la synthèse des mousses géopolymères se produit en deux étapes : la première étape se limite à production du géopolymère (mélange aluminosilicate et solution activatrice) et la seconde étape est caractérisée par l'ajout d'un agent porogène à la pâte géopolymère.

I.7 PROPRIETES D'USAGES

Les matériaux géopolymères possèdent des propriétés d'usages (mécaniques, thermiques...) satisfaisantes. Plusieurs auteurs se sont focalisés sur les propriétés mécaniques et les paramètres qui les régissent. Duxson et al. en 2005 ont mis en évidence l'impact du rapport Si/Al sur les propriétés mécaniques. Ils ont montré que les échantillons avec un rapport molaire Si/Al > 1,65 présentent une meilleure résistance à la compression et un module d'Young plus élevé [198]. Par contre, au-dessus d'un rapport Si/Al = 1,9, il y'a eu dégradation des propriétés mécaniques due aux espèces n'ayant pas réagi. Stevenson et al. en 2005 ont montré que les propriétés mécaniques sont intimement liées à la microstructure [199]. Plus la microstructure est fine et dense, meilleures sont les résistances à la compression. Le cation alcalin peut aussi influencer les propriétés mécaniques, puisque les géopolymères à base de potassium montrent des résistances à la compression plus élevées que celles à base de sodium. Il a été montré aussi que les résistances à la compression augmentent avec l'augmentation de la concentration de la solution de NaOH de 4 à 12 mol./L. D'autres auteurs [200, 201] se sont intéressés à l'effet du rapport solide/liquide (S/L) sur les contraintes à la compression. Un rapport optimal de 0,8 conduit aux meilleures résistances mécaniques. En effet, un rapport S/L très faible c'est-à-dire un excès de la quantité d'activateur liquide favorise la dissolution de la source aluminosilicate

mais perturbe par la suite la réaction de polycondensation vu que la diffusion des espèces dissoutes devient plus difficile. Ceci fragilise la structure et diminue les résistances mécaniques. En revanche, un rapport S/L très élevé entraîne l'hétérogénéité de la structure à cause des particules solides non-dissoutes qui dégradent les propriétés mécaniques. L'effet des phases cristallines provenant de la source aluminosilicate et qui persistent dans les matériaux géopolymères a été étudié. Deux comportements sont distingués, à savoir les phases cristallines qui jouent le rôle de renfort et améliorent les propriétés mécaniques telles que le quartz et d'autres phases, qui diminuent les résistances mécaniques telles que la mullite et le corindon [202, 154]. De plus, il a été mis en évidence, que l'incorporation de fibres comme renforts améliore la ductilité et la résistance mécanique des matériaux géopolymère [203, 204, 205]. Toutes ces données soulignent l'importance de certains paramètres sur la formation et sur les propriétés d'usage résultantes des matériaux géopolymères. Cependant, peu de données sont relatives à l'influence conjointe d'une source aluminosilicate et d'une solution alcaline.

I.8 DOMAINES D'APPLICATION DES GEOPOLYMERS DENSES ET DES MOUSSES GEOPOLYMERES

I.8.1 Domaines d'application des géopolymères denses

Les matériaux géopolymères sont utilisés comme céramiques, matériaux composites de haute technicité pour l'industrie automobile, aéronautique et la défense, dans des peintures anti-feu, thermodurcissables, sans solvant organique pour le bois et le métal, des biomatériaux pour prothèses osseuses, des membranes de piles à combustible et des nouveaux ciments écologiques sans dégagement de gaz à effet de serre, aux caractéristiques proches d'une pierre naturelle ([206, 207, 208]). La **Figure 11** ci-dessous regroupe les différents domaines d'applications des géopolymères denses en fonction des valeurs du rapport Si : Al.

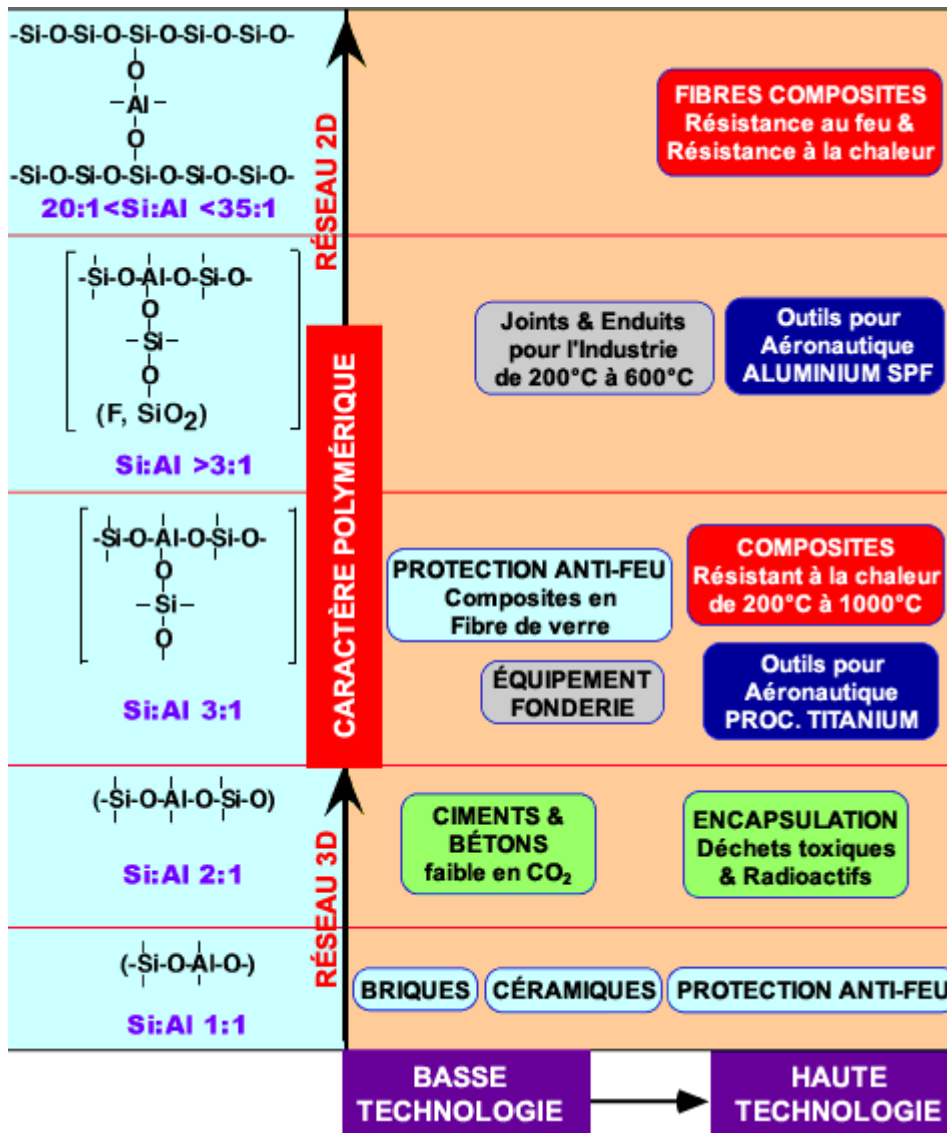


Figure 11 : Quelques domaines d'applications des géopolymères denses en fonction du ratio Si/Al dans la structure polysialate [209].

I.8.2 Domaines d'application des mousses géopolymères

a. Isolants thermiques et acoustiques

Les mousses géopolymères ont des avantages techniques importants (par exemple, une grande stabilité thermique, une synthèse verte, l'ininflammabilité) par rapport aux matériaux conventionnels à faible conductivité thermique. L'une des premières études a été réalisée par Prud'homme et al. en 2010 [210] ; travail où la fumée de silice a été utilisée comme agent de moussage pour produire des mousses de géopolymères avec une densité de 534 kg/m³ et une conductivité thermique entre 220 et 240 mW/m K. Ces valeurs de conductivité thermique très faibles leur confèrent la capacité d'être utilisées comme isolants thermiques.

b. Adsorption des colorants, métaux lourds et gaz à effet de serre

Selon plusieurs chercheurs, les géopolymères peuvent être utilisés comme décolorants. Liu et al. 2016 Par exemple ont produit un bloc géopolymère flottant et perméable [211]. Avant l'adsorption, le bloc géopolymères a été broyé et passé à travers un tamis de 100 mesh. L'élimination du bleu de méthylène est très élevée (50.7 mg/g). Youmoué et al. 2020 quant à eux ont travaillé sur l'effet de la silice et des additifs lignocellulosiques sur la formation et la distribution des méso et macro pores dans les filtres de mousses géopolymères à base de métakaolin pour la filtration des colorants et des eaux usées et ont trouvé que l'absence de bandes de bleu de bromothymol dans les spectres FT-IR et dans les spectres UV (663 nm) du filtrat de bleu de bromothymol (totalement décoloré en bleu) indique que les filtres en mousses géopolymères conçus sont adaptés à la filtration des colorants et des eaux usées [212]. Pour ce qui est de l'adsorption des métaux lourds, les mousses géopolymères monolithiques ont été utilisées par Bai et al. 2017 pour extraire le cuivre et l'ammonium, avec une élimination de ~87% pour le cuivre et 95% pour l'ammonium, correspondant à une absorption de 0,54 et 0,57 mg/g, respectivement [213]. Les travaux de Tang et al. 2015 ont montré la disponibilité de nombreux sites actifs pour la liaison avec Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} et autres ions et les résultats ont permis de conclure que les sphères géopolymères poreuses sont un adsorbant peu coûteux, pratique et respectueux de l'environnement pour éliminer les ions métalliques [214]. Les mousses géopolymères ont également été utilisées pour capter les gaz à effet de serre à l'exemple du CO_2 c'est le cas des travaux de Matteo et al., en 2016 qui ont travaillé sur les géopolymères absorbants pour la capture du CO_2 , l'analyse des propriétés d'adsorption des gaz a montré une capacité importante pour le CO_2 dans les monolithes de géopolymère remarquablement plus élevée que celle du CH_4 et du N_2 , soulignant la capacité significative de ces géopolymères à capturer le CO_2 . Les valeurs de la sélectivité et de la capacité obtenues à partir des mesures d'adsorption, jusqu'à 200 et 100 pour la séparation CO_2/N_2 et CO_2/CH_4 , respectivement, sont considérablement plus élevées que celles de la plupart des matériaux d'adsorption de tête couramment utilisés dans ces applications [215].

c. Régulateurs de pH

Les mousses géopolymères avec une lixiviation prolongée des alcalis pourraient être une solution prometteuse pour les applications où une fluctuation étroite et stricte du pH est nécessaire pour préserver des rendements élevés (par exemple, le traitement des eaux usées et la digestion anaérobie) [216]. Cependant, seules quelques études ont été réalisées à ce jour. Des travaux pionniers ont été réalisés par Bajare et Bumanis sur l'utilisation de spécimens

monolithiques pour ajuster le pH [217] ; pour cela, des géopolymères cubiques (taille non précisée ; 3 g) ont été immergés dans l'eau, puis la libération de OH⁻ en fonction du temps a été mesurée pour évaluer leur capacité à tamponner le pH. La porosité des échantillons a été évaluée en comparant la SSA avant et après les tests de lixiviation. Pour certaines compositions, une augmentation importante de la SSA de 4-6 à 118 m²/g, tandis que pour celles dopées à la poudre de verre, une augmentation plus faible a été observée (de 0,7 à ~10 m²/g). Les échantillons ont montré un comportement de lixiviation très distinct, ceux qui ont connu une plus grande fluctuation du SSA lixiviation les plus grandes quantités de OH⁻ (jusqu'à 0,0270 mol/dm³.g), mais avec une baisse significative du pH pendant les tests ($\Delta\text{pH} = 3$; ΔpH = différence entre le pH initial et final).

d. Utilisation en catalyse

La possibilité d'utiliser des géopolymères dans des applications catalytiques a été prédite depuis longtemps ceci est visible par exemple dans les travaux de Bortnovsky et al. en 2010 [218]. Des propriétés telles que la perméabilité, la durabilité chimique et la résistance mécanique suggèrent l'utilisation de géopolymères comme catalyseurs [219]. Cependant, jusqu'à présent, très peu de recherches ont considéré la possibilité de les utiliser comme supports de catalyseurs [220, 221], et encore moins comme catalyseurs eux-mêmes [222]. Néanmoins, des études traitant de l'utilisation des poudres géopolymères dans les applications catalytiques [223, 224] ont été étudiées. Cette revue se concentre sur l'utilisation des mousses géopolymères dans leur forme dense, et non en poudre [225]. L'utilisation de 3 % en poids du catalyseur structuré a permis d'obtenir 43,5 % en poids de biodiesel en 4 ans. Ces résultats sont très prometteurs et démontrent la faisabilité de l'utilisation de géopolymères comme catalyseurs dans des applications industrielles pertinentes [226, 227].

I.9 Impact des conditions drastiques sur les matériaux géopolymères : Haute température et basse température

I.9.1 Tenue au feu

La formulation de nouveaux matériaux écologiques et économes est un atout pour le développement d'une société et les géopolymères en font partie. Par ailleurs l'étude du comportement de ce dernier dans divers milieux est également d'une importance très remarquable. Selon les travaux de (J. QUENTIN Lycée Saint-Just, 69005 Lyon), les géopolymères captivent de plus en plus le grand public, leur ignifugation devient un impératif et la législation dans ce domaine devient de plus en plus sévère. D'un point de vue scientifique, les mécanismes qui interviennent dans la combustion et les modes d'action des ignifugants

sont maintenant bien élucidés. Il n'en demeure pas moins que d'un point de vue technique il s'avère relativement difficile de corriger le comportement au feu d'un polymère a posteriori tout en respectant ses propriétés initiales et sans générer d'autres inconvénients en matière d'environnement, de toxicité et de corrosion.

Suite aux multiples incendies catastrophiques survenus en France dans la période allant de 1970 à 1973 et dont la gravité est attribuée pour la plupart aux matériaux de décoration de type polyester utilisés, il est devenu impératif de produire sur le marché de nouveaux matériaux qui résistent au feu, des matériaux ininflammables et incombustibles. C'est dans ce contexte que Davidovits décide d'orienter ses travaux vers la conception de nouveaux matériaux. Dans cette quête, il remarque une similarité dans les conditions de synthèse de certains matériaux plastiques organiques d'une part, et de minéraux feldspathoïdes et zéolites résistants au feu d'autre part. Ces deux types de synthèse se déroulent en milieu alcalin concentré, à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 150 °C [228]. Enfin, la revue de la littérature montre qu'à cette période, l'exploitation de la géochimie de ces minéraux pour l'élaboration de liants et des polymères minéraux n'est pas encore assez investiguée [4].

I.9.2 Cycle gel dégel

L'installation d'éolienne en milieu nordique comporte plusieurs défis d'envergure. Par exemple, la durabilité des composites utilisés pour la fabrication des pales n'y est pas garantie puisque les effets d'un tel climat sur ces matériaux sont mal connus. L'étude entre les différentes théories actuellement proposées et la comparaison de leurs conclusions aux essais mécaniques sur des composites exposés à l'humidité, au froid et à des cycles de gel et dégel a été étudiée. Les essais ont été réalisés sur quatre familles d'éprouvettes, à température ambiante ainsi qu'à 100 cycles de gel/dégel entre -40 °C et 40 °C. Des essais de traction, de compression et de flexion en poutre courte ont été effectués. Les résultats ont montré que les équations présentes dans la littérature ne prédisent pas adéquatement les modules et la résistance des composites exposés à des températures froides. D'une manière générale, les cycles de gel et dégel n'ont pas influencé les propriétés mécaniques des composites. Le froid a produit une augmentation de la résistance en traction et en flexion en poutre courte d'environ 20 % et l'humidité a dégradé ces mêmes propriétés d'environ 30 %. Les modules ne sont pas significativement influencés par les conditions d'essais. Des micrographies des surfaces de rupture de l'essai flexion n'ont pas montré de changement significatif du mode de rupture en fonction des conditions environnementales, mais suggèrent que la résistance de l'interface

fibre/matrice du composite était faible. Il est à noter que le comportement à basse température est fortement lié à la nature de ses constituants ainsi qu'au procédé de moulage. Ainsi, pour des sollicitations en statique, certains composites pourraient être plus performants en milieu nordique, ce qui permettrait d'améliorer les produits s'ils sont spécifiquement conçus pour ce milieu. Les effets du froid, de l'humidité et des cycles de gel-dégel sur les propriétés mécaniques des composites verre/époxy ont été étudiés lors de la fabrication de pales d'éoliennes [229].

CONCLUSION

Les géopolymères sont des matériaux innovants qui sont obtenus lors d'un mélange d'une source d'aluminosilicate (métakaolin, pouzzolane, latérite etc.) et d'une solution activatrice (solution alcaline ou solution d'acide phosphorique). Il existe trois classes de géopolymères qui sont : les géopolymères denses, les composites géopolymères et les mousses géopolymères. Les géopolymères denses sont issus d'un mélange simple entre une poudre aluminosilicate et la solution ; les composites quant à eux sont obtenus à par ajout d'un renfort (sable, fibre, etc.) à la pâte géopolymère, Pour ce qui est des mousses, le milieu réactionnel nécessite la présence d'un tensioactif et d'un agent porogène. Plusieurs méthodes permettent de caractériser ces matériaux innovants : méthodes physico-chimiques, structurales, thermiques, mécanique, microstructurales, etc. Les résultats généralement obtenus de ces caractérisations permettent d'avoir une idée sur les domaines d'application des composés synthétisés. Ces matériaux sont généralement résistants à très hautes température et trouvent leurs applications dans différents domaines. Ils convient de noter que leurs propriétés varient en fonction de différents paramètres (nature de la matière première, cycles ambiants etc.).

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES

INTRODUCTION

Au cours de nos travaux de recherche, le matériel utilisé était varié ; entre autre de la latérite, du métakaolin, de l'hématite, du sable carrière, des cendres de balle de riz, de la poudre d'aluminium, des tensioactifs (CG10, Caflon, Triton H66), d'une solution activatrice constituée du mélange entre une solution de soude et une solution de silicate de sodium, d'une solution activatrice constituée du mélange entre des pastilles de potasse et une solution de silicate de potassium, d'une solution activatrice constituée du mélange entre des pastilles de soude et d'une solution de silicate de sodium, le petit matériel de laboratoire tels que des béchers, une balance de précision 0,001mg, des spatules, des moules en polystyrène d'une part et en silicon d'autre part et dont les dimensions dépendaient des tests à effectuer. Les synthèses des matériaux ont été effectuées au laboratoire d'analyse des matériaux de la Mission de Promotion des Matériaux Locaux et dans le laboratoire de synthèse des géopolymères de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de l'université de Limoges en France. Ce chapitre présente de façon détaillée les différentes matières premières utilisées lors de ces travaux ainsi que les protocoles expérimentaux pour la synthèse des matériaux de type géopolymères. Il présente également les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques, structurales, thermiques, microstructurales et mécaniques mises en œuvre.

II.1 MODÉLISATION MOLÉCULAIRE PAR MÉTHODE DFT

La modélisation est un moyen pouvant permettre la prédiction des réactions chimiques organiques ou inorganiques. A cet effet, plusieurs méthodes et logiciels adéquats peuvent être utilisés. Dans le cadre de ce travail, outre les logiciels de graphisme ou de dessins tels que Chemdraw, Gaussview et Avogadro, un logiciel de calcul (gaussian) a été utilisé en fonction des paramètres recherchés. Ce logiciel a été utilisé soit à partir de notre ordinateur portable de marque HP PRBOOK (Proc : Intel® Core™ i5-4300CPU@ 1.9GHz 2Coeurs, 4 processeurs) soit à partir du Supercalculateur Hercules de l'université de Namur en Belgique.

II.1.1 Choix du logiciel Gaussian

Plusieurs types de logiciels ont été développés dans le but de modéliser précisément les grandeurs thermochimiques (enthalpie, énergie du point zéro,) qui sont reliées aux fréquences de vibration par l'intermédiaire d'une fonction de répartition selon la mécanique statistique [230]. Le logiciel *Gaussian 09* a été utilisé dans le cadre de ce travail. Porté par le programme *Gaussian* [231], il affecte à chaque calcul de fréquences, un calcul des grandeurs thermochimiques du système également.

Le logiciel Gaussian a été développé dans les années 70 par John Pople, et ne cesse de subir les améliorations. Le nom Gaussian provient de l'utilisation par Pople, des orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Il contient plusieurs options parmi lesquelles : le type de calcul à effectuer (optimisation, énergie, fréquence, IRC, etc.), les méthodes de calcul (HF, DFT, MPn, etc.), la charge et le spin de la molécule, les bases de calcul (STO-3G, 3-21G, 6-31G etc.), la polarisation (d, p, etc.), les fonctions diffuses (+, ++), etc. Gaussian enregistre les informations d'entrées sous forme de fichier appelé « input » et régénère les résultats sous forme de fichier « output » [232]. Ce logiciel est utilisé par de nombreux théoriciens dans divers domaines de science (chimique ; ingénieurs chimique ; biochimique ; biologique ; physique ; etc...)

En utilisant les lois de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies ; les structures moléculaires ; les fréquences de vibration des systèmes moléculaires ; et de nombreuses propriétés moléculaires. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et réactions dans une large gamme de conditions, incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition. Gaussian peut être utilisé pour modéliser un bon nombre de propriété :

- L'énergie : en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant Hartree-Fock, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, MPn, Coupled Cluster ;
- Les Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisées en coordonnées internes redondantes pour la vitesse), incluant la recherche par structure de transition ;
- Les Spectres de vibration, incluant Infrarouge, intensités Raman non résonnantes et pré résonnantes, couplage de vibration-rotation ;
- Les propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constantes de couplage ;
- La réactivité chimique en phase gazeuse, en solution et l'état solide.

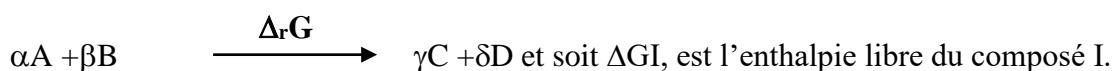
II.1.2 Méthodologie et détail de calcul

Pour des résultats plus précis, une méthode plus sophistiquée a été utilisée, en l'occurrence : la méthode B3LYP. Cette dernière s'est montrée très efficace pour l'étude des chemins réactionnels, suivre l'évolution des interactions interatomiques et estimer les propriétés thermodynamiques. Tout le long ce travail, la base 6-311G++ (d, p) a montré son efficacité, sa rapidité et la fiabilité des résultats obtenus.

Les structures de toutes les molécules devant intervenir sur les chemins réactionnels considérés ont été optimisées au niveau B3LYP/6-311G++ (d, p).

Cette partie joue un rôle important dans la mesure où les méthodes choisies seront utilisées premièrement pour expliquer le choix des matières premières prises en compte dans ce travail et ensuite pour instaurer sur les variations en dépense énergétique au cours de la synthèse des géopolymères et des mousses géopolymères. Pour y arriver, plusieurs réactions (douze) de condensation ont été étudiées afin de suivre l'impact de la substitution d'Al par le Fe sur les énergies d'enthalpie libre, et sur les valeurs de gap d'énergie des différents monomères initiaux ainsi que sur les oligomères formés. D'autre part, les enthalpies libres de Gibbs des réactions de formation des pores à partir de trois agents porogènes ont été évalués en vue de justifier le choix de la poudre d'aluminium dans le cadre de ce travail.

L'évaluation de l'enthalpie libre de Gibbs ($\Delta_r G$) d'une réaction a été déterminée en considérant une équation donnée de la forme ci-dessous :



$$\Delta_r G = (\alpha \Delta G_A + \beta \Delta G_B) - (\gamma \Delta G_C + \delta \Delta G_D)$$

Pour ce qui est du Gap d'énergie (Gap), les gaps d'énergie d'HOMO et LUMO ont été relevés lorsque les calculs étaient terminés. Par la suite, le gap d'énergie du composé X (Gap(X)) est donné par la formule suivante :

$$\text{Gap(X)} = \mathbf{ELUMO} - \mathbf{EHOMO}$$

ELUMO= Energy of Lower Unoccupied Molecular Orbital (Energie de l'Orbitale Moléculaire la plus basse Non-occupée)

EHOMO= Energy of High Occupied Molecular Orbital (Energie de l'Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée)

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'étudier les mécanismes de formation, la structure et la morphologie des matériaux géopolymères synthétisés.

II. 2 MATIERES PREMIERES

Différentes matières premières ont été utilisées

II.2.1 Latérites

Les latérites (cuirasses latéritiques) utilisées dans ce travail ont été récoltées dans quatre Régions du Cameroun : Centre (Yaoundé), Nord (Garoua), Sud(Ebolowa) et Ouest (Dschang). Après la collecte, tous les échantillons ont tout d'abord été concassés, ensuite placés à l'étuve à 105°C pendant 24h pour éliminer l'eau de surface et faciliter le broyage. Après broyage, les échantillons ont été tamisés. Par la suite, une partie de chaque latérite a été calcinée (550, 575 et 600°C) pour la réalisation des tests de réactivités en milieux alcalins des latérites non calcinées et calcinées. Pour la synthèse des composites géopolymères la latérite du Centre non calcinée a été utilisée. La synthèse des matériaux denses et mousses géopolymères a été réalisée avec la latérite du Centre calcinée à 700°C. Il convient de noter que la latérite du Centre a été choisit pour la suite des manipulations à cause de l'approximité de cette dernière par rapport aux autres. La **Photo 4** met en exergue les échantillons de latérites utilisées au cours de cette étude.



Photo 4 : Aspect physique des laterites avant et après calcination.

II.2.2 Sable carrière

Le sable de carrière a été collecté à Akak dans la ville de Yaoundé, Région du Centre Cameroun. Après avoir été séché à l'air libre pendant 24h, il a été tamisé à 63 μm . Les particules non passantes de sable de carrière ayant une taille entre 350 μm et 5,00 mm ont été utilisées comme agrégat.



Photo 5: Aspect physique du sable carrière.

II.2.3 Cendres de balle de riz

Les cendres de balle de riz ont été collectées de l'usine de riz située à Ndop, dans la Région du Nord-Ouest, au Cameroun. Après séchage, elles ont été tamisées à 63 μm .

Cendre de balle de riz récoltées



Cendre de balle de riz tamisées à 63 μm



Photo 6: Aspect physique des cendres de balle de riz.

II.2.4 Mélange de métakaolin et d'hématite

Un modèle constitué par le mélange d'une poudre de métakaolin (M1) et d'hématite (98%) provenant respectivement de Imerys en France Alfa Aesar, a été réalisé afin d'étudier l'effet du fer naturel et du fer synthétique sur les échantillons de géopolymères denses et de mousses géopolymères. Il convient de noter que le modèle a été synthétisé de telle sorte que les rapports Si/Al, Si/Fe et Al/Fe du modèle soient semblables à ceux de la laterite calcinée.



Photo 7: Aspect physique du modèle Métakaolin-hématite.

II.2.5 Solutions alcalines/activatrices

Plusieurs solutions alcalines ont été utilisées dans le cadre de ce travail. Pour la synthèse des composites géopolymères à base de latérite non calcinée, la solution alcaline a été obtenue par un mélange d'une solution commerciale de silicate de sodium (%Na₂O : 14.37 ; %SiO₂ : 29.54 et %H₂O : 56.09, fournie par Prolabo Chemicals, France) avec une solution d'hydroxyde de sodium 8 mol/L (obtenue par dilution des pastilles de NaOH commercial d'une pureté de 99%, fournies par Prolog Chemicals, France). Le rapport en masse entre le silicate de sodium et la solution de NaOH est égal à 2. La solution alcaline préparée a été conservée dans le laboratoire pendant 24 heures avant d'être utilisée afin de dépolymériser la longue chaîne des espèces de silice. Pour ce qui est de la synthèse des géopolymères denses et des mousses géopolymères, les solutions alcalines ont été préparées en mélangeant d'une part des pastilles d'hydroxyde de sodium (97%, provenant de Sigma-Aldrich en Allemagne) avec une solution de silicate de sodium et d'autre part des pastilles d'hydroxyde de potassium (85%, provenant de

Sigma-Aldrich en Allemagne) avec du silicate de potassium. Les informations des solutions de silicates sont regroupées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5: Caractéristiques des solutions de silicates alcalins utilisées.

	Noms	Fournisseur	Si/M (M=Na ou K)	H ₂ O (g)	ρ (g/cm ³)
Solutions de silicates alcalins	S ₁			76,0	1,18
	S _N	Woellner	1,7	64,2	1,36

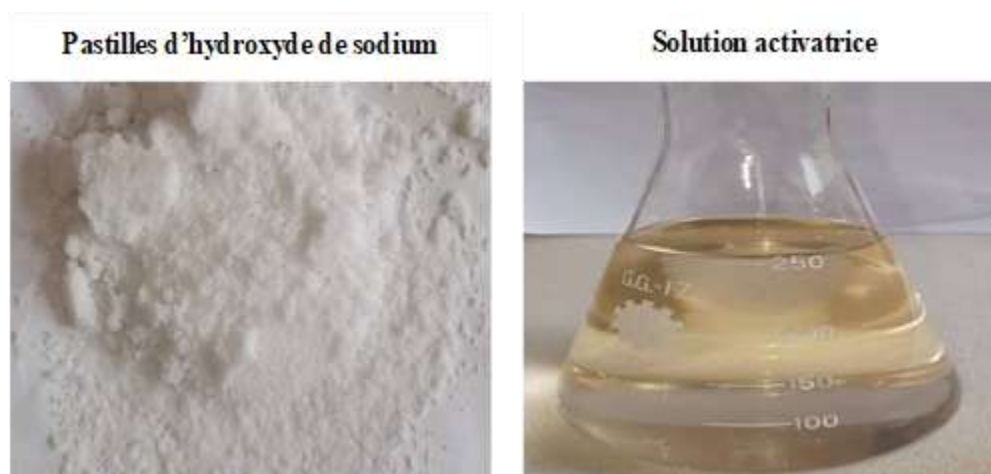


Photo 8: Aspect physique des composants de la solution activatrice.

II. 3 ELABORATION DES GEOPOLYMERES

II.3.1 Protocole général

Les échantillons synthétisés sont répartis en trois catégories. La première concerne les matériaux composites géopolymères, la seconde est constituée des matériaux géopolymères denses ou liants géopolymères tels qu'ils ont été présentés par J. Davidovits en 1978, et la troisième concerne les matériaux géopolymères poreux. Le protocole général est décrit à la **Figure 12** ci-dessous. Pour ce qui est de la synthèse des matériaux composites géopolymères à base de latérite non calcinée, la solution activatrice est constituée du mélange d'une solution d'hydroxyde de sodium et d'une solution de silicate de sodium (les matrices ont été réalisées conformément au **Tableau 6**). Tandis que pour la préparation des géopolymères denses et des mousses géopolymères, les pastilles d'hydroxyde alcalin sont dissoutes dans une solution de silicate alcalin. Après agitation, l'aluminosilicate (latérite calcinée ou mélange métakaolin-hématite) est ajouté, formant ainsi un mélange réactif géopolymère. Le contrôle de ce mélange, dans un tube fermé en polystyrène à 20°C durant 24h et 70°C durant 24h avec ajout du tensioactif triton H66 et de la poudre d'aluminium, conduit à la formation d'un géopolymère

quasi-dense et une mousse respectivement. Ce matériau géopolymère (à base de latérite calcinée ou métakaolin-hématite dans cette étude) est obtenu en utilisant du potassium ou du sodium selon les rapports donnés au **Tableau 7**.

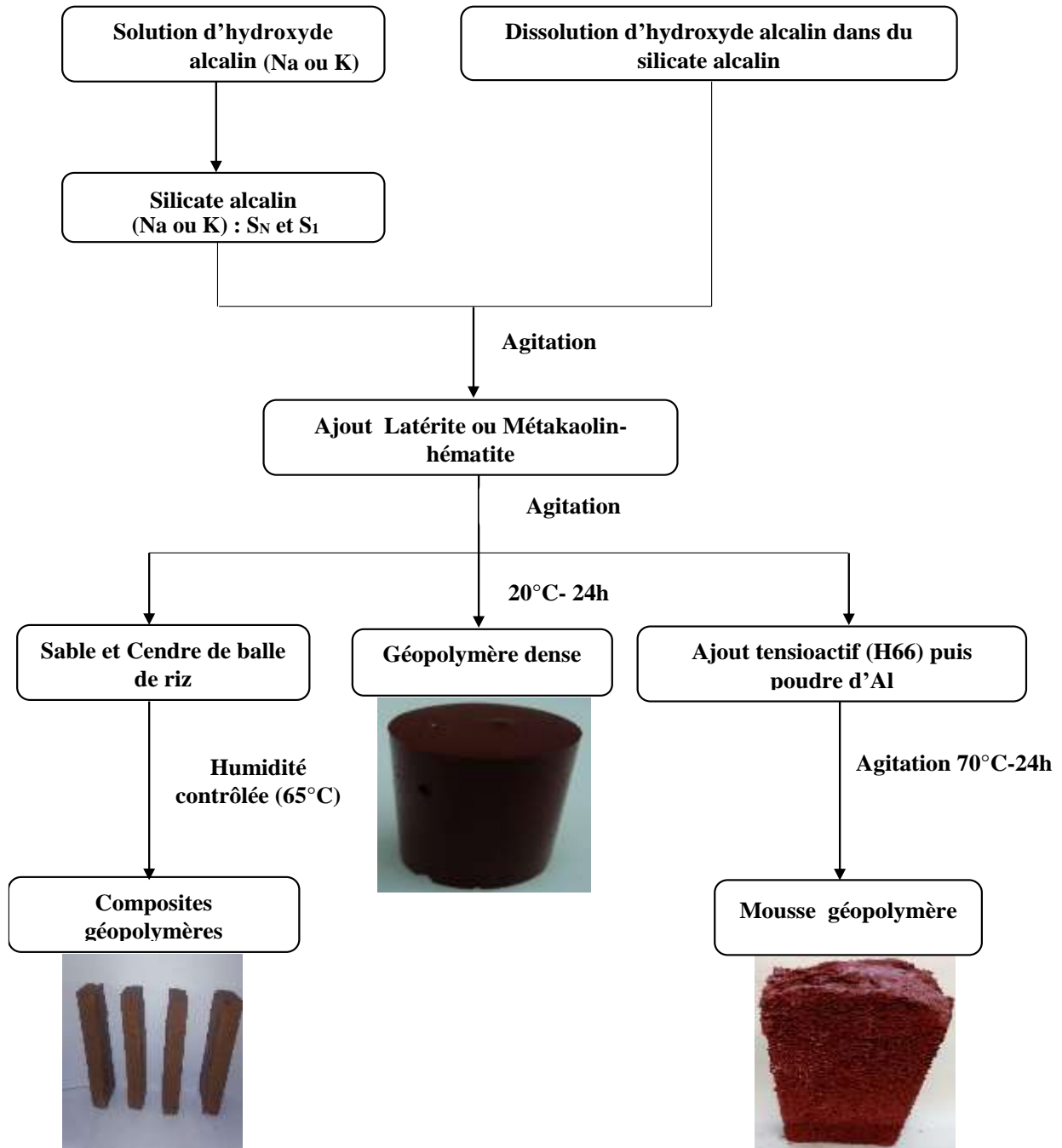


Figure 12 : Protocole de synthèse des matériaux composites géopolymères denses et poreux.

II.3.2 préparations et caractérisation de différentes sources de latérites

Les latérites utilisées dans ce travail ont été collectées dans quatre régions du Cameroun. La première a été prélevée dans la Région centre (LC25), la seconde à Garoua, dans la partie nord du Cameroun (LN25), la troisième au Sud du Cameroun (LS25) et la quatrième à l'ouest du Cameroun (LW25). Après broyage, elles ont été broyées séparément pour obtenir des particules totales passant au travers d'un tamis d'ouverture 75 μ m. Elles ont ensuite été calcinées à trois températures (550, 575 et 600°C) pendant 4 heures à une vitesse de chauffage de 5°C/min dans un four électrique programmable. La variation de la température a été effectuée pour obtenir la meilleure température d'activation pour chacune des latérites. Les quatre groupes de latérites : non calcinées (LC25, LN25, LS25 et LW25) ; celles calcinées à 550°C (LC550, LN550, LS550 et LW550) ; à 575°C (LC575, LN575, LS575 et LW575) et à 600°C (LC600, LN600, LS600 et LW600) ont fait l'objet de différentes analyses. Par la suite, la capacité de chaque latérite brute à développer une géopolymérisation a été évaluée. Les échantillons de latérite activée en milieu alcalin ont été formulés en mélangeant séparément les latérites non calcinées avec 20 % en poids de RHA et la solution de NaOH 8M à un rapport liquide/solide constant de 0,6. Plusieurs tests ont été réalisés sur ces matériaux à 28 jours pour étude comparative. Il convient de noter que pour la suite des travaux, seule la latérite du centre a été utilisée ceci dans le seul but de réduire la gamme des résultats et à cause la proximité par rapport aux autres.

II.3.3 Composites géopolymères à base de latérite non calcinée

Les composites géopolymères à base de latérite non calcinée ont été produits en mélangeant tout d'abord les précurseurs solides (latérite + cendres de balle de riz + agrégats fins) dans un mixeur de type Hobert jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. La solution alcaline a été introduite dans un rapport liquide/solide de 0,35 et l'ensemble a été mélangé pendant 5 minutes ; ce qui a conduit à une texture acceptable. Ensuite, le sable de carrière grossier (de diamètre compris entre 350 μ m et 5mm) a été ajouté au mélange de telle sorte que (latérite + cendres de balle de riz + agrégats fins)/agrégats grossiers soit égal à $\frac{1}{2}$ et l'ensemble a été une fois de plus mélangé pendant 5min. Les pâtes composites géopolymères résultantes de chaque formulation ont été coulées dans des moules parallélépipédiques de 80 \times 20 \times 20 mm. Les échantillons obtenus ont été soumis à trois types de cycles ambiants: cycle ambiant à température ambiante (RTC), cycle ambiant curage à la température à 80°C (OTC), et le cycle ambiant à humidité contrôlée (STC). Pour le cycle ambiant à température ambiante, les

échantillons ont été placés à température ambiante après le démoulage jusqu'à la réalisation des essais mécaniques. Dans le cas du cycle ambiant à 80°C, 48 h après le moulage, les échantillons ont été placés dans l'étuve et retirés 24 h plus tard avant d'être démoulés. Enfin, dans le cas du cycle ambiant hydrothermal, 48 h après le moulage, les échantillons ont été placés dans une enceinte à vapeur avec une humidité contrôlée (65%) pendant 7h. Les produits obtenus ont été étiquetés **GL_{1-y-z}R_yF_zS**, où y représente le pourcentage pondéral (%) de cendre de balle de riz dans le total des poudres, 1-y-z le pourcentage en poids (%) de latérite et z représente le pourcentage fixe (50 % en poids de la poudre totale) de sable fins étiquetés F. Dans cette formule générique, S représente le sable carrière dont la granulométrie est comprise entre 350 et 500µm. le détail est donné au **Tableau 6**. Tous les échantillons de géopolymères composites à base de latérite (LC25 ou encore Lb) obtenus à partir de différents cycles ambiants ont été soumis à des mesures de résistance à la flexion, de porosité, de résistance à l'abrasion et de résistance à l'usure, de l'absorption d'eau et de la densité apparente après 28 jours. Le **Tableau 6** présente une liste non-exhaustive des différentes matrices, donnant des exemples de compositions étudiées pour chaque paramètre considéré. Dans un souci de clarté par rapport aux publications, les nomenclatures seront conservées telles que présentées dans ces dernières.

Tableau 6: Composition des composites géopolymères.

Matrices	Lb(g)	Cendre de balle de riz (g)	Sable grossier (g)	Sable fin (g)	Solution alcaline (g)
GL_{0.5}R₀F_{0.5}S	50	0	50	100	35
GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S	35	15	50	100	35
GL_{0.30}R_{0.2}F_{0.5}S	30	20	50	100	35
GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S	25	25	50	100	35

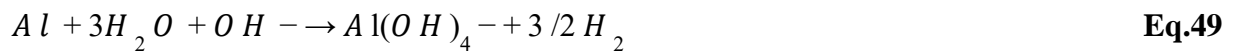
II.3.4 Géopolymères denses à base d'aluminosilicates riche en fer (latérite calcinée ou mélange métakaolin-hématite)

Deux poudres d'aluminosilicate, la latérite du calcinée (Lc) et un mélange de 51,68% de métakaolin-48,32% d'hématite (MF), ont été utilisées comme matériaux de base pour la formulation de liants géopolymères. Le modèle basé sur l'hématite et le métakaolin a été établi pour formuler un composé identique à la latérite calcinée, qui n'est disponible que dans les zones tropicales [233]. Le métakaolin (M1) a été obtenu auprès d'AGS-Minerals, et l'hématite (98%) a été fournie par Alfa Aesar. La latérite calcinée (Lc) a été obtenue à partir de latérite brute collectée à Yaoundé, dans la Région du Centre du Cameroun. A cet effet, la latérite brute

a été collectée, concassée, séchée et broyée avant d'être calcinée à 700°C avec une vitesse de 5°/min et un palier de 4h. Deux solutions (9 M Na et 4 M K) ont été utilisées. Les géopolymères ont été synthétisés en mélangeant le précurseur d'aluminosilicate et la solution d'activation (**Figure 20**) comme décrit précédemment dans d'autres travaux [234]. Ensuite, le mélange a été coulé dans des moules cylindriques en polystyrène et laissé à température ambiante (20°C) pendant 24 h. Les compositions des échantillons des liants géopolymères sont indiquées dans le **Tableau 7**.

II.3.5 Mousses géopolymères à base d'aluminosilicates ferreux (latérite calcinée ou mélange métakaolin-hématite)

La formation de matériaux poreux a été obtenue par ajout de la poudre d'aluminium (Il convient de noter que le choix de la poudre d'aluminium par rapport aux autres agents porogènes, est principalement lié à sa capacité à conduire à la plus faible dépense énergétique selon les calculs théoriques). Celle-ci étant particulièrement fine et réagit avec le mélange géopolymère induisant une modification de la composition de ce dernier. Son introduction dans un mélange géopolymère entraîne d'importants changements au niveau du réseau géopolymère composé de silicium, d'aluminium et de potassium/ sodium. La poudre d'aluminium est introduite sous agitation, puis le mélange est placé dans un moule en polystyrène fermé dans une étuve à 70°C durant 24h (**Figure 20**). L'équation de la réaction ayant lieu est la suivante :



Après synthèse, le matériau poreux obtenu présente une forte expansion volumique (rapport volume final / volume initial) et une forte porosité lui conférant des propriétés isolantes. Les formules génériques des échantillons denses et mousses sont les suivantes :

$SM_i M_j M_p Fe_2O_3 X^{mAl, mT} / SM_i M_j Lc_k^{mAl, mT}$ telque représenté dans le **Tableau 7**.

- ✓ **D** : Dense ;
- ✓ **i** : Masse de solution alcaline ;
- ✓ **j** : Masse de pastille ;
- ✓ **k** : Masse de latérite ;
- ✓ **Lc** : latérite calcinée ;
- ✓ **mAl** : Masse de poudre d'aluminium ;
- ✓ **M** : Mousse ;
- ✓ **mT** : Masse du tensioactif (triton H66) ;
- ✓ **SM** : La nature de l'alcalin ;

✓ **X** : Masse d'hydroxyde de fer.

Afin de comprendre les mécanismes de formation de cette mousse géopolymère, les influences de quelques paramètres ont été étudiées:

- La quantité de poudre d'aluminium introduite, noté « % Al » ;
- La quantité d'hydroxyde de potassium/sodium introduite, noté « % Hydroxyde » ;
- Le type d'aluminosilicate, noté;
- Le type de cation utilisé pour la synthèse.

Le **Tableau 7** présente une liste non-exhaustive des différents échantillons synthétisés, donnant des exemples de compositions étudiées pour chaque paramètre considéré. Dans un souci de clarté par rapport aux publications, les nomenclatures seront conservées telles que présentées dans ces dernières à la seule différence que **D** est ajouté devant les codes des géopolymères denses et **M** devant les mousses afin de faciliter la compréhension.

Tableau 7: Composition des différentes formulations des géopolymères denses et des mousses géopolymères.

Matrices	Lc (g)	M1 (g)	Hématite (g)	SN (g)	NaOH (g)	S1(g)	KOH (g)	Al(g)	TH66 (g)
$SNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,0,0,0}$ (DNaLc)	60	0	0	31,2	5,6	0		0	0
$SK_{15,6}K_{2,34}Lc_{36}^{0,36,0,36}$ (DKLc)	36	0	0	0	0	15,6	2,34	0	0
$SNa_{2,8}Na_{15,6}M1_{15,5}Fe_2O_{314,5}^{0,0,0,0}$ (DNaMF)	0	15,5	14,5	15,6	2,8	0	0	0	0
$DSK_{15,6}K_{2,34}M1_{18,6}Fe_2O_{317,4}^{0,0,0,0}$ (DKMF)	0	18,6	17,4	0	0		2,34	0	0
$SNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,6,0,6}$ (MNaLc)	60	0	0	31,2	5,6	0	0	0,6	0,6
$SK_{15,6}K_{2,34}Lc_{36}^{0,36,0,36}$ (MKLc)	36	0	0	0	0	15,6	2,34	0,36	0,36
$SNa_{31,2}Na_{5,6}M1_{31,0}Fe_2O_{329,0}^{0,6,0,6}$ (MNaMF)	0	31	29	31,2	5,6	0	0	0,6	0,6
$SK_{15,6}K_{2,34}M1_{18,6}Fe_2O_{317,4}^{0,36,0,36}$ (MKMF)	0	18,6	17,4	0	0	15,6	2,34	0,36	0,36

II. 4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

II.4.1 Caractérisation physico-chimique

a. Analyse par fluorescence X

La technique de caractérisation par Fluorescence X est une analyse qui permet non seulement de déterminer la nature des différents éléments chimiques présents dans un matériau mais aussi de les quantifier. A cet effet, une bonne préparation de la matière est requise ; il s'agit entre autre de la préparation des pastilles par vitrification et du calcul de la perte au feu. Les pastilles (**Photo 9**) ont été réalisées dans un four à 1600°C et sont par la suite passées aux rayons X dans l'appareil Zétium marque PANATICAL à une puissance de 1 KW. En effet, un creuset en platine contenant 10 g de matière première à analyser et 1 g de pentaoxyde de borate est introduit dans le four pendant 1h. Après vitrification, les échantillons sont placés dans un appareil de fluorescence X pour la détermination et la quantification des différents éléments chimiques.



Photo 9 : Echantillons vitrifiés pour analyse.

b. Granulométrie

La distribution de la taille des particules a été évaluée à l'aide d'un granulomètre laser HORIBA LA-950. Cette technique permet la mesure des tailles comprises entre 0,05 et 900 μm . L'échantillon peut être analysé en solution en voie sèche ou humide, c'est cette dernière qui a été retenue. La voie humide permet de caractériser des dispersions (granulométrie élémentaire après dispersion chimique) ou des matières solides en suspension (granulométrie « agrégée »). La suspension à base d'eau a été introduite dans le système en utilisant la théorie de

Fraunhofer. Elle est effectuée en mélangeant 1 g d'argile dans 20 ml d'eau qui sont mis à l'ultrason pour éliminer l'aggrégation. Les particules mesurées se situent dans la gamme 0,05 - 880 µm. La concentration de la solution ne devant pas être trop importante (obscurité < 35 %) pour éviter l'agglomération des grains.

c. Surface spécifique (BET)

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est une technique permettant d'obtenir la surface spécifique d'une poudre mais aussi d'un milieu poreux. La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est l'aire correspondant à la totalité des interfaces solide/gaz exprimée par unité de masse solide. Sa détermination expérimentale repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. La méthode consiste à trouver le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. A partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, la surface du solide responsable de l'adsorption est évaluée en utilisant le modèle de calcul dit de BET [235]. En effet, la surface de la monocouche étant égale à celle du solide, connaissant le volume de gaz adsorbé, la surface spécifique de l'échantillon peut être déduite selon la formule ci-dessous:

$$S = (V_m * N * s) / (V_M * m)$$

où **S** est la surface spécifique (m² /g), **V_m** le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (cm³ /mol), **N** : nombre d'Avogadro (mol⁻¹), **s** la surface occupée par une molécule de gaz soit 16,2x10⁻²⁰ m² pour l'azote, **V_M** le volume molaire de l'azote (cm³) et **m** la masse de l'échantillon (g). Les mesures de surface sont obtenues avec un appareil Micrometrics de type Flow Sorb II 2300. Le gaz utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77 °K, température à laquelle l'azote est liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés à 200 °C afin d'éliminer les molécules d'eau à la surface du support. Les échantillons sont classiquement placés dans une cellule de mesure plongeant dans l'azote liquide.

d. Demande en eau

La demande en eau d'une poudre, exprimée en µL/g, correspond au volume d'eau qui peut être adsorbé par 1 gramme de poudre jusqu'à saturation. À cet équilibre, l'ensemble peut être représenté comme une association de particules dont les porosités intrinsèques et inter-particulaires sont comblées par le liquide. Cette grandeur dépend directement de la granulométrie, de la surface spécifique et de la morphologie de la poudre. Elle permet ainsi de caractériser la réactivité de la poudre vis-à-vis du liquide utilisé. L'évaluation de cette demande en eau a été effectuée de la façon suivante : un gramme de poudre est pesé puis déposé sur une

lame de verre. A l'aide d'une micropipette, l'eau est ajoutée à la poudre (microlitre par microlitre) jusqu'à saturation visuelle de l'ensemble granulaire. Le volume d'eau versée est noté et représente la valeur de la mouillabilité.

II.4.2 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

Ce type d'analyse permet de donner l'évolution thermique d'un échantillon en fonction du temps ou de la température. L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrie (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte (creuset vide servant de référence), indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques. Il est ainsi possible de suivre les transformations qui ont lieu aux différentes températures au sein de l'échantillon. L'analyse thermogravimétrie permet quant à elle de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon lors d'un cycle thermique, révélant la perte d'eau ou d'espèces gazeuses ou même la fixation d'un gaz. Le couplage avec l'analyse thermogravimétrie, mesurant les pertes de masses en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics. Les analyses ont été réalisées avec un appareil SDT Q600 TA Instruments, dans des creusets en platine sous un flux d'air de $100 \text{ cm}^3 / \text{min}$. Les données sont ensuite traitées grâce au logiciel TA Universal Analysis. Les précurseurs solides (latérites) et matrices géopolymères ont été étudiés par analyse thermique. Le cycle utilisé est une rampe de $5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ jusqu'à une température de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les matières premières (latérites) et 400°C pour les matrices géopolymères denses et les mousses géopolymères.

II.4.3 Analyses Structurales

a. Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge permet de caractériser le matériau (liquide ou solide) à partir de son interaction avec le rayonnement infrarouge. Lorsqu'un échantillon est irradié, les liaisons chimiques qui sont excitées à leur énergie de vibration propre absorbent sélectivement le signal. Ainsi, le spectre obtenu permet d'identifier les différents groupements moléculaires présents dans l'échantillon. Les matériaux géopolymères sont principalement composés d'un cation alcalin (noté M), de silicium, d'aluminium et de fer le cas échéant. La présence de ces éléments va induire un grand nombre de liaisons possibles (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O-M, O-Si-O), possédant chacune différents modes vibrationnels. Dans le cas des géopolymères, les modes de vibration les plus détectables sont l'élongation symétrique et asymétrique (symmetric

and asymmetric stretching), et la vibration angulaire dans le plan (bending). La **Figure 13** présente ces différents modes de vibration dans le cas d'une liaison Si-O-Si.

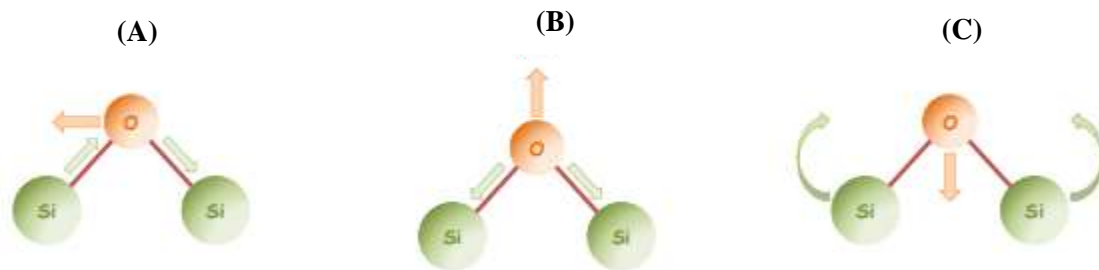


Figure 13: Représentation de trois modes de vibration de la liaison Si-O-Si : (A) en élongation symétrique, (B) en élongation asymétrique et (C) en vibration angulaire dans le plan.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil ThermoFischer Scientific Nicolet 380 en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). La poudre, la solution ou le mélange à étudier sont simplement déposés sur le diamant de l'appareil avant les acquisitions. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000 cm^{-1} , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4 cm^{-1} . Les données sont ensuite traitées grâce au logiciel OMNIC (Nicolet instrument). Le dioxyde de carbone de l'air produisant des perturbations du signal entre 2400 et 2280 cm^{-1} , une ligne droite est substituée à cette portion du spectre afin d'éliminer ce bruit de fond. Une correction automatique de la ligne de base et une normalisation des spectres sont également effectuées afin de permettre la comparaison des différents résultats.

Les matériaux ont été étudiés par des mesures ponctuelles en déposant quelques gouttes de solution sur le diamant. Des analyses au cours de la formation d'un liant ont été réalisées en déposant quelques gouttes de milieu réactif sur le diamant. Les acquisitions se font alors toutes les 10 minutes pendant 13 heures. L'évolution des liaisons au sein du matériau est ainsi décrite par la superposition des 72 spectres brutes obtenus par analyse ATR (Figure 18 (A)). Suite au traitement des spectres, il est possible de tracer l'évolution de la position de bande Si-O-M (M = Si ou Al), traduisant la substitution des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al. Les spectres sont ensuite corrigés en établissant une ligne de base puis normalisés pour être ensuite comparés (**Figure 14 A** et **Figure 14B**). La pente de la courbe durant les premières minutes de réaction permet d'évaluer la cinétique de substitution [236].

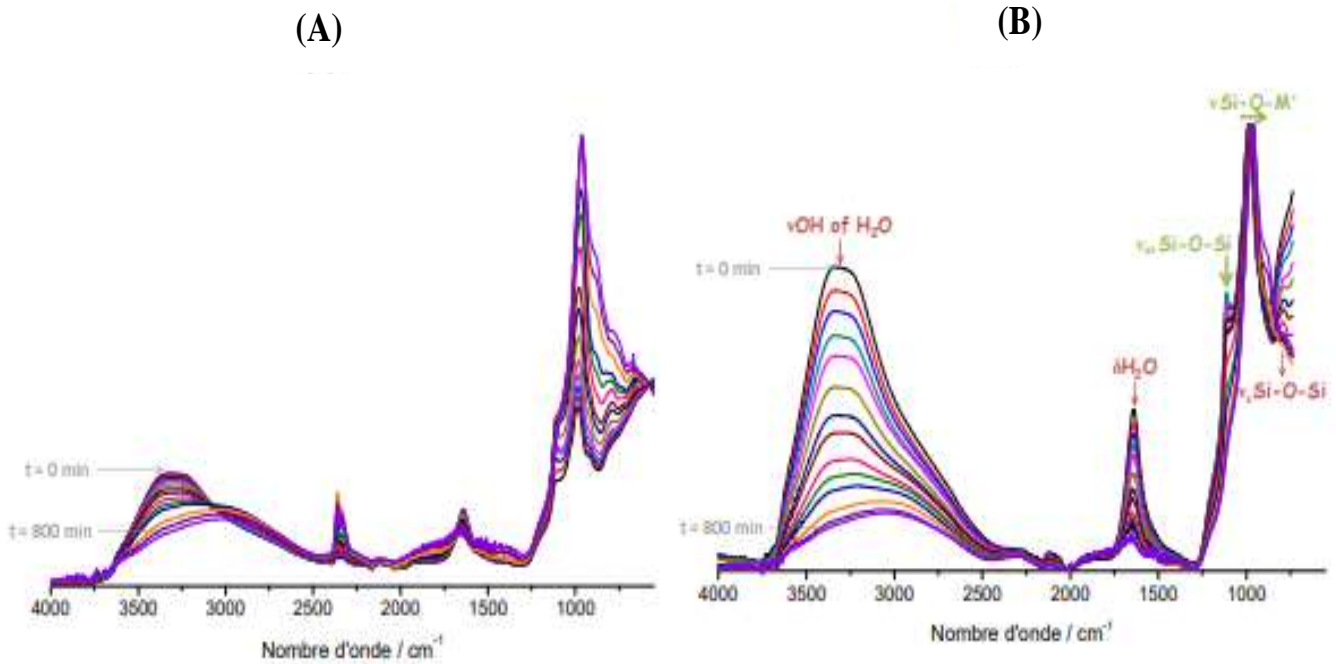


Figure 14: Spectres IRTF du suivi infrarouge enregistré durant 800 min dans le cas de la formation de l'échantillon géopolymère (A) avant correction et B après correction.

Ce suivi durant la formation des matériaux permet d'observer deux phénomènes : la dissolution de la fumée de silice, mise en évidence par les variations de la bande à 1100 cm^{-1} et le processus de géopolymérisation, mis en évidence par le déplacement de la bande principale localisée proche de 980 cm^{-1} . Les variations cinétiques de ces deux phénomènes peuvent ainsi être comparées d'un échantillon à l'autre.

b. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale fondée sur l'interaction entre les rayons X et la matière, consistant à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur un échantillon solide. Brièvement, lorsque cette longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (d), le faisceau est diffracté par les plans cristallins selon la loi de Bragg : $2d\sin\theta = \lambda$, et les rayons diffusés interfèrent et conduisent au phénomène de diffraction.

Les différents diffractogrammes ont été obtenus sur un appareil Bruker D8 équipé d'une anode en cuivre ($\text{Cu}\alpha = 1,5418\text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite. Les échantillons sont préalablement broyés mécaniquement puis tamisés à $63\text{ }\mu\text{m}$. La gamme d'analyse est comprise entre 5° et 120° (2θ). Le temps d'acquisition est de 0,5 seconde avec un

pas de $0,014^\circ$ (2θ). Les phases cristallines ont été identifiées par comparaison avec les fiches de références PDF (Power Diffraction File) du ICDD (International Center for Diffraction Data) à l'aide du logiciel EVA (Brucker-AXS). La **Figure 15** présente les diffractogrammes obtenus sur le métakaolin Métakaolin-hématite et Latérite calcinée.

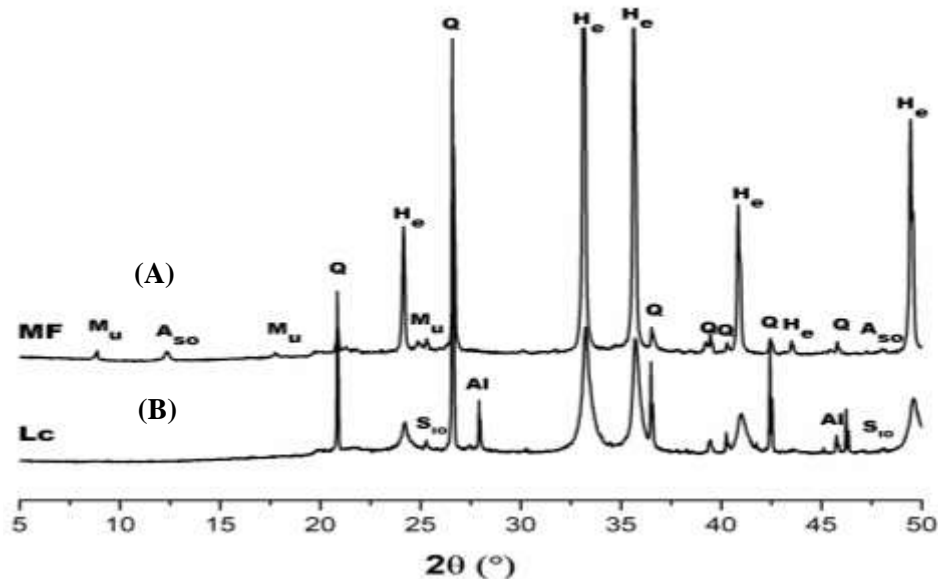


Figure 15: Diffractogramme de (A) métakaolin M1-hémathite et de (B) Latérite calcinée Lc (PDF files ; (Q: 00–005-0490), Hématite (He: 01–072-6225), Albite (Al: 04–007-5466), Silicon iron oxide (SIO: 04–013-8809), Muscovite (Mu: 04–017-7272) and Aluminium silicon oxide (ASO: 04–024-2026).

II.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Son principe est basé sur l'interaction électron-matière. La détection des électrons secondaires et rétrodiffusés émis par l'échantillon soumis à un faisceau électronique permet de reconstituer l'image de l'objet en contraste morphologique ou chimique respectivement. L'impact de différents paramètres (matières premières utilisées, traitements thermiques et immersion en solution acide) sur la morphologie de la surface des échantillons a ainsi pu être analysé. Avant d'être observés au MEB, un dépôt or / palladium (Au/Pd) est réalisé sur les échantillons. Cette métallisation évite l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image. Les observations MEB ont été réalisées sur

un appareil Philips XL30 à 15 kV couplé à une microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray) SERMIEL à l'université de Limoges. Les cartographies ont été réalisées en utilisant la raie $K\alpha$ de l'oxygène (0,523 keV), de l'aluminium (1,487 keV), du silicium (1,740 keV) et du potassium (3,313 keV). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) de type JEOL 2100F HR 200 kV. Cet appareil possède une imagerie conventionnelle à haute résolution (0,19 nm) et un détecteur pour la spectrométrie X (EDX). Les échantillons ont été préparés soit par dépôt goutte sur grille, soit en coupe par ultramicrotomie après inclusion dans une résine.

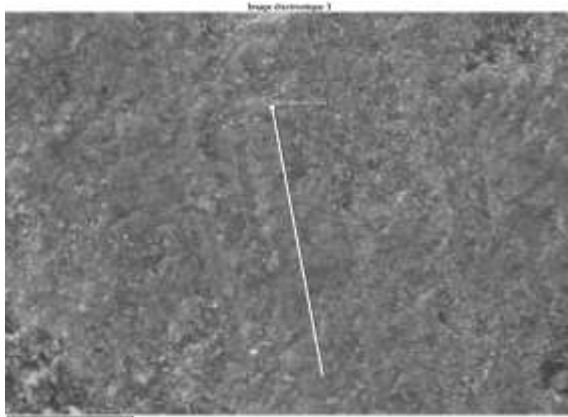


Figure 16: Données brutes : Microscopie Electronique à Balayage d'un géopolymère à base de latérite.

II.4.5 Propriétés d'usages

a. Résistance mécanique

Les propriétés mécaniques des matériaux peuvent être évaluées principalement en flexion ou en compression.

La flexion a été utilisée au cours de cette étude pour la caractérisation des composites géopolymères. Dans ce type d'essai, les éprouvettes reposent sur deux appuis inférieurs et la charge F est appliquée en deux points symétriques. Lors d'un essai de flexion (**Figure 26A**) :

- La fibre neutre générée par la courbe moyenne n'est soumise à aucune sollicitation, elle a donc un allongement nul ;
- Les fibres situées sur la face supérieure sont soumises à de la compression alors que celles situées sur la face inférieure sont soumises à de la traction.

Cet essai, dit de "flexion pure", présente un avantage important : la distribution des contraintes normales est uniforme et maximale entre les appuis supérieurs et les contraintes de

cisaillement sont nulles entre ces mêmes appuis (**Figure 17**). Le volume de matière sollicité possède donc un moment fléchissant constant et un effort tranchant nul. La contrainte maximale de traction se développant tout au long de la fibre inférieure dans le tiers central de l'éprouvette, la fissure critique peut donc se produire dans n'importe quelle section de ce tiers central. La valeur de la contrainte mesurée est donc représentative des caractéristiques du matériau. Les différentes valeurs de résistance ont été obtenues à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma_t = \frac{3F(L-l)}{2bh^2}$$

Avec

- F : charge appliquée sur les deux points de chargement (N)
- b : largeur de l'éprouvette (mm)
- h : hauteur de l'éprouvette (mm)
- L : distance entre les deux points d'appuis inférieurs (mm)
- l : distance entre les deux points de charge (mm).

Les éprouvettes de section rectangulaire 80 mm x 20 mm et de longueur 20 mm ont été testées sur un appareil Lloyd EZ 20 équipé d'un capteur 5 kN. La vitesse de déplacement de la traverse est de 0,2 mm/min. Pour chaque type de matériau, dix éprouvettes ont été testées afin d'évaluer la rétabilité des résultats et la moyennes des valeurs proches ont été considérées.

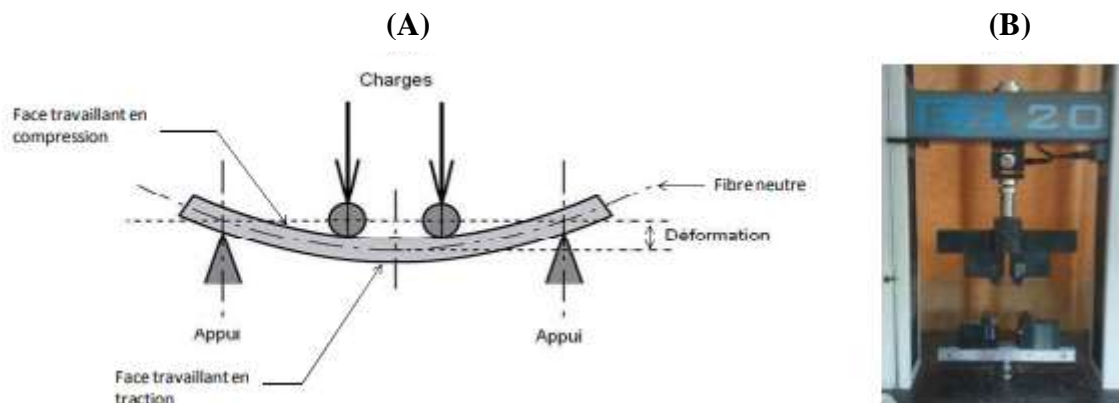


Figure 17: (A) Schéma de déformation d'une éprouvette en flexion quatre points et (B) banc d'essais.

Pour ce qui est des essais de compression réalisés, ils imposent la rupture de l'échantillon par un chargement dans une seule direction. Il permet de déterminer dans la direction de sollicitation, le module d'élasticité E et la contrainte maximale σ_{max} à la rupture nommée parfois résistance mécanique. Les mélanges réactifs sont placés dans des pots

cylindriques ($\Phi = 15 \text{ mm}$ et $H = 49 \text{ mm}$). Les cylindres obtenus servent d'éprouvettes pour les essais de compression et sont démoulés juste avant l'essai. Ils sont rectifiés à l'aide d'une meule diamantée afin d'obtenir un élanement (hauteur/diamètre) au minimum égal à 2 [237] et des faces parfaitement parallèles et planes. Après rectification, l'éprouvette est centrée sur la presse d'essai (**Figure 18A**). Pour pallier aux défauts de planéité des plateaux de la presse, du papier multi-plis est appliqué entre l'éprouvette et les deux plateaux. La répétition des essais permet de vérifier la répétabilité des résultats et d'éliminer les valeurs aberrantes liées à la présence de défauts au sein des éprouvettes. Pour chaque composition de géopolymères, dix éprouvettes sont démoulées, rectifiées et testées après 7 jours. Les tests de compression sont réalisés à l'aide d'un appareil LLOYD EZ20 Instrument (AMETEK, UK) équipé d'une cellule de charge de 20 kN. Les éprouvettes sont soumises à une charge croissante jusqu'à la rupture à la vitesse de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La **Figure 18 (B, C)** présente les profils de contrainte en fonction de temps obtenus lors des essais sur les échantillons de géopolymères liants et de mousses géopolymères 7 jours respectivement. À partir de ces données, il est possible de calculer une valeur moyenne de contrainte à la rupture avec une erreur de plus ou moins 4 MPa.

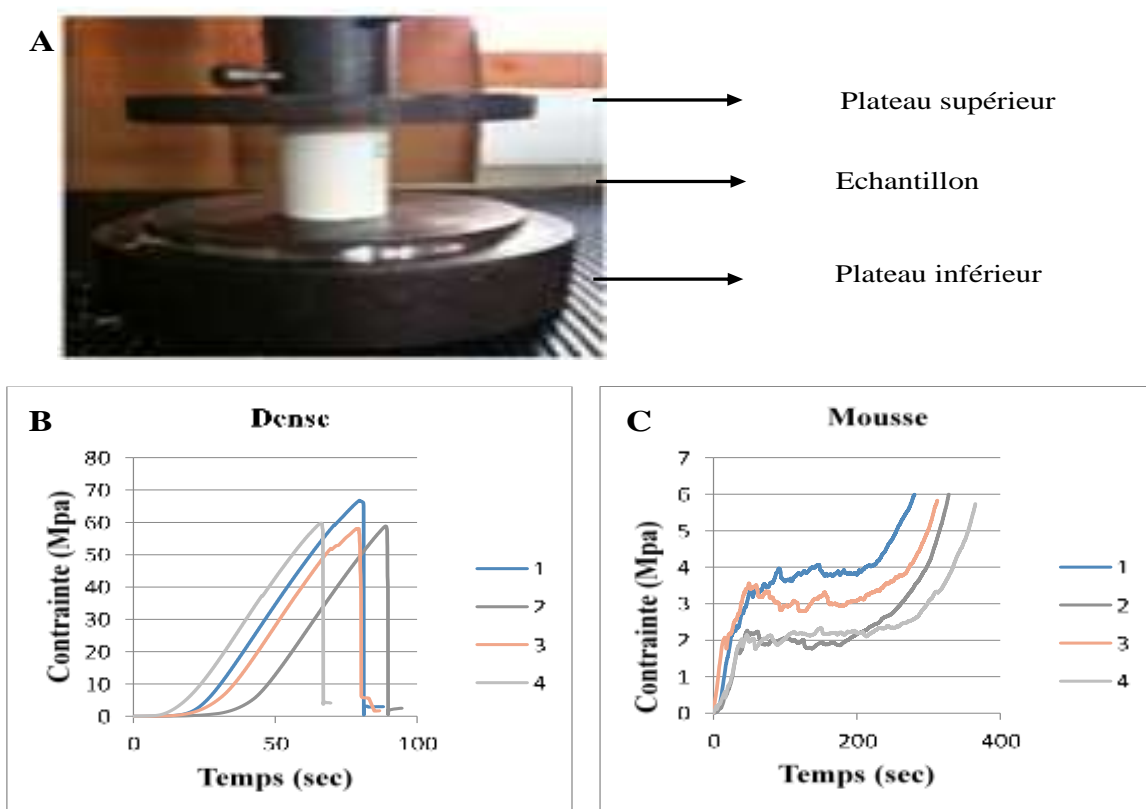


Figure 18 : (A) Presse pour essais de compression (B) profil de contrainte pour les liants géopolymères et (C) profil de contrainte pour les mousses.

b. Absorption d'eau, Porosité et Masse volumique

L'absorption d'eau, la porosité apparente et la masse volumique apparente sont des caractéristiques qui permettent d'évaluer les paramètres physiques des échantillons. Ces caractéristiques ont été calculées selon la norme ASTM C373-88 [238]. Les échantillons ont d'abord été séchés dans un four à 105°C pendant 24 heures jusqu'à ce que la masse soit constante (**M1**). Ensuite, les échantillons ont été imprégnés d'eau pendant 24h. La masse saturée (**M2**) et la masse en suspension (**M3**) ont été déterminées par la suite. ρ_e Représente la masse volumique de l'eau à la température de l'ambient. Les propriétés physiques sont obtenues à l'aide des formules suivantes (A), (P), (ρ) respectivement pour l'absorption d'eau, la porosité apparente, et la masse volumique.

$$A = \frac{M2 - M1}{M1} * 100$$

$$P = \frac{M2 - M1}{M2 - M3} * 100$$

$$\rho = \frac{M1}{M2 - M3} * \rho_e$$

II.4.6 Conductivité thermique

La conductivité thermique est une mesure qui indique la capacité d'un matériau à pouvoir conduire la chaleur. Elle est mesurée à l'aide d'un logiciel appelé Hot Disk 7.2. Les composants nécessaires pour l'analyse sont les suivantes : Analyseur de propriété thermique Hot Disk, la sonde Hot Disk, le porte échantillon pour température ambiante, un échantillon d'acier inoxydable et les échantillons à analyser. Pour les mesures, les deux échantillons de surfaces planes sont placés de part et d'autre d'une sonde de diamètre 6,403mm. Ces deux échantillons sont maintenus fixes à l'aide d'une pièce métallique et d'un vice. Les données tel que la puissance, le temps d'acquisition, les dimensions de la sonde étant entrées, l'analyseur thermique peut mesurer la conductivité thermique du matériau en W/m.k.



Photo 10 : Mesure des conductivités thermiques des mousses géopolymères.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à l'étude de la faisabilité des matériaux consolidés et mousses géopolymères à base des matériaux aluminosilicates ferreux. Dans un premier temps, il sera question de caractériser les latérites prélevées de quatre Régions du Cameroun, par la suite décrire les différents essais de formulation et enfin caractériser les matériaux consolidés et mousses dans les conditions drastiques (après cycle gel dégel et après tenue au feu).

Pour ce travail, il convient de noter que deux solutions alcalines ont été utilisées afin d'étudier l'effet de ces dernières sur le mécanisme de formation non seulement des matériaux consolidés mais aussi des mousses géopolymères à base de latérite et à base d'un modèle métakaolin-hématite. Ainsi, les paramètres de matières premières ont été identifiés, la faisabilité des matériaux consolidés et des mousses géopolymères à base de latérite non calcinée et calcinée évaluée sans oublier l'investigation du domaine d'existence des liaisons Si-O-Al et Si-O-Fe. Ceci a été effectué afin d'étudier les propriétés des matériaux synthétisés à base de latérite et de mettre sur pied un modèle qui permettra de suivre la réaction de synthèse des matériaux consolidés, des mousses géopolymères et les propriétés qui en découlent.

III. 1. MODELISATION MOLECULAIRE

III.1.1 Effet de la substitution de l'aluminium par le fer

Dans cette partie, le travail a consisté à étudier l'impact de la substitution d' Al^{3+} par Fe^{3+} et Fe^{2+} lors de la formation des oligomères. En effet, la géopolymérisation étudiée dans la partie expérimentale est une réaction assez complexe à suivre. Cependant, elle se produit en trois étapes qui sont :

- La dissolution qui conduit à la formation des monomères ;
- La condensation qui est l'association des monomères conduisant à la formation des oligomères ;
- La polycondensation qui est l'association des oligomères permettant d'obtenir le réseau géopolymère.

L'étape 2 étant cruciale et pouvant facilement être suivie, c'est cette dernière qui a fait l'objet de ce travail. Il est donc question de partir des monomères et oligomères contenant de l'Aluminium : Al(III) et de substituer par la suite Al(III) par Fe(III) d'une part et par Fe(II) d'autre part afin de suivre l'impact sur la variation de l'énergie des systèmes, l'enthalpie libre de Gibbs de la réaction (ΔG), les Gap d'énergie (Gap).

Si l'on considère la réaction de condensation suivante :



L'enthalpie libre de la réaction est donnée par la formule suivante :

$$\Delta G = \alpha\Delta H\text{Si(OH)}_4 + \beta\Delta H\text{Al(OH)}_4^- - (\delta\Delta H(\text{OH})_3\text{Al-O-Si(OH)}_3^- + \gamma\Delta H\text{H}_2\text{O})$$

Plus la valeur de l'enthalpie libre est faible, moins elle consomme de l'énergie et par conséquent la réaction concernée est favorisée.

Les résultats des enthalpies libres obtenues sont consignés dans le **Tableau 8** ci-dessous :

Tableau 8: Energies de Gibbs calculées avec la méthode B3LYP/6-311G +(d,p).

N°	Réactions de condensations	$\Delta_r G$ (kcal.mol ⁻¹)
1	$[\text{Al(OH)}_4]^- + \text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [(\text{OH})_3\text{Al-O-Si(OH)}_3]^- + \text{H}_2\text{O}$	-33,3
2	$[\text{Al(OH)}_4]^- + 2\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [(\text{OH})_2\text{Al-(O-Si(OH)}_3)_2]^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-42,8
3	$[\text{Al(OH)}_4]^- + 3\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [(\text{OH})\text{Al-(O-Si(OH)}_3)_3]^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-53,3
4	$[\text{Al(OH)}_4]^- + 4\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [\text{Al-(O-Si(OH)}_3)_4]^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-75,1
5	$[\text{Fe(OH)}_4]^- + \text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [(\text{OH})_3\text{Fe-O-Si(OH)}_3]^- + \text{H}_2\text{O}$	-43,6
6	$[\text{Fe(OH)}_4]^- + 2\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [(\text{OH})_2\text{Fe-(O-Si(OH)}_3)_2]^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-70,6
7	$[\text{Fe(OH)}_4]^- + 3\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [(\text{OH})\text{Fe-(O-Si(OH)}_3)_3]^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-163,4
8	$[\text{Fe(OH)}_4]^- + 4\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [\text{Fe-(O-Si(OH)}_3)_4]^- + 4\text{H}_2\text{O}$	0,6396
9	$[\text{Fe(OH)}_4]^{2-} + \text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [(\text{OH})_3\text{Fe-O-Si(OH)}_3]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-88,2
10	$[\text{Fe(OH)}_4]^{2-} + 2\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [(\text{OH})_3\text{Fe-O-Si(OH)}_3]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-46,9
11	$[\text{Fe(OH)}_4]^{2-} + 3\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [(\text{OH})_3\text{Fe-O-Si(OH)}_3]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-183,4
12	$[\text{Fe(OH)}_4]^{2-} + 4\text{Si(OH)}_4 \longrightarrow [\text{Fe-(O-Si(OH)}_3)_4]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-209,2

Considérant les oligomères avec Al(III), il ressort du tableau ci-dessus que plus OH est substitué par Si(OH)₄, plus l'enthalpie libre de la réaction diminue. Cela montre que le Si(OH)₄ stabilise le système. Ce résultat justifie le fait que sur le plan expérimental, la silice est favorable pour la réaction de condensation et polycondensation au cours de la synthèse des géopolymères.

Les énergies de toutes les molécules (contenant Al ou Fe) impliquant les différentes réactions de condensations indiquées dans le tableau ci-dessus ont été évaluées par méthode

DFT. Il convient de noter que dans un premier temps, les énergies en Hartree de chaque système ont été relevées, par la suite, la formule de l'équation précédente a été utilisée pour trouver les résultats des enthalpies libres dont les valeurs en Kcal.mol^{-1} sont consignées dans le tableau 8.

En effet, en considérant le réactif (monomère) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, l'énergie du système est de -546,1 Hartree. Lorsque Al(III) est remplacé par Fe(III) et Fe(II) les valeurs sont égales à -1567,2 et -1567,1 Hartree pour $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ respectivement. Ces résultats montrent que la substitution de Al par Fe diminue considérablement l'énergie du système ; ce qui permet de conclure que le fer a tendance à stabiliser le système. De plus, ce résultat explique d'avantage que la latérisation permet de stabiliser les roches, ce qui pourrait justifier le fait qu'il n'existe pas dans la nature un autre matériau provenant de la transformation de la latérite en un autre matériau.

L'énergie du système de l'oligomère $[(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]^-$ est de -1062,756748 Hartree. Pour $[(\text{OH})_3\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]^-$ et $[(\text{OH})_3\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]^{2-}$ les valeurs d'énergie sont -2083,844465 Hartree et -2083,820027 Hartree respectivement. Il ressort que, la valeur de l'énergie du système diminue considérablement lorsqu'Al(III) est remplacé par Fe(III) et Fe(II). Ce résultat est en harmonie avec le précédent en ce qui concerne la stabilisation des systèmes par le fer. Pour ce qui est des oligomères $[(\text{OH})_2\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^-$, $[(\text{OH})_2\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^-$ et $[(\text{OH})_2\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^{2-}$ les résultats ont donné -1579,23591 ; -2600,51996 et -2600,354769 Hartree respectivement. Cette observation reste vraie pour les autres systèmes ; en effet, la valeur énergétique de $[(\text{OH})\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_3]^-$ est de -2095,989647 Hartree ; lorsque Al(III) est remplacé par Fe(III) et Fe(II) les résultats sont -3117,268346 et -3117,213957 Hartree respectivement. Enfin pour $[\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^-$, $[\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^-$ et $[\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^{2-}$ les résultats sont respectivement : -2612,624935, -3633,60743 et -3633,773302 Hartree.

Dans l'ensemble la substitution d'Al(III) par Fe(III) ou Fe(II) stabilise le système car les énergies diminuent considérablement. Ce résultat obtenu à partir d'une méthode quantique (DFT) justifie le choix de la latérite comme matière première. Comme cela est connu sur le plan expérimental, la latérite est une matière première obtenue lors de l'altération physico-chimique de la roche kaolinitique mère sous l'effet de l'érosion. Au cours de cette altération, il y a substitution de quelques atomes d'Al par les atomes de Fe. Par ailleurs, les méthodes quantiques ont l'avantage de pouvoir prédire les réactions, d'expliquer ou alors de justifier certaines réactions. Le but de cette partie était de pouvoir utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité pour justifier le fait que la latérite soit une matière première qui puisse être utilisée comme source aluminosilicate dans la synthèse des géopolymères. Les résultats obtenus dans

le tableau 8 ci-dessus après calcul d'enthalpie libre montrent que la latérite est effectivement adéquate car les valeurs d'enthalpie libre des réactions impliquant le fer sont plus faibles que celles correspondantes et impliquant l'aluminium. En effet, si l'on considère les équations 1, 5 et 9 du tableau, les valeurs de $\Delta_r G$ sont égales respectivement à -33,3 ; -43,6 et -88,2 kcal.mol⁻¹. La même observation est faite pour les réactions 2, 6 et 10 dont les valeurs de $\Delta_r G$ sont respectivement -42,8 ; -70,6 et -46,9 kcal.mol⁻¹. Ce qui signifie que sur le plan énergétique, les réactions avec la kaolinite consomment plus d'énergie qu'avec la latérite.

III.1.2 Evaluation de la réactivité des composés

Par ailleurs, les orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) des réactifs ont été représentées et les valeurs de gap d'énergie calculées. Il convient de noter que le gap d'énergie permet de déterminer l'indice de réactivité des molécules ; plus il est petit, plus la molécule est réactive. Pour ce qui est de l'indice de réactivité d'un composé, par exemple **Si(OH)₄**, la valeur est obtenue par la formule suivante :

$$\text{Gap (Si(OH)}_4) = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

Les différents résultats sont donnés ci-dessous :

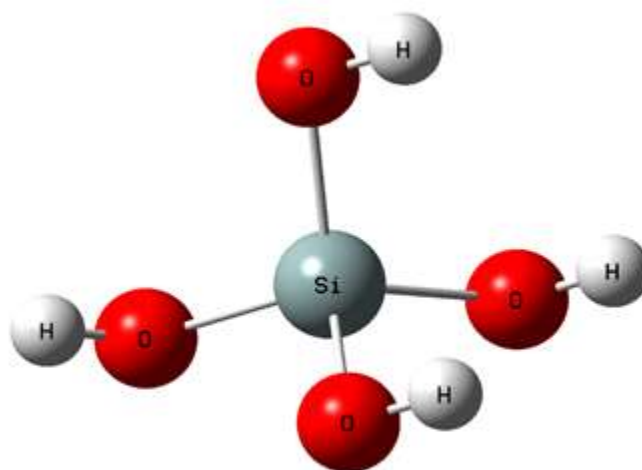
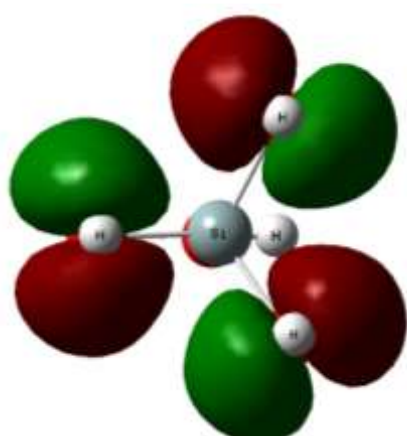
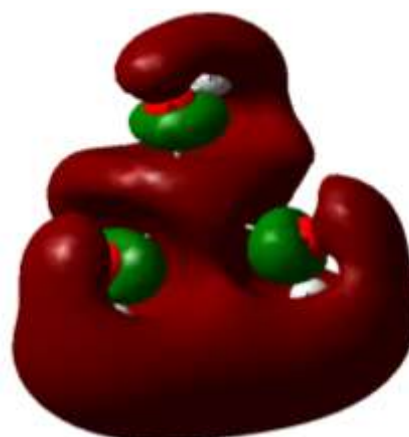


Figure 19A: Structure optimisée de la molécule de Si(OH)₄ après calculs.



25a (HOMO-Si(OH)₄)



26a (LUMO-Si(OH)₄)

Figure 19B: Orbitales moléculaires de Si(OH)₄ après calculs.

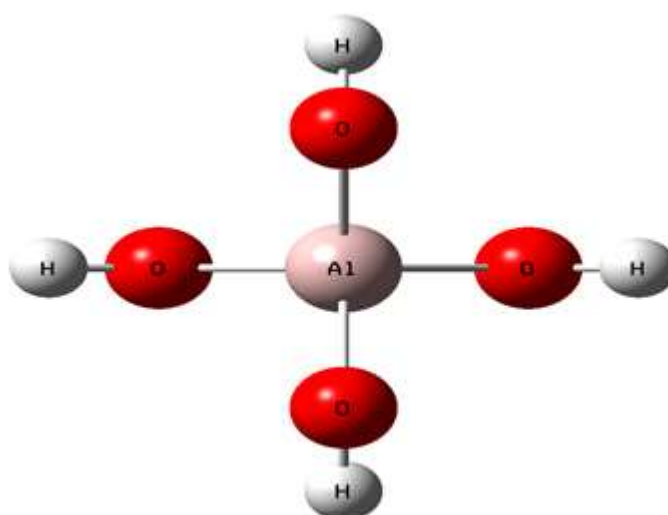
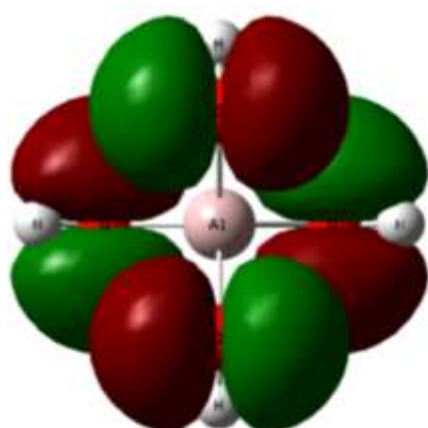
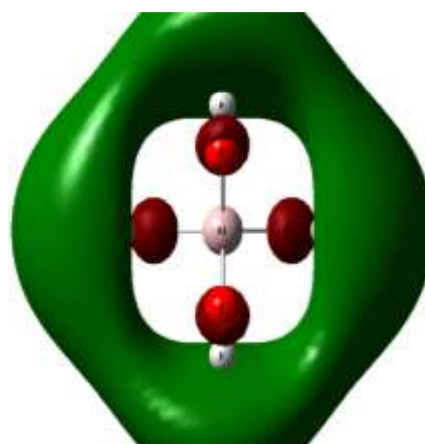


Figure 20A: Structure optimisée de la molécule de [Al(OH)₄]⁻ après calculs.



25a (HOMO-[Al(OH)₄]⁻)



26a (LUMO-[Al(OH)₄]⁻)

Figure 20B: Orbitales moléculaires de [Al(OH)₄]⁻ après calculs.

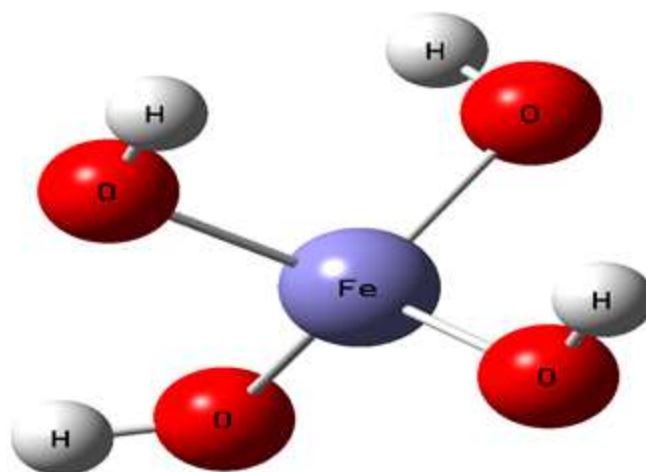
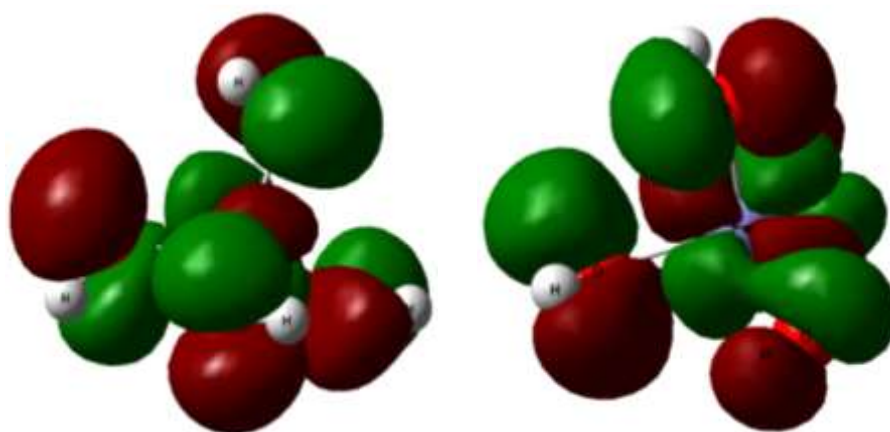


Figure 21A: Structure optimisée de la molécule de $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ après calculs.



32a (HOMO- $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$)

33a (LUMO- $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$)

Figure 21B: Orbitales moléculaires de $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ après calculs.

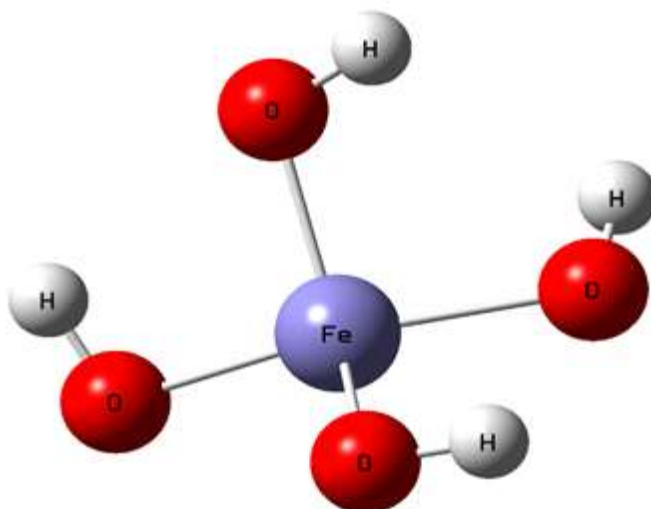
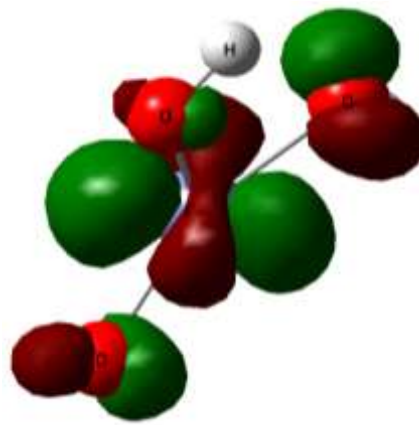


Figure 22A: Structure optimisée de la molécule de $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ après calculs.



32a (HOMO-[Fe(OH)₄]²⁻)



32a (LUMO-[Fe(OH)₄]²⁻)

Figure 22B: Orbitales moléculaires de [Fe(OH)₄]²⁻ après calculs.

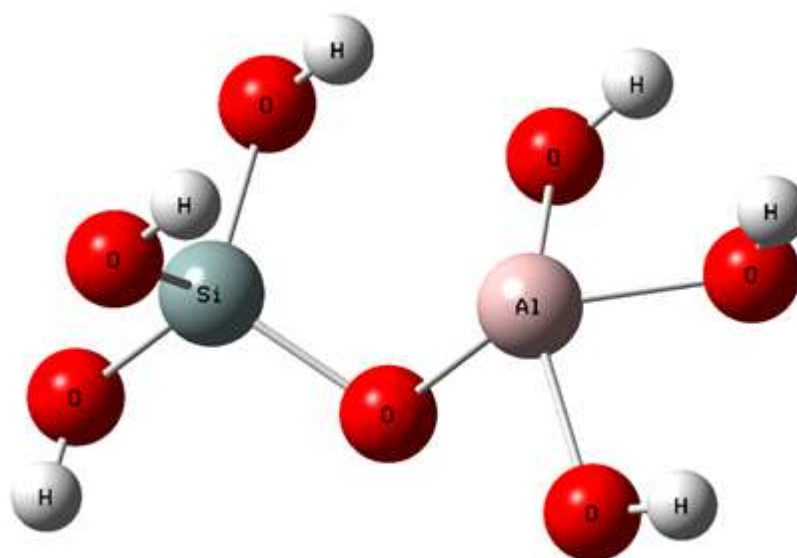
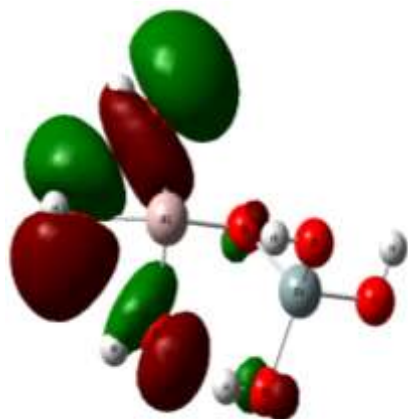
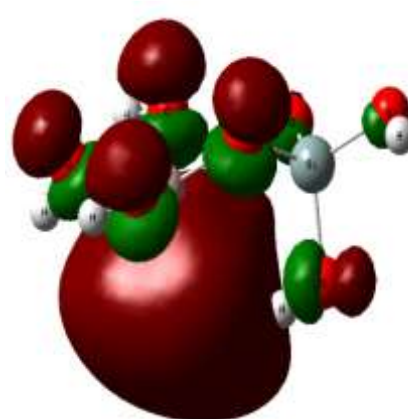


Figure 23A: Structure optimisée de la molécule de [(OH)₃Al-O-Si(OH)₃]⁻ après calculs.



45a HOMO-[(OH)₃Al-O-Si(OH)₃]⁻



45a LUMO-[(OH)₃Al-O-Si(OH)₃]⁻

Figure 23B: Orbitales moléculaires de [(OH)₃Al-O-Si(OH)₃]⁻ après calculs.

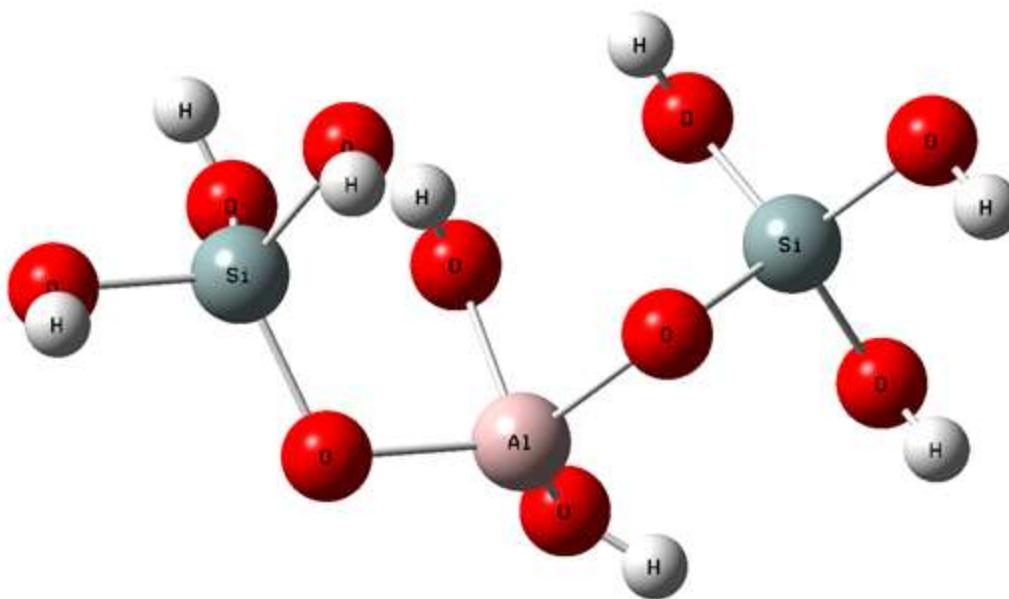
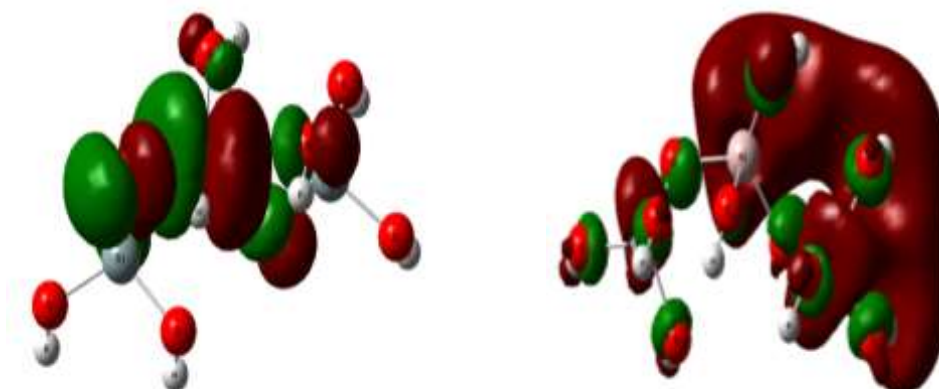


Figure 24A: Structure optimisée de la molécule de $[(\text{OH})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2]^-$ après calculs.



65a HOMO- $[(\text{OH})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]_2^-$

66a LUMO- $[(\text{OH})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]_2^-$

Figure 24B: Orbitales moléculaires de $[(\text{OH})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]_2^-$ après calculs.

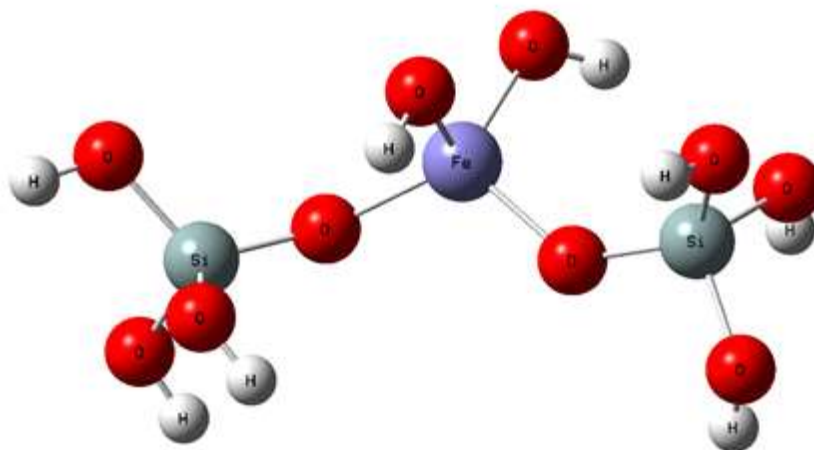
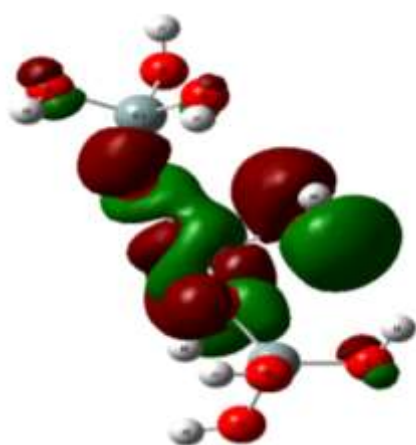
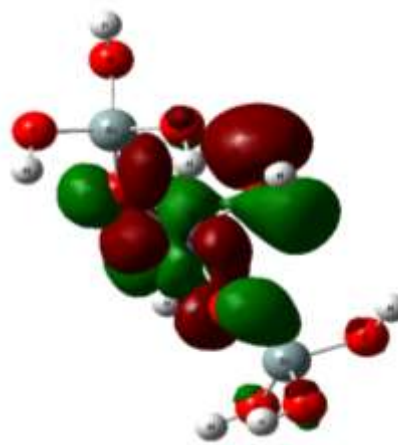


Figure 25A: Structure optimisée de la molécule de $[(\text{OH})_2\text{Fe}-\text{O}-(\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^-$ après calculs.



72a HOMO $[(\text{OH})_2\text{Fe}-\text{O}-(\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^-$



71b LUMO $[(\text{OH})_2\text{Fe}-\text{O}-(\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^-$

Figure 25B: Orbitales moléculaires de $[(\text{OH})_2\text{Fe}-\text{O}-(\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^-$ après calculs.

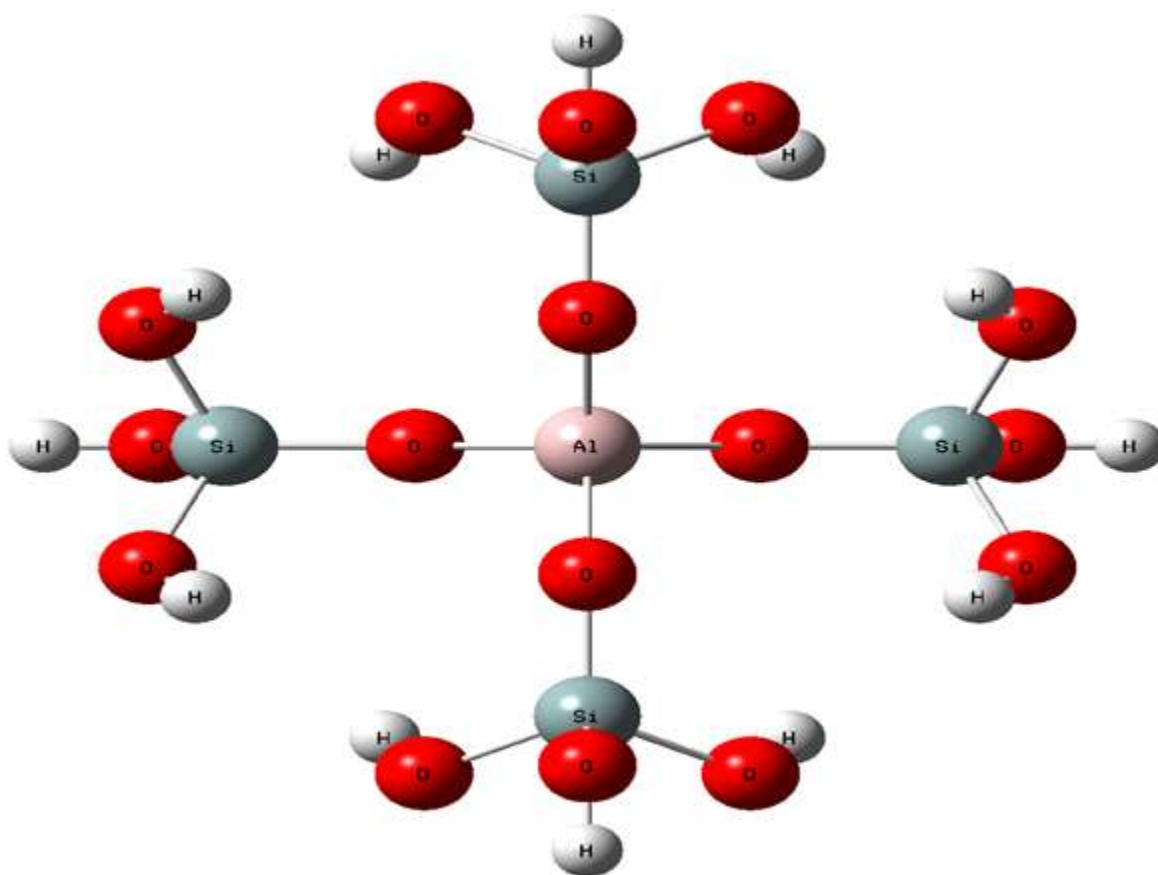
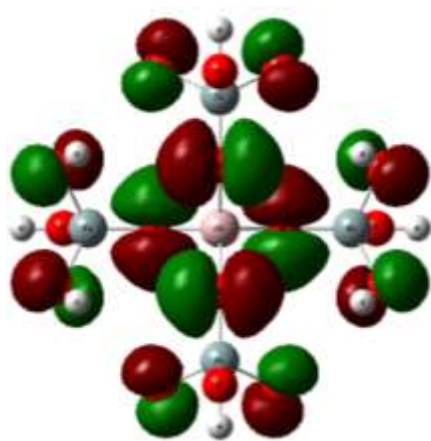
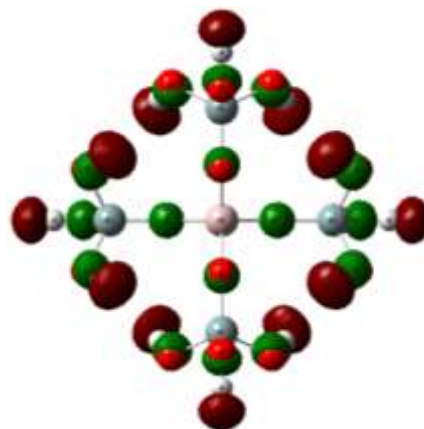


Figure 26A: Structure optimisée de la molécule de $[\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^-$ après calculs.



105a HOMO- $[\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^-$



106a LUMO- $[\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^-$

Figure 26B: Orbitales moléculaires de $[\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^-$ après calculs.

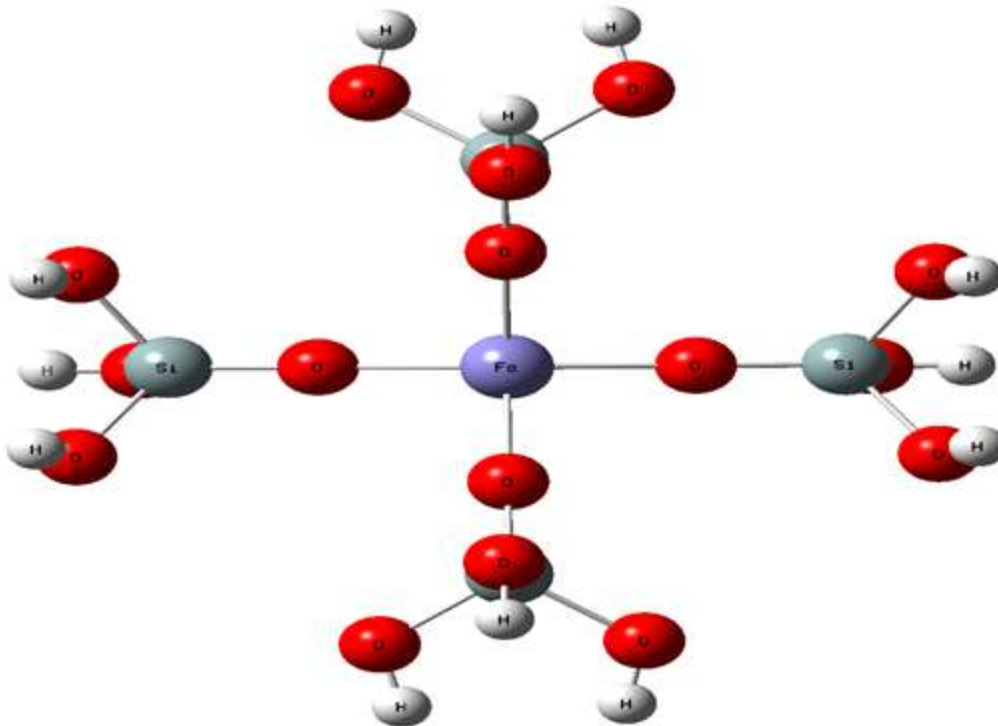


Figure 27A: Structure optimisée de la molécule de $[\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^{2-}$ après calculs.

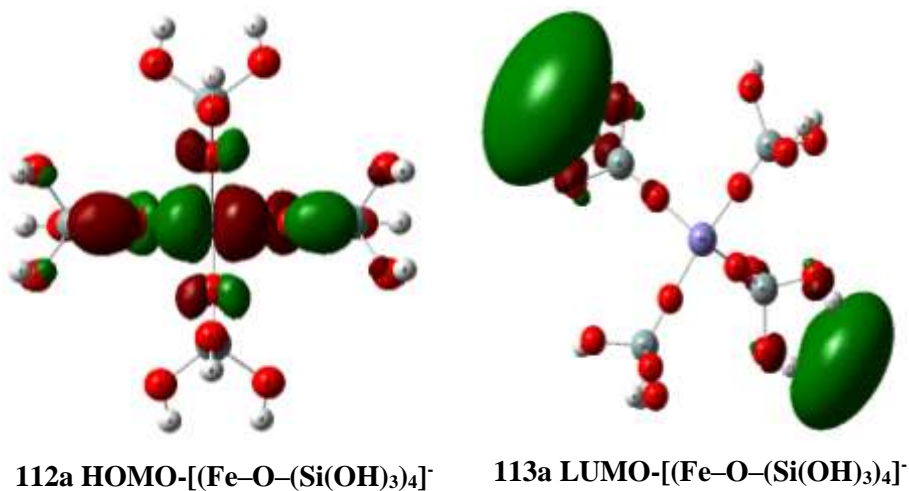


Figure 27B: Orbitales moléculaires de $[\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^{2-}$ après calculs.

Les énergies HOMO et LUMO de tous les monomères et de quelques oligomères ont été notées et les gaps d'énergie calculés. Les différents résultats sont donnés dans le **Tableau 9**:

Tableau 9: Energies HOMO, LUMO et Indice de réactivité des monomères et oligomères.

Composés	HOMO (Hartree)	LUMO (Hartree)	Gap (Hartree)	Gap (Kcal mol ⁻¹)
Si(OH)₄	-0,33468	-0,05012	0,28456	178,5641033
[Al(OH)₄]⁻	-0,09475	0,11315	0,2079	130,4592251
[Fe(OH)₄]⁻	-0,05759	0,09109	0,14868	93,29811246
[Fe(OH)₄]²⁻	0,14529	0,16821	0,02292	14,38251774
[(OH)₃Al–O–Si(OH)₃]⁻	-0,09088	0,01802	0,1089	68,33578455
[(OH)₂Al–(O–Si(OH)₃)₂]⁻	-0,05544	0,04622	0,10166	63,79261577
[(OH)₂Fe–(O–Si(OH)₃)₂]⁻	-0,10602	-0,09701	0,00901	5,653860595
[Al–(O–Si(OH)₃)₄]⁻	-0,18983	0,05805	0,24788	155,5470549
Fe–(O–Si(OH)₃)₄]²⁻	0,07769	0, 13527	0,05758	36,13199701

Après avoir effectué les calculs, les résultats montrent que pour les monomères permettant d'effectuer la condensation, les valeurs de gap d'énergie de Si(OH)₄, [Al(OH)₄]⁻, [Fe(OH)₄]⁻ et [Fe(OH)₄]²⁻ sont 178,56 ; 130,46 ; 93,3 et 14, 38 kcal.mol⁻¹. Ce résultat montre que la substitution d'Al (III) par Fe (III) rend le système (la molécule) plus réactif. Ce résultat corrobore avec les résultats précédents. En effet, il est toujours avantageux d'avoir un système réactif et qui peut conduire à une réaction consommant moins d'énergie. Lorsque Al (III) est remplacé par Fe (II) la molécule obtenue est plus réactive qu'avec Fe (III), résultat qui corrobore avec ceux expérimentaux où il a été observé que la goethite présente dans la latérite non calcinée est à l'origine de sa réactivité en présence d'une solution alcaline.

Pour ce qui est des oligomères, l'indice de réactivité de [(OH)₂Al–(O–Si(OH)₃)₂]⁻ est de 63,79261577 kcal.mol⁻¹ et celui de [(OH)₂Fe–(O–Si(OH)₃)₂]⁻ est de 5,653860595 kcal.mol⁻¹. Ce résultat implique que la substitution d'Al (III) par Fe (III) rend le composé final plus réactif. Pour un autre oligomère [Al–(O–Si(OH)₃)₄]⁻ la valeur de l'indice de réactivité est de 155,5470549 kcal.mol⁻¹ ; lorsque Al(III) est remplacé par Fe(II) , l'indice de réactivité est 36,13199701 kcal.mol⁻¹ pour Fe–(O–Si(OH)₃)₄]²⁻. Ces résultats montrent que pour une potentielle réaction de polycondensation, les oligomères contenant l'élément Fer sont plus favorables à la formation du réseau géopolymère que les oligomères contenant uniquement de Al.

La chimie computationnelle en peu de temps a permis de comprendre que le processus et les matières premières utilisées pour ces travaux ont conduit à des réactions qui consomment

moins d'énergie en comparaison à d'autres matières premières comme le métakaolin. De plus, ces résultats corroborent avec ceux expérimentaux. En effet, plusieurs travaux expérimentaux ont montré que l'argile a besoin d'être calcinée à 700°C au moins pour être activée tandis que pour la latérite, 550°C est suffisante pour activer le système.

III.1.3 Evaluation énergétique des réactions de formation de pores par trois agents porogènes : Eau oxygénée, Poudre d'Aluminium et fumée de silice

La chimie computationnelle est une partie de la chimie qui permet de justifier le choix d'un réactif au détriment d'un autre. Les matériaux poreux sont de plus en voie de développement de par leur potentielle application. Par ailleurs, comme cela est connu, la synthèse de ces matériaux implique la présence dans le système réactionnel d'un agent porogène capable de stimuler la formation des pores ; il en existe plusieurs parmi lesquels, La fumé de silice, l'eau oxygénée et la poudre d'aluminium.

La recherche développement ayant pour objectif de réduire les dépenses en énergie, il est donc nécessaire de connaître lequel des agents porogènes disponibles est plus ou moins énergivore (il est possible de classer les agents porogène suivant l'ordre de dépense énergétique au cours de la réaction qui l'incombe). Pour le cas de ces travaux, trois réactions de formation des pores ont été étudiées : Equations 16, 17 et 18 suivantes :



Pour ces trois réactions, l'enthalpie libre et l'entropie de chacune ont été évaluées. Ces valeurs ont été évaluées par la méthode DFT à l'aide des logiciels Gaussian et Gausview.

L'enthalpie libre (Δ_rG) est une grandeur thermodynamique qui permet de déterminer ou de définir l'énergie nécessaire pour qu'une réaction puisse se produire. Lorsque $\Delta_rG > 0$, la réaction est endothermique et consomme de l'énergie (besoin d'énergie externe) ; lorsque $\Delta_rG < 0$, La réaction est exothermique (dégage plutôt de l'énergie). Il est donc bénéfique que l'enthalpie libre soit négative.

L'entropie quant à elle caractérise le désordre d'une réaction, ainsi il est préférable que cette valeur soit la plus petite possible. Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau 10** suivant :

Tableau 10: Energies de Gibbs et Entropies des réactions faisant intervenir Si, Al et H₂O₂.

Réactions de formation des pores	$\Delta_r G$ (kcal mol ⁻¹)	ΔS (cal/mol.Kelv)
$4H_2O + Si \rightarrow 2H_2 + Si(OH)_4$	-151.2291	-79.712
$Al + 3H_2O + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + \frac{3}{2}H_2$	-190.6075	-82.944
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$	-12.29008	13.789

Le tableau ci-dessus montre que les valeurs d'enthalpie libre des réactions de formation des pores à partir de la fumée de silice, de la poudre d'aluminium et de l'eau oxygénée sont -151,2291 ; -190,6075 et -12,290087 Hartree respectivement. Ces valeurs négatives indiquent le caractère endothermique des trois types de réactions ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. De plus, ces résultats montrent que la poudre d'aluminium est l'agent porogène dont l'usage permet l'utilisation de la plus faible quantité d'énergie ; raison pour laquelle cette dernière a été utilisée pour la synthèse des mousses au cours de ces travaux. Ainsi, les calculs théoriques jouent un rôle important dans le choix des composantes réactionnelles. Par ailleurs, les valeurs d'entropie pour les trois réactions précédentes sont respectivement égales à -79,712 ; -82,944 et 13,789 Cal/mol Kelv. Ce résultat indique que le système réactionnel conduisant à la formation des pores avec la poudre d'aluminium est la plus faible comparé aux deux autres ; résultat qui corrobore avec celui de l'enthalpie libre. Le détail des données ayant permis d'obtenir ces résultats est contenu dans le tableau en Annexe III-T 10.

Au regard des résultats, il ressort que les différentes énergies convergent vers la même conclusion qui est celle selon laquelle face aux trois agents porogènes silice, poudre d'aluminium et eau oxygénée, le meilleur agent porogène en terme énergétique est la poudre d'aluminium. En effet, la poudre d'aluminium consomme la plus petite quantité d'énergie et la réaction qui l'incombe est la moins désordonnée possible.

III. 2 REACTIVITES DES MATIERES PREMIERES (LATERITES)

Dans la revue de la littérature, il a été indiqué que plusieurs travaux de synthèse des géopolymères ont été réalisés en utilisant comme source aluminosilicate la latérite qui en plus

des oxydes d'aluminium et de silicium présente aussi de l'oxyde fer en grande quantité. Cependant, la composition chimique, la minéralogie et le comportement thermique ont une influence sur la réactivité des précurseurs solides ainsi que sur les produits finis issus de la géopolymérisation. Dans cette partie, il a été question d'étudier l'impact des conditions géographiques et climatiques sur les propriétés des latérites et sur la géopolymérisation à base de latérite. Quatre gisements de latérites issues de différentes localités du Cameroun ont été étudiés. Il s'agit des latérites du Centre : AWAE (LC25), du Nord : Garoua (LN25), du Sud : Ebolowa (LS25) et de l'Ouest : Dchang (LW25). Ensuite, une solution de NaOH 8M a été ajoutée à chacune des latérites non calcinée pour étudier l'effet de l'attaque du NaOH sur la dissolution et la réactivité de ces latérites brutes. Enfin, la capacité de la latérite brute à développer une géopolymérisation a été évaluée en ajoutant une quantité de cendres de balle de riz (RHA) aux différentes latérites. De nombreux tests ont été réalisés sur les latérites comme sur les géopolymères : L'analyses thermogravimétriques (ATG/ATD), la fluorescence des rayons X (FX), la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microstructure (SEM).

III.2.1 Caractérisations physico chimiques

a. Fluorescence X

La fluorescence X a été effectuée sur les matières premières. Et les résultats sont reportés dans le **Tableau 11** ci-dessous.

Tableau 11: Compositions chimiques des latérites récoltées dans les régions du Centre, Nord, Sud et Ouest-Cameroun.

Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	K ₂ O(%)	LiO(%)	Si/Al	Si/Fe
LC25	21	16	53	1	1	8	1.1	0.53
LN25	29	34	24	1	-	12	0.72	1.6
LS25	42	16	32	1	1	8	2.8	1.75
LW25	34	15	30	1	-	20	1.9	1.5

Les latérites utilisées sont constituées en majorité des oxydes tels que Al₂O₃, SiO₂, et Fe₂O₃ et les résultats montrent que pour chacune, %SiO₂ + %Al₂O₃ + %Fe₂O₃ > 70. En effet, le **Tableau 11** regroupant les compositions chimiques montrent que SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ = 90, 87, 90 et 79%, pour le LC25, LN25, LS25 et LW25. Les latérites du Centre et du Sud de la forêt noire, avec une pluviométrie et une humidité relative élevées, présentent des quantités significatives de Fe₂O₃. Tandis que la latérite Ouest du champ d'herbe - zones montagneuses et la latérite Nord du climat aride et semi-aride de la plaine montrent encore des concentrations

de fer plus faibles. Compte tenu des valeurs élevées de ces trois oxydes dans les latérites, ces matières premières peuvent être utilisées comme précurseurs d'aluminosilicate.

b. Granulométrie et surface spécifique

Selon la **Figure 28**, le volume des particules fines (D_{10}) est d'environ 5,7 ; 6,4 ; 7,4 et 8,5 μm pour la latérite du Centre, de l'Ouest, du Nord et du Sud respectivement. De ces résultats issus de la granulométrie des échantillons de latérites, il ressort que le climat joue un rôle important dans la répartition des particules au sein de la latérite. Le phénomène de latérisation implique un grossissement des particules résultant de l'inclusion et de la substitution du fer dans la structure kaolinitique. Les particules grossières de la latérite issue de l'Ouest sont manifestement affectées par la quantité de silice avec des fractures significatives. Par ailleurs, Lorsque les latérites sont calcinées à 550°C par exemple, les valeurs sont respectivement de 1,4 ; 1,6 ; 2,5 et 1,7 μm . Le résultat montre que la calcination réduit la finesse de la poudre. La même observation est faite à 575°C. Ce qui conduit à l'augmentation de la réactivité ; résultat qui est confirmé avec les données obtenues de la surface spécifique. En effet, pour les latérites non calcinées, les valeurs de BET sont de 25, 26, 23 et 27 m^2/g pour la latérite du Centre, de l'Ouest, du Nord et du Sud respectivement. Ces Valeurs augmentent avec la température et deviennent respectivement 46,123, 29 et 34 m^2/g à 550°C et 49, 123, 32 et 34 à 575°C. Cette grande différence de réactivité observée sur la latérite de l'Ouest après calcination serait liée au taux d'eau élevé contenu dans cette dernière étant donné le climat humide de la région de prélèvement. (**Tableau 12**).

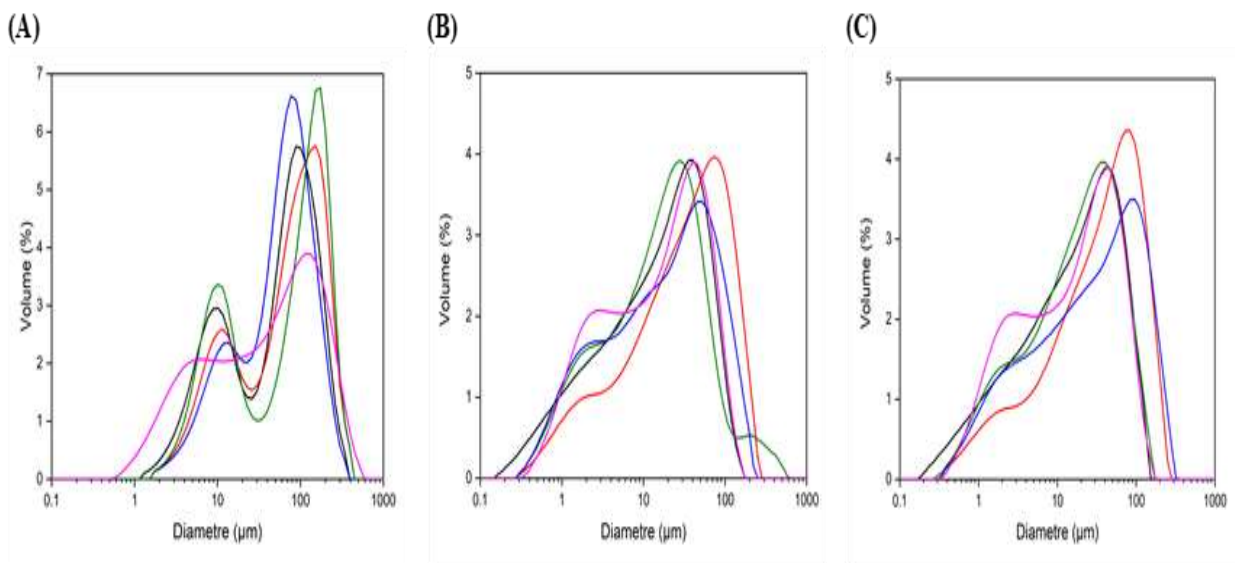


Figure 28 : Courbes de taille des particules en volume à (A) 25, (B) 550 and (C) 575°C de (—) LC25, (—) LN25, (—) LS25, (—) LW25 et (—) MK.

Tableau 12: Valeurs de la surface spécifique des échantillons avant et après la calcination.

Echantillons	$S_{BET}(m^2/g)$		
	T = 25 °C	T = 550 °C	T = 575 °C
LC25	25	46	49
LN25	23	29	32
LS25	27	34	34
LW25	26	123	123

III.2.2 Comportement en température

La **Figure 29** met en évidence le comportement thermique (courbes de perte de masse et de flux de chaleur) des quatre latérites brutes. D'après la **Figure 42**, chaque courbe présente trois phénomènes thermiques correspondant à la perte de masse lorsque des réactions physico-chimiques se produisent au fur et à mesure que la latérite est traitée en température. La perte de masse qui se produit avant 200°C est due à la perte de l'eau physiquement adsorbée. Elle est représentée sur les courbes de flux de chaleur (**Figure 42B**) de LS25 et LW25 par un pic endothermique. La présence de pics exothermiques sur les courbes LC25 et LN25 peut être due au bruit de fond pendant la manipulation. Entre 250°C et 350°C, la perte de masse significative des deux échantillons LN25 et LW25 est de 5 % et 20 %, respectivement. Les échantillons LC25 et LS25 semblent avoir la plupart de leurs ions sous forme d'oxydes et moins hydratés. Vers 500°C, les pics endothermiques de la **Figure 42B** correspondent à la décomposition du minéral kaolinite [239 , 240]. Cette décomposition a généralement lieu vers 575°C [241]. La température relativement basse de la décomposition de la kaolinite dans la latérite est liée à la substitution octaédrique intensive de Al^{3+} par Fe^{3+}/Fe^{2+} , une substitution qui réduit considérablement la cristallinité de la kaolinite et qui, par ailleurs, anticipe sa décomposition. Après 500°C, aucune perte de masse supplémentaire n'est observée. On peut dire que la seule différence entre ces courbes et celles du kaolin est la perte de masse due à la décomposition de la goethite, entre 250 et 350°C. En comparant le profil ATG des quatre échantillons de latérite, on constate qu'ils présentent tous trois pertes de masse. La première correspond à l'eau physiquement absorbée, la deuxième et la troisième sont associées à l'hydroxyle OH qui est dû à l'élimination des ions octaédriques Al ou Fe ainsi qu'à l'élimination simultanée des groupes hydroxyle structuraux. Ce comportement est étroitement lié à celui d'autres aluminosilicates [242]. En fait, selon la littérature [241], l'ATG du kaolin montre une perte de masse en dessous de 200°C et une autre au-dessus de 450°C, qui sont représentées par deux pics endothermiques sur les courbes de flux de chaleur correspondantes [243]. En ce qui concerne les cendres

volantes, la courbe ATG montre trois régions de perte de masse, correspondant respectivement à la perte d'humidité (en dessous de 100°C), à la déshydratation (100-340°C) et à la décomposition du CaCO₃ [244]. L'ATG du laitier présente également trois pertes de masse [245]; celle en dessous de 200°C est liée à l'élimination de l'humidité. En conclusion, le comportement thermique de la latérite est étroitement lié à celui du MK, des cendres volantes et du laitier, en tant que matériau source de géopolymérisation et matériau cimentaire complémentaire conventionnel. Les principaux écarts sont liés au remplacement des ions Al³⁺ par des ions Fe³⁺ et Fe²⁺ au cours du processus de latérisation.

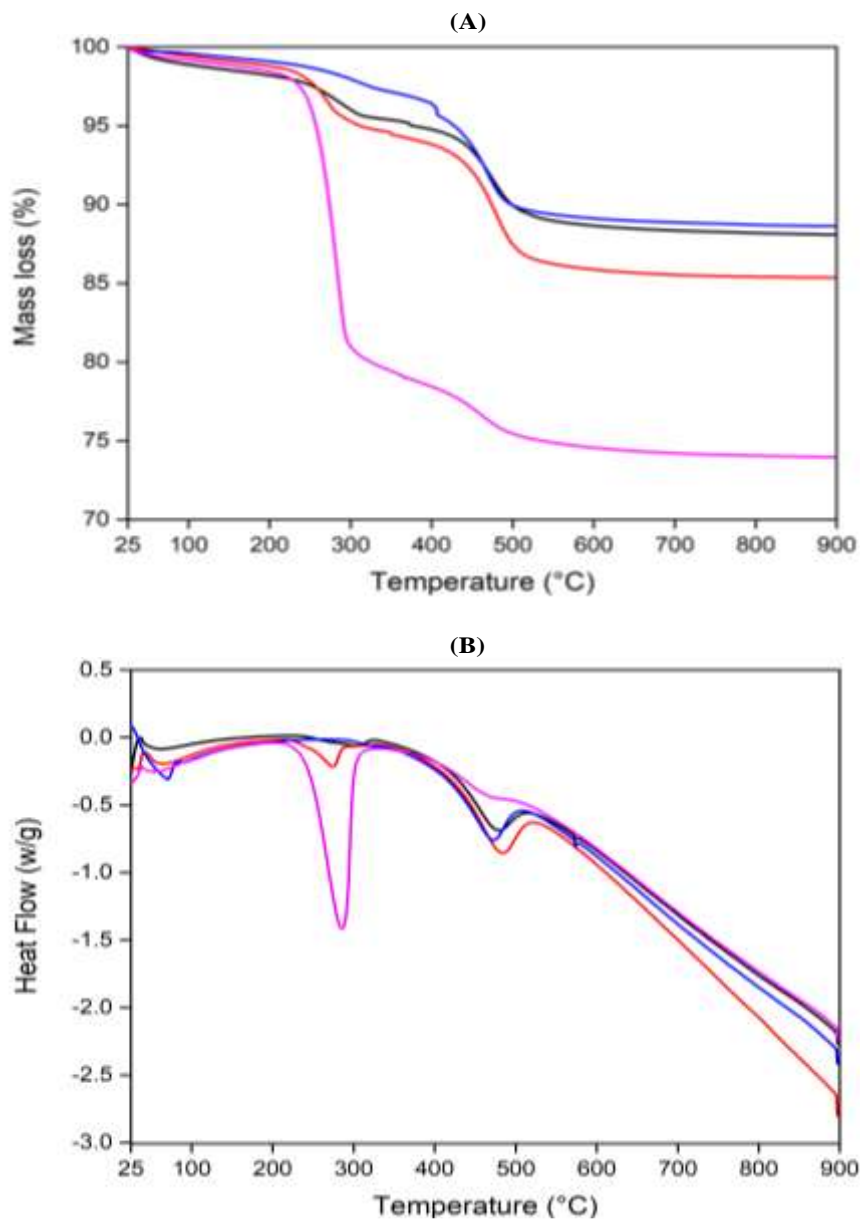


Figure 29: (A) Analyse thermogravimétrique et (B) flux de chaleur (—) LC25, (—) LN25, (—) LS25 et (—) LW25.

III.2.3 Analyses structurales

a. Diffraction des rayons X et Infrarouge à transformé de fourier des latérites non calcinées

La **Figure 30A** présente les diffractogrammes de rayons X de LC25, LN25, LS25 et LW25. Tous les échantillons présentent, en quantités variables, les phases minéralogiques suivantes : kaolinite, hématite, goethite, quartz et gibbsite. A l'exception de LC25, l'anatase est contenue de manière égale dans toutes les latérites. Comme le montre la composition chimique (**Tableau 9**), les pics de quartz et de kaolinite les plus faibles associés à LC25 et LS25 sont liés à la faible teneur en SiO_2 . Cependant, les pics de quartz visualisés comme des grains de sable sont plus intenses sur LW25, ce qui traduit que le SiO_2 y est majoritairement présent. Dans LW25, toutes les phases minérales sont présentes, ce qui suggère un stade intermédiaire de latéralisation. En revanche, LC25 de la zone forestière est composé principalement de goethite et d'hématite, ce qui suggère un stade avancé de corrosion (latéralisation). Le degré élevé de latéralisation est probablement favorisé par l'environnement chaud et humide de la forêt tropicale. Les pics de kaolinite sont plus intenses sur LN25 et LS25, indiquant une phase de kaolinite plus semi-cristallisée, différente de la phase de kaolinite quasi amorphe sur LC25 et LW25. Les niveaux plus élevés de kaolinite et de gibbsite dans LN25 et LS25 s'associent à leurs compositions en Al_2O_3 (**Tableau 11**). D'après la nature évidente des phases minérales dans la zone forestière du sud et la zone semi-aride du nord, il est probable que les sols soient fortement latéralisés. La nature corrosive avancée des sols peut être associée aux fortes précipitations accompagnées d'un ensoleillement intense.

La **Figure 30B** illustre les spectres IRTF des différentes latérites étudiées. Les bandes à 3696 cm^{-1} et 3625 cm^{-1} sont caractéristiques du groupe hydroxyle (OH) de la kaolinite, de la goethite et de la gibbsite [246, 247] ; confirmant leur présence dans les quatre échantillons. Les bandes d'absorption à 3319 , 3433 et 3363 cm^{-1} , typiques de LW25, correspondent à la vibration d'élongation OH des molécules d'eau et de la matière organique. La bande d'absorption à 1027 cm^{-1} est caractéristique des liaisons Si-O du quartz cristallisé. La bande d'absorption à 1007 cm^{-1} est la bande principale qui démontre l'aluminosilicate : Si-O-M (M= Si, Fe et Al) [248], typique des latérites étudiées. La bande d'absorption à 905 cm^{-1} est liée à la liaison Si-O-Si (Q^2) ; Cette bande est moins intense dans LW25, élucidant une teneur assez faible en kaolinite semi-amorphe. Les bandes à 785 et 744 cm^{-1} sont liées à l'Al-OH de la gibbsite. La bande d'absorption à 674 cm^{-1} est responsable de la liaison Fe-OH de la goethite. La dernière bande à 532 cm^{-1} est caractéristique du Fe-O de l'hématite.

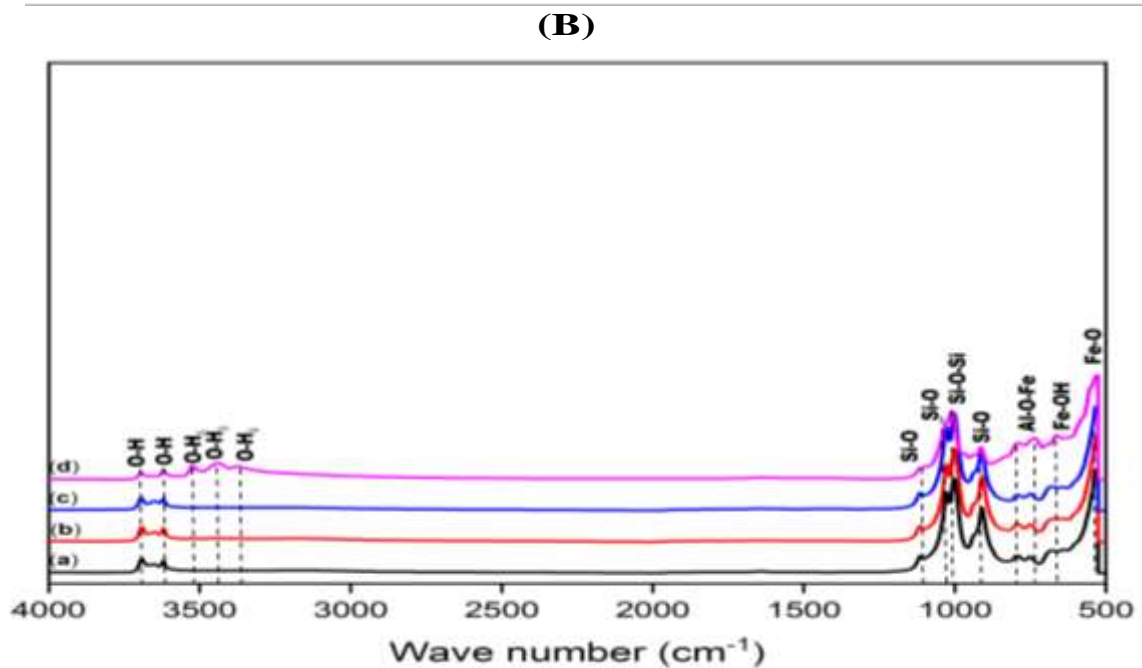
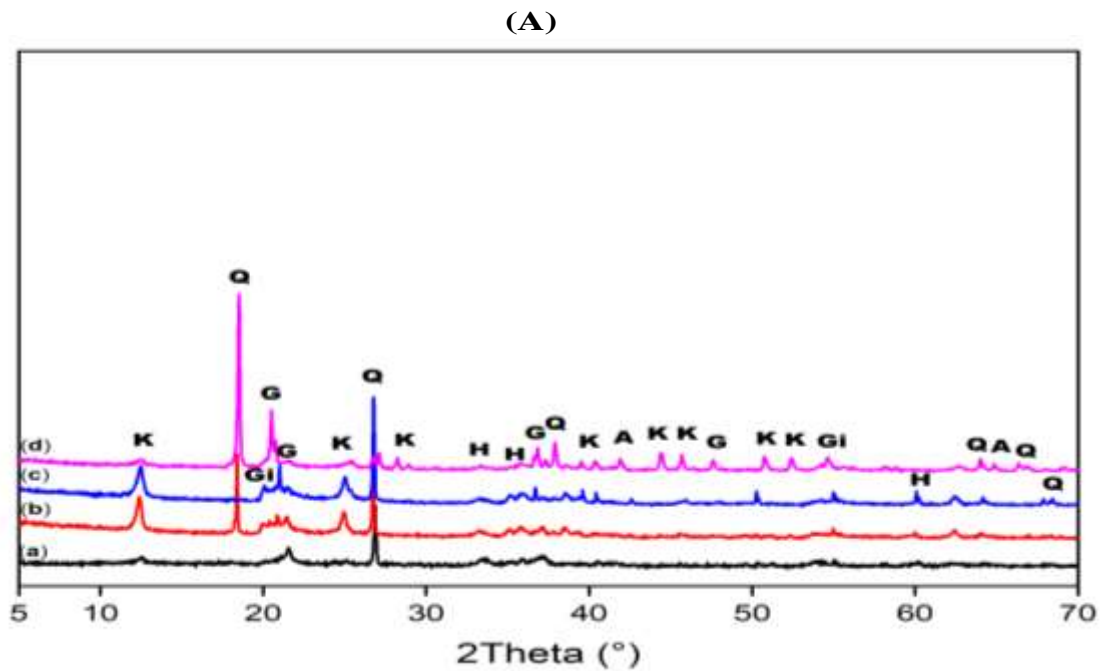


Figure 30: (A) Diffractogramme DRX et (B) spectres IRTF de (a) LC25, (b) LN25, (c) LS25 and (d) LW25. PDF Files: kaolinite (K: 00-005-0143), quartz (Q: 04-006-1757), hématite (H: 04-015-9569), goéthite (G: 04-015-8212), anathase (A: 04-014-0490), gypsite (Gi: 00-33-0018).

b. Diffractions des rayons X et Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) des latérites calcinées à 600°C

La preuve de la métastabilité de la latérite étudiée est présentée dans la **Figure 31**. La **Figure 31A** indique la disparition des pics de kaolinite et de goéthite sur les diffractogrammes

DRX suite à la calcination sur les quatre échantillons de latérite. Ceci est en accord avec les résultats de la **Figure 31B** qui présentent des baisses significatives des intensités des groupes hydroxyle. L'absence de Fe-OH, initialement présent dans toutes les matières premières, à 650 cm^{-1} confirme la transformation de la goéthite après la calcination, comme le montre la figure, le déplacement des principales bandes d'aluminosilicate vers un nombre d'onde inférieur (1000 cm^{-1}) confirme également la formation d'une phase désordonnée après la calcination.

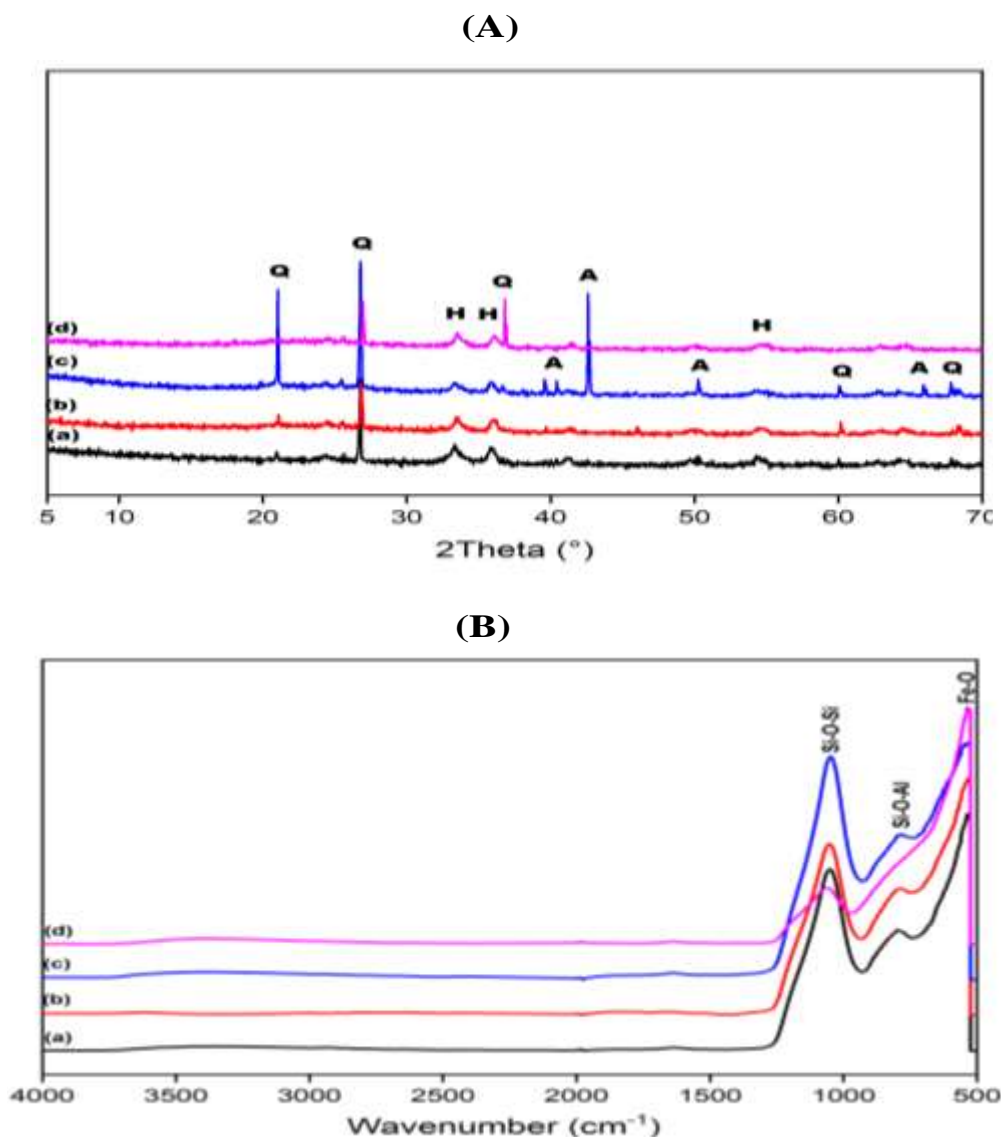


Figure 31: (A) Diffractogramme DRX et (B) Spectres IRFT des échantillons (a) LC600, (b) LN600, (c) LS600 and LW600. PDF Files: quartz (Q: 04-006-1757), hématite (H: 04-015-9569), anatase (A: 04-014-0490).

Par ailleurs, la déhydroxylation de la latérite telle que décrite par ATG/ATD (**Figure 29**) des latérites brutes est en accord avec l'évolution des spectres IRFT des latérites calcinées dans la **Figure 32**. En effet, en regardant les **Figures 32A, 32B et 32C**, lorsque les latérites (LC25, LN25, LS25 et LW25) sont calcinées à 550, 575 et 600°C, les bandes d'absorption responsables de l'eau O-H (3519, 3433 et 3363 cm^{-1}) disparaissent complètement. D'autre part, les bandes d'absorption situées entre 905 et 1118 cm^{-1} , correspondant à la liaison Si-O-Si, sont affinées en une seule bande plus large, apparaissant à 1047 cm^{-1} . Ceci se justifie par l'augmentation de la teneur en aluminosilicates amorphes, notamment en silice (Q^2 et Q^3). Les bandes à 674 et 785 cm^{-1} caractéristiques de Si-O-Al se distinguent en une bande unique à 785 cm^{-1} , preuve de la transformation des phases cristallines en phases déstructurées, nécessaire pour le polysialate tridimensionnel.

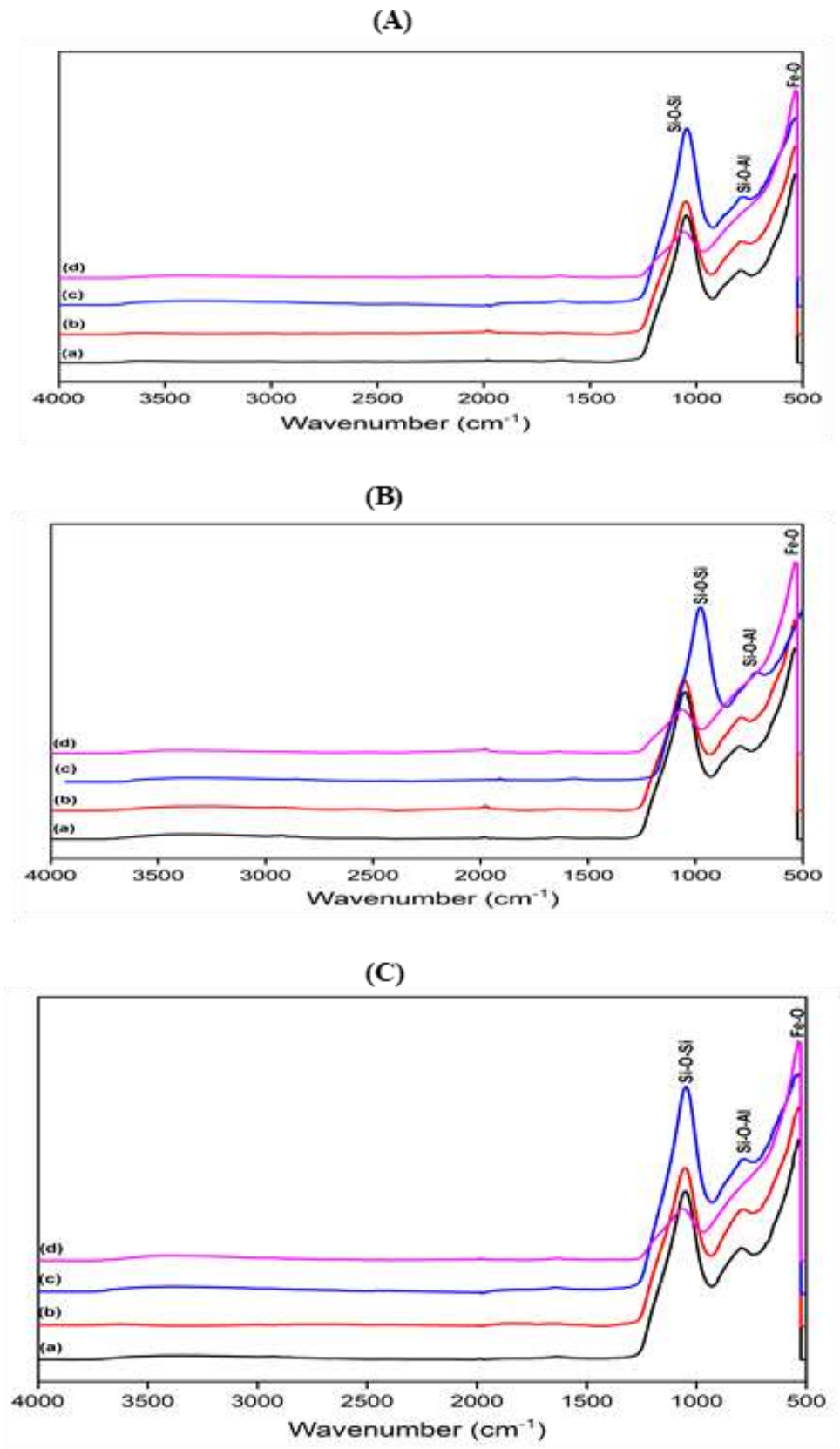


Figure 32: Spectres IRTF (A) 550, (B) 575 et (C) 600 °C des échantillons (a) LC, (b) LN, (c) LS and (d) LW.

III.2.3 Effet de la soude sur les latérites non calcinées

La Figure 33 présente les diffractogrammes DRX des latérites non calcinées étudiées après activation alcaline. Les résultats montrent que les latérites brutes contiennent des phases quasi amorphes avec des contributions plus élargies qui peuvent facilement être dissociées dans une solution alcaline pour former des gels d'alluminosilicate/ferrosilicate. Le milieu alcalin fort facilite la dissociation des liaisons du groupe hydroxyle avec les minéraux les plus corrodés (kaolinite, goethite et autres hydroxydes et oxyhydroxydes porteurs de fer). Le pic de quartz à $2\theta = 20^\circ$ sur le diffractogramme de la latérite de la zone Nord (LN25) disparaît après l'activation alcaline (GN), tandis que celui de l'Ouest du Cameroun (LW25) diminue en intensité dans GW. Sur les diffractogrammes GS et GN, les intensités résiduelles de la kaolinite sont observées. Une augmentation d'intensité de l'hématite est également observée, suite à la dissociation partielle de la goethite. En effet, la goethite peut être dissoute dans une solution fortement alcaline. En présence de silice ou d'aluminosilicate libre, dans un tel milieu alcalin, il y a formation de ferrosialate, de ferrosilicate et/ou de ferrisilicate, par association avec le fer libéré. La kaolinite présente dans les latérites a un degré élevé de substitution [42] et d'insertion de Fe^{2+}/Fe^{3+} , ce qui donne une structure méta stable à amorphe, prompte à se dissocier facilement dans une solution alcaline forte. Les produits de la dissolution se polycondensent / se polymérisent en polysialate (-Al-O-Si-O-Al-O) et en polyferrosialate (-Fe-O-Si-O-Al-O-).

La transformation complète des minéraux de kaolinite dans le cas de LC25 et LW25 (caractérisée pas la disparition du pic à $2\theta = 12^\circ$) est justifiée par l'humidité et la température) qui favorisent le processus de latérisation, contrairement à LS25 qui a l'humidité requise, mais pas la température, et LN25 qui a la température requise, mais pas l'humidité. En effet les travaux effectués par Nouping et al. 2021 ont montré que la température combinée à l'humidité jouent un rôle important dans le processus de géopolymérisation.

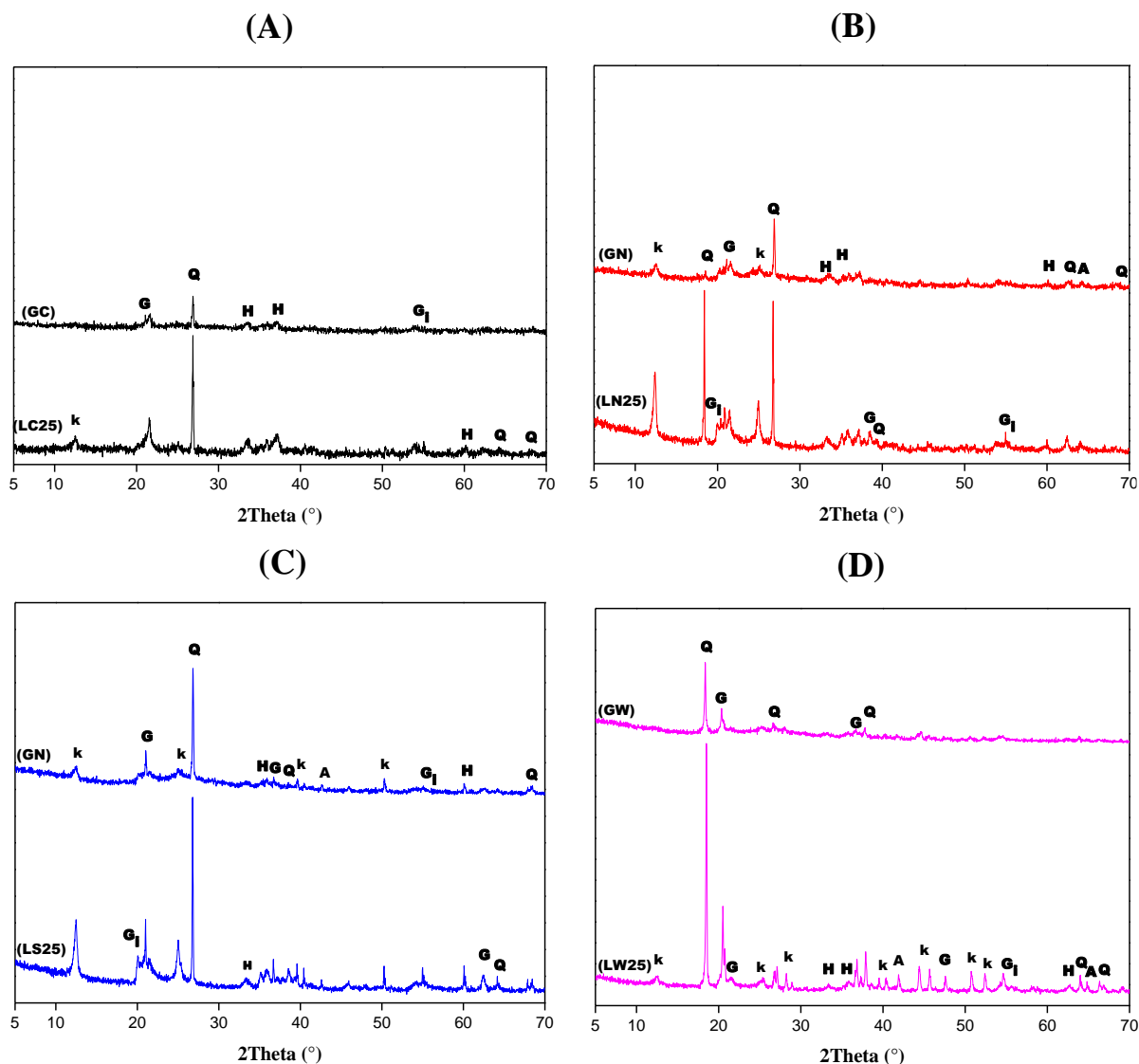


Figure 33: Diffractogramme DRX de latérites non calcinées activées avec de la soude (A) LC25-GC, (B) LN25-GN, (C) LS25-GS et (d) LW25-GW. PDF Files: kaolinite (K: 00-005-0143), quartz (Q: 04-006-1757), hematite (H: 04-015-9569), goethite (G: 04-015-8212), anatase (A: 04-014-0490), gibbsite (Gi: 00-33-0018).

La **Figure 34** présente les spectres IRTF des latérites brutes après attaque par la solution d'hydroxyde de sodium. Les bandes à 3696, 3319, 3433, et 3363 cm^{-1} , initialement observées sur les spectres des latérites brutes sont présentes sur ceux des latérites calcinées, mais avec des intensités réduites. Les nouvelles bandes à 1395 et 1468 cm^{-1} sont respectivement attribuées à l'eau et aux carbonates (CO_3^{2-}) provenant de l'interaction de l'ion Na^+ (de la solution alcaline) avec le CO_2 atmosphérique. Ces bandes sont plus représentées dans les échantillons synthésés avec LC25, LS25 et LW25. Le déplacement de la bande Si-O-Si de 1027 à 950 cm^{-1} peut être

justifié par la formation d'un réseau tridimensionnel de polysialate par la polycondensation des unités d'alluminosilicate libres en milieu alcalin [249]. Ainsi, en milieu fortement alcalin, les latérites brutes des quatre zones étudiées réagissent pour former chacune un réseau tridimensionnel qui se consolide.

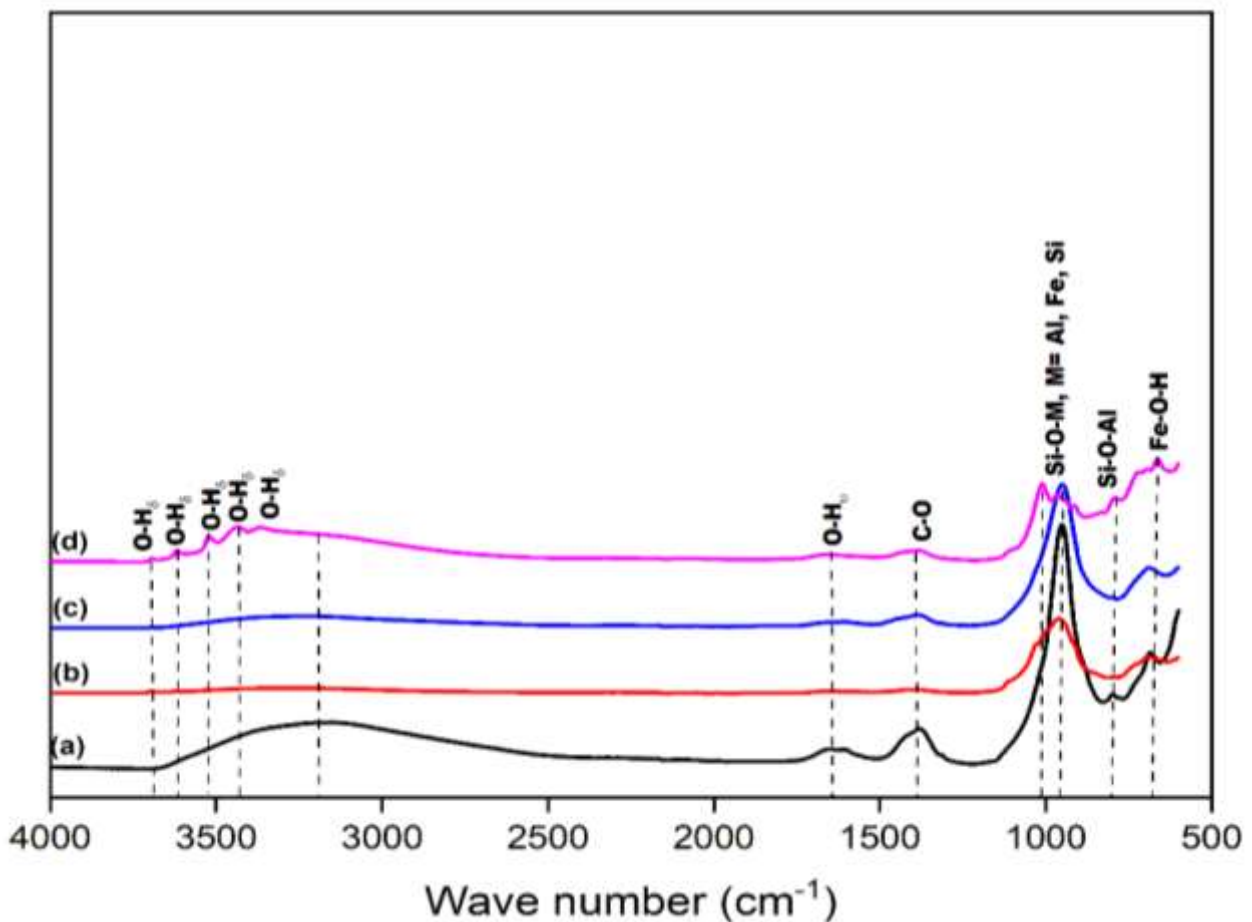


Figure 34: Spectres IRTF des échantillons de latérites non calcinées actives avec de la soude à 8M (a) LC25, (b) LN25 and (c) LS25 and (d) LW25 .

III.2.4 Conclusion partielle

Les quatre latérites qui ont été étudiées au cours de cette partie présentent quelques différences notamment au niveau de la composition chimique. Cependant, leurs comportements sont similaires. En effet, elles présentent toutes des phases quasi amorphes de kaolinite et de goéthite réactive, les mêmes transformations physicochimiques se produisent au sein de ces échantillons lorsqu'ils sont placés en température (phénomène endothermiques). De plus lorsque ces latérites sont attaquées par une solution de soude de concentration 8M, les produits obtenus ont sensiblement les mêmes données structurales (DRX et IRTF).

III. 3 COMPOSITES GEOPOLYMERES A BASE DE LATERITE NON CALCINEE

Pour la suite des travaux une seule latérite a été utilisée du fait de la proximité (LC25) et dans le but de limiter le nombre de données à traiter.

Cette partie du travail porte sur l'influence des cycles de durcissement sur les performances des composites géopolymères à base de latérite non calcinée. Pour ce faire, les produits finis ont été obtenus en substituant la latérite avec 15, 20 et 25 % en masse de cendres de balle de riz (CBR). Une solution alcaline (mélange de soude et de silicate de sodium dans un rapport 1/2) dans un rapport solide/liquide constant de 0,35 a été ajoutée avec des agrégats fins et grossiers (représentant respectivement la masse égale et la masse double de latérite). Les différentes matrices obtenues ont été traitées suivant trois modes de cycles ambiants avant d'être caractérisées : cycle ambiant à température ambiante (RTC), cycle ambiant à l'étuve à 80 °C (OTC) et cycle ambiant à humidité contrôlée 65%(STC). Les phases du liant dans les différents composites géopolymères ont été évaluées par DRX, IRTF, ATG/ATD et ESEM/EDS. Les propriétés mécaniques et physiques ont été obtenues ; il s'agit entre autre de la résistance à la flexion, l'absorption d'eau, la densité apparente et la porosité apparente. Les résultats obtenus sont interprétés en corrélant les types de cycles de durcissement, la microstructure et la résistance mécanique.

III.3.1 Matières premières : Latérites, cendre de balle de riz et sable carrière

Pour la synthèse des composites géopolymères, la latérite utilisée a été collectée dans la Région du centre du Cameroun plus précisément au quartier Eman. Les résultats physico-chimiques sont regroupés dans le **Tableau 13**.

Tableau 13: Composition chimique de la latérite du Centre non calcinée (LC25 ou Lb) et calcinée à 700°C (Lc), des cendres de balle de riz et du sable.

Elément chimiques sous forme d'oxyde	Latérite		Cendres de Balle de Riz	Sable
	Lb	Lc	CBR	S
Al ₂ O ₃	17,93	20,00	0,52	16,33
SiO ₂	25,30	28,32	87,01	53,87
P ₂ O ₅	0,18	0,20	1,03	0,25
S ₃ O	0,05	0,04	0,18	1,09
K ₂ O	0,12	0,13	3,03	2,68
CaO	0,07	0,07	0,58	2,18

TiO₂	1,21	1,37	//	1,73
Fe₂O₃	41,28	45,19	0,50	15,10
Na₂O	//	//	//	1,17
MgO	//	//	//	3,81
MnO	//	//	//	0,27
Autres	0,38	0,23	0,55	0,12
Perte au feu	13,48	4,45	6,60	1,40
Al/Si	0,83	0,83	0,01	0,36

Il ressort que la latérite est composée de 41,28 % de Fe₂O₃, 25,30 % de SiO₂ et 17,93 % d'Al₂O₃ d'oxydes majeurs, bien connus comme étant de bons précurseurs de liants géopolymères. Ce qui suggère que la latérite est adaptée à la synthèse de ciments polymères inorganiques [43]. Le sable fin de carrière quant à lui est principalement constitué de 53,90 % de SiO₂, 16,33 % d'Al₂O₃ et 15,10 % de Fe₂O₃, avec de faibles pourcentages de MgO (3,80 %), CaO (2,20 %) et K₂O (2,70 %). Les cendres de balle de riz (RHA) utilisées comme source de silice réactive sont principalement composées de 87,01% de SiO₂. La latérite utilisée dans cette étude présente une somme de Al₂O₃%+Fe₂O₃%+SiO₂% = 85 wt% largement >80 wt% recommandée pour le précurseur solide des géopolymères [248]. En outre, la quantité de kaolinite est de 36 % (fraction majeure avec une structure désordonnée due à la corrosion de la kaolinite par des minéraux de fer). Ce matériau argileux à fort potentiel de réactivité en solution alcaline est accompagné de 31 % de goethite, connue pour sa bonne réactivité en présence de silice soluble [39, 250, 251]. Ceci justifie l'utilisation de la cendre de balle de riz qui a le rôle de fournir de la silice soluble dans la formulation. Le sable en poudre sert ici de charge pour l'obtention d'une structure densifiée.

Les courbes thermogravimétriques simultanées (ATG/DSC) de la latérite brute utilisée dans cette partie du travail sont indiquées dans **la Figure 35**. La courbe ATG montre trois pics endothermiques qui caractérisent les pertes de poids enregistrées à 200, 350 et 650 °C, respectivement. La première perte de poids de 3% située à 46 °C peut être attribuée à la libération de l'eau libre ou physisorbée. À 270 °C, le deuxième pic endothermique correspond à la déshydroxylation de la goethite en hématite suivie d'une perte de masse de 3% enregistrée sur la courbe ATG. Enfin, à 478 °C, le troisième pic endothermique présente une perte de masse de 5% (enregistrée sur la courbe ATG) correspondant à la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite. En effet, le pic de déshydroxylation de la kaolinite apparaît généralement entre

520 et 550 °C [249, 252]. Cette faible valeur enregistrée sur la courbe DSC peut s'expliquer par le fait que la latérite actuelle est fortement corrodée par les minéraux de fer.

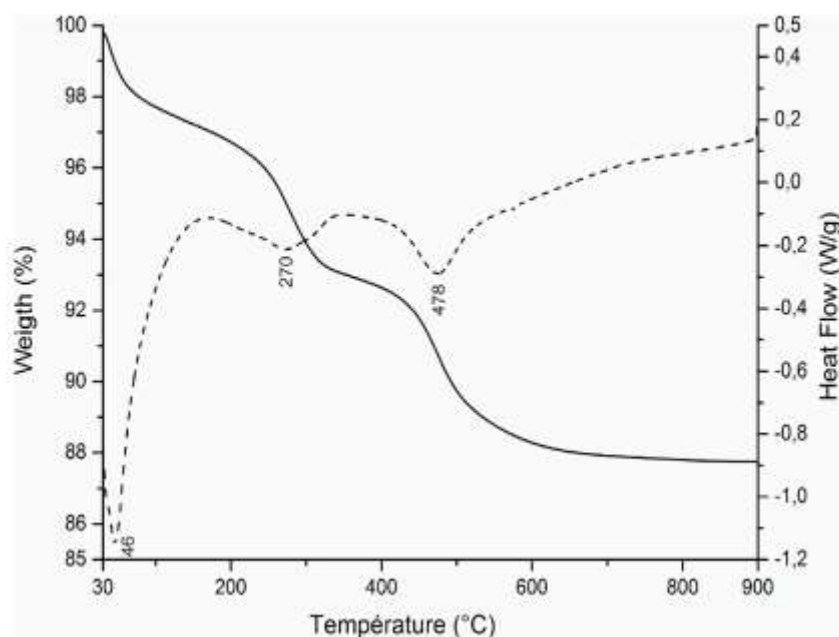


Figure 35: Analyse ATG et DSC de la latérite brute.

La **Figure 36** montre les spectres IRTF de la latérite, des cendres de balle de riz et du sable de carrière. Ces spectres révèlent plusieurs bandes d'absorption importantes. Les premières bandes sur le spectre de la latérite (**Figure 36A**) situées entre 3700 et 3600 cm^{-1} indiquent la présence de liaisons d'étirement H-O liées à Al-OH et Fe-OH appartenant à la kaolinite. Fe-OH appartenant à la kaolinite et à la goéthite respectivement [43, 253, 254] ; les bandes à 3450 et 1630 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons H-O d'élongation et de vibration d'angle et de flexion des molécules d'eau, les troisièmes bandes entre 1100 et 918 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons Si-O-M (M = Si, Al, et Fe), la quatrième bande à 794 cm^{-1} est liée à la liaison Fe-O-Al et à la dernière bande. Fe-O-Al et la dernière bande entre 538 et 476 cm^{-1} est attribuée aux liaisons Fe-O correspondant aux liaisons vibratoires de la goéthite et de l'hématite [39, 246, 249]. Le spectre des cendres de balle de riz (**Figure 36B**) montre les bandes d'absorption à 1101 , 985 et 694 cm^{-1} qui correspondent respectivement à Si-O-Si (Q^3 , Q^2 et Q^0) [212, 246]. La **Figure 36C** décrit le spectre infrarouge du sable de carrière. Il montre trois bandes : La première bande à 3490 cm^{-1} est attribuée à l'étirement O-H. la deuxième bande située à 1080 cm^{-1} est liée au mode de vibration de la liaison Si-O-Si. La dernière bande apparaissant à 796 cm^{-1} est attribuée aux liaisons Fe-O-Al [42, 146, 254, 255] Les bandes mieux appréciées ont été représentées en deux zones et représentées en **annexe III F 36**.

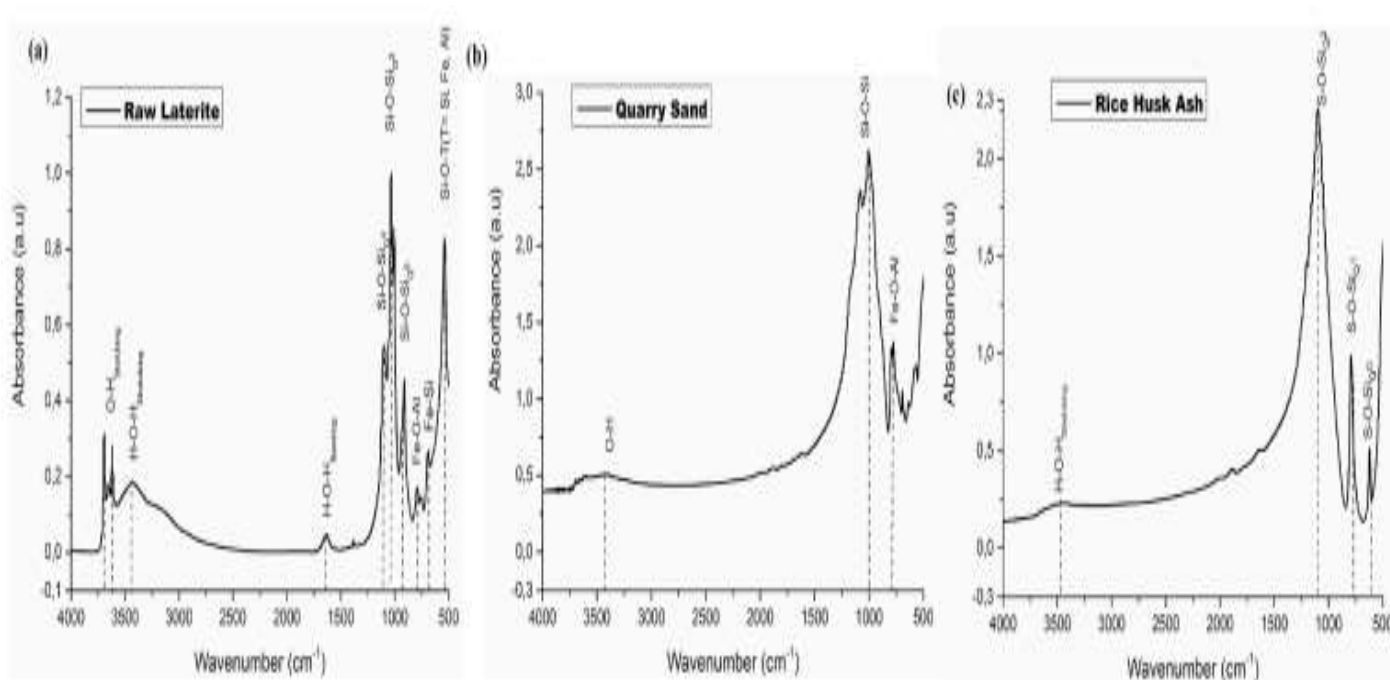


Figure 36: Spectres IRTF de (A) latérite brute, (B) sable carrière and (C) cendre de balle de riz.

L'analyse des différents diffractogrammes de rayons X illustre les phases minéralogiques contenues dans les matières premières. D'après la **Figure 37**, les principales phases minérales présentes dans la latérite brute, du sable de carrière, des cendres de balle de riz sont contenues dans le **Tableau 14** ci-dessous :

Tableau 14: Composition chimique des latérites (Lb et Lc), des cendres de balle de riz et du sable.

Matières premières	Phases minéralogiques	Formules chimiques	PDF
Latérite brute	Quartz (Q)	SiO ₂	04-006-1757
	Hématite (H)	α-Fe ₂ O ₃	04-015-9569
	Kaolinite (K)	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	00-005-0143
	Goethite (G)	α-FeO(OH)	04-015-8212
	Maghémite (M)	γ-Fe ₂ O ₃	04-021-3968
	Anatase (A)	TiO ₂	04-014-0490
Sable carrière	Quartz (Q)	SiO ₂	04-006-1757
	Hématite (H)	α-Fe ₂ O ₃	04-015-9569
	Illite (I)	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,	04-021-0353
	Albite (Al)	NaAlSi ₃ O ₈	00-020-0548
	Calcite (Ca)	CaCO ₃	04-020-5889,
Cendre de Balle de riz	Quartz (Q)		04-006-1757
	Tridymite (T)	SiO ₂	04-012-1133
	Cristobalite (C)		04-012-1126

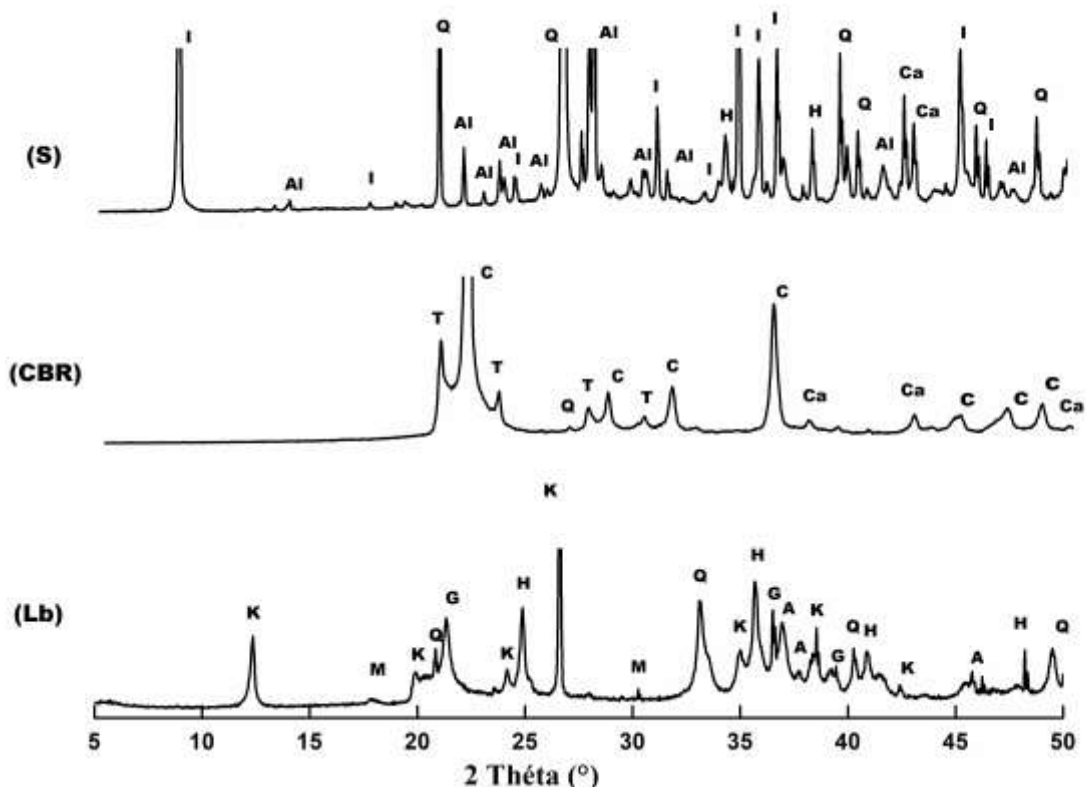


Figure 37: Diffractogramme DRX de la latérite brute, des cendres de balle de riz et du sable carrière. PDF files: Quartz (Q : 04-006-1757); Hématite (H: 04-015-9569); Goethite (G: 04-015-8212); Kaolinite (K: 00- 005-0143); Maghémite (M: 04-021-3968); Anatase (A: 04-014-0490); Illite (I: 04- 021–0353); Calcite (Ca: 04-020- 5889); Cristobalite (C: 04-012-1126); Tridymite (T: 04-012-1133); Albite (Al: 00-020-0548).

III.3.2 Effet des cycles de l’ambient sur la résistance et la microstructure des composites géopolymères à base de latérite non-calcinée et fortement corrodée

a. Analyses thermogravimétriques

La **Figure 38** présente les courbes ATG-DSC simultanées montrant le comportement des composites géopolymères soumis à différents cycles de curage : (A) cycle ambient par contrôle d’humidité (STC), (B) cycle ambient à l’étuve (OTC) et (C) cycle ambient à température ambiante (RTC). Les courbes ATG sont représentées par des lignes pleines et les courbes DSC par des lignes en pointillés. Ces courbes des composites géopolymères montrent un pic endothermique important et unique apparaissant à 46°C. Ce pic endothermique est lié à l’eau de surface présente dans la matrice géopolymère. En effet, la matrice géopolymère est généralement considérée comme un matériau hydrophobe ayant la capacité de fixer

instantanément l'humidité. Cette humidité est éliminée dès que la température est supérieure à la température ambiante standard. Le petit pic endothermique présent à 277 °C suggère la présence d'un composé minéral résiduel, la goethite, qui n'a pas participé à la réaction de géopolymérisation. Inversement, le pic de déshydroxylation de la kaolinite a complètement disparu au cours de la réaction, démontrant la réactivité complète de la kaolinite. En dehors de la perte de masse due à l'eau physiosorbée (7%) et celle de la goethite (2%), la matrice des composites géopolymères reste stable jusqu'à 900°C. Ce comportement est en accord avec les résultats de la littérature [43]. Lors de l'application du curage à l'étuve (OTC) et du curage à température ambiante (RTC), l'échantillon de géopolymère présente un pic endothermique à 573°C qui est attribué à la transformation α , β du quartz [212]. Dans le cas du RTC ou de l'OTC, le produit final de la géopolymérisation présente encore des grains de quartz sous traitement thermique (**Figure 38B et C**). Dans le cas du curage à température contrôlée, aucune trace de quartz n'a été observée (**Figure 38A**). L'interprétation possible est de suggérer que la dissolution superficielle de la silice qui vient de l'albite et des cendres de balle de riz en présence de la solution se produit lorsque la température de 80°C est combinée à un taux d'humidité contribuant ainsi à la densification des structures composites géopolymères [256 , 257].

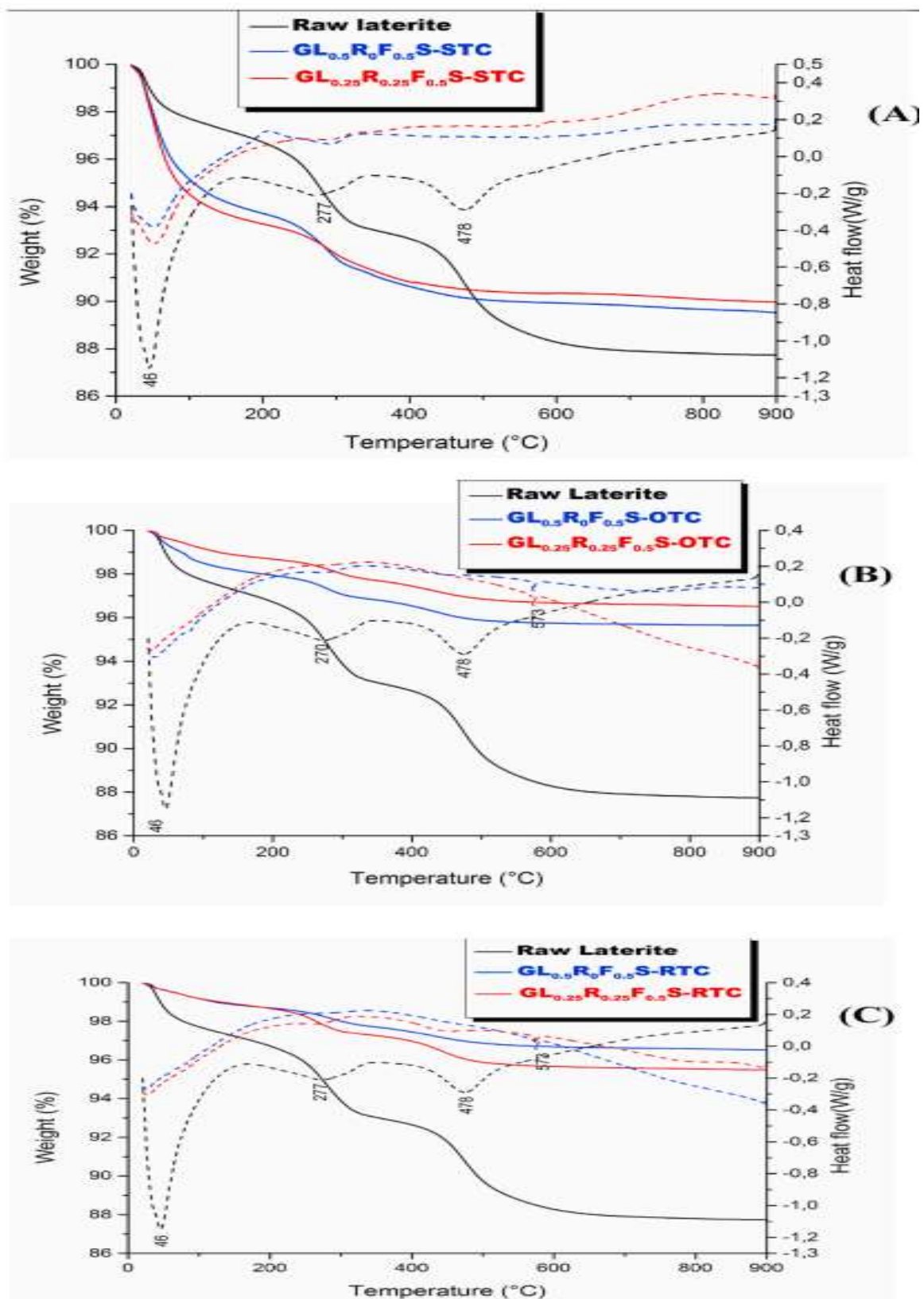


Figure 38: Superposition des courbes ATG/DSC de la latérite brute avec les géopolymères composites à différents modes de curage:(A) STC, :(B) OTC, :(C) RTC.

b. Infrarouge à transformé de fourier (IRTF)

La **Figure 39** présente les spectres infrarouges superposés de la latérite brute et des géopolymère $GL_{0,5}R_{0,5}S$. Les bandes d'absorption situées à 3696, 3622, 3423, et 1630 cm^{-1} correspondant respectivement à H-Okaolinite, H-Ogoethite H-O-Hétirement et H-O-H-élongation ont considérablement diminué dans les matériaux composites géopolymères à base de latérite non calcinée [43]. Cette réduction des pics d'absorbance appartenant à la kaolinite et à la goethite indique que ces minéraux ont participé à la réaction de géopolymérisation, montrant le désordre structural de la kaolinite dans la latérite, comme l'a rapporté Kamseu, et al. en 2020, Kaze et al. en 2017 et Obonyo. et al. en 2014, [42, 43, 258]. Les bandes d'absorption présentes à 1442 cm^{-1} sur $GL_1R_0S\text{-STC}$ et $GL_{0,5}R_{0,5}S\text{-STC}$ sont attribuées au mode vibrationnel de la liaison C-O . Cette bande est formée par la réaction entre le Fe qui a migré hors de la matrice du géopolymère et le CO_2 de l'atmosphère, comme l'ont constaté Nkwaju et al. en 2019 et Kaze et al. en 2018 [246, 253].

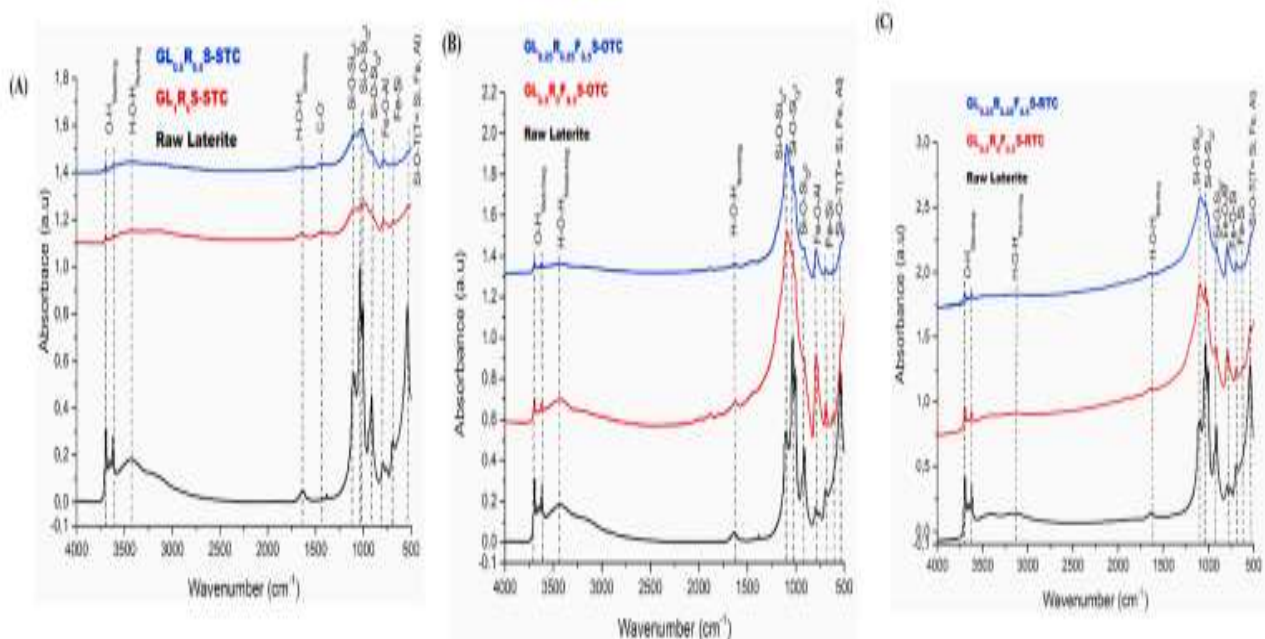
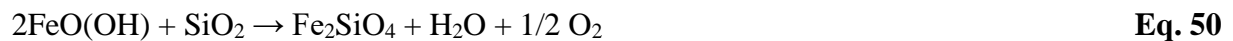


Figure 39: Superposition des spectres infrarouge de la latérite brute avec les géopolymères composites GL_1R_0S et $GL_{0.5}R_{0.5}S$ à différents cycles ambiants:(A) STC, (B) OTC, (C) RTC.

c. Diffraction des rayons X

La **Figure 40** présente les diffractogrammes de rayons X de la latérite brute, des cendres de balle de riz, du sable de carrière et des composites géopolymères. Il ressort que les raies de diffraction de la kaolinite et de la goethite dans la latérite brute diminuent en termes d'intensité sur les diffractogrammes des composites géopolymères (**Figure 40A, B, et C**). Cette réduction montre clairement que la kaolinite présente dans la latérite corrodée est dans un état désordonné

comme l'ont rapporté Kaze et al. en 2018, ce qui lui permet de réagir au contact d'une solution alcaline [39]. Les pics de quartz et d'hématite contenus dans la latérite brute sont également présents sur les diffractogrammes des produits formés, ce qui indique qu'ils n'ont pas été totalement altérés au cours de la réaction de géopolymérisation. La disparition de la raie liée à la goéthite après l'activation alcaline est liée à la réaction qui se produit entre la goéthite et les espèces de silice pendant la réaction de géopolymérisation, conduisant ainsi à la formation de composés de silicate de fer comme la fayalite et la hinsingerite. La formation de fayalite est expliquée par l'Equation 50.



Des observations similaires ont été faites par d'autres chercheurs [39, 42, 43] qui ont montré que l'augmentation de la température de cuisson entre 25 et 200 °C permet la formation de composés de silicate de fer comme la fayalite, la hinsingerite renforçant la structure du géopolymère et améliorant la résistance [39, 42]. Les résultats montrent également que l'augmentation de la température de polymérisation n'affecte pas la formation de phases au cours du processus géopolymère $\text{GL}_{1-Y-Z} \text{R}_Y \text{FzS}$ (A) STC, (B) OTC, et (C) RTC.

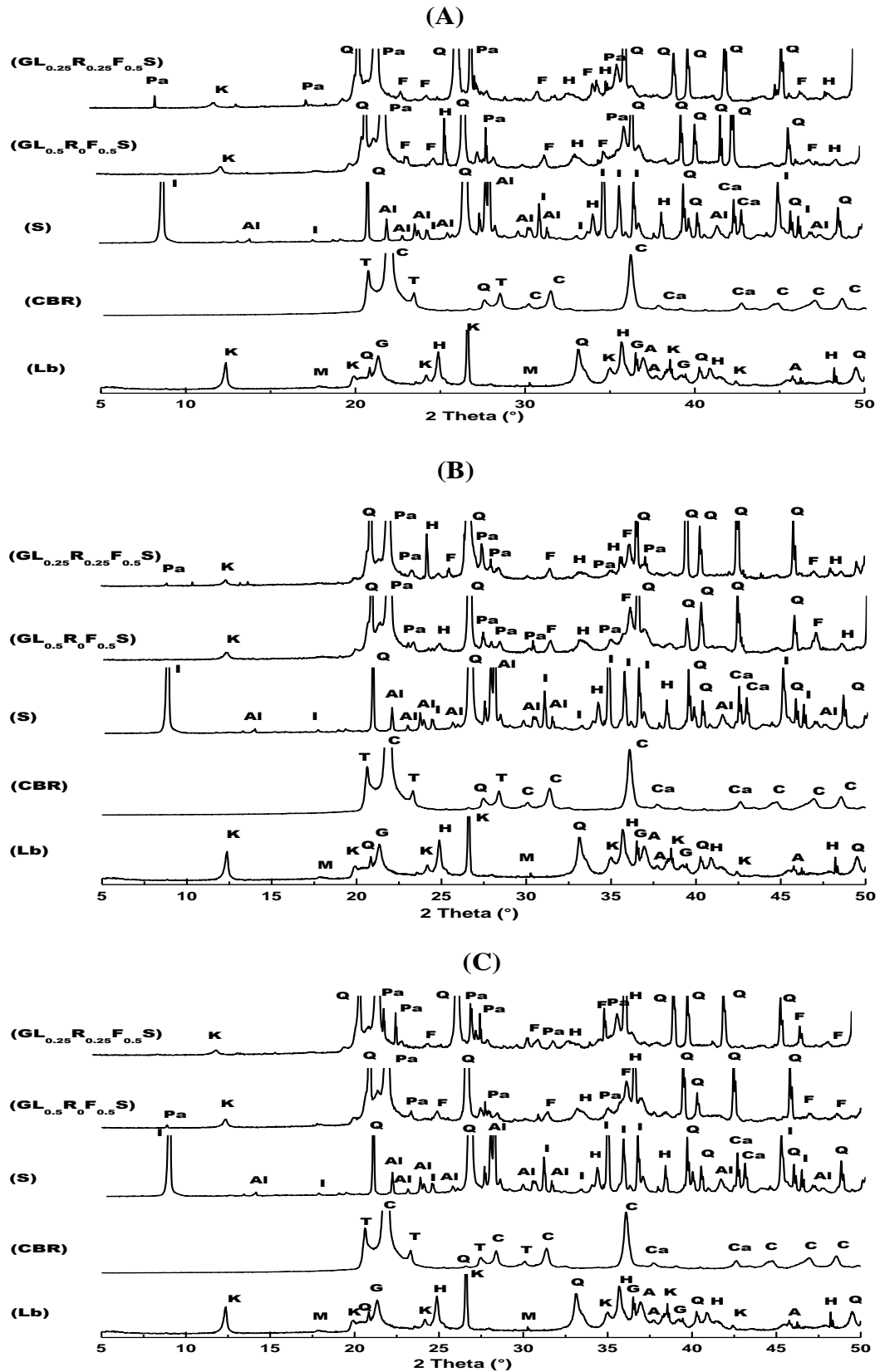


Figure 40: Diffraction des rayons x des matières premières superposées avec les composites géopolymères.

d. Absorption d'eau, porosité apparente et masse volumique

Les valeurs d'absorption d'eau, de porosité apparente et de densité apparente sont présentées dans les **Figures 41**, **42** et **43** respectivement. Les valeurs d'absorption d'eau enregistrées sur les échantillons $GL_{1-y-z}R_yF_zS$ après cycle ambiant à température ambiante (RTC), l'étuve (OTC) et sous humidité contrôlée (STC) sont de 4,60, 4,28, 4,06 et 3,03% ; 2,70 et 3,03% pour l'étuve (OTC). 3,03% ; 2,70 ; 4,21 ; 3,24 et 3,09% et 3,30 ; 2,70 ; 3,04 et 2,92%, respectivement pour les échantillons contenant 0, 15, 20 et 25% de cendres de de riz (**Figure 41**). Il est observé que le mode de curage n'affecte pas significativement l'absorption d'eau. Les valeurs inférieures enregistrées sur les différents spécimens indépendamment des modes de curage montrent une matrice plus compacte avec peu de pores ou de vides accessibles qui pourrait permettre la rétention de la teneur en eau lorsque les échantillons sont trempés dans l'eau pour le test d'absorption d'eau. En outre, l'utilisation de silice réactive provenant de cendres de balle de riz dans l'ensemble de la matrice a permis la formation de liaisons Si-O-Al et Si-O-Fe conduisant à la formation de phases liantes de polysialate et de polyferrisialite qui ont amélioré et renforcé les matrices, garantissant ainsi les performances mécaniques élevées obtenues. Dans la même approche, Kamseu et al. en 2020 ont montré que la densification du composite géopolymère à base de latérite remplacée par des cendres de balle de riz jusqu'à 25 % en poids est due à la formation de minéraux de silicate de fer comme l'hinsingerite [42]. Pour les échantillons de géopolymère $GL_{1-y-z}R_yF_zS$ ayant subi le mode de curage à température ambiante (RTC), les valeurs de la porosité apparente sont de 11,62, 10,93, 10,40 et 7,91%, contenant respectivement 0, 15, 20 et 25 % en poids de cendres de balle de riz (**Figure 42**). Lorsque le mode curage est à l'étuve, (OTC) et sous contrôle d'humidité (STC), ces valeurs sont 6,70, 10,62, 8,06, 7,34%, et 8,28, 7,22, 7,43, et 7,00 %, respectivement. Il en ressort la réduction de la porosité apparente avec l'augmentation de la teneur en cendres de balle de riz lors du curage à température ambiante en milieu alcalin, ce qui contribue à réduire la formation des vides dans les matrices de composites géopolymères et à améliorer leur résistance à la corrosion. Les pourcentages inférieurs enregistrés sur les autres types de (OTC et STC) pourraient être dus soit à (i) la formation de minéraux de silicate de fer à partir de composés de silice et de fer, ce qui entraîne une amélioration de la structure ou à (ii) l'hydrosodalite formée à partir de kaolinite résiduelle de nature métastable contenue dans la latérite avec une solution alcaline conduisant à une extension de la phase de liant, renforçant ainsi la structure de la matrice. Ceci est en accord avec les résultats de Kaze et al. en 2018 où les auteurs ont conclu que la réduction de la porosité apparente avec l'augmentation de la température de curage était

liée à la formation de phases de silicate de fer qui rendaient la matrice du géopolymère dense et compacte [39].

Dans le cas de la masse volumique, les valeurs obtenues pour les échantillons $GL_{1-y-z}R_yF_zS$ selon les différents types de mode de curage RTC, OTC et STC étaient de 2,45 ; 2,52 ; 2,54 et 2,60 g/cm³; 2,49 ; 2,54 ; 2,56 et 2,69 g/cm³ et 2,50 ; 2,61 ; 2,67 et 2,86 g/cm³ respectivement pour les échantillons contenant 0, 30, 40 et 50 % de cendres de balle de riz (**Figure 43**). Ces valeurs similaires sont liées à la meilleure cohésion entre les différentes phases présentes dans la microstructure du composite géopolymère développé. Les valeurs élevées en termes de masse volumique par rapport à celles des géopolymères standard à base de métakaolin pourraient être liées à la faible quantité de kaolinite et d'hématite qui n'ont pas réagi pendant le processus de fabrication du composite géopolymère, ce qui a rendu les échantillons plus dense, comme l'ont indiqué par Kaze et al. en 2018 [39]. En tenant compte des résultats physiques, il ressort que l'effet du type de curage est plus observé avec la porosité où les valeurs diminuent en fonction de la gamme RTC, OTC, et STC. Enfin, l'augmentation de la masse volumique enregistrée sur tous les échantillons de composites géopolymères réalisés avec les cycles RTC, OTC et STC est probablement liée à la formation progressive d'une matrice solide qui s'est produite avec l'augmentation des cendres de balle de riz conduisant à un nombre réduit de vides accessibles. Les valeurs inférieures de la masse volumique enregistrées sur les échantillons fabriqués avec les modes de curage RTC et OTC par rapport au mode STC peuvent être expliquées par les défauts tels que les vides ouverts et les microfissures apparaissant dans la matrice lorsque l'humidité n'est pas contrôlée. Par conséquent, avec la porosité et l'absorption d'eau plus faibles, les géopolymères à base de latérite fabriquée avec le cycle STC ont une densité apparente élevée, comme le montre la **Figure 43**. Cela pourrait être dû à la meilleure cohésion entre le liant géopolymère et les agrégats avec des vides plus faibles qui peuvent retenir l'eau lorsque les échantillons sont immergés.

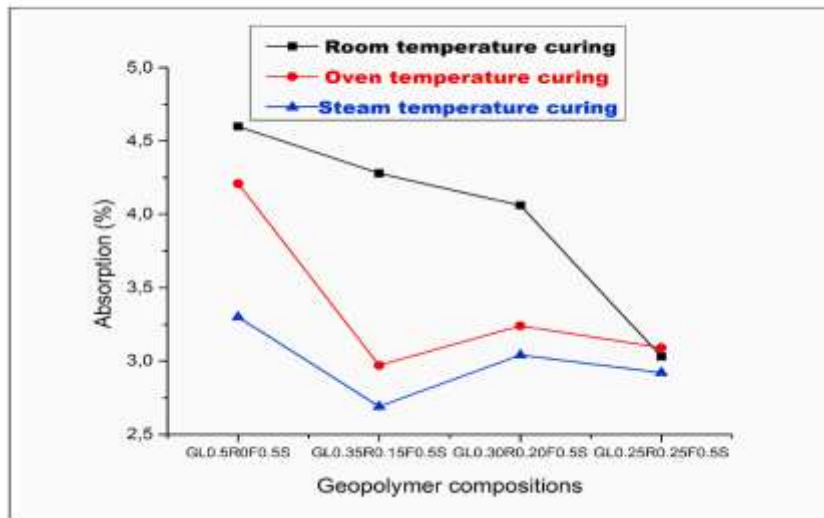


Figure 41: Absorption d'eau des composites géopolymères après les différents cycles ambiants.

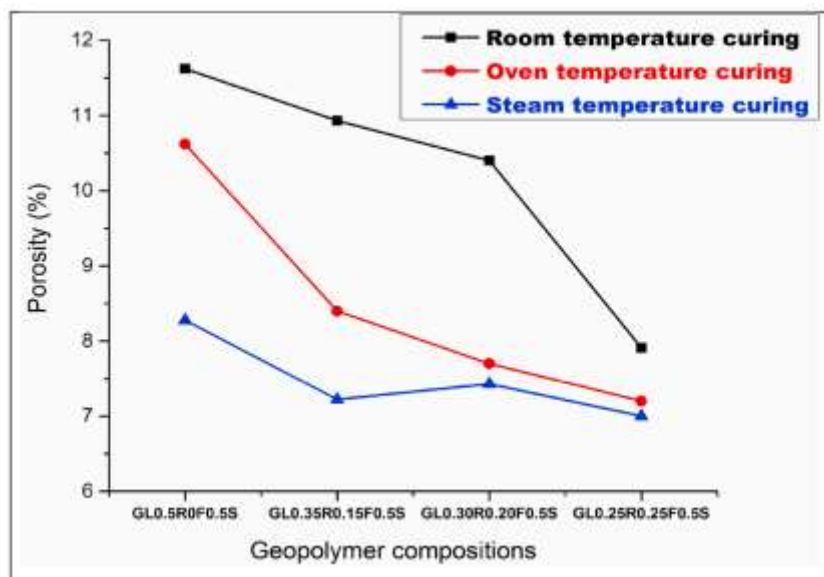


Figure 42: Porosité apparente des composites géopolymères après les différents cycles ambiants.

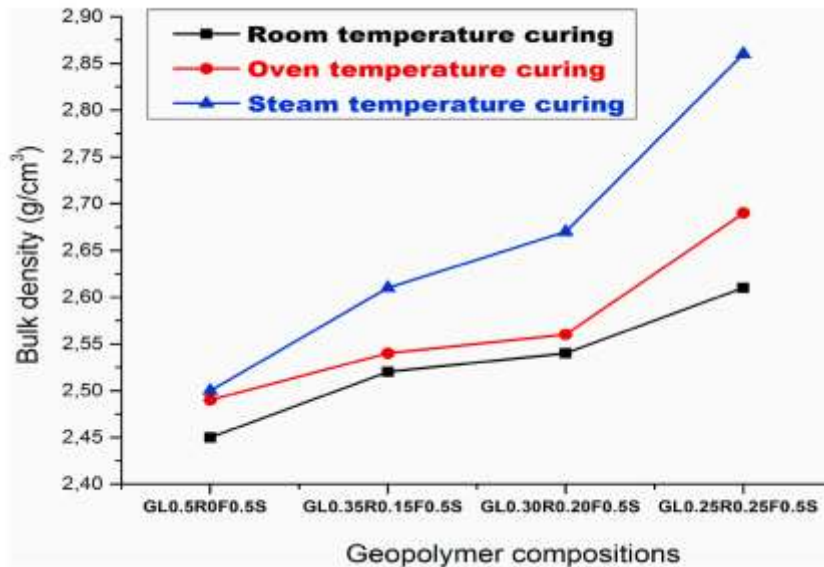


Figure 43: Masse volumique des composites géopolymères après les différents cycles ambiants.

e. Propriétés mécaniques : Résistance à la flexion

La **Figure 44** présente la résistance à la flexion des composites géopolymères, à savoir $GL_{1-y-z}R_yF_zS$. Pour les échantillons à température ambiante (RTC), les résistances à la flexion à 28 jours sont de 8,35, 14,23, 15,40 et 16,89 MPa pour les composites géopolymères à base de latérite contenant 0, 15, 20 et 25% de cendres de balle de riz (CBR) respectivement. L'augmentation de la résistance à la flexion de 8,35 à 15,40 MPa avec l'augmentation de la teneur en CBR jusqu'à 20 %, est liée à la libération de Si-oligomères. La libération de Si-oligomères par dissolution de la silice réactive des cendres de balle de riz qui se polymérise avec le fer et l'aluminium, ce qui entraîne une bonne polycondensation. La faible augmentation de la résistance de 15,40 à 16,89 MPa observée après l'ajout de 20 et 25 % de CBR est probablement due au fait que l'ensemble du système est devenu plus riche en Si-oligomères. Il est bien connu dans la littérature que lorsque la matrice du géopolymère est saturée de liaisons Si-O-Si au lieu de liaisons Si-O-Al, on s'attend à un développement plus faible de la résistance. En outre, ce développement de la résistance enregistré sur les échantillons passés au curage à la température ambiante contribue une fois de plus à montrer que la kaolinite dans la latérite riche en fer n'est pas de nature purement cristalline et s'est donc partiellement dissoute dans une solution alcaline. Il est à noter qu'à température ambiante, l'humidité est facilement contrôlée, mais la température ne semble pas suffisante pour une réactivité efficace des minéraux de fer. Dans de OTC, l'évaporation précoce de l'eau est responsable du développement de pores interconnectés, ce qui limite la réactivité des minéraux de fer. On s'attend à ce que le contrôle

de l'humidité à 80 °C favorise la réactivité des minéraux de fer et améliore la dissolution motivée par le caractère amorphe de la kaolinité présente dans la latérite brute. Ce qui conduirait à une densification des matrices géopolymères et l'obtention d'une résistance mécanique élevée.

Lorsque les composites géopolymères ont été étuvés à 80 °C sans contrôle de l'humidité, la résistance à la flexion des échantillons étiquetés $GL_{1-y-z}R_yS$ sont de 13,9, 20,5, 25,01 et 28,81 MPa, avec 0, 15, 20 et 25% de CBR, respectivement (**Figure 44**). L'augmentation de la performance mécanique enregistrée sur ces échantillons pourrait être due à la formation de ferrisilicates. Ce qui renforce les matrices composites géopolymères à base de latérite (structure compacte et dense); justifiant la résistance plus élevée que dans le cas de RTC.

Il semble que la température de 80°C appliquée en présence d'une humidité relative améliore à la fois la dissolution des précurseurs solides et la formation des ferrisilicates. Le curage à humidité contrôlée (80 °C avec 65% d'humidité relative) a permis d'obtenir les valeurs de résistance à la flexion suivantes: 22,25 ; 23,92 ; 31,06 et 56,41 MPa pour les échantillons contenant 0, 15, 20 et 25% de CBR. Ceci montre l'importance de l'eau (dans l'humidité contrôlée) au cours de ce type de curage qui a contribué à l'optimisation de la réaction de géopolymérisation. La libération brusque des molécules d'eau dans le mode de curage à l'étuve affecte le développement de la résistance dans les mêmes formulations justifiant la différence observée. Cette observation correspond à celles de Dimas et al. en 2009, El-nagas et al. en 2017 et Park et al. en 2018 qui affirment que la présence d'eau fortement contenue dans de petits vides et pores sur le géopolymère est un facteur de risque [259, 260, 261]. Cette eau est donc nécessaire à la stabilité ou à l'équilibre du réseau géopolymère conduisant à la l'absence de microfissures ou de fissures qui pourraient limiter le développement de la résistance. Ce comportement correspond aux conclusions de Kaze, et al. en 2018, Kamseu et al. en 2020 Gallup et al. en 1989 et 1991 qui ont affirmé que les composés de silicate de fer sont formés par la combinaison de minéraux de fer réactifs tels que la goethite et le silicate réactif en milieu alcalin durcis entre 50 et 200 °C [39, 42, 250, 251]. L'hypothèse de l'amélioration de la dissolution du précurseur solide à une humidité relative élevée ainsi que la formation importante de ferrisilicate sont en accord avec les conclusions de Gallup justifiant le développement d'une matrice forte (**Figure 44**) [250].

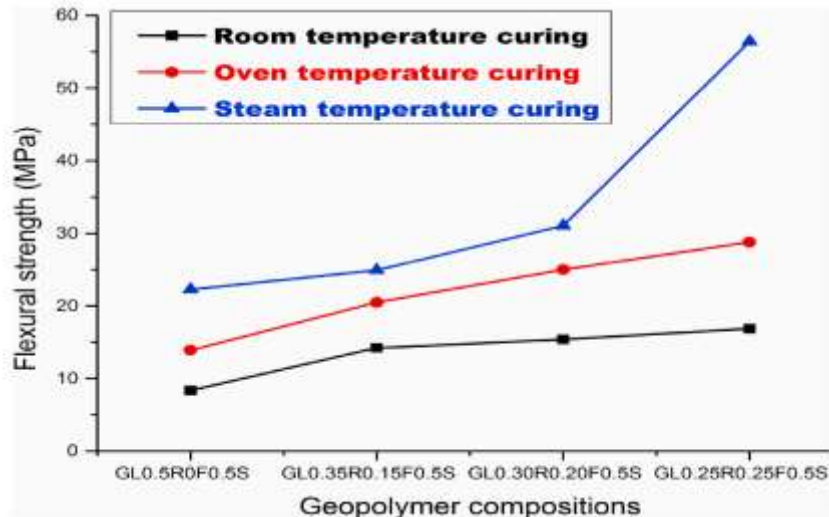


Figure 44: Résistance à la flexion des composites géopolymères à différents les différents cycles ambiants.

f. Microstructures des composites géopolymères à base de latérite non-calcinée après curage à l'étuve et contrôle d'humidité

La **Figure 45** présente la microstructure à différents grossissements des composites géopolymères contenant 0, 15, 20 et 25 % de cendres de balle de riz qui ont subi le mode de curage OTC. D'après la **Figure 45A**, les micrographes des composites géopolymères ne contenant pas de cendre de balle de riz présentent une structure inhomogène avec des microfissures et une porosité. La présence de vides ouverts et de la porosité pourraient être due à la faible valeur des rapports $Si/Al = 1,20$ et $Si/Fe = 0,82$ [39]. En général, les rapports $Si/Al = 2$ et $Si/Fe > 1$ sont nécessaires pour la polycondensation élevée qui favorise le développement d'une matrice solide et compacte [39,42]. Par conséquent, dans ces matrices dont les rapports Si/Al et Si/Fe sont plus faibles, la libération des espèces Fe, Si et Al dans le milieu alcalin n'est pas suffisante pour former des liaisons chimiques fortes comme le polysialate (N-A-S-H), le ferrosialate (N-A-F-S-H) et le ferrisilicate (N-S-F-H) responsables du développement de structures denses qui pourraient assurer le maintien de l'intégrité de la structure, assurant une meilleure résistance. Cette tendance correspond assez bien aux valeurs d'absorption d'eau et de porosité observées dans les **Figures 41 et 42**. Les échantillons de composites géopolymères sans cendre de balle de riz ont développé une plus grande porosité permettant la rétention d'eau par rapport à ceux contenant des cendres de balle de riz à différentes proportions, ce qui réduit les vides ouverts et rend la matrice plus résistante à l'eau plus compacte et plus dense. Les échantillons de géopolymères sans cendre de balle de riz possèdent une grande porosité d'eau par rapport à ceux contenant des cendres de balle de riz à différents dosages, ce qui réduit les

vides ouverts et rend la matrice plus compacte et plus dense. Les matrices développées par les composites géopolymères sans cendres de riz (**Figure 45A**) sont cohérentes avec les résultats de DRX et la IRTF qui ont révélé qu'après la réaction, les phases cristallines telles que la kaolinite et la goéthite initialement présentes dans la latérite brute ont également été retrouvées dans le DRX des produits géopolymères, ce qui justifie leur altération partielle en milieu alcalin. De plus, les micrographes montrent également la présence de formes en feuillets qui pourraient être liées à la kaolinite ou à l'illite n'ayant pas réagi et présentes au sein de la latérite et du sable utilisés comme agrégats, respectivement. En comparaison avec les résultats mécaniques, il est évident que plus les microfissures ne sont prononcées, plus les résistances à la flexion sont faibles (13,9, 20,5, 25,01 et 28,81 MPa respectivement pour les géopolymères contenant 0, 15, 20 et 25 % de cendres de balle de riz). Pour les échantillons contenant 15 et 25 % de silice réactive (**Figures 45B et 45C**), on observe une réduction des vides ouverts et des microfissures par rapport à $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ -OTC (utilisé comme référence sans cendre de riz).

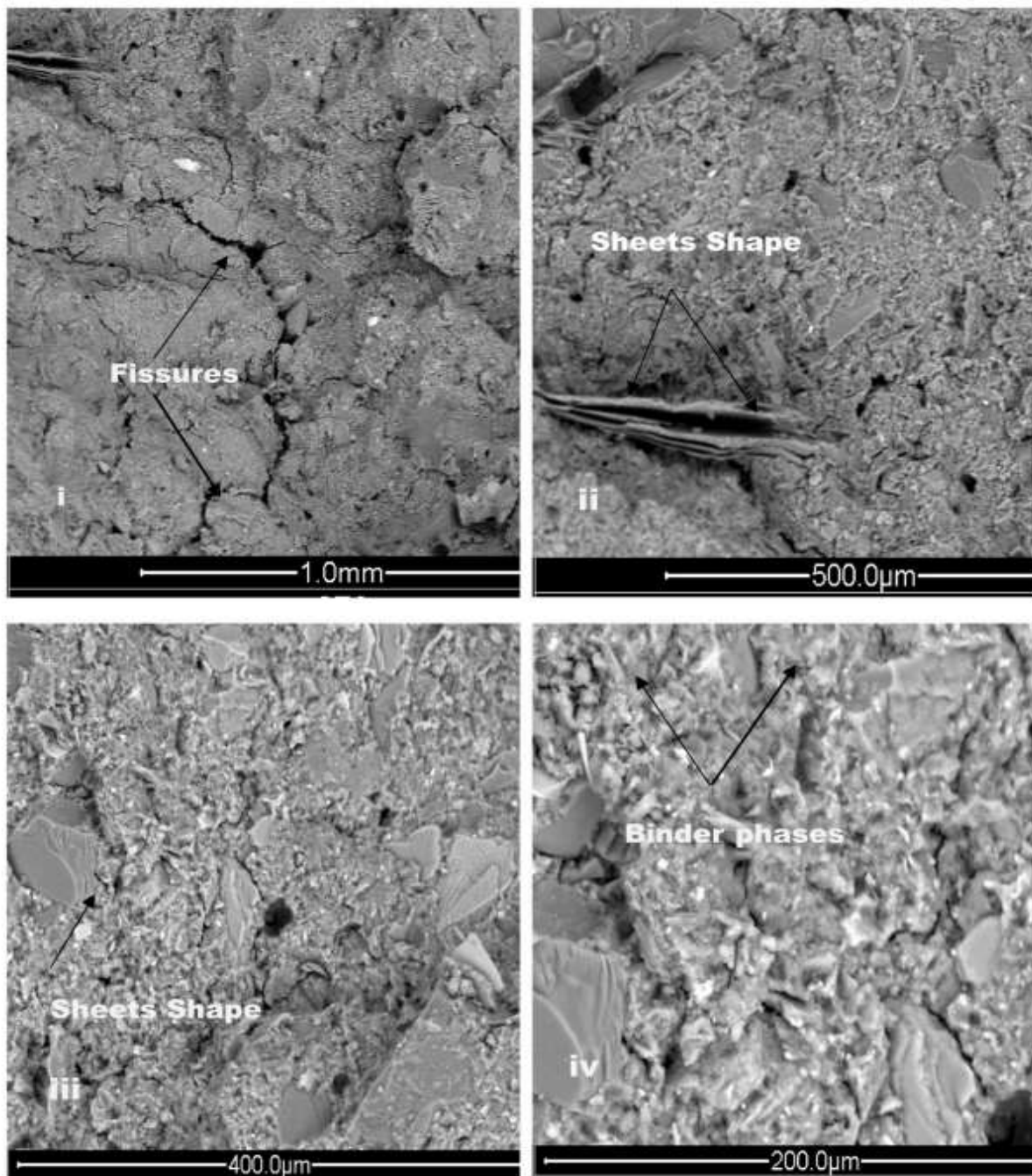


Figure 45A : Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.5}R_{0.5}F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (OTC) à différents grossissements (i) 1mm, (ii) 500µm, (iii) 400µm et (iv) 200µm.

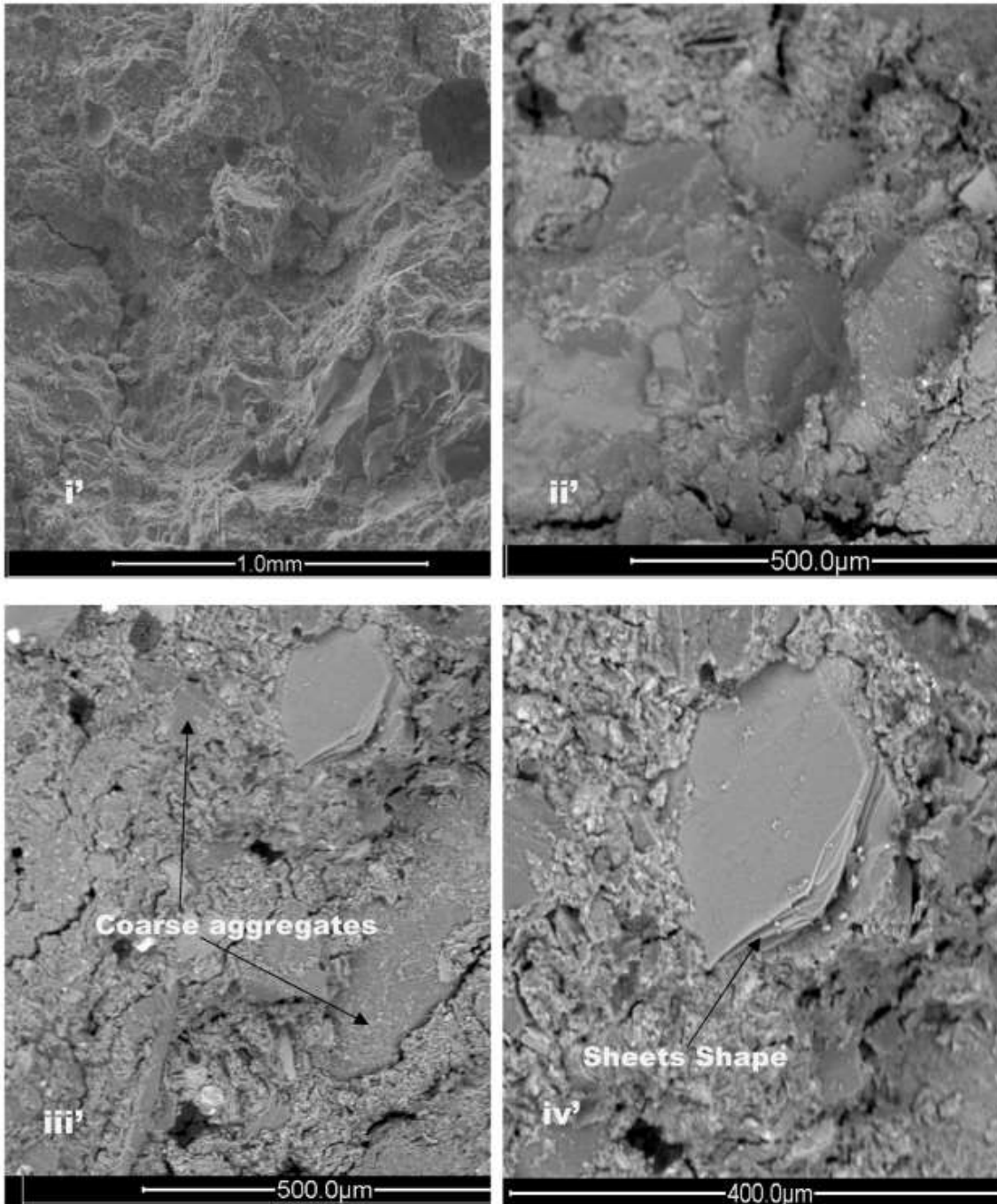


Figure 45B: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (OTC) à différents grossissements (i') 1mm, (ii') 500µm, (iii') 400µm et (iv') 200µm.

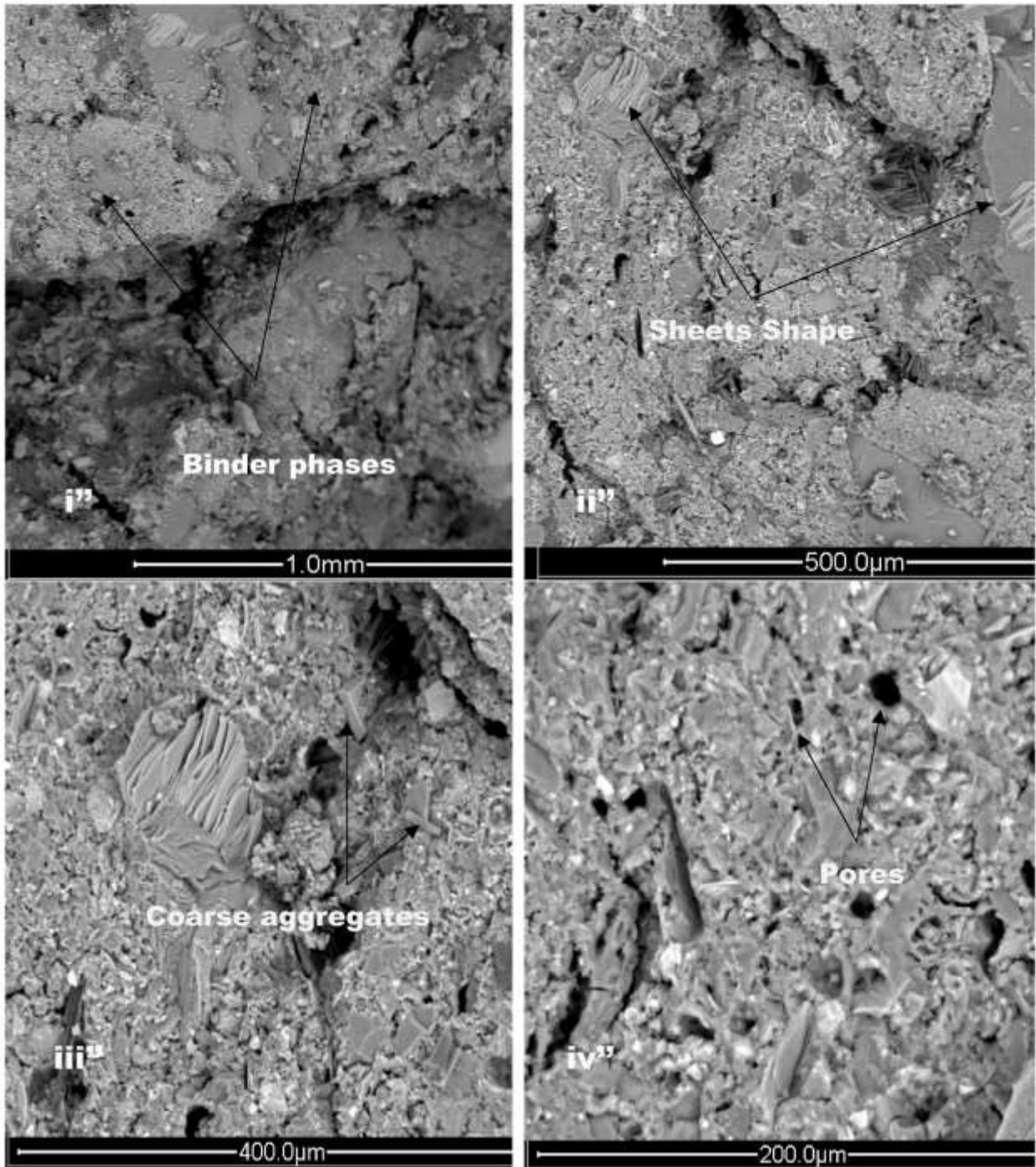


Figure 45C: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (OTC) à différents grossissements (i'') 1mm, (ii'') 500µm, (iii'') 400µm et (iv'') 200µm.

Les micrographies ESEM des composites géopolymères ayant subi le cycle ambiant STC et visualisées à différents grossissements sont présentés à la **Figure 46**. Par rapport à celles de l'OTC, on peut observer que les structures sont plus denses et homogènes. Ceci est dû au fait que la présence d'eau sous forme d'humidité dans le système au cours de la réaction est contrôlée

et participe à la réaction, ce qui rend le fer plus apte à former des polymères solides (ferrisilicates). Cette compacité de la structure est liée à la réaction entre les composés de Si et de Fe qui entraîne la formation de liaisons covalentes Fe-Si. Les micrographies ont également révélé que lorsque la quantité de cendres de balle de riz augmente, la structure devient plus dense, comme cela a été observé lors de la polymérisation en milieu OTC (**Figure 46A-C**). Les valeurs de résistance à la flexion augmentent au fur et à mesure que les microfissures diminuent, ce qui justifie les résistances élevées obtenues sur les échantillons lors du cycle ambiant à humidité contrôlée (22,30 ; 24,92 et 56,41 MPa respectivement pour les géopolymères contenant 15 et 25 % de balle de riz). Ainsi, l'ajout de cendres de balle de riz dans l'ensemble du système fournit plus de Si-oligomères en contact avec la solution alcaline lors de la polymérisation dans le système de contrôle d'humidité. Cette libération de Si favorise la polymérisation avec d'autres constituants tels qu'Al et Fe qui ont permis d'obtenir une structure solide et des performances mécaniques élevées (**Figure 46**). Cependant, il est nécessaire de noter que l'application du curage sous contrôle de l'humidité est le principal paramètre qui permet le développement d'une résistance élevée et des performances mécaniques plus élevées. C'est la conséquence des réactions de dissolution et de polycondensation sous humidité contrôlée. À fort grossissement ($\times 1000$), les feuillettes sont également représentés et à des faibles grossissements ($\times 250$) la présence de quelques pores et de vides ouverts n'est pas uniformément répartie dans les matrices.

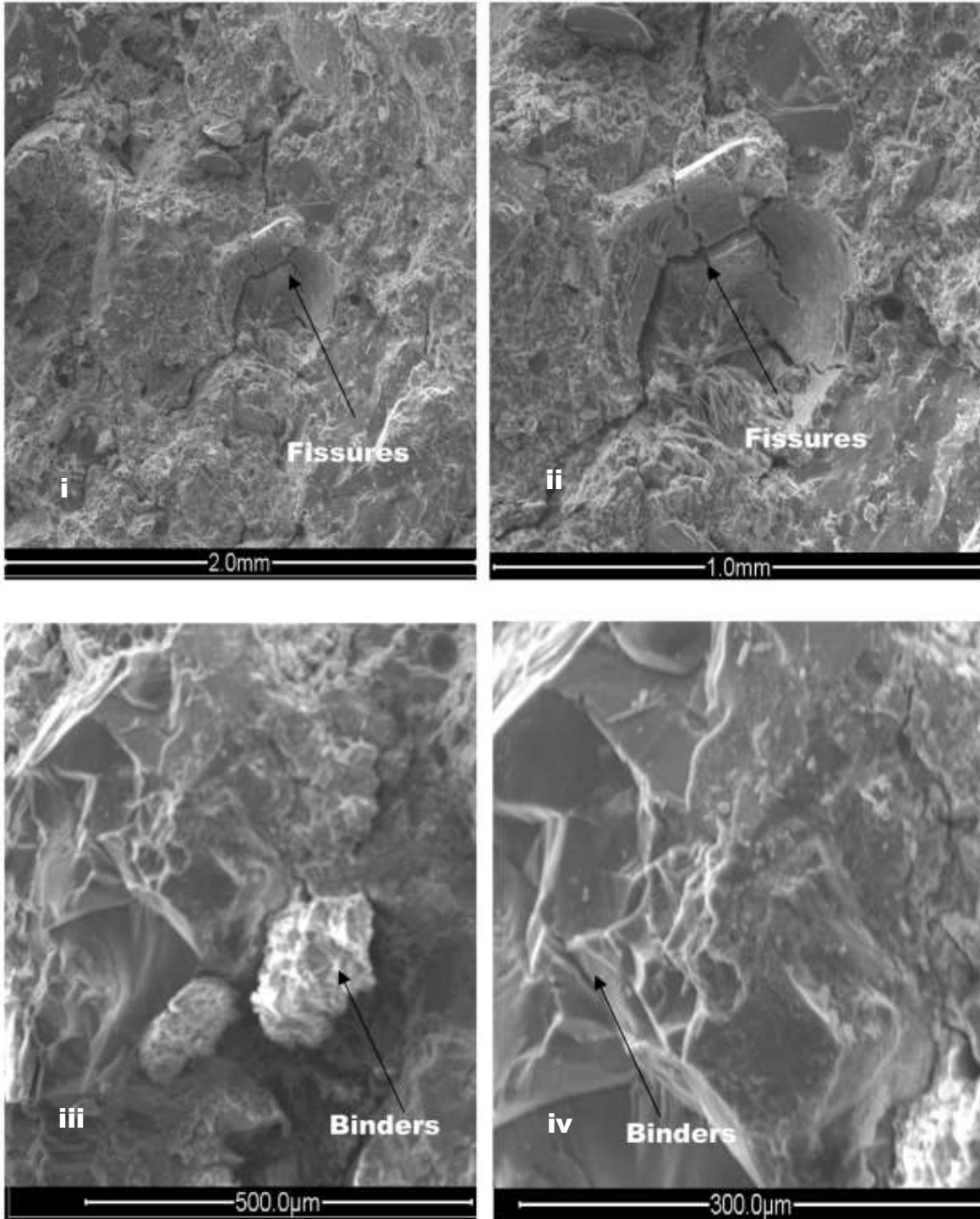


Figure 46A: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (STC) à différents grossissements (i) 1mm, (ii) 500µm, (iii) 400µm et (iv) 300µm.

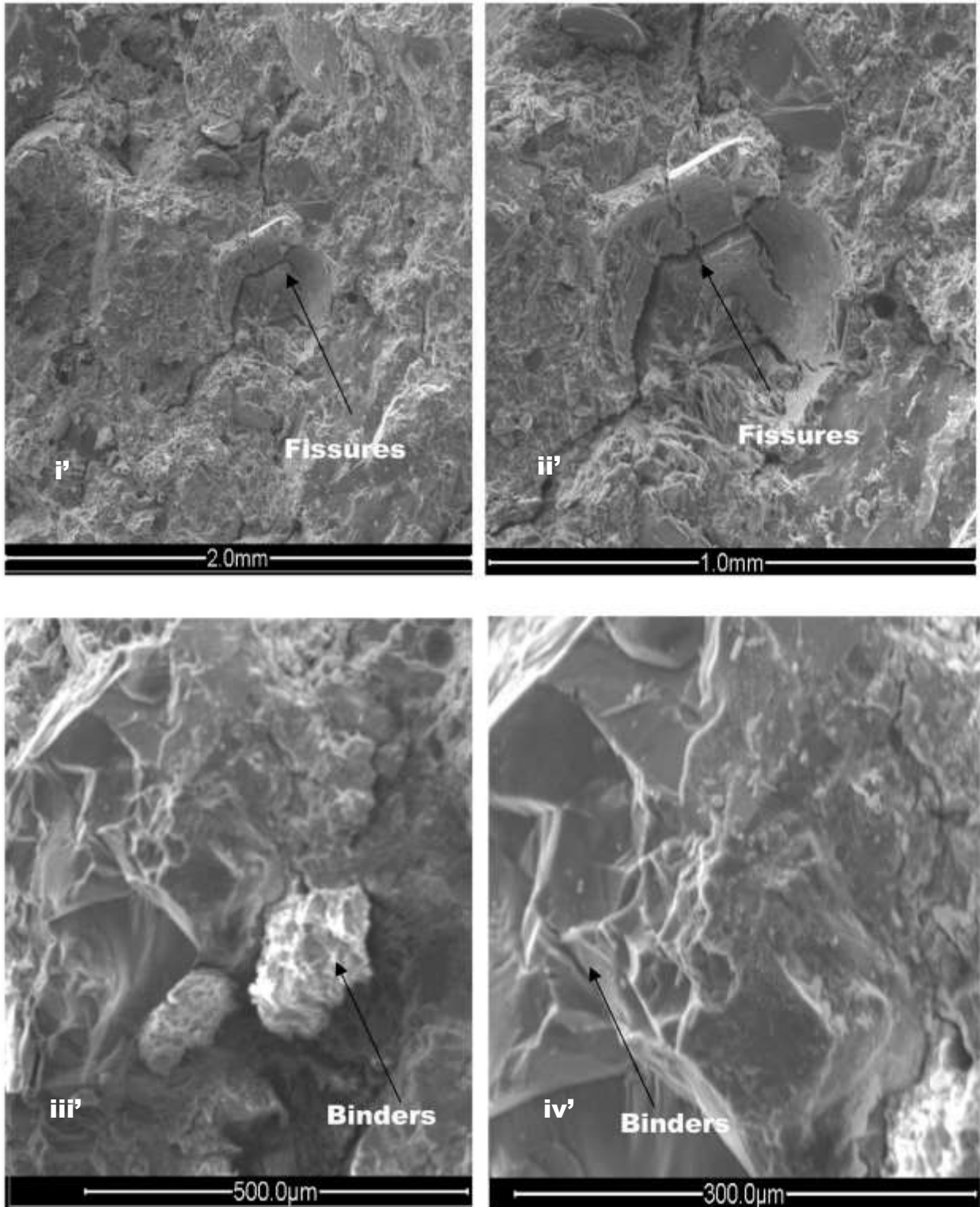


Figure 46B: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (STC) à différents grossissements (i') 1mm, (ii') 500µm, (iii') 400µm et (iv') 300µm.

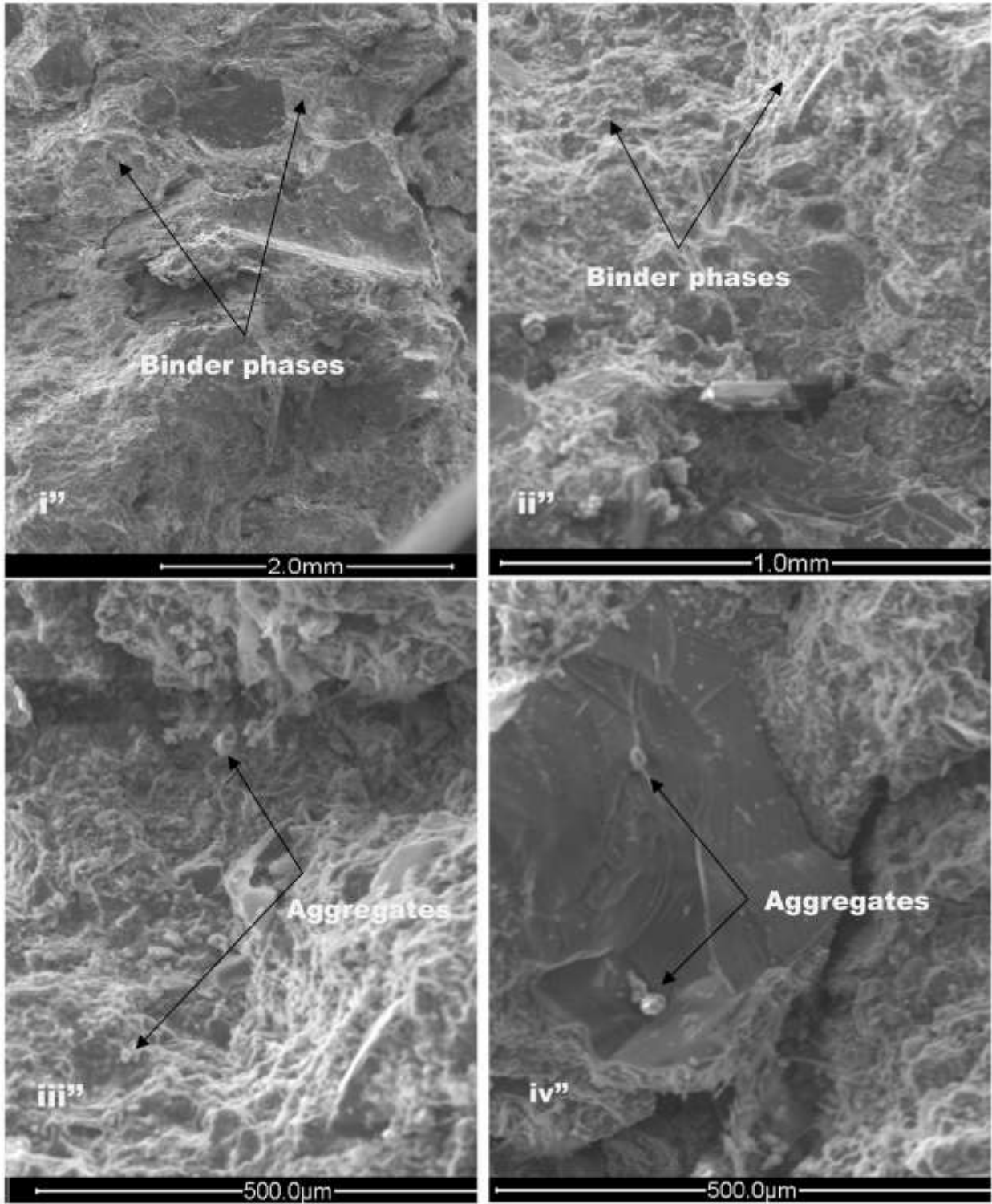


Figure 46C: Image ESEM des composites géopolymères $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (STC) à différents grossissements (i'') 2mm, (ii'') 1mm, (iii'') 500µm et (iv'') 200µm.

Le cycle ambiant affecte la densification des composites géopolymères : lorsque le mode de curage est OTC (caractérisé par le départ rapide de l'eau), la structure est moins dense par rapport à STC (humidité contrôlée). Les résultats sont en accord avec la résistance mécanique qui a donné des valeurs plus élevées pour le STC avec des structures plus denses que pour l'OTC (**Figure 44**). Ces résultats correspondent à ceux de Kamseu et al. en 2020 qui ont démontré que le contrôle d'humidité dans la synthèse de composites géopolymères à partir de latérite riche en fer permet la formation de ferrosialate et de ferrisilicates [42].

g. Microscopie par intrusion des composites géopolymères à base de latérite non-calcinée

Les variations du volume cumulé de pore des composites géopolymères sélectionnés, à savoir $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$, $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$ et $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$, sont présentées à la **Figure 47**. Il apparaît que les cycles ambiants affectent significativement le volume cumulé des pores enregistré dans tous les composites géopolymères. Pour les composites géopolymères $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$, $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$, et $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$, les valeurs du volume de pore cumulé sont de 71,30, 75,24 et 42,41 mm^3/g respectivement, lors du cycle ambiant à la température ambiante (RTC). Cette réduction est liée à l'action soluble des espèces Si de la cendre de balle de riz qui réagissent avec les espèces Al et Fe et remplissent les espaces poreux. Dans le cas des échantillons ayant subi le cycle ambiant à l'étuve (OTC) et sous contrôle d'humidité (STC), ces valeurs sont de 51,90, 56,53 et 52,30 mm^3/g ; 67,50, 59,20 et 26,44 mm^3/g respectivement pour le $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$, $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$ et $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$. La réduction du volume spécifique des pores avec l'incorporation de cendres de balle de riz, ainsi qu'aux modes de curages OTC et STC est liée à la densification de la structure conduisant à peu de pores accessibles dans les matrices. En outre, cette réduction plus prononcée dans l'échantillon $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ contenant 25 % de cendres de balle de riz, pourrait être expliquée par le fait que l'application du cycle ambiant STC sous humidité contrôlée a optimisé la réaction de géopolymérisation. Ceci est suivi par une bonne polycondensation et polymérisation entre les espèces Si, Al et Fe rendant la matrice plus homogène avec peu de vides ouverts disponibles, de micro-vides et de pores capillaires. Par conséquent, l'ajout de cendres de balle de riz augmente positivement la réactivité des latérites non-calcinées pour la synthèse des composites géopolymères à base de latérite lors de l'application du mode de curage par contrôle d'humidité (65%) favorisant la formation de composés de silicate de fer qui ont contribué au renforcement des structures. Les valeurs élevées des volumes de pores enregistrés sur l'échantillon $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ (51,90, 67,50 et 71,30 mm^3/g ; en appliquant les cycles ambiants OTC, STC et RTC, respectivement) sans cendres de balle de

riz correspondent tout à fait à sa microstructure qui présente des vides ouverts et des microfissures par rapport aux autres. Cela est probablement dû à la faible cohésion entre les différentes composantes causée par le faible rapport Si/ Al dans la latérite corrodée comme cela a été rapporté par d'autres [42]. Par conséquent, l'action combinée des agrégats fins et des cendres de balle de riz a permis de combler les vides et d'établir une bonne force d'adhérence de réticulation entre les différents constituants, avec moins de pores dans les matrices composites géopolymères à base de latérite lorsque les modes de curage OTC et STC sont appliqués plutôt que RTC (**Figure 47B et C**).

Un comportement similaire a été observé par d'autres auteurs qui ont remplacé le métakaolin par des agrégats granulats fins (granite, sable, pegmatite, feldspath, etc.) et ont constaté que la matrice géopolymère devenait plus dense et compacte, avec une porosité plus faible.) [262 , 263 , 264].

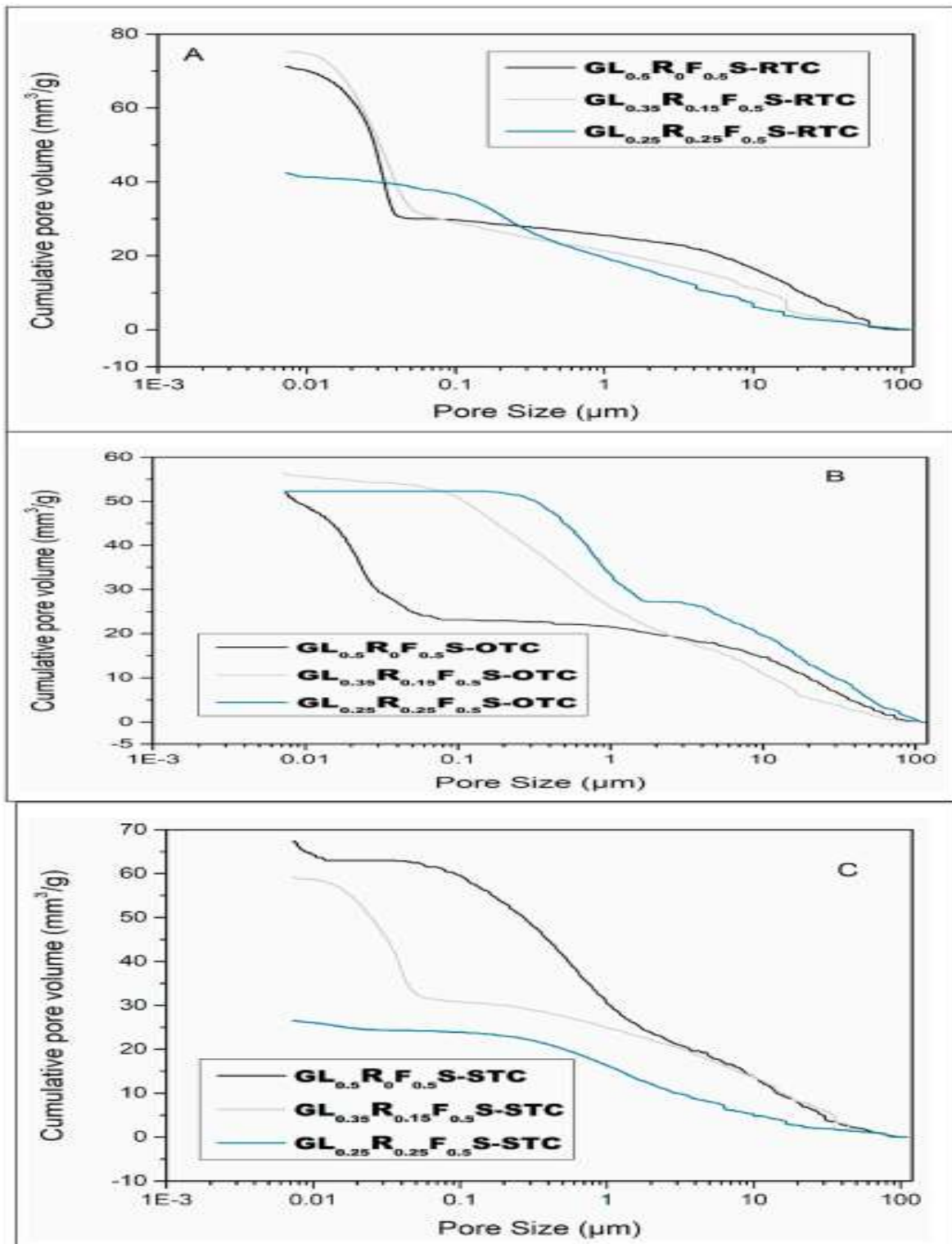


Figure 47: Distribution des volumes cumulés de pores pour les composites géopolymères à base de latérite (A) RTC, (B) OTC (B) et (C) STC.

La **Figure 48** montre la distribution de la taille des pores dans la microstructure des composites géopolymères $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$, $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$ et $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ sélectionnés,

respectivement (**Figure 48A, 48B et 48C**). D'après la **Figure 48**, la distribution des pores dans les échantillons $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ est bimodale et varie entre 0,01-0,1 μm et 5-100 μm , /0,01-0,1 μm et 1-100 μm , lorsque les modes de curage RTC et OTC sont appliqués. À l'exception de STC où l'on observe une distribution trimodale de la taille des pores comprise entre 0,009-0,0015 μm , 0,1-7,0 μm et 8,0-100 μm . L'incorporation de silice réactive (contenue dans les cendres de balle de riz) dans les composites géopolymères à base de latérite a diminué la taille des pores (**Figure 48**). Ainsi, l'utilisation de silice réactive et d'agrégats fins contribue à réduire les macropores, soit par l'effet des particules de stationnement, soit par l'établissement de Si-O-Fe et Si-O-Al conduisant à la formation de ferrisilicate qui densifie la matrice. Cependant, le dernier intervalle de la distribution de la taille des pores dans tous les échantillons de géopolymères est probablement dû à la présence de vides ouverts et de microfissures qui n'ont pas pu être analysés. Selon les travaux de Kaze et al. en 2018 et de Kamseu et al. en 2020 ces grands vides ou pores sont soit attribués à la présence d'une couche d'eau, soit à la présence de bulles d'air libérées par la corrosion des minéraux de fer dans l'activateur alcalin ou à l'évaporation soudaine de molécules d'eau lors du traitement à l'étuve sans contrôle de l'humidité [39, 42].

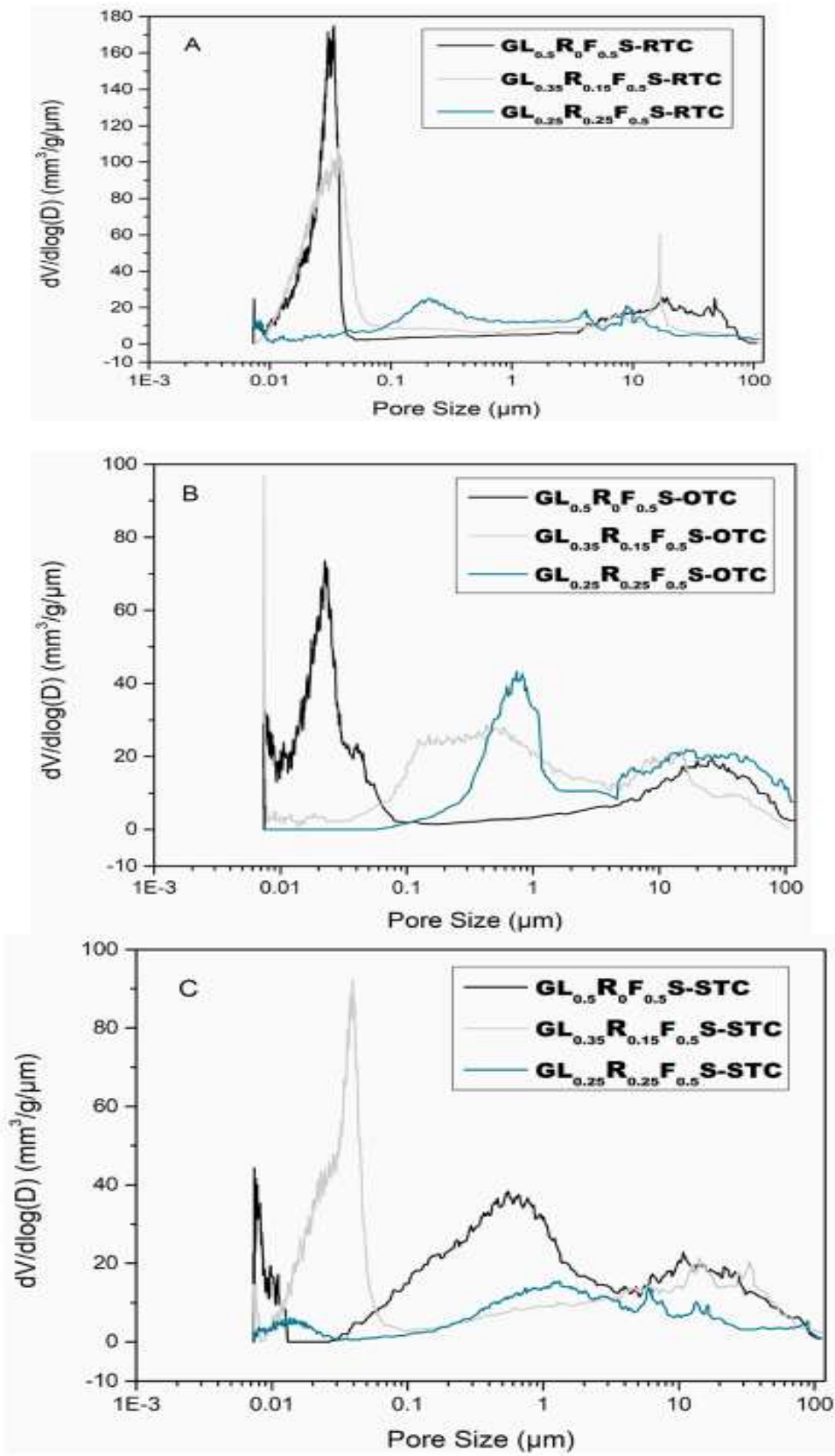


Figure 48: Distribution des tailles des pores des composites géopolymères à base de latérite après différents cycle ambiant (A) RTC, (B), OTC , et (C), STC.

La **Figure 49** met en évidence les variations superposées du volume spécifique de pores (**Figure 49A**) et de la distribution de la taille des pores (**Figure 49B**) de la formulation $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ (composite géopolymère ayant la résistance la plus élevée) à différents cycles aux différents modes de curage. D'après la **Figure 49A**, le volume spécifique est de $42,41 \text{ mm}^3/\text{g}$ lorsque le mode RTC est appliqué, cette valeur augmente jusqu'à $52,30 \text{ mm}^3/\text{g}$ en mode OTC. Cette augmentation lors de l'application en mode OTC est due aux vides et pores accessibles qui se forment dans la matrice du géopolymère. Il est bien connu dans la littérature que l'augmentation de la température améliore la cohésion, la densification et le développement de la résistance des produits géopolymères [265 , 266, 267]. Dans le cas de ces travaux, l'utilisation du cycle ambiant à l'étuve (OTC) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, favorise à la fois la dissolution des matières premières et le départ soudain des molécules d'eau conduisant à la formation de vides ouverts observés sur les micrographes. Par ailleurs, les échantillons obtenus étaient denses et résistants, mais ils présentaient une matrice poreuse avec une structure spongieuse [42]. Kaze et al. en 2018 et Kamseu et al. en 2020 ont observé une structure similaire en combinant de la latérite avec de la silice réactive à différents dosages, suivis d'un curage à l'étuve à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ et sans contrôle de l'humidité [39, 42]. Lorsque le mode de curage est (STC) sous humidité contrôlée ($80 \text{ }^\circ\text{C}$, 65%), le volume poreux spécifique diminue et atteint $26,44 \text{ mm}^3/\text{g}$, ainsi, le mode (STC), a optimisé le processus de géopolymérisation avec la formation d'une matrice rigide et homogène avec des pores interconnectés par le gel. Ce mode de curage permet un processus qui produit des composites géopolymères latéritiques avec des structures denses qui peuvent résister à des conditions extrêmes. Ceci est bien expliqué dans la **Figure 49** où l'échantillon après STC présente une porosité plus faible, suivi par l'OTC et de RTC, respectivement. Ce résultat est en accord avec l'analyse MEB et les propriétés mécaniques. Ainsi, l'application du mode de curage par contrôle d'humidité dans la synthèse de composites géopolymères à base de latérite est le meilleur moyen de développer des composites performants et durables.

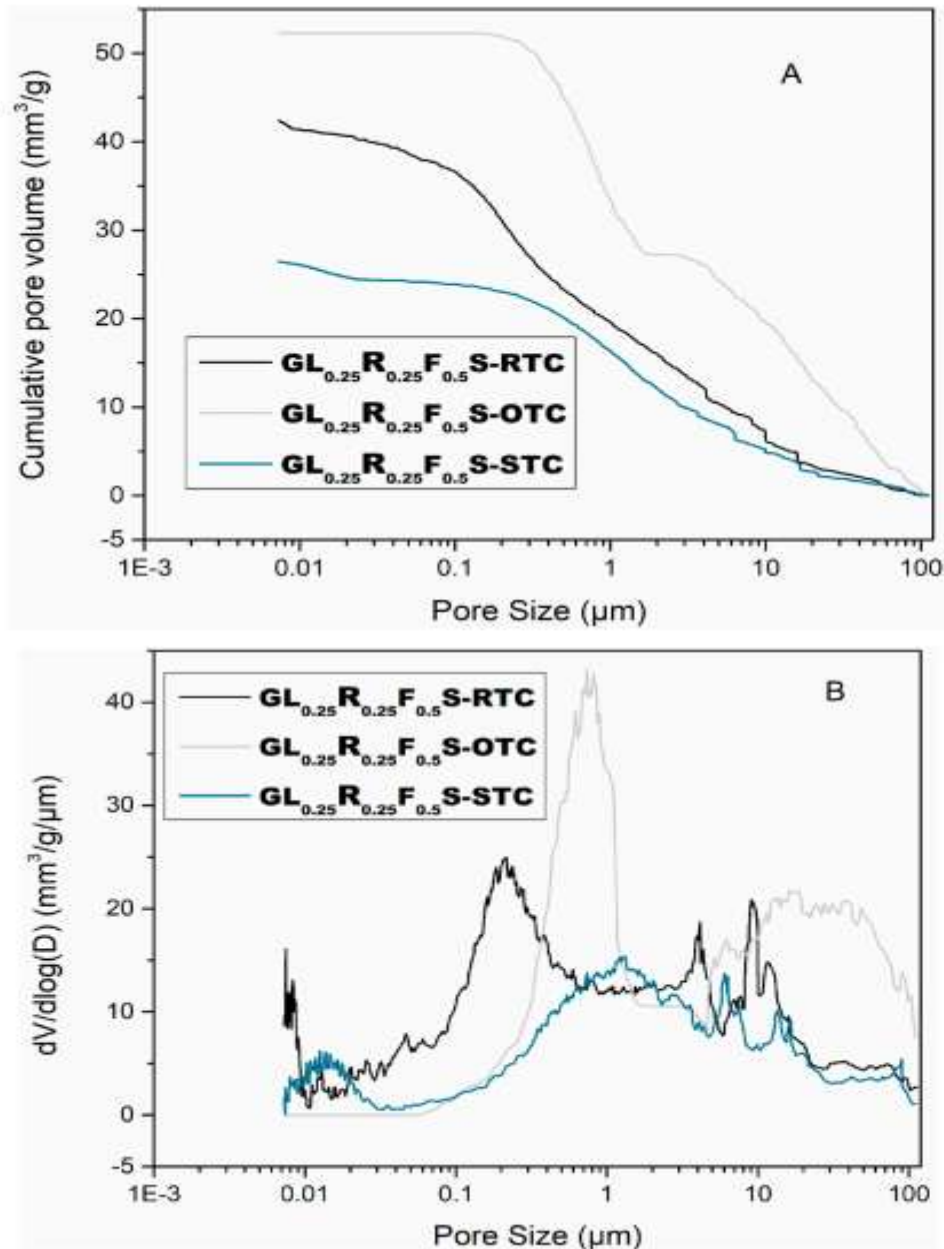


Figure 49: (A) Volume cumulé des pores et (B) distribution de la taille des pores du composite géopolymère à base de latérite $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ en appliquant les modes de curage RTC, OTC et STC.

III.3.3 Conclusion partielle

Cette partie de travail traite de l'élaboration et de la caractérisation de composites géopolymères à base de latérite non calcinée à différents cycles ambiants. cycle ambiant à température ambiante (RTC), cycle ambiant à l'étuve (OTC) et cycle ambiant sous contrôle d'humidité (STC). L'objectif principal c'est l'identification du cycle ambiant plus approprié pour obtenir des matrices à haute résistance avec une porosité réduite. Après étude, les

conclusions suivantes peuvent être tirées : Le mode (RTC) ne permet pas une participation efficace des ions de fer réactifs présents dans la goethite, l'hématite et les autres métaux lourds ; Le mode OTC permet d'activer avec succès les ions de fer ; Cependant, l'évaporation précoce de l'eau affecte la dissolution complète et l'efficacité des matrices ; L'application de STC sous humidité contrôlée (>65%) a optimisé la réaction de géopolymérisation et amélioré la polymérisation/polycondensation, réduit la porosité dans les matrices permettant d'obtenir une résistance mécanique élevée ; La faible résistance à la flexion enregistrée sur les échantillons appliquant après les modes OTC et RTC est liée au non contrôle de l'eau libérée pendant l'étape de séchage, ce qui a entraîné la formation de fissures, de fentes et de vides ouverts dans les matrices ; L'ajout de la silice réactive dans l'ensemble du système a permis la formation d'une nouvelle phase à travers les composés de silicate de fer, (selon l'analyse XRD) à côté du polysialate de sodium amorphe, du polyferrosialate et des ferrisilicates qui étendent le réseau de géopolymères et contribuent à la densification de la matrice.

III. 4 LIANTS GEOPOLYMERES A BASE D'ALUMINOSILICATE RICHE EN FER ET COMPORTEMENT A HAUTE ET BASSE TEMPERATURE

Le Cameroun dispose d'une grande quantité de latérite, dont la valorisation est peu connue. Comme cela a été vu dans l'introduction, la latérite ou sol latéritique se forme lors de l'altération des roches, enrichie en éléments de fer et d'aluminium. Ces matériaux (plus disponibles dans la zone tropicale selon Mbumbia et al. 2000al. sont utilisés comme précurseurs solides pour la synthèse d'un liant géopolymère. Cette approche a permis de limiter les dommages environnementaux liés à la production de liants cimentaires couramment utilisés, tels que le ciment et la chaux.

Dans cette partie, le liant géopolymère a été obtenu par un processus de consolidation et par activation de matériaux d'aluminosilicate amorphes (latérite calcinée et mélange métakaolin-hématite) avec une solution alcaline. Pourquoi utiliser le modèle métakaolin-hématite ? En effet, l'idée est de reproduire cette matière première (latérite) non disponible en zone Nord et faire une étude comparative.

III.4.1 Matières premières : Latérite, Métakaolin, hématite et solutions alcalines

a. Composition chimique

Deux poudres d'aluminosilicate à savoir, la latérite calcinée (Lc) et un mélange de 51,68 % de métakaolin et 48,32 % d'hématite (MF), ont été utilisées comme matériaux de base pour la formulation de liants géopolymères. Le modèle basé sur l'hématite et le métakaolin a été établi pour formuler un composé identique à la latérite disponible uniquement dans les zones tropicales [268]. Le métakaolin (MK) a été obtenu auprès d'AGS-Minerals, et l'hématite (98%) a été fournie par Alfa Aesar. Les détails des différents matériaux utilisés sont présentés dans le **Tableau 15**.

Tableau 15: Caractéristique des matières premières.

Précurseurs solides et liquides	Pureté (%)	Composition chimique	Fournisseurs
Latérite calcinée	//	45,19%Fe ₂ O ₃ .20%Al ₂ O ₃ .28,32%SiO ₂	Région du centre au Cameroun
Métakaolin	//	55%Al ₂ O ₃ .40%SiO ₂	AGS-Minéreaux
Hématite	98	Fe ₂ O ₃	Alfa Aesar

Hydroxyde de sodium	97	NaOH	AGROS ORGANICS
Hydroxyde de potassium	85	KOH	
Silicate de sodium	//	14,32% SiO ₂ .6, 41%Na ₂ O.64, 2%H ₂ O	Woellner
Silicate de potassium	//	27,5% SiO ₂ .8, 3%Na ₂ O.79, 8%H ₂ O	

La latérite brute (LC25) a été collectée, concassée, séchée, broyée et tamisée à 200 µm avant d'être calcinée dans un four à 700 °C pendant 4 h avec une vitesse de 5°/ min pour obtenir Lc. Deux solutions alcalines (9 M de Na et 4 M de K) ont été utilisées. Les solutions ont été préparées en mélangeant premièrement une quantité d'hydroxyde de sodium ou de potassium avec une quantité de silicate de sodium ou de potassium respectivement. Les mélanges ont été réalisés de manière à ce que le rapport molaire de SiO₂/ Na₂O ou SiO₂/K₂O soit égal à 1,3. B

b. Granulométrie, surface spécifique et mouillabilité

La distribution de la taille des particules dans les échantillons de latérite calcinée (Lc) et du modèle métakaolin-hématite (MF) est présentée dans la **Figure 50**. L'échantillon Lc présente une contribution majeure centrée sur environ 1 µm avec un élargissement à environ 6 µm. Pour MF, la courbe est composée de trois contributions centrées à 0,4 ; 1,5 et 4 µm, qui sont attribuées à la muscovite, au métakaolin et au quartz respectivement [269]. La même gamme centrée sur 1 µm est commune aux deux échantillons et peut être attribuée à la phase amorphe. Les valeurs de surface spécifique (BET) de Lc (25 m²/g) et MF (9 m²/g) (**Tableau 12**) sont liées à la composition des matières premières [270]. En outre, la mouillabilité est également différente (418 et 646 µL/g pour Lc et MF, respectivement). Ces différences suggèrent des réactivités différentes pour les deux aluminosilicates utilisés dans ce travail même s'il faut noter que le modèle métakaolin-hématite a été réalisé de telle sorte ses rapports Si/Al et Si/Fe soient identiques à ceux de la latérite utilisée tel que l'indique le **Tableau 16**.

Tableau 16 : Rapport molaire et propriétés physico-chimique des matières premières.

Matières premières	Al/Si	Si/Al	Al/Fe	Fe/Al	Mouillabilité (µL/g)	Surface spécifique (m ² /g)
Latérite calcinée	0,83	1,2	0,69	1,45	418	25
Métakaolin-Hématite	0,85	1,17	0,68	1,47	646	9

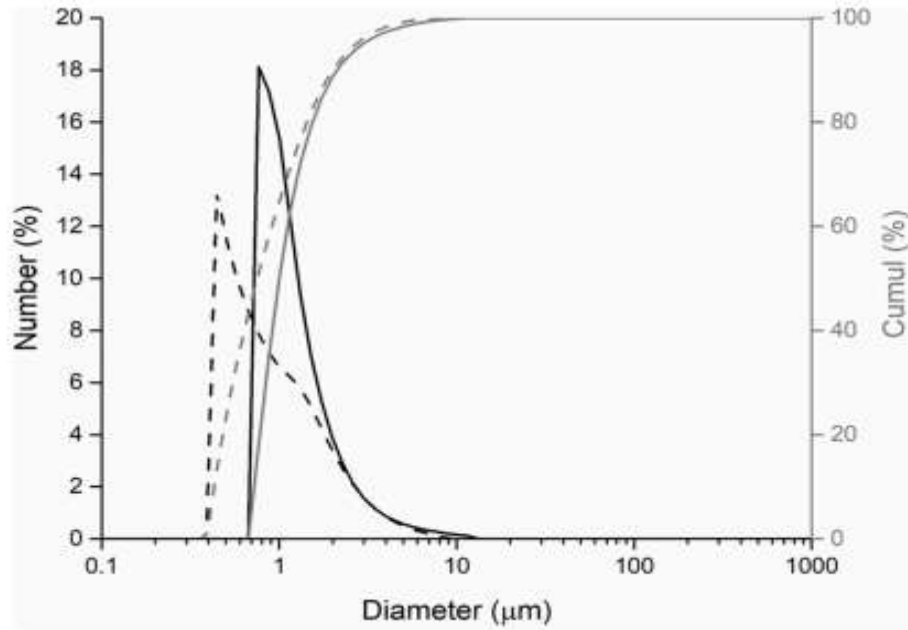
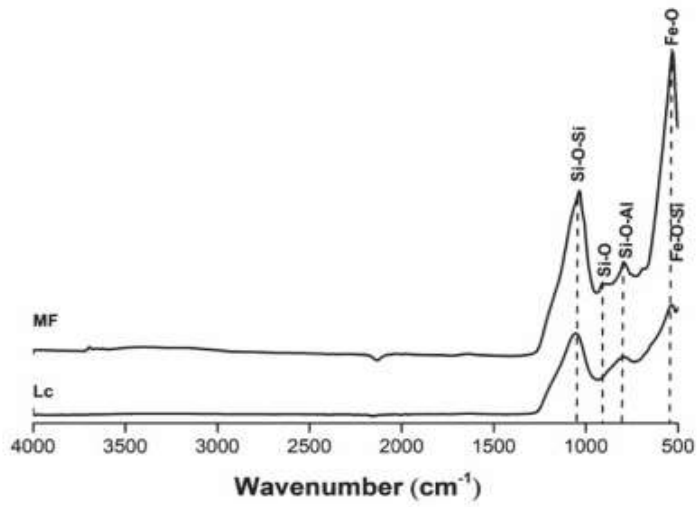


Figure 50: Distribution de la taille des particules de Lc (—) et MF (- - - -), nombre (noir) et cumul (gris).

c. Infrarouge à transformé de Fourier et diffraction des rayons X

Les **Figures 51A et B** présentent les spectres IRTF et les diffractogrammes et des matières premières Lc et MF. Le spectre IRTF de Lc montre la présence de Si-O-Si (Q2) apparaissant à 1050 cm^{-1} [271], et les bandes d'absorption à 749 et 535 cm^{-1} correspondent à Si-O-Al et Fe-O respectivement [246, 253]. Le spectre MF présente des bandes d'absorption à 1050 et 879 cm^{-1} attribuées à Si-O-Si (Q², Q¹) [272]. Les bandes à 749 et 532 cm^{-1} sont attribuées à Si-O-Al et Fe-O-Si respectivement [269]. Le diagramme DRX de Lc révèle la présence de phases minéralogiques telles que le quartz, l'hématite (PDF : 01-072-6225 avec les paramètres suivants $a = b = 5.02\text{ \AA}$ et $c = 13.67\text{ \AA}$), l'albite et l'oxyde de fer sodique ($\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$). Dans le cas de MF, les phases minéralogiques sont le quartz, l'hématite (PDF : 04-087-1165, avec les paramètres suivants $a = b = 5.03\text{ \AA}$ et $c = 13.75\text{ \AA}$) et la muscovite. Une légère différence entre les paramètres de la cellule unitaire de l'oxyde de fer est visible dans les deux cas. Les deux matières premières n'ont pas la même composition minéralogique, et par conséquent, leur comportement est différent en milieu alcalin, comme cela a été mis en évidence par Autef Alexandre, 2013.

A



B

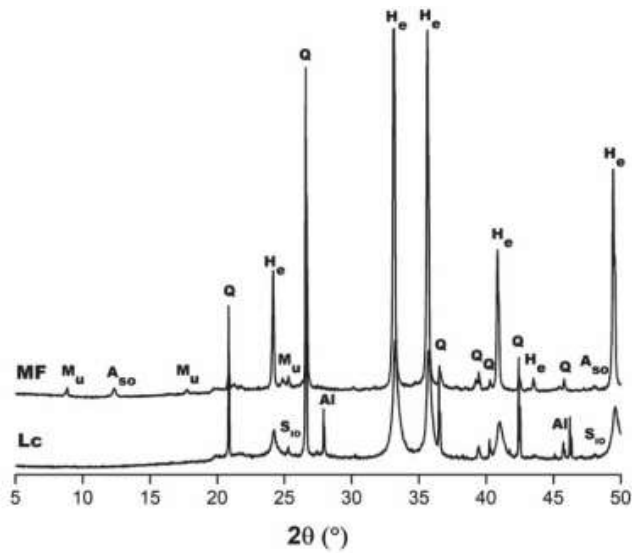


Figure 51: (A) spectres IRTF et (B) diagrammes DRX des échantillons Lc et MF PDF: Quartz (Q : 00-005-0490), hématite (He : 01-072-6225), albite (Al : 04-007-5466), Oxyde de silicium et de fer (SIO : 04-013-8809), Muscovite (Mu : 04-017-7272) et oxyde d'aluminium et de silicium (ASO : 04-024-2026).

III.4.2 Liants géopolymères et comportement dans les conditions drastiques : après haute température (1175°C) et après cycle gel dégel (-20°C à + 20°C)

Le **Tableau 17** met en exergue les compositions chimiques des géopolymères denses issus de ce travail. Les valeurs ont été obtenues conformément à la formule générique indiquant le contenu de chacune des matrices.

Tableau 17: Compositions chimiques des géopolymères denses.

échantillons	DNaLc	DKLc	DNaMF	DKMF
Si/K	1,94	//	1,95	//
Si/Na	//	3,65	//	3,66
Si/Fe	1,81	1,47	1,76	1,42
Si/Al	1,26	1,02	1,2	0,98

a. Suivi ATR (Atténuation transition Réaction) en milieu sodique et en milieu potassique : Cas de la latérite calcinée

La **Figure 52** décrit l'évolution de la réaction de géopolymérisation des solutions S_1 : $Si/K= 1,7$ et S_N : $Si/Na= 1,7$ avec Lc au cours du temps. Quel que soit l'échantillon, il y a une décroissance de la position en fonction du temps due à la formation des liaisons Si-O-M⁺ [273]. Les spectres IRTF ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge Thermo Fisher Scientific Nicolet 380 dans une gamme de 400 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. Pour suivre la formation du géopolymère, un logiciel a été utilisé pour acquérir un spectre (64 balayages) toutes les 10 minutes pendant 13 heures. Pour la comparaison, les spectres ont été corrigés en fonction de la ligne de base et normalisés. L'évolution du pic de position Q² en fonction du temps pour les échantillons DKLc et DNaLc. La position initiale de la bande de DNaLc (974 cm⁻¹) est inférieure à celle de DKLc (977 cm⁻¹). Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'une plus grande quantité d'oxygène non pontant et d'espèces réactives dans le mélange provenant de la solution alcaline S_N par rapport à S_1 . Ce résultat est en accord avec les travaux de (Gharzouni et al. 2015 en [101]. En outre, les valeurs de pente sont sensiblement similaires (-0,10 cm⁻¹/min et -0,11 cm⁻¹ min pour DKLc et DNaLc, respectivement). Ainsi, pour la latérite calcinée, l'utilisation de la solution alcaline S_N semble améliorer légèrement la réorganisation du réseau sans affecter la cinétique de la réaction.

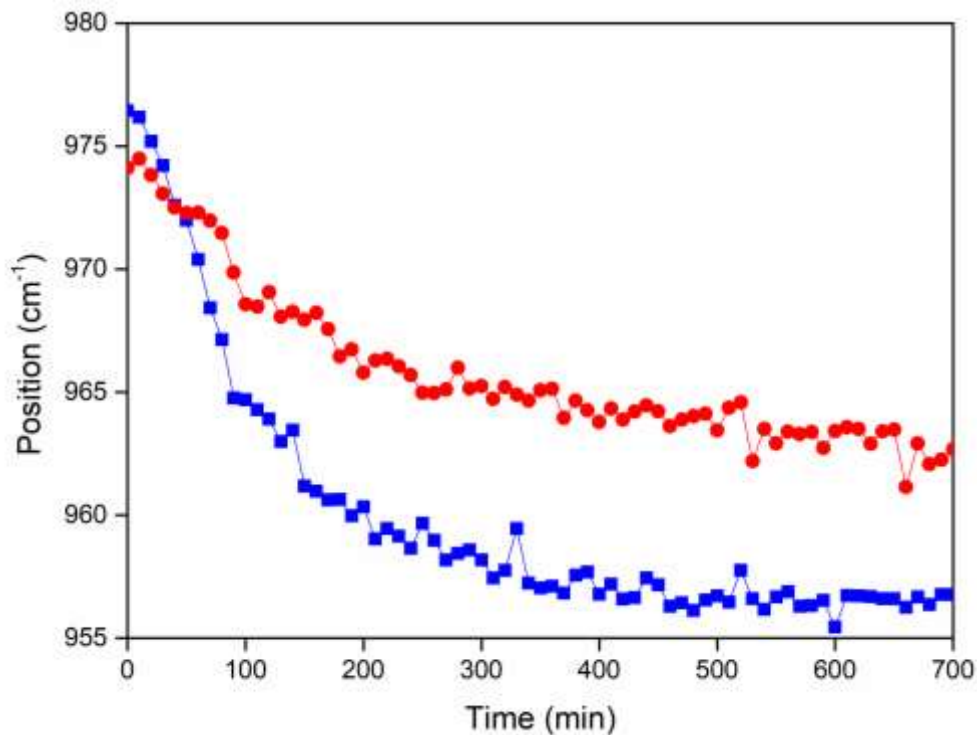


Figure 52: Evolution des positions des shifts Q^2 des spectres IR en fonction du temps pour DKLc (—■) et DNaLc (—●).

b. pH des liants géopolymères

La **Figure 53** représente la variation des valeurs de pH des solutions contenant DKLc *et* DNaLc. La valeur mesurée du pH indique la présence d'espèces alcalines en solution n'ayant pas réagi. Les valeurs initiales des pH des échantillons 12, 58 et 12,63 lorsque les solutions S_N et SK sont respectivement utilisées. Les valeurs de pH sensiblement proches pour S_1 et S_N indiquent une compétition entre la formation d'un réseau géopolymère et d'un gel riche en silice ; Pour toutes les compositions, la valeur de pH de la solution augmente avec le temps et se stabilise à partir de 192h la valeur commence à se stabiliser. Il ressort de cette étude que la nature de la solution influence la vitesse de déplacement des espèces chimiques en solution et qu'au bout de 192h les espèces ne migrent plus quel que soit la nature de la solution alcaline.

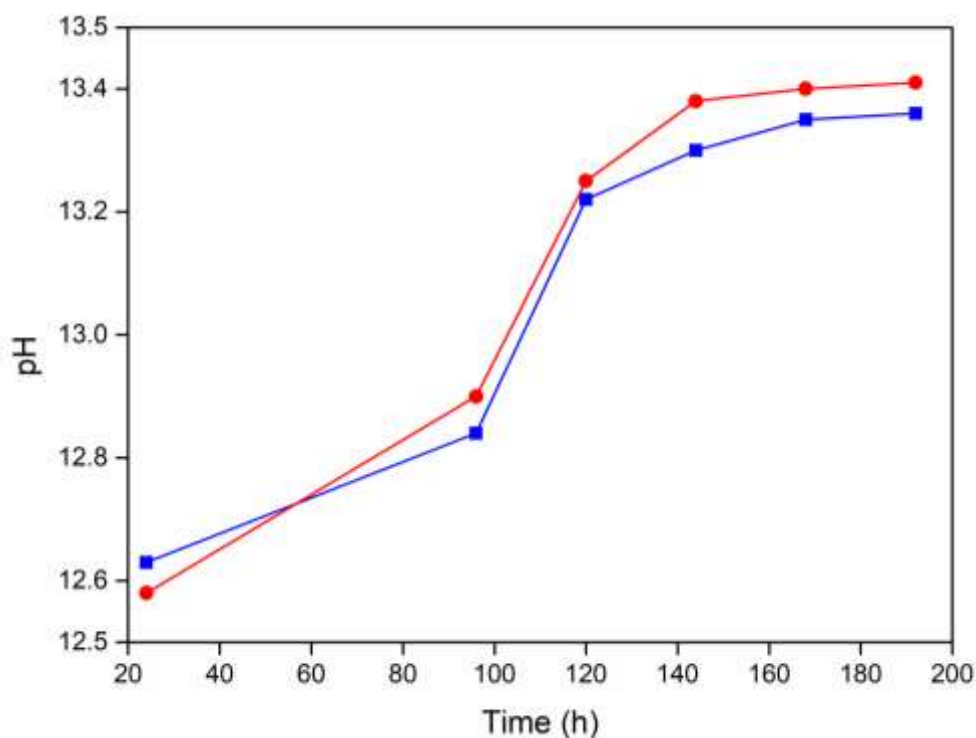


Figure 53: Variation du pH en fonction du temps pour les géopolymères DKLc (—) et DNaLc (—)

c. Diffraction des rayons X et Infrarouge à transformé de Fourier

Les données structurales présentées sur la **Figure 54** correspondant aux échantillons DNaLc, DKLc, DNaMF et DKMF à l'état frais ont été étudiées à la fois par DRX (**Figure 54A**) et par spectroscopie IRTF (**Figure 54B**). D'après la **Figure 54A**, les diagrammes DRX des géopolymères à l'état frais sont assez similaires, avec un dôme amorphe situé à $2\theta = 26^\circ$ et la présence de quartz et d'hématite selon le fichier JCPDS des échantillons Lc et MF. En plus de ces phases identiques, plusieurs autres phases minéralogiques ont été identifiées. DNaLc présente de l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), de la fayalite (Fe_2SiO_4) et du silicate de fer ($\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)_4$). En effet, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ est obtenu à partir de latérite calcinée [274], La fayalite Fe_2SiO_4 et la laihunite ($\text{Fe}_3(\text{SiO}_4)_2$) sont formées par une réaction se produisant lors du mélange de latérite calcinée (plus précisément les ions Fe^{3+} and Fe^{2+}) et de solution de silicate [275]. Par conséquent ; ces composés réagissent ensemble pour former le silicate de fer ($\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)_4$) [276, 277]. La même observation est faite avec les échantillons de DKLc. Quelle que soit la solution, des silicates de fer sont détectés. Lorsque Lc est remplacé par le mélange MF les échantillons DNaMF et DKMF ne présentent que de la muscovite $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$, qui provient du métakaolin M1. Sur la base de ces résultats, l'on peut dire que la formation du géopolymère ne dépend pas de la solution de silicate. La seule différence se trouve au niveau des espèces formées avec

l'utilisation de latérite au lieu de MF, comme le silicate de fer. Pour ce qui est des spectres IRTF, les échantillons présentent différentes bandes d'absorption. Dans le cas de DNaLc, les bandes situées à 3450 et 1657 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement de O-H et à la vibration de flexion de H₂O respectivement [278, 279]. Les bandes d'absorption présentes à 1000 cm^{-1} et correspondant à Si-O-M (M = Si, Al ou Fe) sont caractéristiques des géopolymères. Les bandes d'absorption à 849, 815 et 685 cm^{-1} sont relatives à Si-O(Q¹), Si-O(Q⁰) et Si-OH, respectivement [269, 272]. La dernière bande d'absorption située à 535 cm^{-1} est liée à la liaison Fe-O. Lorsque Lc est remplacé par le mélange MF, DNaMF présente les mêmes bandes que DNaLc. Lorsque la solution Na est remplacée par la solution K, il n'existe aucune différence (C'est-à-dire qu'il n'existe pas de différence en termes de liaisons chimiques pour DNaLc, DNaMF, DKLc et DKMF.). D'après l'IRTF, la géopolymérisation est généralement caractérisée par le déplacement vers un nombre d'ondes plus faible de la bande autour de 1080 cm^{-1} de la matière première au produit final [280]. Dans ce travail, cette bande apparaît dans les matières premières à 1050 cm^{-1} et dans le produit final à 1000 cm^{-1} . D'après le **Tableau 14**, la solution alcaline n'affecte pas la structure des géopolymères tandis que la source d'aluminosilicate a un effet plus important.

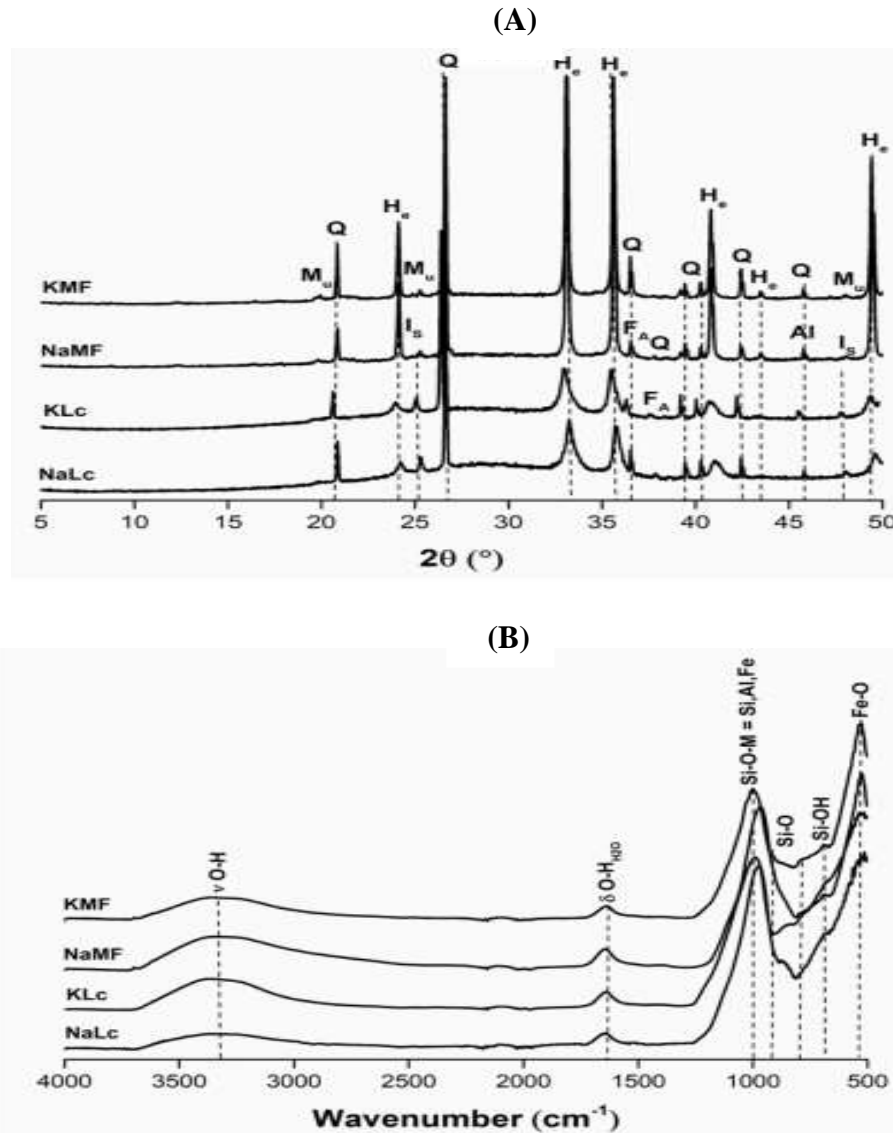


Figure 54: (A) Diffraction patterns and (B) IR spectra of geopolymer samples (DNaLc, DKLc, DNaMF and DKMF) at the fresh state (Quartz (Q : 00-005-0490), hematite (He : 01-072-6225, 04-003-2900), albite (Al : 04-007-5466), silicate de fer (IS : 04-022-0713), Fayalite (FA : 01-079-6938) and Muscovite (Mu : 04-005-0490), Muscovite (Mu : 04-017-7272)).

d. Comportement structural après tenue au feu et cycle gel-dégel

Par ailleurs, des analyses ont également été effectuées sur les échantillons avant et après les conditions drastiques (CGD et TF). Les résultats montrent que lorsque les échantillons sont placés à température (TF) les pics de O-H situés à 3696, 3423, 1630 cm^{-1} correspondant respectivement aux groupements hydroxyles du minéral à savoir H-O_{elongation}, H-O-H_{elongation} et H-O-H_{déformation} disparaissent tandis que l'intensité augmente légèrement après cycle gel dégel ;

Ceci est visible dans le cas de DNaLc représenté à la **Figure 55**. Les liaisons C-O des carbonates de sodium sont représentées par des bandes situées à 1373 cm^{-1} . Les bandes situées à 1099 et 916 cm^{-1} sont relatives aux liaisons silicatées Si-O-T (T=Si, Al, Fe) à savoir Q^3 et Q^2 respectivement. Les bandes à 910 , 850 et 789 cm^{-1} correspondent aux liaisons Fe-O-Al, Fe-O, Si-O-Si Q^1 et Si-O-Al (Fe) enfin à 539 cm^{-1} il s'agit de Fe-O-Si. Ce résultat est noté peu importe la nature de la source aluminosilicate et de la solution ; c'est-à-dire pour les échantillons DKLc, DNaMF et DKMF. (Annexes III 55-A, III 55-B et III 55-C).

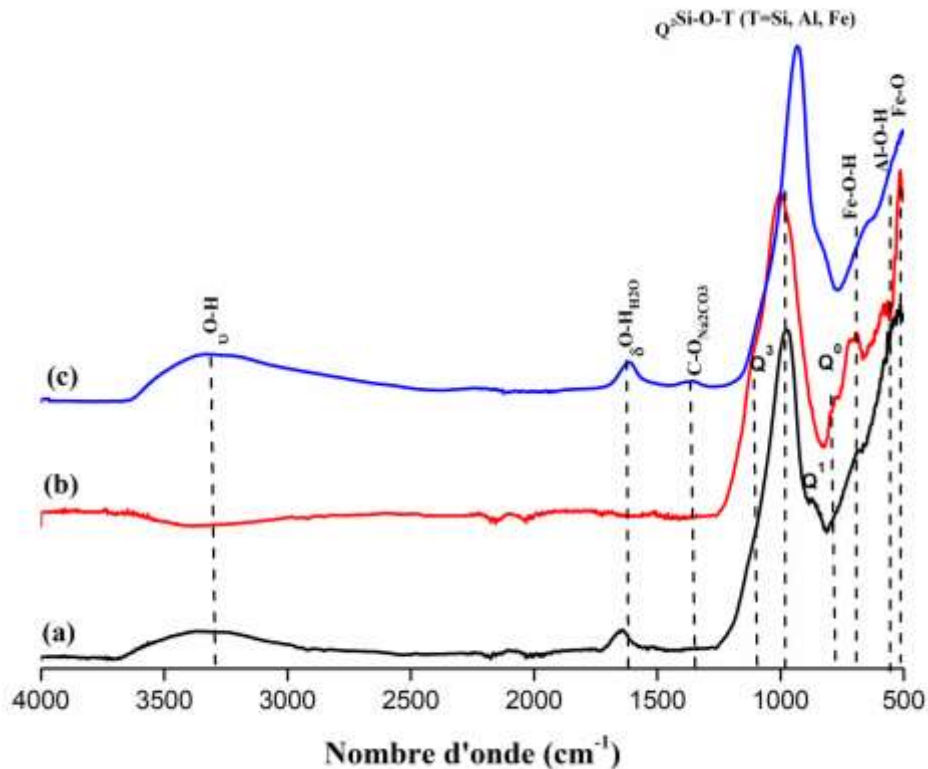


Figure 55: Spectres IRTF du géopolymère dense DNaLc (a) à l'état frais, (b) après tenue au feu et (c) après cycle gel dégel.

Pour ce qui est de la DRX, Le **Tableau 18** montre que la formation des phases dépend de la nature de l'aluminosilicate et de la solution. De plus, lorsque les échantillons sont placés en température élevée (1175°C), il y a formation de nouvelles phases telles que la néphéline ($\text{Na}_{3.205}\text{Al}_{3.205}\text{Si}_{4.790}\text{O}_{16}$) et la naujakasite ($\text{Na}_6\text{FeAl}_4\text{Si}_8\text{O}_{26}$) en milieu sodique et la sanidine ($\text{KFe}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{Si}_3\text{O}_8$) ainsi que la microcline (KAlSi_3O_8) en milieu potassique avec la latérite calcinée par exemple.

Tableau 18: Tableau présentant les différentes phases minéralogiques en fonction de l'aluminosilicate, de solution et des conditions drastiques

Conditions Drastiques	Composés	Phases-Na	Phases-K
Frais	DLc	-Albite (NaAlSi ₃ O ₈) -Silicate de fer (Fe ₇ (SiO ₄) ₄) -Fayalite Fe ₂ (SiO ₄)	-Albite (NaAlSi ₃ O ₈) -Silicate de fer (Fe ₇ (SiO ₄) ₄) -Fayalite Fe ₂ (SiO ₄)
	DMF	-Muscovite (KAl ₃ Si ₃ O ₁₁)	-Muscovite (KAl ₃ Si ₃ O ₁₁)
Résistance au feu (1175°C)	DLc	-Néphéline (Na _{3,205} Al _{3,205} Si _{4,790} O ₁₆) -Naujakasite (Na ₆ FeAl ₄ Si ₈ O ₂₆)	-Microcline (KAlSi ₃ O ₈) -Sanidine (KFe _{0,28} Al _{0,72} Si ₃ O ₈)
	DMF	-Néphéline (Na _{3,205} Al _{3,205} Si _{4,790} O ₁₆)	- Silicate de fer-potassium (KFeSi ₃ O ₈) -Mullite (Al ₂ O ₃) _{2,1} (SiO ₂)
Cycle gel dégel	DLc	-Albite (NaAlSi ₃ O ₈) -Silicate de fer (Fe ₇ (SiO ₄) ₄) -Fayalite Fe ₂ (SiO ₄)	-Albite (NaAlSi ₃ O ₈) -Silicate de fer (Fe ₇ (SiO ₄) ₄) -Fayalite Fe ₂ (SiO ₄)

e. Propriétés Physiques, mécaniques et thermiques

La Figure 56 met en évidence la variation de la densité, de la résistance mécanique et de la conductivité thermique en fonction de la porosité. Selon les résultats, la densité apparente de DNaLc est de 1,90 g/cm³. Lorsque Na est remplacé par K, l'on obtient une valeur de 1,68 g/cm³. Lorsque Lc est remplacé par MF, la même observation est faite. En effet, la densité apparente des échantillons DNaMF est de 1,84 g/cm³. En changeant de solution, la valeur diminue à 1,76 g/cm³ pour le DKMF. Ce comportement différent signifie que les composés ont des réseaux différents. Cette figure met également en évidence la densité apparente, la résistance à la compression, et la conductivité thermique en fonction de la porosité. DNaLc présente la porosité la plus faible (29 %) et la résistance à la compression la plus élevée (70 MPa). Cette valeur est très supérieure à celle des travaux de Kaze et al. 2021 et Metekong et al. 2022 en raison de la méthode de calcination plus efficace pour améliorer la réactivité de la poudre et, par conséquent, la résistance mécanique [281, 282]. Lorsque le Na est remplacé par le K, la

porosité augmente jusqu'à 43 % et la résistance à la compression diminue jusqu'à 20 MPa. La même observation est faite lorsque Lc est par MF. En effet, l'échantillon DNaMF présente une porosité d'environ 31% et une résistance à la compression de 61 MPa. En changeant de solution, les résultats sont de 41% et 37 MPa, respectivement pour l'échantillon DKMF. La valeur la plus faible de la porosité dans le cas des échantillons Na est en accord avec les travaux de (Gharzouni et al. en 2016 qui ont trouvé que les échantillons de géopolymères synthétisés avec Na montrent une porosité plus faible que ceux obtenus avec K [283]. En effet, les espèces de silice dépolymérisées dans le cas du Na induisent la formation de petits colloïdes distribués de manière homogène, ce qui conduit à un taux de polycondensation élevé et donc une faible porosité. La diminution de la résistance mécanique des échantillons Na à K est associée à la différence de réactivité de la solution comme le montrent les travaux de Gharzouni et al. en 2014 [284]. Il est également observé qu'en considérant la même solution, la résistance à la compression diminue de DNaLc à DNaMF mais augmente de DKLc à DKMF. Cela peut s'expliquer par la différence entre les espèces d'aluminosilicates disponibles pour réagir, conduisant à des réactions de polycondensation différentes et, par conséquent, à des réseaux locaux variés. En outre, l'utilisation d'une solution K permet d'obtenir les mêmes propriétés que d'autres travaux basés sur une solution Na pour synthétiser un géopolymère. On peut également supposer que le comportement du nouveau modèle est proche de celui de la latérite.

La conductivité thermique varie entre 0,7 et 1 W/(m.K). Les valeurs tracées dans la **Figure 56** révèlent une nette diminution de la conductivité thermique lorsque la quantité de porosité augmente. Cette diminution est évidemment due à la faible valeur de la phase poreuse (0.026 W/(m.K), en fonction de la taille des pores) par rapport à la valeur pour la phase solide (> 0,7 W/(m.K)) [285]. D'après les données de microstructure, plus le gel est présent dans la structure, plus le composé est résistant. En fait, le gel est plus représenté dans les échantillons de sodium qui présentent les valeurs de résistance à la compression les plus élevées (70 et 61 MPa pour DNaLc et DNaMF, respectivement) par rapport aux échantillons à base de potassium (20 et 37 MPa pour DKLc et DKMF, respectivement). Il semble que les valeurs plus faibles de la résistance à la compression avec la solution K sont liées à la faible valeur de la concentration en K par rapport à la solution de Na. En outre, il est à noter que les phases minéralogiques à température ambiante n'affectent pas la résistance mécanique. En fait, dans les échantillons DNaLc et DKLc, les mêmes phases minéralogiques sont mises en évidence en fonction du cation alcalin [286]. En effet, quelles que soient les propriétés, pour le comportement en fonction de la porosité, l'ordre observé est le suivant : DNaLc > DNaMF > DKMF > DKLc.

Ceci indique que les réseaux sont différents au sein des composés. Pour comprendre ce comportement, des essais de traitement thermique (1175 °C) sont réalisés pour simuler l'évolution de la cristallinité des échantillons.

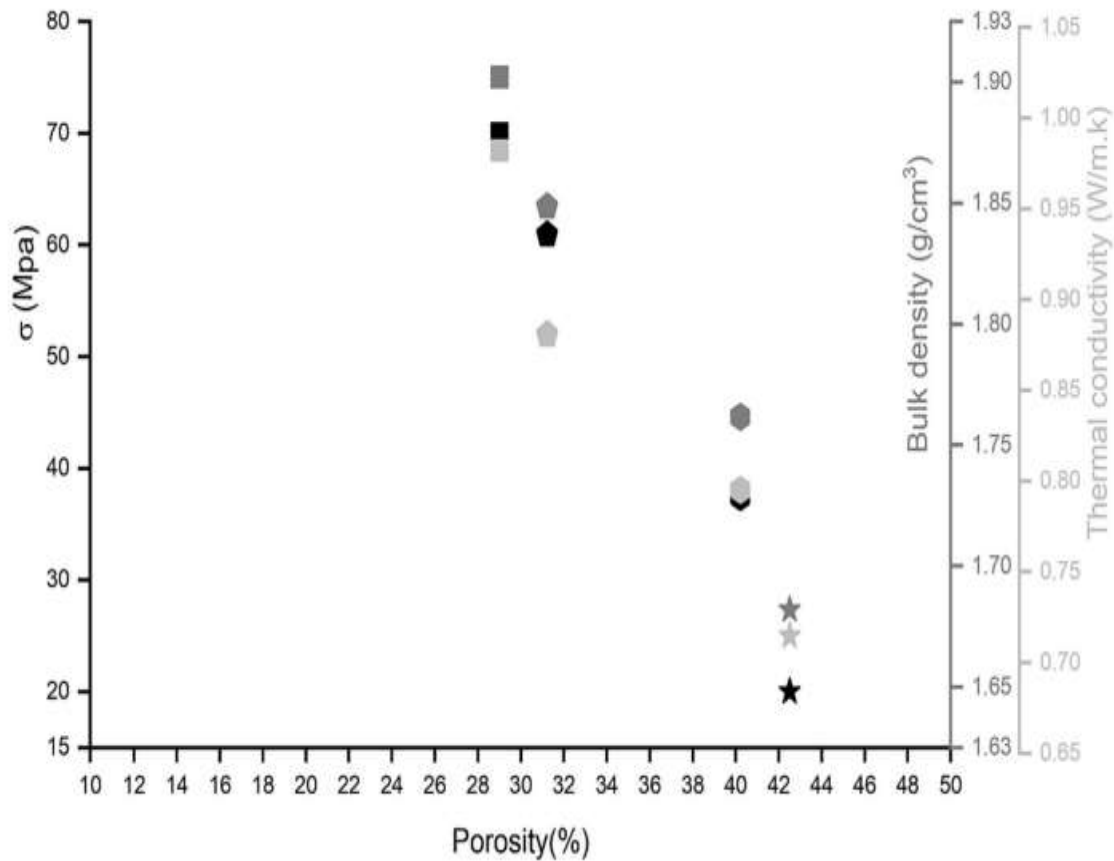


Figure 56: Variation de la résistance mécanique (noir), de la densité apparente (gris foncé) et de la conductivité thermique (gris clair) en fonction de la porosité. Échantillons de géopolymères NaLc (carré), KLc (triangle), NaMF (hexagone) et KMF (pentagone).

Les résultats de la DRX sont reportés dans la **Figure 57**. Pour l'échantillon DNaLc, la présence d'hématite et de deux phases est observée. (i) une phase formée dans le réseau géopolymère à partir du silicate de fer ($\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)_4$) et de la solution de sodium : La naujakasite ($\text{Na}_6\text{FeAl}_4\text{Si}_8\text{O}_{26}$) et (ii) une autre phase, la néphéline, qui est liée à la cristallinité du réseau. Ces deux phases indiquent la présence de noyaux stables, conduisant à la densification de la matrice et réduisant le taux de porosité. Pour l'échantillon de DNaMF, les résultats obtenus montrent que de la néphéline et de l'hématite conduisant à un système plus hétérogène, augmentant ainsi la porosité. Par conséquent, l'ordre est le suivant : $\text{DNaMF} > \text{DNaLc}$. Lorsque

Na est remplacé par K, le DKMF présente des aluminosilicates de fer et de potassium, de la mullite et de l'hématite, ce qui entraîne une augmentation du désordre et de la porosité. Enfin, DKLc a un comportement amorphe plus prononcé, des aluminosilicates de potassium et des aluminosilicates de fer potassiques, conduisant à un système homogène et donc à une augmentation de la porosité: DKLc > DKMF.

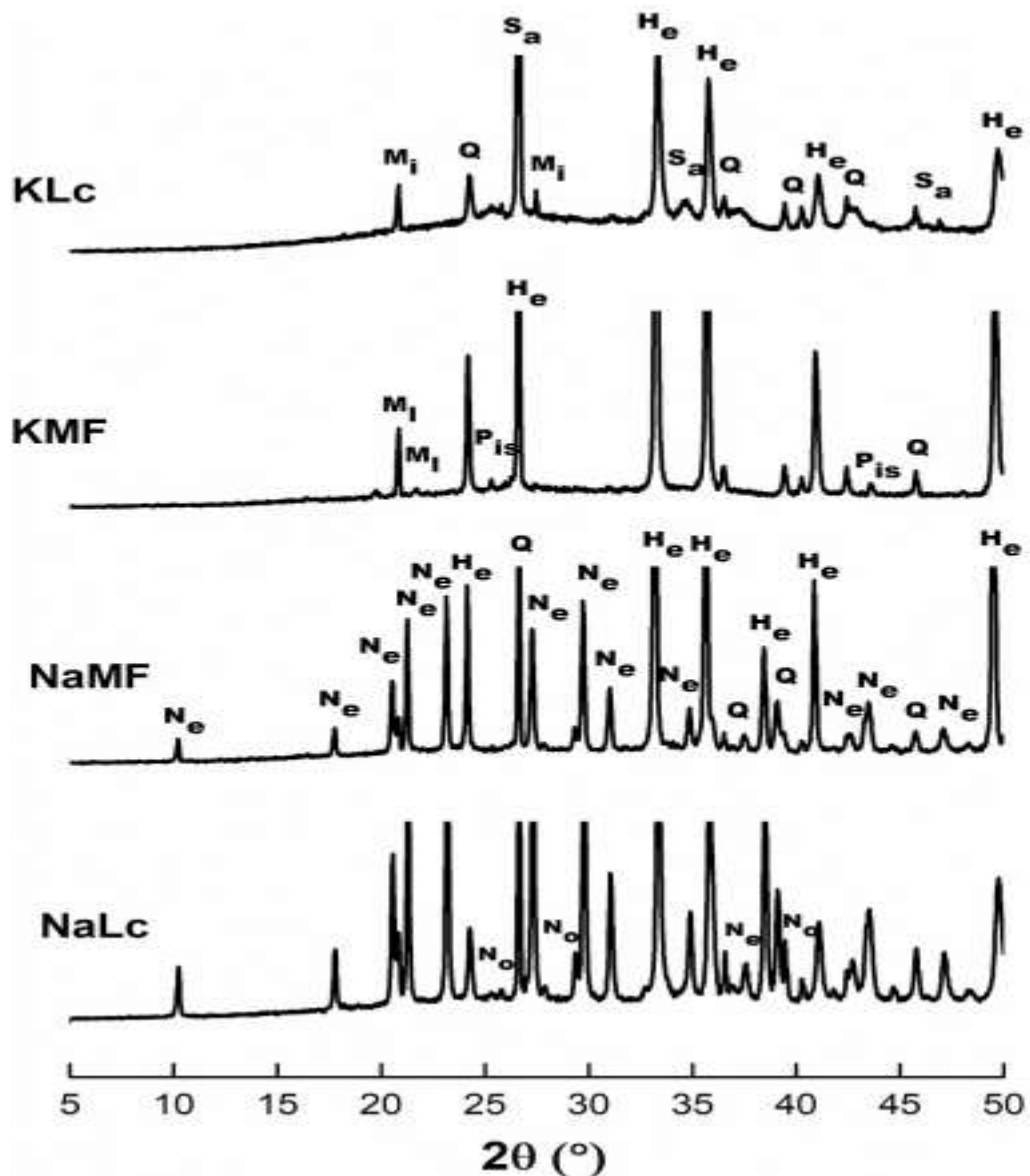


Figure 57: Schémas DRX après la résistance au feu des échantillons de géopolymères traités à 1175 °C (Quartz (Q : 00-005-0490), Hématite (He : 01-072-6225, 04-003- 2900), Néphéline (Ne : 04-016-1739), Naujakasite (No : 00-014-0461), Mulite (Mi : 05-001-0824) et silicate de fer et de potassium (Pis : 04-014-0617) Sanidine (Sa : 06-098-4712)).

f. Microstructures des liants géopolymères à base d'aluminosilicate fer et de deux solutions activatrices différentes à l'état frais

Une cartographie aux rayons X a été réalisée sur les échantillons (**Figure 58**). Les images MEB des échantillons sont caractéristiques des géopolymères à base de latérite (Kaze et al. 2021 [281]). Les images sont liées à Fe, Al, Si, Na et K sous irradiation de 15 kV et λK . D'après les résultats, le DNaLc présente un liant de gel géopolymère plus homogène avec l'augmentation de la disponibilité de la silice par rapport à l'échantillon DKLc et la même observation est faite pour les échantillons DNaMF et DKMF. Ainsi, les matières premières n'affectent pas la formation du gel au cours de cette synthèse. Pour NaLc, les pics de Fe et de Si sont plus intenses, ce qui indique des liaisons Fe-O-Si. La présence de Fe dispersé dans la matrice à l'état solide provient de la latérite calcinée. Pour les échantillons DKLc le même phénomène est observé. Lorsque la latérite est remplacée par le mélange MF, le Fe est distribué de manière homogène en raison de la nature de l'hématite. Il y a également des zones intenses de silice reflétant la formation d'albite ($NaAlSi_3O_8$) au cours de la géopolymérisation. Aucune différence n'est observée dans le cas du DKMF. Ainsi, la distribution du Fe dans la matrice dépend de la nature de l'aluminosilicate impliquant une certaine différence dans le réseau local du géopolymère.

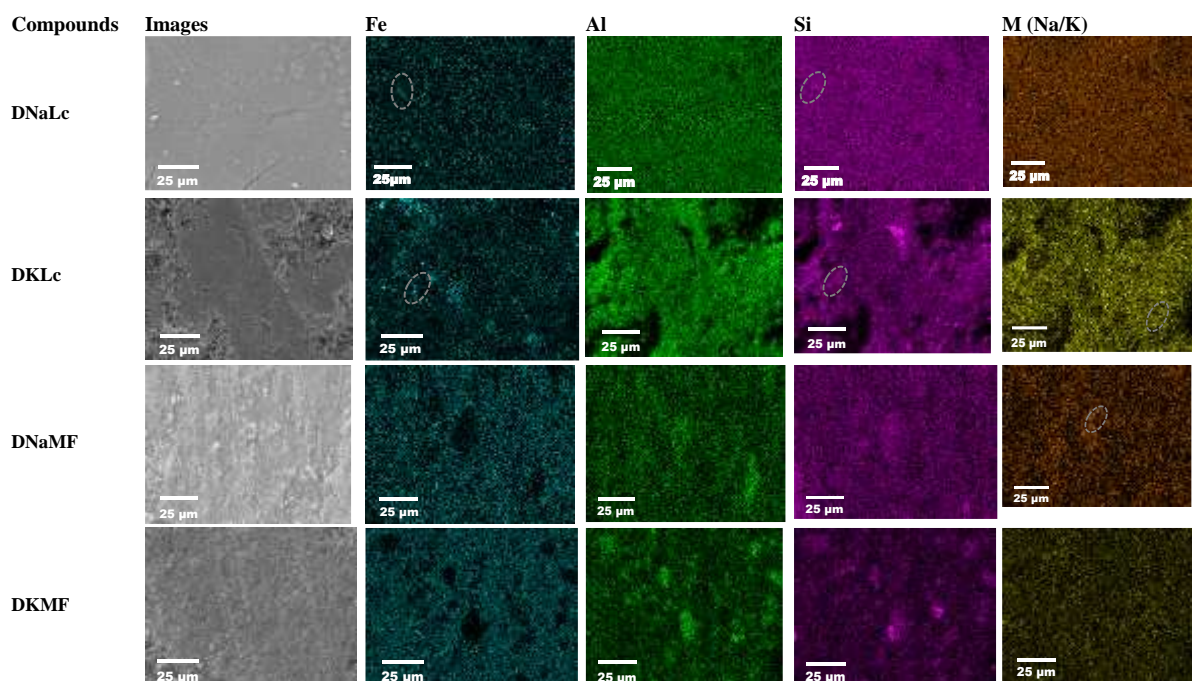


Figure 58: Cartographie aux rayons X montrant la répartition des éléments chimiques dans les échantillons de géopolymères DNaLc, DKLc, DNaMF et DKMF avec une énergie de 15Kv sous rayon K.

La Figure 59 ci-dessous présente les microstructures à grande échelle des échantillons à l'état frais. De façon générale, les échantillons présentent des matrices denses et compactes.

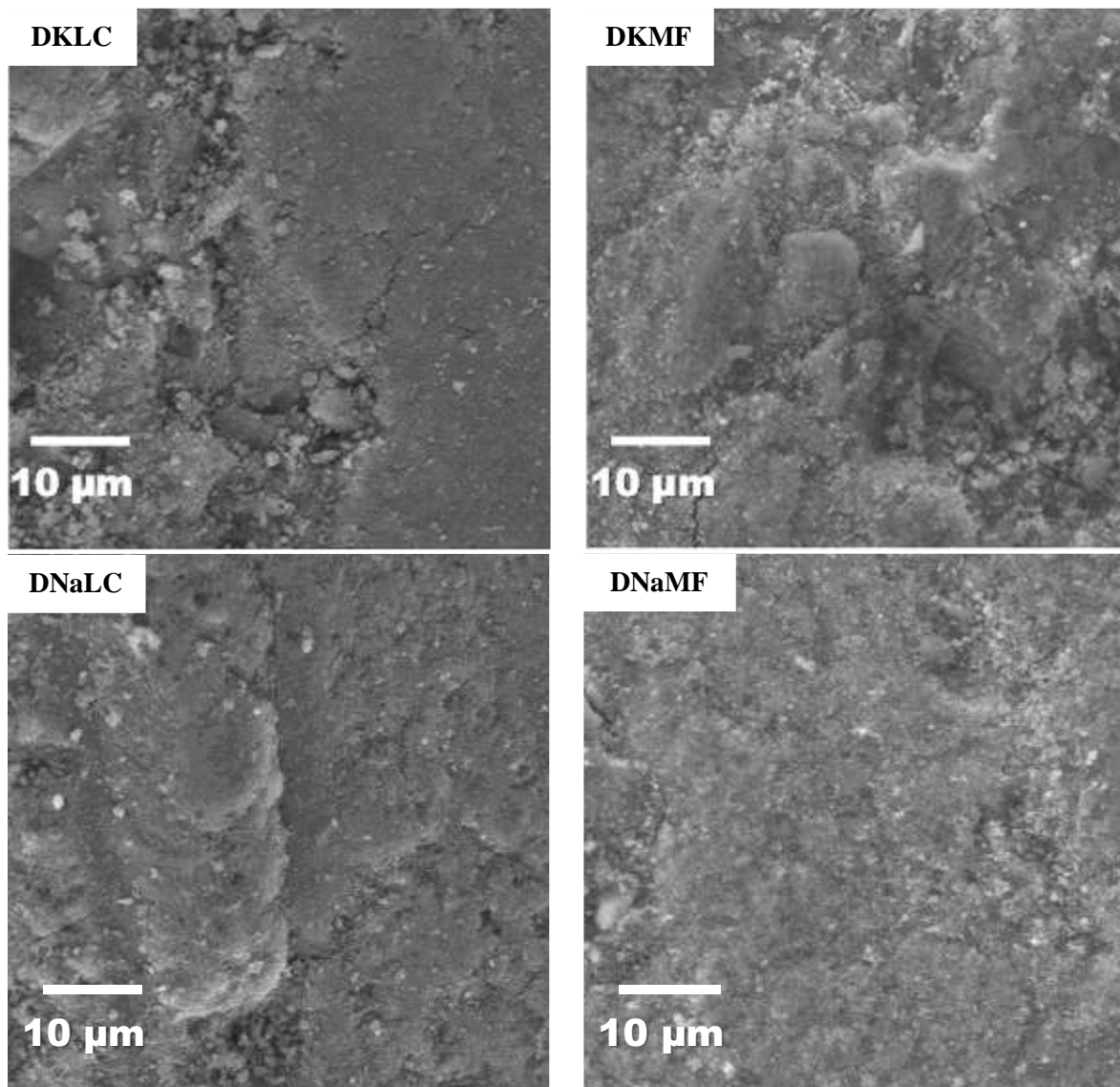


Figure 59: Microstructure des échantillons à l'état frais.













g. Comportement des liants géopolymères à haute température et après cycle gel dégel à l'œil nu

Le **Tableau 19** ci-dessous met en évidence le comportement des matériaux géopolymères denses après température à 1175°C et après cycle gel-dégel entre -20°C et +20°C.

Les résultats montrent que peu importe la nature de la solution alcaline, les échantillons à base de latérite ne se fissurent pas que ce soit en tenue au feu ou en cycle gel-dégel ; avec le mélange M1+ Fe₂O₃, les résultats indiquent que l'échantillon à base du mélange pastilles de sodium+ silicate de sodium tient et se vitrifie alors que celui à base du mélange pastilles de potassium+

silicate de potassium se fissurent. Peu importe la nature de la solution ; les échantillons se fissurent en cycle gel-dégel. En **Annexe III-T 19** se trouvent les tests de faisabilité des géopolymères denses. En conclusion il ressort du tableau ci-dessous que les géopolymères denses sont plus affectés sur le plan physique lorsque ceux-ci sont soumis en température ou lorsqu'ils sont placés en cycle gel-dégel.

Tableau 19: comportement physique des géopolymères denses après température et après cycle gel-dégel.

Compositions	Frais	Tenue au feu	Cycle gel-dégel
$DSNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,0,0,0}$ 20°C (DNaLc)			
$DSK_{15,6}K_{2,34}Lc_{36}^{0,36,0,36}$ 20°C (DKLc)			
$DSNa_{2,8}Na_{15,6}M1_{15,5}Fe2O3_{14,5}^{0,0,0,0}$ 20°C (DNaMIF)			
$DSK_{15,6}K_{2,34}M1_{18,6}Fe2O3_{17,4}^{0,0,0,0}$ 20°C (DKMIF)			

III.4.3 Conclusion partielle

Cette partie de travail met l'accent sur la comparaison des géopolymères à base de latérite calcinée ou de mélanges de métakaolin-hématite à l'aide de deux types de solutions alcalines. Pour ce faire, des géopolymères ont été synthétisés et consolidés à la température ambiante pendant 24 h. Les échantillons sont ensuite caractérisés. Les résultats obtenus montrent que la synthèse des géopolymères à base de latérite calcinée et de métakaolin-hématite

a été effective. Les propriétés mécaniques varient de 20 à 70 MPa, et la conductivité thermique entre 0,7 à 1 W/(m.K) en relation avec la variation de la porosité de 29 à 42%. L'utilisation de la latérite ou d'un mélange métakaolin-hématite avec diverses solutions alcalines permet d'obtenir des matériaux dont les conductivités thermiques et les résistances mécaniques sont proches entre eux. Avec une même solution, les valeurs des échantillons peuvent être supposées similaires (70 et 61 MPa pour DNaLc et DNaMF / 20 et 37 MPa pour DKLc et DKMF). Il semble que les valeurs plus faibles de la résistance à la compression avec les solutions K soient liées à la cinétique de dissolution des espèces d'aluminosilicates en solution [234]. Les valeurs de compression obtenues avec la latérite calcinée et avec le modèle métakaolin-hématite en solution à base de Na sont plus élevées que celles des autres géopolymères. Quant aux résultats obtenus avec les solutions K, ils sont proches des travaux effectués sur les sources d'aluminosilicates sans latérite [287, 288].

III. 5 MOUSSES GEOPOLYMERES A BASE D'ALUMINOSILICATE RICHE EN FER

De plus en plus les latérites sont utilisées pour synthèse de nouveaux matériaux qui trouvent leurs applications dans le bâtiment, le traitement de l'air ainsi que des eaux usées. Comme cela a déjà été signalé, ce qui fait la particularité de la latérite est la présence au sein de sa structure des ions de Fer. Il a été question au cours de cette partie de développer des mousses géopolymères à base de latérite d'une part et à base du modèle métakaolin hématite d'autre part.









En effet, bien que de nombreuses études aient été sur les géopolymères à base de latérite, (composée d'hydroxyde de fer, d'aluminium de fer, d'aluminium et de silicium) [42, 275, 289, 290] avec des applications structurelles appropriées [277], aucun travail n'a été réalisé sur les mousses géopolymères à base de latérite. Ainsi, dans la zone tropicale, le développement des mousses géopolymères à base de latérite opportunité prometteuse, innovante et rentable. L'objectif de ce travail est d'abord d'étudier la faisabilité de matériaux mousses à partir de deux types de matières premières (latérite et métakaolin modifié avec du fer) et de deux solutions de silicate alcalin avec différents rapports molaires Si/M initiaux (avec $M = \text{Na}$ ou K). Par la suite, ces matrices seront caractérisées dans les conditions drastiques (haute température à 1175°C et basse température entre -20 et $+20^{\circ}\text{C}$) afin de caler leurs potentiels domaines d'application. L'idée d'utiliser le modèle est de le proposer aux pays où les latérites ne sont pas disponibles. Les mousses, dans des conditions ambiantes, à haute température thermique et dans les conditions de cycle gel dégel ont été caractérisées par analyse thermique, microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X. La conductivité thermique et les mesures mécaniques et la perméabilité ont également été discutées.

III.5.1 Faisabilité des mousses géopolymères à base d'aluminosilicate ferreux

Les mousses géopolymères n'ayant pas encore été synthétisées avec de la latérite, plusieurs essais de faisabilité ont été réalisés au cours de ces travaux. En effet, trois paramètres ont été étudiés afin de permettre de caler les meilleures formulations : La nature du tensio actif (TH66, Caflon et CG110), Le taux d'agent porogène (variant entre 0,05 et 1% avec un pas de 0,025%) et la température de curage (20°C et 70°C). L'étude de faisabilité de ces mousses a été basée sur l'aspect visuel pour les différents échantillons. Les résultats de quelques essais sont

contenus dans le **Tableau 20** ci-dessous et l'ensemble des essais se trouve dans les tableaux en **annexes III-T 20A et III-T 20B**.

Tableau 20: Faisabilité des mousses géopolymères à base d'aluminosilicate de fer.

Essais	Compositions	Observations	Photos après 24h
1	$MSNa_{15,6}Na_{2,8}Lc_{30}^{0,015,0,3}$ 20°C	Pate visqueuse, Expansion. A 20°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 1,6875 ; tient au feu	
2	$MSNa_{15,6}Na_{2,8}Lc_{30}^{0,015,0,3}$ 70°C	Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 1,875 ; tient au feu	
3	$MSNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,03,0,6}$ 70°C	Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 1,9375	
4	$MSNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,045,0,6}$ 70°C	Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 1,9375	
5	$MSNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,6,0,6}$ 70°C	Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 3,0625	
6	$MSK_{15,6}K_{2,34}Lc_{32}^{0,016,0,32}$ 20°C	Pate liquide, Expansion. A 20°C, la mousse consolide et retombe légèrement, E= 1,5. tient au feu	
7	$MSK_{15,6}K_{2,34}Lc_{32}^{0,016,0,32}$ 70°C	Pate liquide, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et retombe légèrement E= 1,625. tient au feu	
8	$MSK_{15,6}K_{2,34}Lc_{36}^{0,36,0,36}$ 70°C	Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 3,18. Tient au feu	

Afin de comprendre la composition de chaque matrice, une formule générique a été donnée aux mousses : $MSM_i M_j Lc_k^{mAl, mT}$,

- **i** : Masse de solution alcaline ;
- **j** : Masse de pastille ;
- **k** : Masse de latérite ;
- **Lc** : latérite calcinée ;
- **mAl** : Masse de poudre d'aluminium ;
- **M** : Mousse
- **mT** : Masse du tensioactif (triton H66) ;
- **SM** : La nature de l'alcalin ;
- **X** : Masse d'hydroxyde de fer.

Prenant par exemple $MSNa_{15,6}Na_{2,8}Lc_{30}^{0,3,0,3}$, cela signifie que cette matrice est Constituée de la solution S_N (15,6g) + NaOH (2,8g) + de la latérite calcinée (30g) + la poudre d'aluminium (0,3g) et + le triton H66 (0,3g).

Le Tableau 20 montre que :

- Une pâte initialement visqueuse contrairement à celle liquide favorise l'expansion d'une mousse qui ne retombe pas ; ceci est visible avec les compositions $MSNa_{15,6}Na_{2,8}Lc_{30}^{0,015,0,3}$ (70°C) et $MSK_{15,6}K_{2,34}Lc_{32}^{0,016,0,32}$ (70°C) Correspondant respectivement aux **essais 2 et 7 du tableau 16** ci-dessous ;

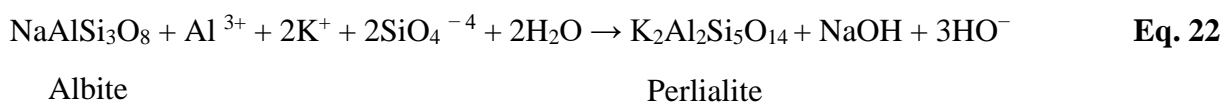
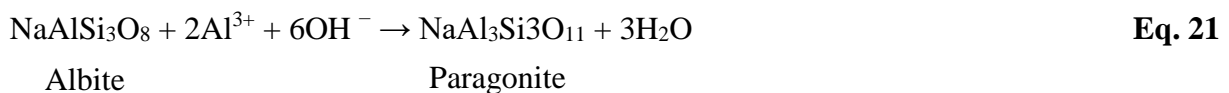
- La température a également un impact sur l'expansion de la pâte, ainsi plus la température est élevée, plus la pâte expanse ; ce qui est visible aux **essais 1 et 2** du tableau correspondant respectivement aux compositions : $MSNa_{15,6}Na_{2,8}Lc_{30}^{0,015,0,3}$ (20°C) et $MSNa_{15,6}Na_{2,8}Lc_{30}^{0,015,0,3}$ (70°C) ;

- L'expansion de pâte dépend de la quantité d'agent porogène introduite dans la suspension ; ainsi la valeur de l'expansion augmente avec le taux d'agent porogène qui est la poudre d'aluminium métallique ; cette observation a été faite à partir des **essais 3, 4 et 5** correspondants respectivement aux échantillons : $MSNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,045,0,6}$ (70°C).

Il convient de noter qu'au-delà de 1%, la pâte expande et retombe totalement.

Il ressort de ce qui précède qu'il est possible de synthétiser des mousses géopolymères à base de latérite calcinée et ceci dans des conditions bien définies. Par la suite, les essais à base du mélange (M1+Fe₂O₃ : MF) ont été effectués en utilisant les matrices de latérite optimisées. Ainsi, les compositions suivantes ont été arrêtées pour synthèse et caractérisation : $MSNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,6,0,6}$, $MSK_{15,6}K_{2,34}Lc_{36}^{0,36,0,36}$, $MSK_{15,6}K_{2,34}M1_{18,6}Fe2O3_{17,4}^{0,36,0,36}$ et $MSNa_{15,6}Na_{2,8}M1_{15,5}Fe2O3_{14,5}^{0,3,0,3}$ tous à 70°C dont les nomenclatures simplifiées sont respectivement : MNaLc, MKLc, MNaMF et MKMF.

Les expansions volumiques des mousses sont de 3,5 ; 3, 1 ; 2,8 et 2,6 pour MNaLc, MKLc, MNaMF et MKMF respectivement. En effet, tous les échantillons présentent une expansion volumique (rapport entre le volume final et le volume initial) due à la présence de la poudre d'Al qui induit la production de bulles de gaz (H₂) [291], ce qui donne un échantillon poreux. Pour l'échantillon de MNaLc, la valeur de l'expansion est de 3,5, tandis qu'avec la "solution à base de K", la valeur est de 3,1. En fait, la teneur en eau est différente dans les deux solutions de silicate alcalin (80 et 64% pour K et Na, respectivement). En présence d'une solution à forte teneur en eau, la viscosité est faible et la bulle coagule [292]. En remplaçant "Lc" par le mélange "MF", le même phénomène est observé et les résultats obtenus sont de 2,8 et 2,6 pour le MNaMF et le MKMF, respectivement. La diminution des valeurs d'expansion entre "Lc" et "MF" pourrait être due à la différence entre les sources d'aluminosilicate. En effet, la source de latérite contient certaines impuretés [293] responsables de la modification de la vitesse de réaction et par conséquent, la réaction de polycondensation et la coalescence des pores. Les impuretés de la latérite sont des albites (NaAlSi₃O₈) qui participent à la polycondensation et favorisent la formation de nouvelles phases minéralogiques telles que la paragonite (NaAl₃Si₃O₁₁) et la perliolite (K_{2,02}Al₂Si_{4,76}O_{13,53}) dans les matrices à base de latérite avec Na et K respectivement. Les réactions de formation de ces phases sont présentées ci-dessous. Dans les échantillons MF, il n'y a pas de nouvelles phases.















Pour les formulations retenues, le **Tableau 21** donne les compositions chimiques des mousses géopolymères à base de latérites d'une part et à base du modèle métakaolin-hématite d'autre part. Les rapports ont été calculés en considérant le contenu de chaque matrice en ce qui concerne les matières premières.

Tableau 21: Compositions chimiques des mousses géopolymères.

échantillons	MNaLc	MKLc	MNaMF	MKMF
Si/K	1,94	//	1,95	//
Si/Na	//	3,65	//	3,66
Si/Fe	1,66	1,34	1,61	1,3
Si/Al	1,26	1,02	1,2	0,98

III.5.2 Aspects physiques des échantillons après tenue au feu (1175°C) et après cycle gel dégel (entre -20°C et 20°C)

Tableau 22: États des mousses géopolymères avant et après traitement dans les conditions drastiques.

Compositions	Frais	Tenue au feu	Cycle gel-dégel
MNaLc			
MKLc			
MNaMF			
MKLc			

Le **Tableau 22** ci-dessus regroupe les photos des échantillons synthétisés qui ont été laissés à température ambiante (frais) ainsi que ceux qui ont été soumis aux conditions drastiques à haute température à 1175°C (résistance thermique) et sous contrôle d'humidité (cycle gel-dégel). Les résultats montrent que les mousses géopolymères tiennent bien en température comme en cycle gel-dégel. En effet il n'apparaît aucune fissuration sur les échantillons, que ce soit pour les échantillons à base de latérite ou pour les échantillons à base du mélange M1+ Fe₂O₃ comme source aluminosilicate. Il convient aussi de noter que peu importe la nature de la solution activatrice, la même observation est faite. Cependant, la tenue au feu comme le cycle gel-dégel affectent les dimensions des échantillons. Ainsi pour ce qui est de la tenue au feu, on observe un retrait volumique tandis que pour le cycle gel-dégel une augmentation de volume.

III.5.3 Comportement en température (ATG et teneur en eau)

La teneur en eau des matériaux a été évaluée par analyse thermique (TGA et DTA). La **Figure 60** montre les courbes d'analyse thermogravimétrique des échantillons frais de MNaLc, MKLc, MNaMF et MKMF dans la plage 30-400°C. Le **Tableau 23** quant à lui présente la teneur en eau avant et après les cycles de gel-dégel. Les courbes TGA des échantillons de MNaLc et de MNaMF présentent un pic endothermique entre 30 et 70 °C correspondant à des pertes de masse de 1 et 2,5%, respectivement. Ceci est attribué au départ de l'eau libre ou physisorbée dans les deux échantillons [294]. Entre 70 et 400 °C, la perte de masse de MNaLc est de 10%. Pour le MKLc, la valeur diminue à 6%. Lorsque Lc est remplacé par MF, la même observation est faite, et les valeurs de perte de masse sont de 11 et 5% pour MNaMF et MKMF respectivement. Ces pertes de masse sont associées à l'élimination de la teneur en eau porale et structurelle [295]. Ces valeurs sont inférieures à celles de Prud'homme E et al. 2011 [236] en raison du type de matière première. Après les cycles de gel-dégel, il n'y a pas de changement, et les teneurs en eau sont respectivement de 11, 6, 11 et 6% pour MNaLc, MKLc, MNaMF et MKMF respectivement. Par conséquent, quel que soit le précurseur d'aluminosilicate, l'utilisation de la solution K implique une teneur en eau plus faible que l'utilisation d'une solution de Na. La quantité d'eau résiduelle s'explique par la variation de la viscosité. En fait, plus la teneur en eau initiale est élevée, plus la quantité d'eau à éliminer est importante, comme le montrent les résultats de l'analyse de la viscosité [283]. Une augmentation de la teneur en eau induit une viscosité plus faible dans le mélange, de sorte que le gaz dihydrogène créé lors de la formation de la mousse peut se répandre plus facilement à partir du mélange, ce qui conduit à une expansion plus faible. Une augmentation de la quantité

d'eau dans une solution alcaline induit une diminution de la réactivité limitant la réaction de polycondensation.

Tableau 23: Teneur en eau des échantillons à température ambiante (frais) et cycle de congélation-décongélation entre - 20° et 20° (CGD).

Echantillons	MNaLc	KLc	MNaMF	KMF
	Contenu en eau (%)			
Frais	10	6	10	5
Cycle gel-dégel	11	6	11	5

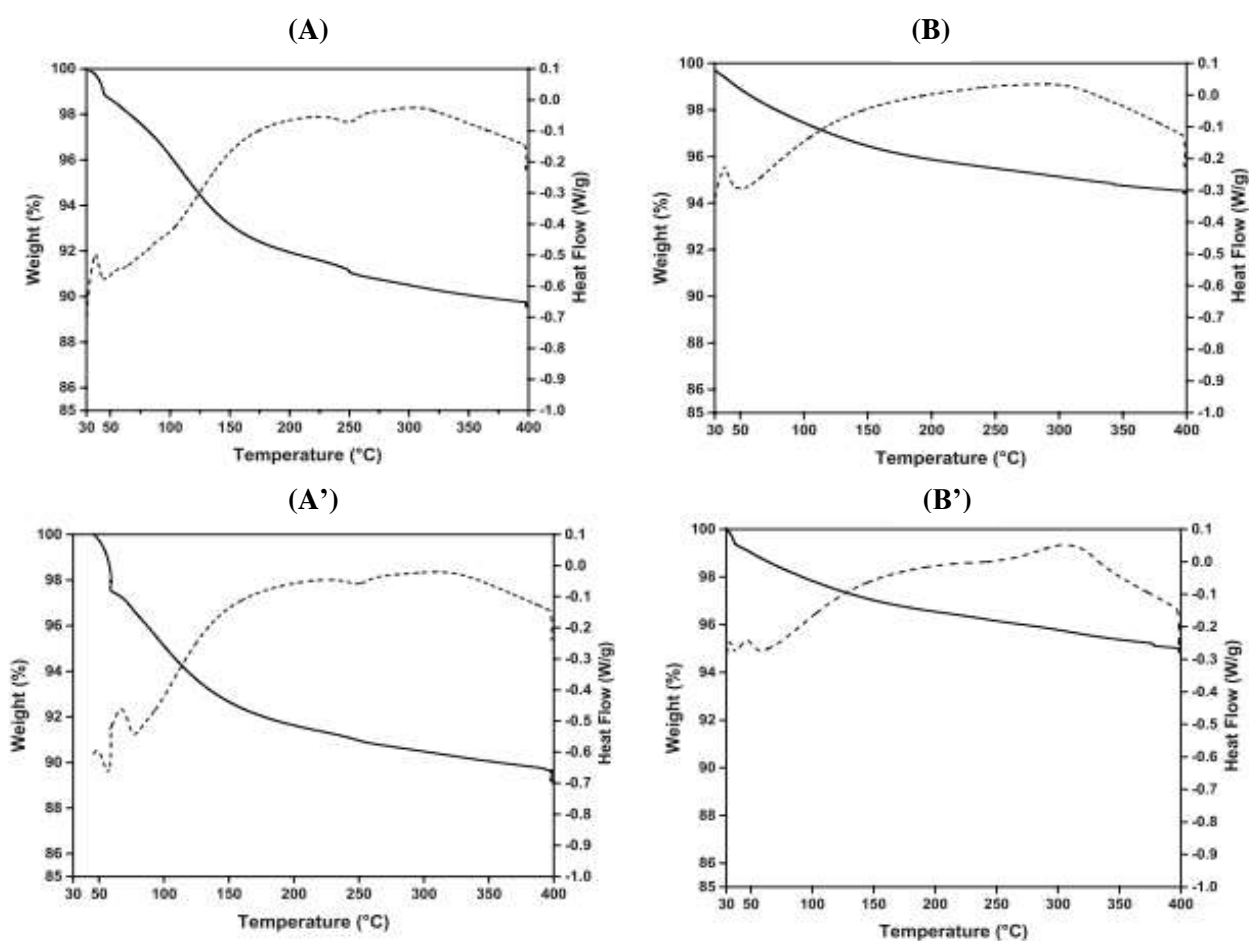


Figure 60: Comportement thermique des échantillons (A) MNaLc, (B) MKLc, (A') MNaMF et (B') MKMF à l'état frais (lignes pointillées) pour le flux de chaleur (ligne pleine) pour le poids.

III.5.4 Infrarouge à Transformé de Fourier

La **Figure 61** ci-dessus présente les spectres IRFT de MNaLc, MKLc, MNaMF et MKMF à l'état frais, après tenu au feu et après cycle gel dégel. Le spectre de MNaLc par exemple révèle la diminution des bandes situées à 3696, 3423, et 1630 cm^{-1} correspondant respectivement aux groupements hydroxyles du minéral à savoir $\text{H-O}_{\text{elongation}}$, $\text{H-O-H}_{\text{elongation}}$ et

H-O-H_{déformation}. Les liaisons C-O des carbonates de sodium sont représentées par des bandes situées à 1373 cm⁻¹. Les bandes à 990 et 1100 cm⁻¹ sont relatives aux liaisons silicatées Si-O-Si à savoir Q³ et Q² respectivement. Les bandes à 923, 870 et 794 cm⁻¹ correspondent aux liaisons Fe-O-Al, Fe-O, Si-O-Si Q¹ et Si-O-Al (Fe) enfin à 542 et 487 cm⁻¹ il s'agit de Si-O-Si/F-O. Ces résultats montrent dans l'ensemble que l'ajout de la poudre d'aluminium n'influence pas la formation des liaisons dans les matériaux. Cependant, il convient de noter qu'à des fréquences élevées, la présence de l'agent porogène contribue à réduire l'intensité des pics. Il apparaît également que lorsque les échantillons sont passés en température, les bandes O-H_{élongation et déformation} situées respectivement à 3696, 3423, et 1630 cm⁻¹ disparaissent. Le cycle gel-dégel n'affecte pas les intensités des bandes liées à ces liaisons. Généralement, les bandes à 3423 et 1630 cm⁻¹ sont attribuées respectivement à O-H_{élongation} et O-H_{déformation} des molécules d'eau contenues dans le matériau. Les bandes à 1390 et 1450 cm⁻¹ sont attribuées aux liaisons de vibration C-O_{élongation} de FeCO₃ et de Na₂CO₃ respectivement. La bande qui ressort à 1016 cm⁻¹ est attribuée à la liaison Si-O-Fe [39]. La bande située à 890 cm⁻¹ est attribuée à la liaison Si-O-Si. La bande à 660 cm⁻¹ est attribuée aux liaisons Fe-O et Si-O stretching et la bande qui ressort à 540 cm⁻¹ est attribuée à Si-O-T (T= Si, Al, Fe) [277].

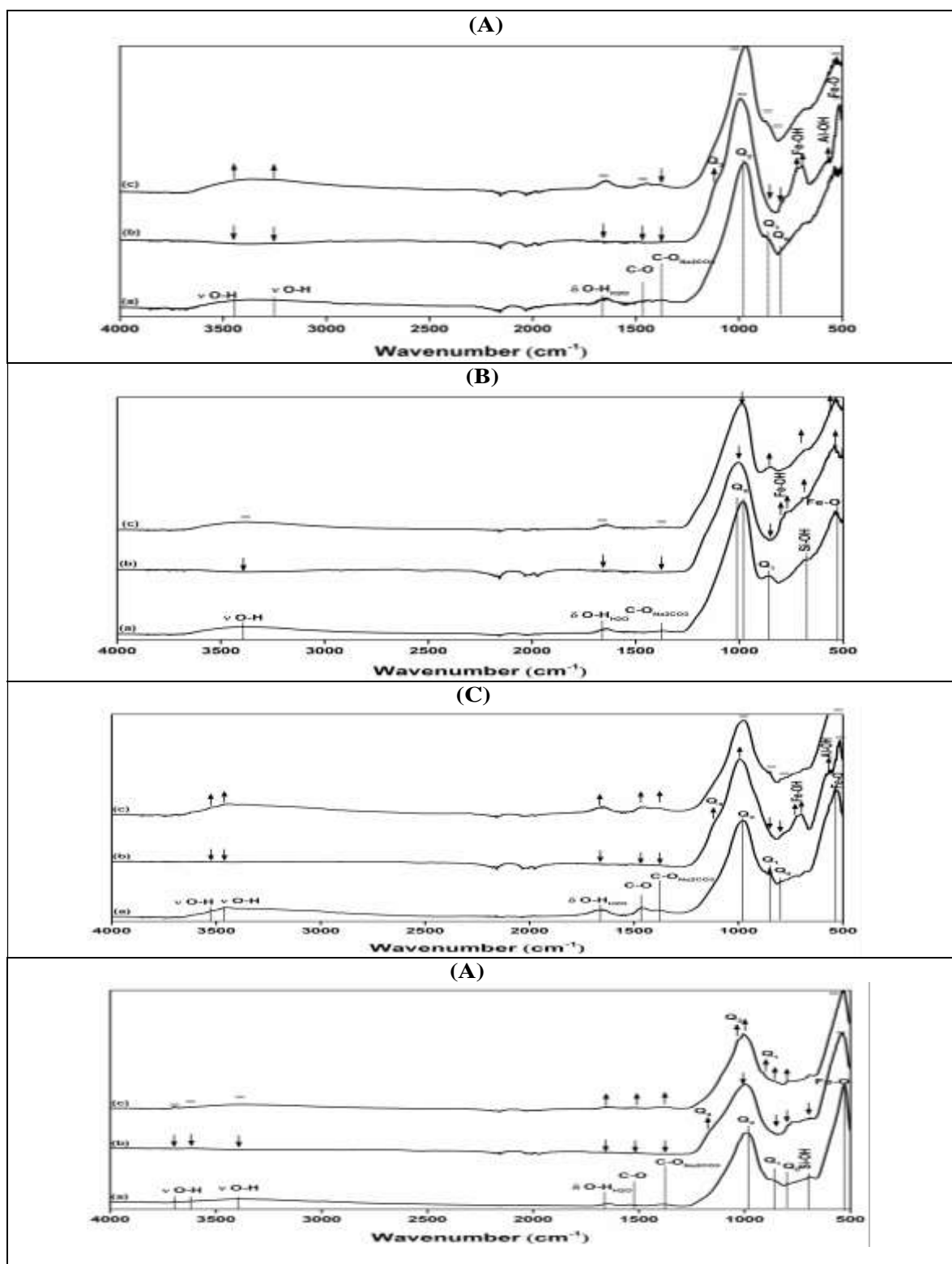


Figure 61: Spectre Infrarouge de (A) MNaLc, (B) MKLc, (C) MNaMF, (D) MKMF, Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et cycle gel dégel 20°C/-20°C.

III.5.5 Diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a permis de localiser les différentes phases présentes dans les matériaux synthétisés. Ainsi, la **figure 62** (A-MNaLc, B-MNaMF, C-MKLc et MKMF) qui présente les diffractogrammes DRX des échantillons à l'état frais, après tenue au feu et après cycle gel dégel montre que lors de la synthèse des mousses en utilisant comme source aluminosilicate la latérite ou le mélange Métakaolin + hématite la nature de solution alcaline a un effet considérable sur la formation des phases. Il apparait donc plusieurs phases lorsque la solution est faite à base de sodium comparé à lorsque la solution est faite à base de potassium. Le diffractogramme de MNaLc met en évidence les phases suivantes : quartz (Q), hématite (H), et la paragonite, le Diffractogramme de MNaMF met en évidence les phases suivantes : quartz (Q), hématite (H), , le diffractogramme de MKLc contient les phases suivantes : quartz (Q), hématite (H), Muscovite (Mu), la perliolite et le diffractogramme de MKMF est constitué des phases tel que quartz (Q), hématite (H), Muscovite (Mu) et le potassium aluminium (PA). Ces nouvelles phases (paragonite et perliolite) jouent un rôle comme cela a été vu plus haut au cours de l'expansion volumique des pâtes suite à la présence de la poudre d'aluminium. De plus, lorsque les échantillons sont placés à 1175°C, de nouvelles phases apparaissent : En effet pour ce qui est des échantillons en milieu sodique, il s'agit de la néphéline (N_F) et la naujakasite (No) et disparition de la paragonite et en milieu potassique : Sanidine (Sn), la Leucite (Le) avec disparition de la perliolite. Ces différences de phases montrent que les échantillons ont été affectés sur le plan structural même si physiquement ce n'est pas le cas. Ce résultat sera confirmé ou infirmé les résultats de propriétés d'usage. Il convient de noter qu'après cycle gel dégel, il n'y a aucun changement avec les échantillons à l'état frais.

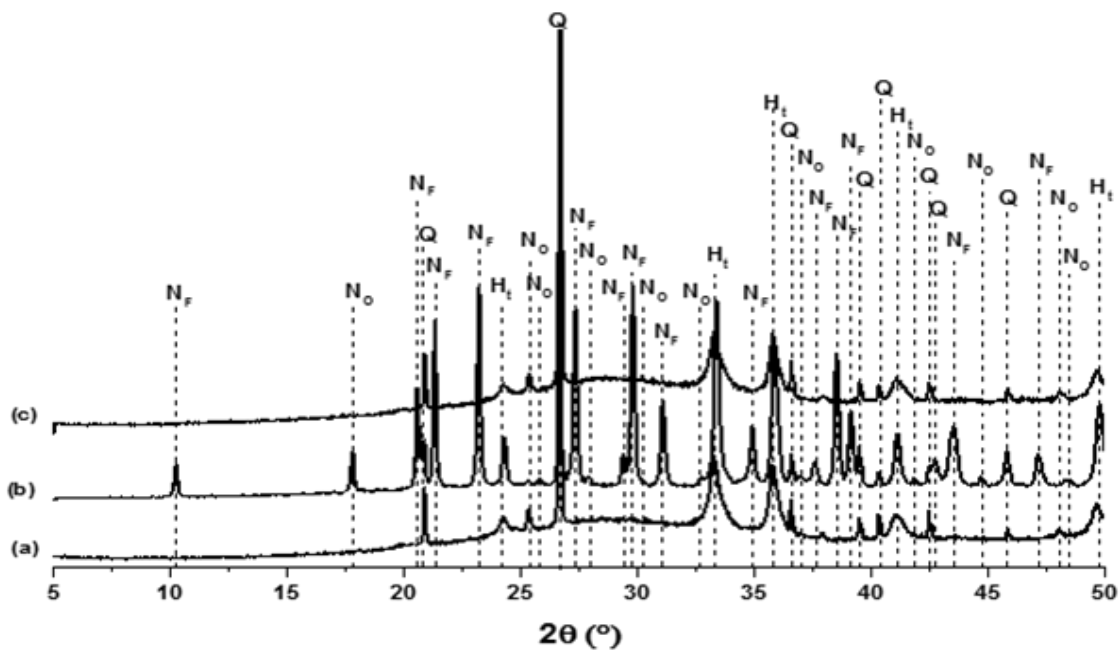


Figure 62A: Diffractogramme de MNaLc Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et Cycle gel-dégel 20°C/-20°C pdf: SiO₂ (Q) PDF: 00-005-0490; Fe₂O₃ (Ht) PDF: 01-072-6225 ; NaAlSiO₄ (Nf) PDF: 00-035-0424 ; Na₆FeAl₄Si₈O₂₆ (No) PDF: 04-014-1777.

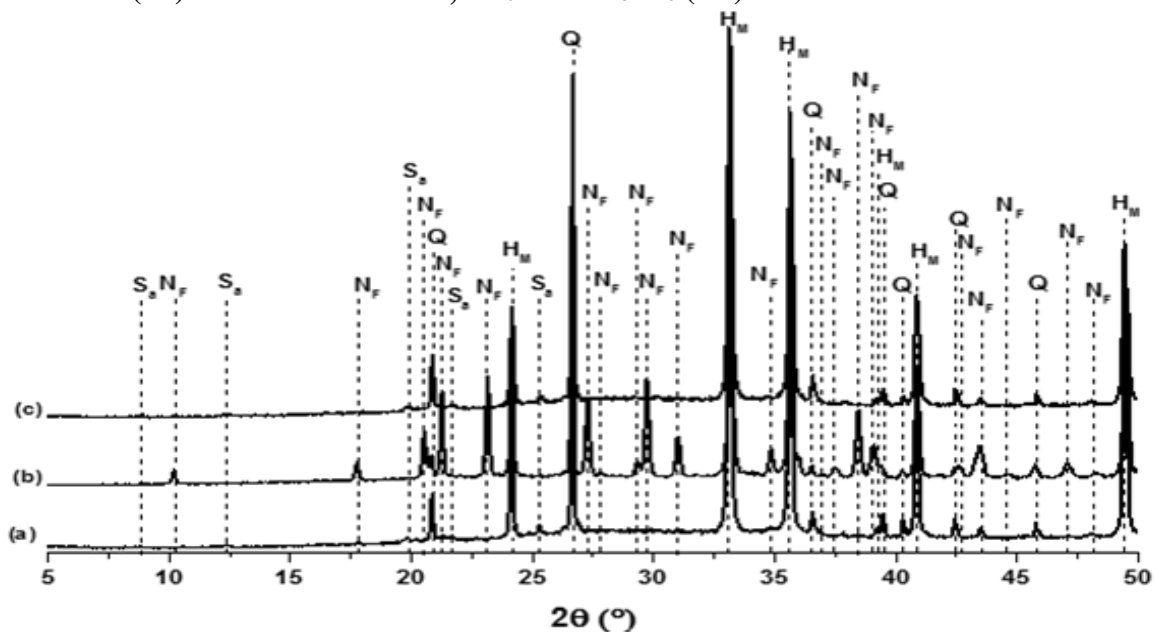


Figure 62B: Diffractogramme de MNaM1F Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et cycle gel-dégel 20°C/-20°C pdf: SiO₂ (Q) PDF: 00-005-0490; Fe₂O₃ (Hm) PDF: 01-076-4579 ; NaAlSiO₄ (Nf) PDF: 00-035-0424 ; Na₂Al₂Si_{7,2}O_{18,4} (Sa) PDF: 00-056-0486 .

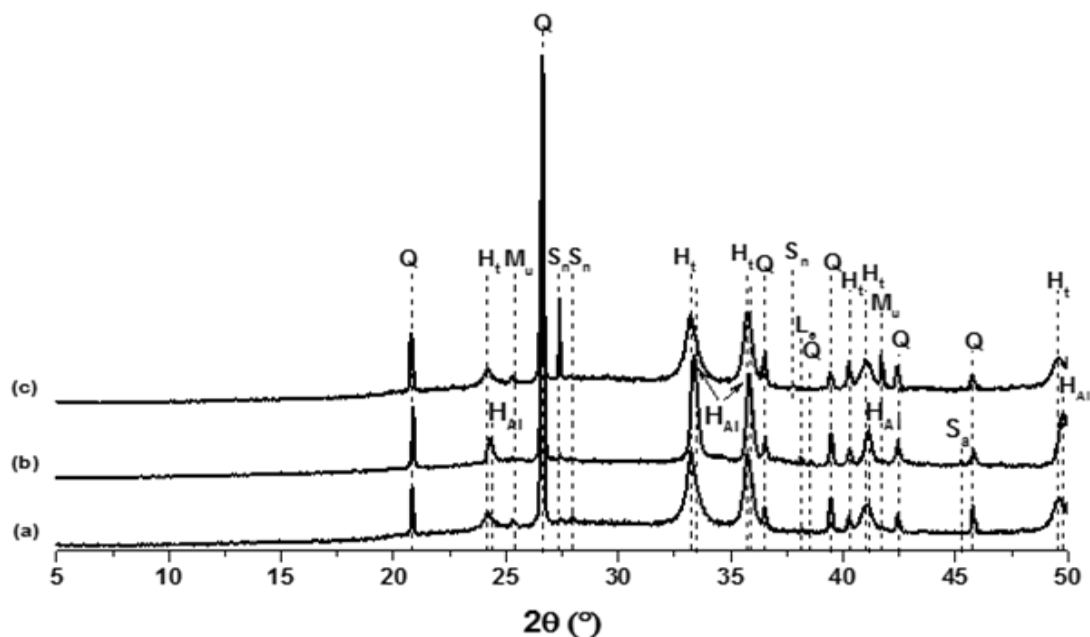


Figure 62C: Diffactogramme de MKLc Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et cycle gel-dégel 20°C/-20°C pdf: SiO₂ (Q) PDF: 00-005-0490; Fe₂O₃ (Ht) PDF: 01-072-6225; Fe₁, 84Al₀,16O₃(HA1) PDF:04-005-8669 ; KFe_{0.28} Al_{0.72} SiO₃ (Sn) PDF: 04-012-9645 ; KA₁₃Si₃O₁₁ (Mu) PDF: 04-017-7272 ; KA₁Si₂O₆ (Le) PDF: 00-002-0492.

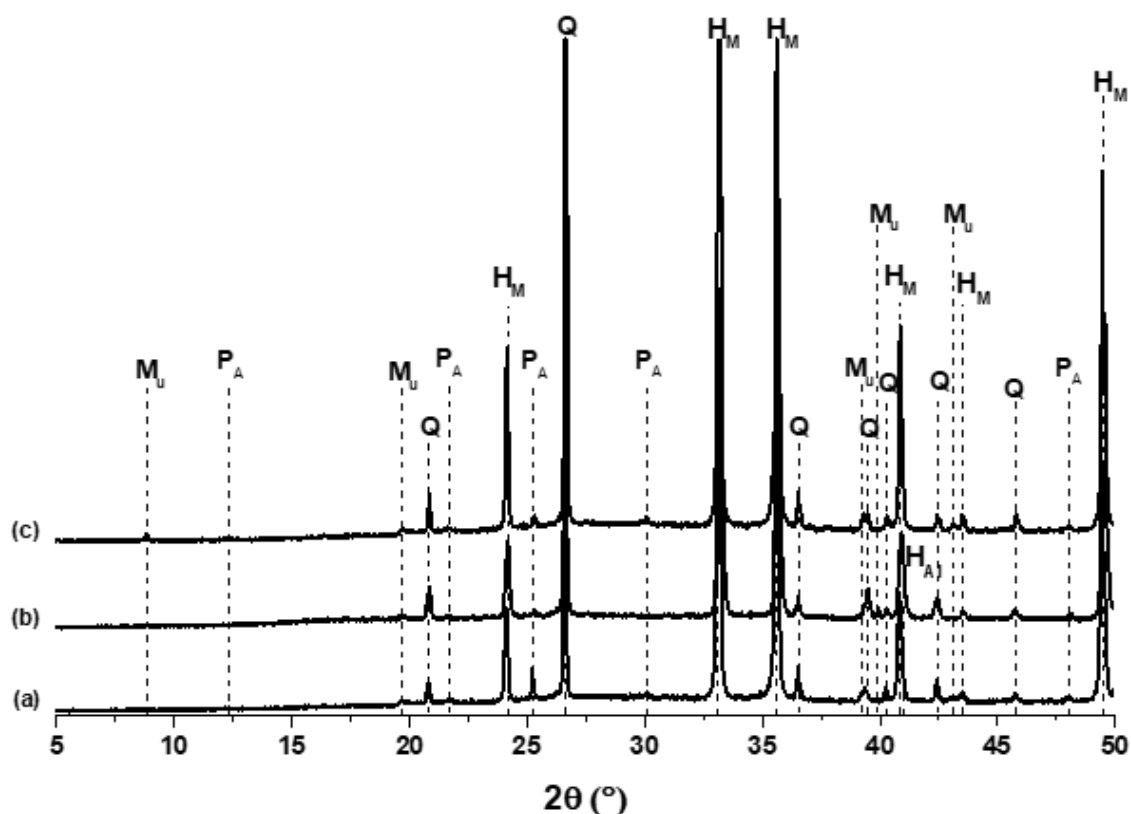


Figure 62D: Diffragtogramme de MKM1F Frais 20°C (a), Tenue au feu 1175°C (b) et cycle gel-dégel 20°C/-20°C pdf: SiO₂ (Q) PDF: 00-005-0490; Fe₂O₃ (Hm) PDF: 01-076-4579 ; Fe₁,84Al₀,16O₃(HA1) PDF:04.

Par ailleurs, ces résultats montrant que le CGD n'a aucun impact sur les matériaux sont confirmés par les valeurs de taux d'eau et densité tel que le montre la **Figure 63** ci-dessous

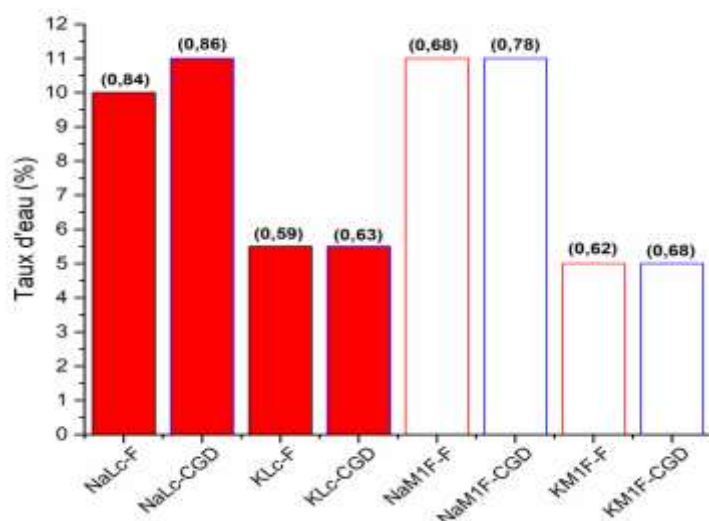


Figure 63: Variation du taux d'eau et de la densité des échantillons avant et après cycle CGD.

III.5.6 Microstructure des échantillons

Les micrographes MEB des échantillons de mousse à l'état frais sont illustrées à la **Figure 64**: Les macrostructures des échantillons MNaLc, MKLc, MNaMF et MKMF sont Les macrostructures des échantillons MNaLc, MKLc, MNaMF et MKMF sont évidentes, généralement constituées d'ultra-macro-pores [296 , 297]. Ce résultat peut s'expliquer par les faibles valeurs de la densité apparente. Pour NaLc, la densité apparente est de 0,84 g/cm³ et de 0,59 g/cm³ dans le cas du KLc. En changeant de matière première, la même observation est faite, et les valeurs sont de 0,68 et 0,62 g/cm³ pour le MNaMF et le MKMF, respectivement. On peut noter que bien que la quantité de pores totaux (ouverts et fermés) ainsi que la quantité de micro et mésopores dans la matrice (entretoises et parois cellulaires) des mousses géopolymères dépendent fortement de paramètres tels que la viscosité et la composition (qui jouent un rôle important dans la détermination du degré de rétention ou de piégeage des gaz), l'épaisseur de la couche d'ozone et le nombre de micropores. Les macropores des échantillons synthétisés dans ce travail sont d'environ 2 mm. Cette valeur fermée pourrait être due au fait qu'il n'y a qu'un seul agent moussant [298].

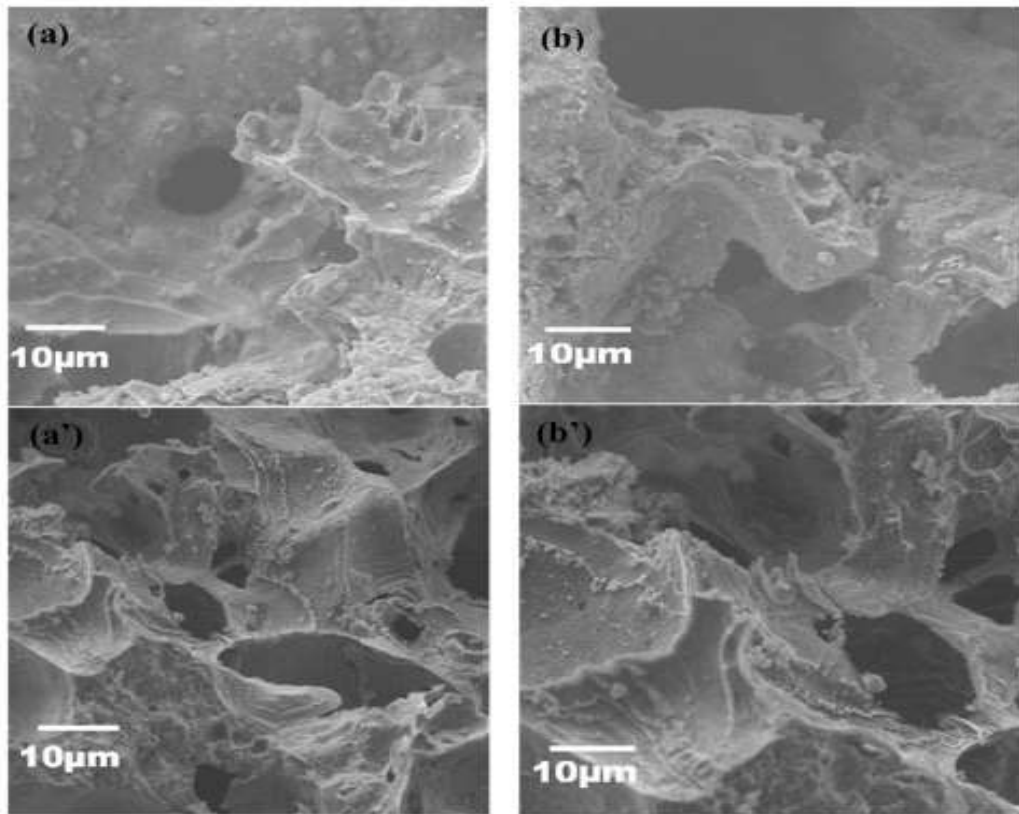


Figure 64: Microstructure des échantillons (A) MNaLc, (B) MKLc, (C) MNaMF et (D) MKMF à l'état frais.

III.5.7 Porosité et conductivité thermique

La **Figure 65** met en évidence la variation de la conductivité thermique en fonction de la porosité des échantillons dans les différentes conditions. À l'état frais, les valeurs de conductivité thermique et de porosité de NaLc sont respectivement de 0,131 W/(m. K) et de 65 %. Pour le MKLc, les valeurs sont de 0,095 W/(m. K) et 74%, respectivement. Ce résultat montre qu'à l'état frais, lorsque la solution de Na est remplacée par la solution de K, les valeurs de conductivité thermique diminuent et la porosité augmente, en relation avec la viscosité de la solution. En effet, selon la réaction chimique qui a lieu lorsque l'agent porogène (poudre d'aluminium) est ajouté la quantité d'eau est importante de : plus il y a d'eau, plus il y a de gaz formé. Ensuite, la présence d'une porosité apparente élevée permet d'obtenir des matériaux légers. Lorsque Lc est remplacé par MF, la même observation est faite. En effet, la conductivité thermique est de 0,191 et 0,129 W/ (m. K) pour MNaMF et MKMF, respectivement, avec des valeurs de porosité correspondantes de 62 et 73%. En considérant la même solution Na ou K, la porosité diminue légèrement et la conductivité thermique augmente lorsque Lc est remplacé par MF. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le MF (47,37%) contient plus d'oxyde de fer

que le Lc (45,19%). En fait, le fer libre en solution peut déstabiliser l'action de la poudre d'Al et conduire à une réduction de la formation apparente de porosité. Lorsque les échantillons sont placés à température (1175 °C), la conductivité thermique du NaLc est de 0,272 W/(m. K) et de 0,174 W/(m. K) pour le KLc, avec une porosité correspondante de 57, 58%. On observe une augmentation de la conductivité thermique et une diminution de la porosité. En fait, les pores sont fermés par la densification de la matrice. Cela signifie que la résistance au feu influe sur la structure des échantillons et la densifie. En remplaçant Lc par MF, on obtient la même observation. Les valeurs sont de 0,228 et 0,152 W/ (m. K) et 59 et 60% pour MNaMF et MKMF, respectivement. La densification des différentes matrices à différentes températures peut être expliquée par les données structurales présentées par les résultats de la DRX. Ces résultats montrent que la densification thermique au feu implique l'apparition de nouvelles phases de cristalline après la résistance au feu. Après cycle de gel-dégel, la conductivité thermique du NaLc est de 0,148 W/ (m. K) et de 0,107 W/ (m. K) pour le MKLc, les valeurs de porosité sont de 63 et 73% pour le NaLc et le KLc, respectivement. Les résultats sont proches pour ceux à l'état frais. Lorsque le Lc est remplacé par le MF, la même observation est faite. On constate que le cycle gel dégel n'affecte pas ces propriétés. Ainsi, Le cycle gel-dégel n'a pas d'impact, alors que la résistance au feu densifie la structure, ce qui montre que ces composés sont de bons matériaux résistants au feu.

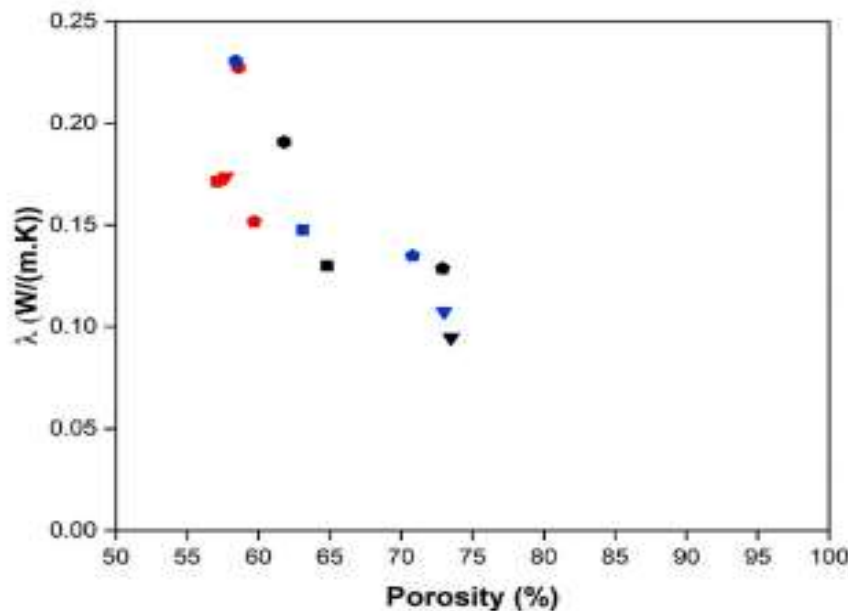


Figure 65: Valeurs des conductivités thermiques en fonction de la porosité pour les échantillons de mousses géopolymères à l'état frais (noir), après tenue au feu (rouge) et après cycle gel dégel (bleu) MNaLc (carré), MKLc (triangle), MNaMF (hexagone) et MKMF (pentagone).

III.5.8 Portée scientifique

Les mousses géopolymères ont été synthétisées avec succès à partir de latérite calcinée ou d'un mélange de métakaolin et d'hématite, et les échantillons sont restés stables dans des conditions drastiques (résistance thermique et cycle gel dégel). La **Figure 66** présente les données de conductivité thermique et de résistance mécanique des échantillons synthétisés à l'aide du diagramme d'Ashby [299]. L'on observe que les positions des échantillons sont proches de celles généralement utilisées dans la construction comme matériaux isolants, compte tenu de leurs faibles valeurs de conductivité thermique et de résistance à la compression (bois de verre, laine de roche, mousse de verre, perlite expansée et PS extrudé). En fait, les valeurs de résistance mécanique sont de 0,29, 0,26, 1,53 et 0,4 MPa pour MNaLc, MKLc, MNaMF et MKMF, respectivement. Lorsque les échantillons sont soumis à des cycles CGD, les valeurs sont de 0,36, 0,33, 1,03 et 0,5 MPa. Après les essais de résistance à la température, les valeurs obtenues sont de 0,95, 0,3, 1,44 et 0,45 MPa. D'après ces résultats, on peut dire qu'en général, l'augmentation de la résistance mécanique est une bonne occasion d'utiliser ces échantillons. La performance des mousses à la température est également justifiée par la présence de nouvelles phases cristallines à la température (1175 °C). En effet, la présence de La néphéline dans le cas des échantillons Na et la leucite dans le cas des échantillons K après la résistance thermique densifient les structure de l'échantillon [300, 301]. Ces auteurs ont expliqué qu'à une température supérieure à 850°C, le frittage se produit et donc diminue la porosité augmentant ainsi la résistance à la compression. Cela pourrait être dû à la présence d'une phase vitreuse à haute température. En outre, il est important de souligner que ces bonnes propriétés aux températures élevées sont un avantage supplémentaire car ces matériaux n'émettent pas de composés organiques volatils (COV) comme les mousses polymères. Le maintien de ces mêmes propriétés dans le cycle gel-dégel permet une utilisation de - 20 à 20 °C. De plus, cette étude montre qu'un mélange de métakaolin et d'oxyde de fer ou de latérite permet de maintenir ces composés avec un potentiel élevé. On peut également dire que, les mousses géopolymères synthétisées dans ce travail à base de latérite calcinée d'une part et à base du modèle métakaolin-hématite d'autre part ont les même rapports molaire Al/Si et Fe/Si ; la différence se situe au niveau des phases minéralogiques. La conductivité thermique de ces échantillons est légèrement inférieure à celle des mousses géopolymères à base de métakaolin mélangé à de la bagasse (0,15-0,18 W/ (m.K)), comme l'a démontré Pantongsuk et al. en 2021 [302] . Dans ces travaux, les auteurs affirment que dans cette gamme de conductivité thermique, les mousses géopolymères sont considérées comme des matériaux isolants et que lorsque la conductivité thermique est d'environ 0,3 W/ (m.K), la mousse géopolymère est considérée comme

inappropriée pour les applications isolantes. En outre, les mousses géopolymères synthétisées dans ce travail ont été placées dans un diagramme d'Ashby afin de comparer leurs propriétés avec celles d'autres matériaux (**Figure 66**). On peut conclure que les composés synthétisés dans ce travail en utilisant la latérite calcinée ou le mélange métakaolin-hématite sont prometteurs dans la construction et en particulier au Cameroun avec la disponibilité de Lc (Mumbia et al. 2000 [Erreur ! Signet non défini.]) rendant les produits finaux à faible coût.

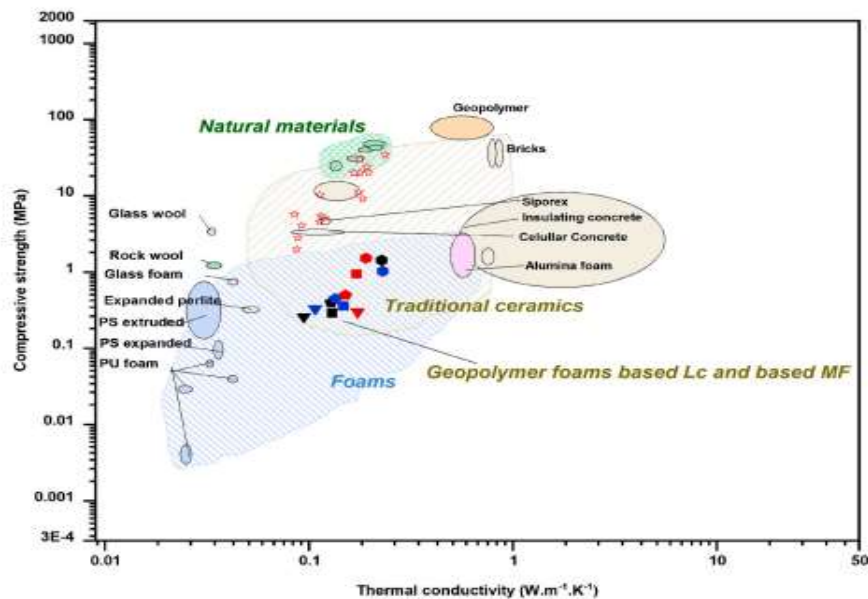


Figure 66: Diagramme de Ashby dans les conditions drastiques: Frais (noir), tenue au feu (rouge) et cycle gel dégel (bleu), de MNaLc (carré), MKLc (triangle), MNaMF (hexagone) et MKMF (pentagone) .

III.5.9 Conclusion partielle

L'étude relative à cette partie était basée sur la faisabilité des mousses géopolymères à base de de latérite calcinée ou de mélange métakaolin-hématite. Les effets des conditions drastiques (résistance au feu et cycle gel-dégel) ont également été élucidés. Les résultats montrent que la faisabilité d'échantillons de mousse utilisant comme aluminosilicates latérite calcinée et un mélange de métakaolin et d'hématite avec différentes solutions est effective avec des propriétés similaires. Indépendamment de la solution de silicate utilisée, la mousse géopolymère à base de latérite calcinée ou d'un mélange de métakaolin et d'hématite peut être utilisée comme matériau isolant en raison de ses faibles valeurs de conductivité thermique. Selon le diagramme d'Ashby, les mousses synthétisées dans ce travail sont classées comme des composés céramiques non techniques. Sans oublier les valeurs de perméabilité sont comprises dans l'intervalle requis par la norme.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Rendu au terme de ce travail dont l'objectif était d'utiliser les aluminosilicates riches en fer tels que le mélange métakaolin-hématite et les latérites, matières premières très abondantes pour la synthèse des nouvelles matrices fonctionnelles et structurales, les résultats de dynamiques moléculaires ont permis de comprendre la réactivité des latérites comparés au métakaolin généralement utilisé pour la synthèse des géopolymères. Il ressort également des résultats obtenus que la latérite, peu importe le climat où elle est récoltée reste favorable pour la synthèse des géopolymères. La particularité de cette matière première due à la présence du fer est liée au fait qu'en présence d'adjuvants elle peut réagir en milieu basique sans être calcinée. Les travaux effectués sur la synthèse des denses et des mousses dans des conditions drastiques montrent que les géopolymères à base d'aluminosilicates de fer sont des matériaux qui s'adaptent à tout type de milieu. Ces travaux montrent dans l'ensemble que les résultats obtenus avec le mélange métakaolin -hématite se rapprochent de ceux obtenus avec la latérite calcinée. Il serait donc possible de faire une substitution de la latérite par le mélange métakaolin-hématite. Cependant la latérite reste une matière première particulière de par sa composition chimique.

Pour ce qui est de la première partie, fort est de constater que dans l'ensemble, la substitution d'Al (III) par Fe (III) ou Fe (II) stabilise le système car les énergies diminuent considérablement. Ce résultat obtenu à partir d'une méthode quantique (DFT) justifie le choix de la latérite comme matière première dans la synthèse des géopolymères. Par ailleurs, les orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) des réactifs ont été représentées et les valeurs de gap d'énergie calculées. Il convient de noter que le gap d'énergie permet de déterminer l'indice de réactivité des molécules ; plus il est petit, plus la molécule est réactive et les résultats obtenus sont en harmonie. Au regard des résultats en ce qui concerne l'évaluation des dépenses énergétiques lors de la synthèse des géopolymères poreux,, il ressort que les différentes énergies convergent vers la même conclusion selon laquelle, face aux trois agents porogènes silice, poudre d'aluminium et eau oxygénée, le meilleur en terme énergétique est la poudre d'aluminium; Car elle consomme la plus petite quantité d'énergie et la réaction qui l'incombe est la moins désordonnée possible.

La seconde partie basée sur l'étude des propriétés de différentes sources de latérite (LC25, LN25, LLS25 et LW25) a montré que le climat affecte les propriétés des latérites mais n'impacte pas sur leur réactivité en tant que source aluminosilicates pour la synthèse des

géopolymères. En effet toutes les latérites possèdent un grand pourcentage en termes d'oxyde de fer, principale source des phases réactives de celles-ci. C'est ainsi que toutes les latérites non calcinées, se sont montrées très réactives en présence de la soude avec la formation de nouvelles phases Permettant de renforcer les matrices des produits obtenus. Par ailleurs le comportement de ces latérites à 550°C, 575°C et 600°C a permis de conclure qu'à ces différentes températures, les comportements physico-chimiques et structuraux sont semblables.

La troisième partie focalisée sur la synthèse d'un composite à base de latérite non calcinée a permis de comprendre que la présence de la goéthite au sein de la latérite associée à la silice amorphe est une véritable opportunité pour les synthèses des matériaux innovants et ceci à humidité contrôlée. En effet, il a été observé que le départ brusque de l'eau au cours de la géopolymérisation fragilise la matrice.

Dans la quatrième partie, une latérite calcinée a été utilisée pour la synthèse et la caractérisation des géopolymères dans deux milieux basiques différents et les comportements des produits obtenus à très haute et à très basse températures ont été élucidés. Ce qui a permis de conclure que le milieu réactionnel joue un très grand rôle dans la synthèse des matériaux écologiques structurels et fonctionnels. Ainsi en milieu sodique, les échantillons sont plus résistants qu'en milieu potassique due certainement à la différence de teneur en eau car les deux solutions ont le rapport Si/M (M= Na ou K) = 1,7. Toutefois, les valeurs de résistance mécaniques comprises entre 20-70 Mpa montrent que les échantillons sont résistants. Le comportement de ces échantillons à haute comme à basse température indique qu'ils sont adéquats à tout type de climat. L'utilisation d'un modèle métakaolin-hématite, a permis de valider des matrices similaires à celles à bases de latérite calcinée . Ce modèle peut donc être utilisé dans les pays du Nord par exemple qui ne disposent pas de latérite ; en effet, les propriétés obtenues pour les échantillons à base du mélange métakaolin-hématite ont été semblables dans toutes les conditions drastiques à quelque niveau prêt.

La dernière partie a été consacrée au développement des mousses géopolymères innovantes à partir de latérite et de mélange métakaolin-hématite dans les deux milieux que les liants ci-dessus. Plusieurs tests ont été effectués à partir de la poudre d'aluminium comme agent porogène et différentes sources de tensio actifs (Triton H66, Caflon et le GC110). Le seul tensio favorable a été le triton H66. Par la suite, les mesures de conductivité thermique ont donné des valeurs comprises entre 0,095 et 0,179W/Km et comparables à celles de la littérature et synthétisées avec d'autres matières premières. Ce qui permet de dire que ces matériaux peuvent être utilisés dans le bâtiment pour l'isolation thermique. Ces résultats sont dans la même voie

que les porosités qui sont comprises entre 60 et 90%. Ces matrices se sont également montrées résistantes aux conditions drastiques (très haute et très basse température). De plus, ces matrices sont bénéfiques comparées à celles issues des polymères car elles émettent moins de Composés Organiques Volatiles (COV). Les mousses synthétisées dans ces travaux sont également comparables aux céramiques fines (en se référant à leur position dans le diagramme de Asby).

En perspective, il sera question de passer à la pratique en évaluant la capacité de ces échantillons à fixer le CO₂ de l'air et en simulant l'action des ions fer.

PERSPECTIVES

Bien que les résultats obtenus dans cette thèse soient intéressants et contribuent substantiellement à la compréhension de la latérite ainsi qu'à son importance pour la synthèse des matériaux structuraux et fonctionnels, il n'en reste pas moins que certains aspects doivent être pris en compte dans les études futures. Principalement, il sera question de passer à la pratique en évaluant la capacité de ces échantillons à fixer le CO₂ de l'air et en simulant l'action des ions fer, la capacité de ces matrices à laisser passer de l'eau ou à retenir les déchets.

LISTE DES TRAVAUX ISSUS DE CETTE ETUDE

✓ Travaux de cette thèse

1. **Nouping Fekoua Joelle Nadia**, Issouf Patouossa, Eric N. Njabon, Kenmogne Tchidjo Joseline Flore, Kamseu Elie, Gouet Bebga, Rossignol Sylvie, Ibrahim Mbouombouo Ndassa, 'Computational Study on the Al³⁺ Substitution and Porous Agent Effect on Geopolymer Foam Formation' Chem. Rev. Lett. **7**, 142-147 (2024). <https://doi.org/10.22034/crl.2024.427973.1263>.
2. **Joelle Nadia Nouping Fekoua**, Cyriaque Rodrigue Kaze, Linda Lekuna Duna, Ameni Gharzouni, Ibrahim Mbouombouo Ndassa, Elie Kamseu, Sylvie Rossignol, Cristina Leonelli, 'Effects of curing cycles on developing strength and microstructure of goethite-rich aluminosilicate (corroded laterite) based geopolymer composites', Mater. Chem. Phys. **270**, 124864 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124864>.
3. **Nouping Fekoua Joelle Nadia**, Ameni Gharzouni, Benoit Nait-Ali, Lila Ouamara, Ibrahim Mbouombouo Ndassa, Gouet Bebga, Kamseu Elie, Sylvie Rossignol, 'New laterite-based geopolymer foam resistance under drastic conditions: A comparative study with a metakaolin model', Ceram. Int., (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.179>.
4. **Nouping Fekoua Joelle Nadia**, Ameni Gharzouni, B. Nait-Ali, Lila Ouamara, Ibrahim Mbouombouo Ndassa, Gouet Bebga, Kamseu Elie, Sylvie Rossignol, 'Comparative study of laterite and metakaolin/hematite-based geopolymers: Effect of iron source and alkalization', Appl. Clay Sci. **233**, 106824 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106824>.
5. **Joelle Nadia Nouping Fekoua**, Paul Venyite, Seunkole Bila, Elie Kamseu, Gouet Bebga, Myriam Hanuskova, Giovanni Dal Poggetto, Sylvie Rossignol, 'Cristina Leonelli, Natural iron-aluminosilicate as potential solid precursor for supplementary cementitious materials: A comparative study with other aluminosilicates', Heliyon **9**, e17750 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17750>.

✓ Autres travaux issus de cette étude

1. Elie Kamseu, Cyriaque Rodrigue Kaze, **Joelle Nadia Nouping Fekoua**, Uphie Chinje Melo, Sylvie Rossignol, Cristina Leonelli, 'Ferrisilicates formation during the geopolymerization of natural Fe-rich aluminosilicate precursors', Mater. Chem. Phys. **240**, 122062 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122062>.
2. R.Y. Nkwaju, J.N.Y. Djobo, **J.N.F. Nouping**, P.W.M. Huisken, J.G.N. Deutou, L. Courard, 'Iron-rich laterite-bagasse fibers based geopolymer composite: Mechanical, durability and

- insulating properties’, *Appl.Clay Sci.* **183**, 105333 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105333> .
3. Linda Lekuna Duna, Cyriaque Rodrigue Kaze, **Joelle Nadia Nouping Fekoua**, Wilfried Ars`ene Letah Nzouebet, Elie Kamseu, Pierre François Djocgoue, Sylvie Rossignol, Cristina Leonelli, ‘Performances of laterite-based geopolymer matrice filters on the bacteriological filtration of contaminated groundwater and microstructure’, *J. Water Process Eng.* **53**, 103699 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103699> .
 4. J. Jouin, **J.N. Nouping Fekoua**, L. Ouamara, E. Piolet, A. Gharzouni, S. Rossignol, ‘Insulating phosphoric acid-based geopolymer foams with water and high temperature resistance’, *Constr. Build. Mater.* **398**, (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132406>
 5. Rachel Yanou Nkwaju, Joëlle Nadia Fekoua Nouping, Soumayah Bachirou, Tatiane Marina Abo, Juvenal Giogetti Nemaleu Deutou and Jean Noël Yankwa Djobo, ‘Effective Stabilization of Cadmium and Copper in Iron-Rich Laterite-Based Geopolymers and Influence on Physical Properties’, *Materials* **16**, 7605 (2023).
<https://doi.org/10.3390/ma16247605>
 6. Julson Aymard Tchio, Joëlle Nadia Fekoua Nouping, Cyriaque Rodrigue Kaze, Juvenal Giogetti Nemaleu Deutou, Juho Yliniemi, Elie Kamseu, Florence Uphie Chinje, Cristina Leonelli, ‘Improving thermal insulation and thermal resistance prperties of lateriteèbased geopolymer foams by direct foaming’, *Inter.Appl.Cer.Tech.* **22**, (2024).
<https://doi.org/10.1111/ijac.14959>

REFERENCES

- [1] MacKenzie J.D.K., O'Leary B., Inorganic polymers (geopolymers) containing acid-base indicators as possible colour-change humidity indicators, *Journal of Materials Letters*, 63, **2009**, 230-232, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.053>.
- [2] Duxon P., Fernandez-Jiménez A., Provis J. L., Lukey G. C., Palomo A., Van Deventer J. S. J., Geopolymer technology : the current state of the art, *Journal of Advances in geopolymer science and technology*, 42, **2007a**, 2917-2933, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
- [3] Rahier H., Van Mele B., Wastiels J., Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part II Rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound, *Journal of Material science*, 31, **1996b**, 80-85.
- [4] Davidovits J. Geopolymer : Inorganic polymeric new materials, *Journal of thermal analysis*, 37, **1991**, 1633-1656 <http://dx.doi.org/10.1007/BF01912193>.
- [5] Davidovits J. *Geopolymer Chemistry and Application*, 2nd edition, Institut Géopolymère, 2008, 586 p.
- [6] Mackenzie J. D. K., Rahner N., Smith E M., Wong A., Calcium-containing inorganic polymers as potential bioactive materials, *Journal of Material science*, 45, **2010**, 999-1007 <https://doi.org/10.1007/S10853-009-4031-5>.
- [7] Rahier H., Wastiels J., Biesemans M., Willem R. Van Assche G. Van Mele B., Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers ; *Journal of Material Science*, 42, **2007**, 2982-2996 <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0568-8>.
- [8] Habert G., d'Espinoise de Lacaillerie J.B., Roussel N., An environmental evaluation of geopolymer based concrete production : reviewing current research trends, *Journal of Cleaner Production*, 19, **2011**, 1229-1238, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>.
- [9] Mbumbia L., Mertens De Wilmarsa A., Tirlopcp J., Performance of Lateritic soils bricks fired at low temperature: a case study of Cameroon, *Journal of Construction and Building Material*, 14, **2000**, 121–131, <https://doi.org/10.1016/S0950-0618%2800%2900024-6>.
- [10] Smith, S. J., Sutcliffe, B. T., The development of Computational Chemistry in the United Kingdom, *Reviews in Computational Chemistry*, 10, **1997**, 271–316.
- [11] John Wiley & Sons, *Cramer Essentials of Computational Chemistry*, **2002**.
- [12] Dronskowski, Richard, *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others*, **2005**, doi:10.1002/9783527612277. ISBN 9783527314102. S2CID 99908474.
- [13] Boys, S. F., Cook, G. B., Reeves, C. M., Shavitt, I., Automatic fundamental calculations of molecular structure, *Journal of Nature*, 178 (2), **1956**, 1207. Bibcode:1956Natur.178.1207B. doi:10.1038/1781207a0. S2CID 4218995.
- [14] Frédéric W., et Alexandre H., AHP-PreST, UMR 7117, CNRS et Université de Lorraine Version d'auteur du chapitre de livre publié, pp. 170-176, in B. Bensaude-Vincent & R.-E. Eastes (Eds.), *Philosophie de la Chimie*, Paris: De Boeck Supérieur. HAL Id: hal-02490889 <https://hal.science/hal-02490889> Submitted on 25 Feb **2020**.
- [15] Schrodinger E., Quantisation as an intrinsic value problem, *Journal of Annals of Physics*, 79, **1926**.

- [16] Born M., Oppenheimer R., Quantum theory of molecules, *Journal of Annals of Physics*, 84, **1927**, 457-84.
- [17] Pauli W., On the connection between the termination of the electron groups in the atom and the complex structure of the spectra, *Journal of physics a hadrons and nuclei*, 31, **1925**, 765-78.
- [18] Elsasser W.M., On Pauli's principle in nuclei – II, *Journal of physics and Radium*, 5, **1934**, 389-397.
- [19] Defranceschi M., DeWindt L., Fripiat J. G., Delhalle J., Impulse space: a space for calculating and analysing electronic structure, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 258, **1992**, 179–196.
- [20] Fischer P., Defranceschi M., Iterative Process for Solving Hartree–Fock Equations by Means of a Wavelet Transform, *Journal of Applied and Computational Harmonic Analysis*, 1, **1994**, 232–241.
- [21] DeWindt L., Fischer P., Defranceschi M., Delhalle J., Fripiat J. G., A Combined Analytical and Numerical Strategy to Solve the Atomic Hartree–Fock Equations in Momentum Space, *Journal of Computers in Physics*, 111, **1994**, 266–274.
- [22] Hinze J., Roothaan C. C. J., Multi-Configuration Self-Consistent-Field Theory, *Journal of Progress of Theoretical Physics Supplement*, 40, **1967**, 37–51.
- [23] Lowdin P. O., Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics, *Journal of Advances in Chemical Physics*, 2, **1959**, 207-209.
- [24] Pašteka L. F., Eliav E., Borschevsky A., Kaldor U., Schwerdtfeger P., Relativistic Coupled Cluster Calculations with Variational Quantum Electrodynamics Resolve the Discrepancy between Experiment and Theory Concerning the Electron Affinity and Ionization Potential of Gold, *Journal of Physical Review Letters*, 118, **2017**.
- [25] Moller C., Plesset M. S., Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Journal of Physical Review E*, 46, **1934**, 618-622.
- [26] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, *Journal of Physical Review E*, 136, **1964**, 864-871.
- [27] Kohn W., Sham L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Journal of Physical Review E*, 140, **1965**, 1133- 1138.
- [28] Slater J. C., *Quantum Theory of Molecules and Solides*, McGraw-Hill:New York, 4, **1974**, 185.
- [29] Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Implementation Strategies for Orbital-dependent Density Functionals, *Journal of Physical Review E*, 46, **1992**, 6671.
- [30] Lee C., Yang W., Boucekkine G., quantum chemistry methods, *Journal of Physical Review E*, 37, **1988**, 785.
- [31] Carey F. A., Sundberg R. J., *chemical Bond and molecular Structure in Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, Springer Science, New York, 5th ed, **2007**, 32-35.
- [32] Ndassa I. M., Bebga G., Signé M., Volatron F., Silvi B., Theoretical study of chlorination reaction of nitrobenzene from DFT calculations, *Journal of. Advanced. Chemistry*, **2015**, 11(9),3784-3793.
- [33] Bartolotti L.J., Flurchick K., An introduction to density functional theory, *Journal of Reviews in Computational Chemistry* , 7, **1996**, 187-260.
- [34] Janz G.J., The estimation of thermodynamic properties for organic compounds and chemical reactions, *Journal of Quarterly Reviews Chemical Society*, 9, **1955**, 229-254.
- [35] Hammond G. S., A Correlation of Reaction Rates, *Journal of the American Chemical Society*, 77, **1955**, 334-338.

- [36] Obonyo E.A., Kamseu E., Lemougna P.N., Tchamba A.B., Melo U.C., Leonelli C., A Sustainable Approach for the Geopolymerization of Natural Iron-rich Aluminosilicate Materials, *6*, **2014**, 5535–5553. <https://doi.org/10.3390/su6095535>.
- [37] Oyelami C.A., Van Rooy J.L., A review of the use of lateritic soils in the construction/development of sustainable housing in Africa: a geological perspective, *Journal of African Earth Sciences*, *119*, **2016**, 226–237, <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.03.018>.
- [38] Derouane E.G., Mestsdagh M., Vielvoye L., EPR study of the nature and removal of iron (III) impurities in ammonium-exchanged NaY-zeolite, *Journal of Catalyse*, *33*, **1974**, 169-175, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90261-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90261-9).
- [39] Kaze R.C., Beleuk a Mougam L.M., Cannio M., Rosa R., Kamseu E., Melo U.C., Leonelli C., Microstructure and engineering properties of Fe₂O₃(FeO)-Al₂O₃- SiO₂based geopolymer composites, *Journal of Cleaner Production*, *199*, **2018**, 849–859, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.171>
- [40] Eisazadeh A., Kassim K.A., Dan H.N., Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays, *Journal of Applied Clay Science*, *67*, **2012**, 5–10, <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2012.05.006>.
- [41] Davidovits J., Davidovits R., Ferro-sialate Geopolymers (-Fe-O-Si-O-Al-O-), *Geopolymer Institute Library*, *27*, **2020**, www.geopolymer.org. DOI:10.13140/RG.2.2.25792.89608/2.
- [42] Kamseu E., Kaze C.R., Fekoua J.N.N., Melo U.C., Rossignol S., Leonelli C., Ferrisilicates formation during the geopolymerization of natural Fe-rich aluminosilicate precursors, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, *240*, **2020**, 122062, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122062>.
- [43] Kaze R., Beleuk ` a Mougam L.B., Djouka M.F., Nana A., Kamseu E., Melo U.C., Leonelli C., The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization, *Journal of Applied Clay Science*, *138*, **2017**, 48–62, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.040>.
- [44] Gomes K.C., Lima G.S., Torres S.M., de Barros S.R.Vasconcelos., I.F., Barbosa N.P., Iron distribution in geopolymer with ferromagnetic rich precursor, *Materials Science Forum*, *Trans Tech Publication, Switzeland*, *643*, **2010**, 131-138, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.643.131>.
- [45] Malden P. J. and Meads R. E., Substitution by iron in kaolinite, *Nature*, *215*, **1967**, 844-846.
- [46] Perera D.S., Cashion J.D., Blackford M.G., Zhang Z., Vance dan E.R., Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of ~2, *Journal of the European Ceramic Society*, *27*, **2007**, 2697–2703, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.006>.
- [47] Sore S.O., Messan A., Prud'homme E., Escadeillas G., Tsobnang F., Stabilization of compressed Earth Blocks (CEBs) by Geopolymer Binder based on local materials from Burkina Faso, *Journal of Construction and Building Materials*, *165*, **2018**, 333–345, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.051>.
- [48] Davidovits J., *Geopolymer of the first generation : SILIFACE-Process*, *Geopolymer*, **1988**, 586 p.
- [49] Cioffi R., Maffucci L., Santoro L., Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of kaolinitic residu, *Journal of Ressources Conservation and Recycling*, *40*, **2003**, 27-28, [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(03\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(03)00023-5).

- [50] Singh P.S., Bastow T., Trigg M., Outstanding problems posed by nonpolymeric particulates in the synthesis of a well-structured geopolymeric material, *Journal of Cement and concrete Research*, 34, **2004**, 1943-1947, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.005>.
- [51] Wang H., Li H., Yan F., Synthesis and tribological behaviour of metakaolinite-based geopolymer composites, *Materials letters*, 59, **2005**, 3976-3981, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.08.049>.
- [52] Dedecek J., Tvaruzkova Z., Sobalik Z., Metal Ions as Probes for Characterization of geopolymer Materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 9, **2008**, 3052-3057, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02577.x>.
- [53] Zuhua Z., Xiao X., Huajun Z., Yue C., Role of water in the in the synthesis of calcined kaolin based geopolymer, *Journal of Applied Clay Sciences*, 43, **2009** 218-223, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.003>.
- [54] Duxson P., The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, Thèse de Doctotat, Université de Melbourne, **2006**, p.355.
- [55] Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y., Geopolymerization Process of AlkaliMetakaolinite Characterized by Isothermal Calrimetry, *Journal of Thermochemica Acta*, 493, **2009**, 49-54, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>.
- [56] Elimbi A., Tchakoute K.H., Njopwouo D., Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements, *Journal of Construction and Building Materials*, 25, **2011**, 2805-2812, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055>.
- [57] Autef A., Joussein E., Poulesquen A., Gasgnier G., Pronier S., Sobrados I., Sanz J., Rossignol S., Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, *Journal of Powder Technology*, 250, **2013**, 33-39 <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.09.022>.
- [58] Autef A., Joussein E., Poulesquen A., Gasgnier G., Pronier S., Sobrados I., Sanz J., Rossignol S., Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks, *Journal of Colloids and Interface Science*, 408, **2013**, 43-53, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.024>.
- [59] Xu H. and Van Deventer J.S.J., The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*, 59, **2000**, 247-266, [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).
- [60] Buchwald A., Hohman M., Posern K., Brendler E., The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders, *Journal of Applied. Clay Sciences*, 46, **2009**, 300-304, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.026>.
- [61] Essaidi N., Samet B., Baklouti S., Rossignol S., Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures, *Journal of Applied. Clay Sciences*, 88–89, **2014**, 221-227, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.006>.
- [62] Mackenzie K.J.D., Komphanchai S., Vagane R., Formation of inorganic polymers (geopolymer) from 2:1 layer lattice, *Journal of the European Ceramics Society* 28, **2008**, 177-181, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.004>.
- [63] Ruiz-Santaquiteria C., Fernández-Jiméne A., Skibsted J., Palomo A., Clay reactivity: Production of alkali activated cements, *Journal of Applied. Clay Sciences*, 73, **2013**, 11-16, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.012>.
- [64] Selmani S., Essaidi N., Gouny F., Bouaziz S., Joussein E., Driss A., Sdiri A., Rossignol S., Physical–chemical characterization of Tunisian clays for the synthesis of geopolymers

- materials, *Journal of African Earth Sciences*, 103, 2015, 113-120, https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2015JAfES.103..113S/doi:10.1016/j.jafrearsci.2014.12.009.
- [65] Sigg J., *Les produits de terre cuites*, Septima, Paris, **1991**, 494 p.
- [66] Karfa T., *Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du burkina Faso. Transformation thermique et réorganisations structurales*, Thèse de Doctorat, Univ. De Limoges, France **2003**.
- [67] Soro N.S., "Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite". Thèse de doctorat, Université de Limoges, **2003**.
- [68] Perronet M., *Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, **2005**, p. 282.
- [69] Engelhardt G., Michel D., *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley and Sons, New York, 92, **1987**, <https://doi.org/10.1002/bbpc.198800267>.
- [70] Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D., Thaumaturgo C., *Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: polysialate polymers*, *International Journal of Inorganic Materials*, 2, **2000**, 309-317, [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6).
- [71] MacKenzie K.J.D., Brown I.W.M., Meinhold R.H., Bowden E., *Outstanding problems in the kaolinite–mullite reaction sequence investigated by ²⁹Si and ²⁷Al solidstate nuclear magnetic resonance: I. Metakaolinite*, *Journal of the American Ceramic Society*, 68, **1985**, 293-297, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15228.x>.
- [72] Aliprandi G., *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Septima, Paris, **1979**, 612 p.
- [73] Baron A., Bernard A., Deloye F. X., Louvrier J., Millet J., Sierra R., Voïnovitch I., Ed. Eyrolles, *Analyse minéralogique des sols argileux* Paris, **1971**, p. 50.
- [74] M. Murat I., Chbihi M.E.M., Mathurin D., *Heat of solution of different kaolinites and metakaolinites in hydrofluoric acid. Effect of crystal-chemical characteristics*. *Ind. Ceram. (Paris)*, 822, **1976**, 799-801.
- [75] Shi C., Krivenko P.V., Roy D., *Alkali-Activated Cements and Concretes*, Taylor & Francis Group, Abingdon, **2006**, 334-369 <https://lib.ugent.be/catalog/rug01:001671068>.
- [76] Hewlett (Ed.) P.C., *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, fourth ed., Elsevier Ltd., **1988**.
- [77] Newman J., Choo B.S., *Advanced Concrete Technology, Constituent Materials*, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, **2003**.
- [78] Rose W.I., Durant A.J., *Fine ash content of explosive eruptions*, *Journal of Volcanology and Geothermal*, 186, **2009**, 32–39, <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2009.01.010>.
- [79] Cai G., Noguchi T., Degée H., Zhao J., Kitagaki R., *Volcano-related materials in concretes: a comprehensive review*, *Environmental Science and Pollution Research International*, 23, **2016**, 7220–7243, <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6161-z>.
- [80] Djobo J.N.Y., Elimbi A., Tchakouté H.K., Kumar S., *Volcanic ash-based geopolymer cements/concretes: the current state of the art and perspectives*, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24, **2017**, 4433–4446, <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8230-8>.
- [81] Nakagawa M. and Ohba T., *Minerals in volcanic ash 1: primary minerals and volcanic glass*, *Global Environ. Res.* 6, **2002** 41–51.

- [82] Djobo J.N.Y., Elimbi A., Tchakouté H.K., Kumar S., Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties, *Journal of Royal Society and Chemistry*, 6, **2016**, 39106–39117, <https://doi.org/10.1039/C6RA03667H>.
- [83] Djon Li Ndjock B.I., Elimbi A., Cyr M., Rational utilization of volcanic ashes based on factors affecting their alkaline activation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 463, **2017**, 31–39 <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.024>.
- [84] Djobo J.N.Y., Elimbi A., Tchakouté H.K., Kuma S., Reactivity of volcanic ash in alkaline medium, microstructural and strength characteristics of resulting geopolymers under different synthesis conditions, *Journal of Materials Science*, 51, **2016**, 10301–10317 https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2016JMatS..5110301D/doi:10.1007/s10853-016-0257-1.
- [85] Bondar D., Lynsdale C.J., Milestone N.B., Hassani N., Ramezaniapour A.A., Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans, *Journal of Cement and Concrete Composites*, 33, **2011**, 251–260, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021>.
- [86] Tchakoute H.K., Elimbi A., Yanne E., Djangang C.N., Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature *Journal of Cement and Concrete Composites*, 38, **2013**, 75–81, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.010>.
- [87] Shobha A., Hadole D., Properties of Fly Ash based Geopolymer Concrete with GGBS & RHA, *International journal of engineering research & technology*, 20, **2021**, DOI : 10.17577/IJERTV10IS050188.
- [88] Rickard W.D.A., Williams R., Temuujin J., van Riessen A., Assessing the suitability of the three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 528, **2011**, 3390-3397, <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2011.01.005>.
- [89] Messina F., Ferone C., Colangelo F., Cioffi R., Low temperature alkaline activation of weathered fly ash: Influence of mineral admixtures on early age performance, *Journal of Construction and Building Materials*, 86, **2015**, 169-177, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.069>.
- [90] Habert G. and Ouellet-Plamondon C., Recent update on the environmental impact of geopolymers, *Journal of RILEM Technical Letters* 1, **2016**, 17-23, <https://doi.org/10.21809/RILEMTECHLETT.2016.6>.
- [91] He J., Zhang J., Yu Y., Zhang G., The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: a comparative study, *Journal of Construction and Building Materials*, 30, **2012**, 80-91, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.011>.
- [92] Gao X., Yu Q.L., Brouwers H.J.H., Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends, *Journal of Construction and Building Materials*, 80, **2015**, 105-115, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.065>.
- [93] Skolunov A. V., Solubility of Alkali Metal Chlorides and Hydroxides in Water, *Journal of Fiber Chemistry*, 25 (6), **1993**, [https://en.wikipedia.org/wiki/Doi_\(identifier\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Doi_(identifier)).

- [94] Monnin C. and Dubois M., Thermodynamics of the LiOH+H₂O system, *Journal of Chemical and Engineering Data.*, 50, 4, **2005**, 1109-1113, <https://doi.org/10.1021/je0495482>.
- [95] Piotr R., Magdalena K., Włodzimierz M., Geopolymer-zeolite composites: A review, *Journal of cleaner production*, 230, **2019**, 557-571, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>.
- [96] Provis J.L., 4 - Activating solution chemistry for geopolymers, *Journal of Geopolymer, Structures, Processing, Properties and Industrial Applications Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*, **2009**, 50-71, <https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.50>.
- [97] Duxon P., Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete, *Journal of Cement and concrete research*, 37, **2007**, 1590-1597 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>.
- [98] Fernandez-Jimenez A., Palomo J., Puertas F., Alkali activated slag mortars, mechanical strength behavior, *Journal of Cement and Concrete Research*, 29, **1999**, 1323–1329, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4).
- [99] Shankar, H.S. and Khadiranaikar, R.B., Performance of alkaline solutions on grades of geopolymer concrete *International Journal of Research in Engineering and Technology*, **2013**, 2321–7308.
- [100] Gharzouni A., Joussein E., Baklouti S., Pronier S., Sobrados I., Sanz J., Rossignol S., The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 73, **2015a** 250–259, <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3524-0>.
- [101] Gharzouni A., Joussein E., Baklouti S., Rossignol S., Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410, **2015b**, 127–134, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.021>.
- [102] Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven, W.M., Van Deventer, J.S.J., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *J. Colloids Surf. A*. 269, 2005. 47–58.
- [103] Sore S.O., Messan A., Prud'Homme E., Escadeillas G., Tsobnang F., Comparative study on geopolymer binders based on two alkaline solutions (NaOH and KOH), *Journal of Mineral and Materials Characterization and Engineering*, 8, **2020**, 407–420, <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2020.86026>.
- [104] Alonso S. and Palomo A., Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, *Journal of Material Letters*, 47, 2001, 55–62, [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00212-3).
- [105] Provis L., Deventer V., *Chemical and biomolecular engineering*, *Journal of chemistry and Engineering Science*, 62, **2007**.
- [106] Hua X. and Van Deventer J.S.J., The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*, 59, **2000**, 247–266, [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).
- [107] Nadoushan M.J., Ramezani pour A.A., The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slagbased geopolymers, *Journal of Construction and Building Materials*, 11, **2016**, 337–347, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.086>.

- [108] Schlottmann I., Soluble silicate, SIDS Initial Assessment Report, OECD SIDS, UNEP publication, **2004**.
- [109] Iler R.K., The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. New York: Wiley-Interscience, **1979**.
- [110] Kouassi S.S., Étude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline, thèse de doctorat, Université de Limoges, **2011**.
- [111] Paul A., Chemistry of Glasses, Edition Chapman and Hall, New York, **1982**.
- [112] Vail J.G., Soluble silicate: Their properties and uses, Reinhold, New York, **1952**.
- [113] Lagerström G., Equilibrium studies of polyanions, III. Silicate ions in NaClO₄ medium. Acta Chemica Scandinavica, 13, **1959**, 722-736.
- [114] Engelhardt G., Zeigan D., Jancke H., Hoebbel D., Wieker W., ²⁹Si NMR spectroscopy of silicate solutions II On the dependence of structure of silicate anions : Synthèse bibliographique 33 in water solutions from the na/si ratio, Z. Anorg. Allg. Chem. , 418, **1975**,17, <https://doi.org/10.1002/ZAAC.19754180103>.
- [115] Knight C.T.G., A two-dimensional silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the structure of the silicate anions present in an aqueous potassium silicate solution, Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction., 6, **1988**, 1457-1460 DOI: 10.1039/DT9880001457.
- [116] Harris R.K., Knight C.T.G., W.E. Hull W.E., Nature of species present in an aqueous solution of potassium silicate Journal of American Chemical Society, 103, **1981**, 1577-1578 <https://doi.org/10.1021/ja00396a056>.
- [117] Harris R.K., Knight C.T.G., Hull W.E., NMR studies of the chemical structure of silicates in solution, Journal of American Chemical Society, Symp. Ser., 194, **1982**, 79-94.
- [118] Harris R.K. and Knight C.T.G., Silicon-29 nuclear magnetic resonance studies of aqueous silicate solutions, Journal of Chemical Society, Faraday Transaction II, **1983**, 1525-1561, [doi:10.1039/f29837901539](https://doi.org/10.1039/f29837901539).
- [119] Harris R.K., O'Connor M.J., E.H. Curzon, Howarth O.W., Two-dimensional silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions, Journal of Magnetic Resonance, 57, **1984**, 115-122, [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(84\)90239-7](https://doi.org/10.1016/0022-2364(84)90239-7).
- [120] Knight C.T.G., Kirkpatrick R.J., Oldfield E., Silicon-29 multiple quantum filtered NMR spectroscopic evidence for the presence of only six single site silicate anions in a concentrated potassium silicate solution, Journal of the Chemical Society, Chemical Communication, 14, 1989, 919-921, DOI: [10.1039/C39890000919](https://doi.org/10.1039/C39890000919).
- [121] MacDonald S.A., Schardt C.R, Masiello D.J., Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 275, **2000**, 72-82, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00121-6).
- [122] Sjöberg S., Silica in aqueous environments, Journal of Non-Crystalline Solids, 196, **1996**, 51-57 [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00562-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00562-5).
- [123] Knight C.T. G., A two-dimensional silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the structure of the silicate anions present in an aqueous potassium silicate solution. J. Chemical Society, Dalton Transactions, **1988**, 1457-1460, <https://doi.org/10.1039/DT9880001457>.
- [124] Cho H., Felmy A.R., Craciun R., Keenum J.P, Shah N, Dixon D.A., Solution State Structure Determination of Silicate Oligomers by ²⁹Si NMR Spectroscopy and Molecular

- Modeling. Journal of American Chemical Society, 128, **2006**, 2324-2335
<https://doi.org/10.1021/ja0559202>.
- [125] Tan J., Zhao S., Wang W., G. Davies, X. Mo, The effect of cooling rate on the structure of sodium silicate, Journal of Materials Science and Engineering : B, 106, **2004**, 295-299,
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.045>.
- [126] Dimas D., Giannopoulou I., Panias D., Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology, Journal of Materials Science, 44, **2009** 3719-3730, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3497-5>.
- [127] Maekawa H., T. Maekawa, Kawamura K., Yokokawa T., The structural groups of alkali silicate glasses determined from ²⁹Si MAS-NMR, Journal of Non-Crystalline Solids, 127, 1991, 53- 64 [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90400-Z](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90400-Z).
- [128] Brykov A.S., Danilov V.V., Aleshunina Y. E., State of silicon in silicate and silicacontaining solutions and their binding properties, Russian Journal of Applied Chemistry, 81, **2008**, 1717-1721, <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427208100029>.
- [129] Hunt J.D., Kavner A., Schauble E.A., Snyder D., Manning C.E., Polymerization of aqueous silica in H₂O-K₂O solutions at 25-200 °C and 1 bar to 20 kbar, Journal of Chemical Geology, 283, **2011**, 161-170, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.12.022>.
- [130] Bartholomew R.F., Butler B.L, Hoover H.L, Wu C.K., Infrared spectra of a watercontaining glass, Journal of American Ceramic Society, 63, **1980**, 481-485,
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10748.x>.
- [131] Schmidt B.C., Behrens H., Riemer T., Kappes R., Dupree R., Quantitative determination of water speciation in aluminosilicate glasses: a comparative NMR and IR spectroscopic study, Journal of Chemical Geology, 174, **2001**, 195-208, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00316-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00316-8).
- [132] Yamashita S., Behrens H., Schmidt B.C., Dupree R., Water speciation in sodium silicate glasses based on NIR and NMR spectroscopy, Journal of Chemical Geology, 256, **2008**, 231-241, <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2008.06.029>.
- [133] Jolivet J.P., Condensation des cations en solution aqueuse-Chimie de surface des oxydes, dans la solution à l'oxyde, Savoirs actuels InterEditions / CNRS Editions, 17, Paris, **1994**.
- [134] Tansel B., Sager J., Rector T., Garland J., Strayer R.F., Levine L., Roberts M., Hummerick M., Bauer J., Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes, Journal of Separation and Purification Technology, 51, **2006**, 40-47, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.020>.
- [135] Degreè L., Vecchi S.M., Junior C.Q., The hydration structure of the Na⁺ and K⁺ ions and the selectivity of their ionic channels, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics 1274, **1996**, 149-156.
- [136] Mähler J., and Persson I., A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution, Journal of American Chemical Society, 51, **2012**, 425-438,
<https://doi.org/10.1021/ic2018693>.
- [137] Becker P., Phosphates and phosphoric acid. New York: Marcel Dekker. ISBN 978-0824717124, **1988**.
- [138] Gilmour R., Phosphoric acid: purification, uses, technology, and economics. Boca Raton: CRC Press. ISBN 9781439895108, **2013**, 44–61, <https://doi.org/10.1201/b16187>.

- [139] Jupp A. R., Beijer S., Narain G.C., Schipper W., Slootweg J. C., Phosphorus recovery and recycling – closing the loop, *Journal of Chemical Society Reviews*, 50, **2021**, 87–101, <http://dx.doi.org/10.1039/D0CS01150A>.
- [140] Greenwood N. N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann, **1997**, 520–522, ISBN 978-0-08-037941-8.
- [141] Geeson M. B., Cummins C. C., Let's Make White Phosphorus Obsolete, *ACS Central Science*, (6), **2020**, 848–860, doi:10.1021/acscentsci.0c00332. PMC 7318074. PMID 32607432.
- [142] Liu L., Cui X., Qiu S., Yu J., Zhang L., Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymer, *Journal of Applied Clay Science*, 50, **2010**, 600-603, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.004>.
- [143] Davidovits J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2nd ed. Saint-Quentin, France: Institut Geopolymer, **2008**.
- [144] Purdon A. O., The action of alkalis on blast furnace slag, *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59, **1940**, 191-202.
- [145] Glukhovskiy D., Rostovskaja G.S., Rumyna G.V., High strength slag-alkaline cements, *Communications of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 3, **1980**, 164-168.
- [146] Essaidi N., Samet B., Baklouti S., Rossignol S., The role of hematite in aluminosilicate gels based on metakaolin, *Ceramics Silikati*, 58 (1), **2014**, 1–11, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01016475>.
- [147] Lemounga P. N., Mackenzie K.J.D., Jameson G. N.L., Rahier H., Melo U.C., The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: a Fe-57 Mossbauer spectroscopy study, *Journal of Materials sciences*, 48, **2013**, 5280-5286, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7319-4>.
- [148] Provis J.L., van Deventer J.S.J., Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling, *Journal of Chemical Engineering Science*, 62, **2007**, 2309-2317 <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.028>.
- [149] Rahier H., Wastiels J., Biesemans M., Willem R., Van Assche G., Van Mele B., Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers, *Journal of Material Sciences*, 42, **2007**, 2982-2996, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0568-8>.
- [150] Glukhovskiy V.D., *Soil silicates*, Gosstroyizdat USSR, Kiev, 154, **1959**.
- [151] Xu H., Van Deventer J.S.J., The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*, 59, **2000**, 247-266, [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).
- [152] Favier A., Habert G., Roussel N., d'Espinose de Lacaillerie J., A multinuclear static NMR study of geopolymerisation, *Journal of Cement Concrete Research*, 75, **2015**, 104-109, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.003>.
- [153] Xia M., Shi H., Guo X., Probing the structural evolution during the geopolymerization process at an early age using proton NMR spin-lattice relaxation, *Mater. Lett.* 136, **2014**, 222-224, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.022>.
- [154] Autef A., Joussein E., Gasgnier G., Rossignol S., Role of the silica source on the geopolymerization rate: A thermal analysis study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 366, **2013**, 13-21, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.034>.

- [155] Xu H., Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia, **2002**, <http://hdl.handle.net/11343/38811>.
- [156] Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y., Geopolymerization Process of Alkali Metakaolinite Characterized by Isothermal Calrimetry, *Journal of Thermochemica Acta*, 493, **2009**, 49-54 <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>.
- [157] Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J., Lukey G.C., The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymer, *Journal of Chemical Engineering*, 89, **2002**, 63-73, [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00025-6).
- [158] Engelhardt G., Lohse U., Samoson A., Tarmak M., Lippmaa E., High resolution ^{29}Si NMR of dealuminated and ultrastable Y-zeolites, *Journal of Zeolithes*, 2, **1982**, 59-62, [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(82\)80042-0](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(82)80042-0).
- [159] Phair J.W. and Van Deventer J.S.J., Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, **2002**, 4242-4251, <http://dx.doi.org/10.1021/ie010937o>.
- [160] Van Jaarsveld J.G.S. and Van Deventer J.S.J., Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, **1999**, 3932-3941, <https://doi.org/10.1021/IE980804B>.
- [161] Weng L. and Sagoe-Crentsil K., Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems, *Journal of Materials Science*, 42, **2007**, 2997-3006, <https://doi.org/10.1007/S10853-006-0820-2>.
- [162] Xu H., and Van Deventer J.S.J., The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59, **2000**, 247-266, [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).
- [163] Komnitsas K. and Zaharaki D., Geopolymerisation: a review and prospects for minerals industry *Journal of Minerals engineering*, 20, **2007**, 1261-1277 <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>.
- [164] Mackenzie K.J.D., Brew D.R.M., Fletcher R. A, Nicholson C. L., Vagana R., Chmucker M., Towards an understanding of synthesis mechanisms of geopolymer materials, *Proceeding of the 4th International conference on Geopolymers*. St. Quentin: Institut Géopolymère, **2005**, 41-44.
- [165] Buchwald A., Hohmann M., Posern K., Brendler E., The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders, *Journal of Applied Clay Science*, 46, **2009**, 300-304, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.026>.
- [166] Isabella C., Lukey G C., Xu H., van Deventer J S.J., The Effect of Aggregate Particle Size on Formation of Geopolymeric Gel, *Proceedings Advanced Materials for Construction of Bridges, Buildings, and Other Structures III*, **2005**.
- [167] Pentrak M., Madejova J., Komadel P., Acid and alkali treatment of kaolins, *Journal of Clay Minerals*, 44, 2009, 511-523, <https://doi.org/10.1180/claymin.2009.044.4.511>.
- [168] Granizo N., Palomo A., Fernandez-Jiménez A., Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetic, *Journal of Ceramics International*, 40, **2014**, 8975-8985, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.071>.

- [169] Stumm W., Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition, *Journal of colloid and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspect*, 120, **1997**, 143-166, [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03866-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03866-6).
- [170] Davidovits J., *Proceedings 1rst European Conference on Soft Mineralogy*, Université de Technologie Compiègne France, **1988**.
- [171] Khale D., Chaudhary R., Mechanism of Geopolymerization and Factors influencing its Development: a Review, *Journal of Materials Science*, 42, **2007**, 729-746, <https://doi.org/10.1007/S10853-006-0401-4>.
- [172] Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo F., Vazquez T., Grutzeck M.W., Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, *Journal of Cement and Concrete Research*, 29, **1999**, 997-1004, <https://doi.org/10.1016/S0008-8846%2899%2900074-5>.
- [173] Xu H., Van Deventer J.S.J., Factors affecting the geopolymerization of alkali-feldspars, *Journal of Minerals and Metallurgical Processing*, 19, **2002**, 209-214, <http://dx.doi.org/10.1007/bf03403271>.
- [174] Duxson P., Provis J. L., Lukey G. C., Mallicoat S. W., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Journal of Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspect*, 269, **2005**, 47-58, <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2005.06.060>.
- [175] Babosa F.F., Mackenzie J.D. Kenneth, Thaumaturgo, C, synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers, *International journal of Inorganic Materials*, 2, **2000**, 309-317, [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6).
- [176] BELL J.L. and Kriven W.M., Formation of an iron –based inorganic polymer (geopolymer), *Journal of Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 30, **2010**, 301-312, <https://doi.org/10.1002/9780470584262.ch28>.
- [177] Perera D.S., Cashion J.D., Blackford M.G., Zhang Z., Vance E.R., Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of ≈ 2 , *Journal of the European Ceramic Society*, 27, **2007**, 2697-2703, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.006>.
- [178] Ishikawa K., Yoshioka T., Sato T., Okuwaki A., Solubility of hematite in LiOH, NaOH and KOH solutions, *Journal of Hydrometallurgy*, 45, **1997**, 129-135, [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00068-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00068-0).
- [179] Jordan N., Marmier N., Lomenech C., Griffaut E., Ehrhardt J.J., Sorption of siliactes on goethite, hematite, and magnetite experiments and modelling, *Journal of Colloid and Interface Science*, 312, **2007**, 224-229, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.053>.
- [180] Liao Y.C., Huang C.Y., Chen Y.M., Lightweight aggregates from water reservoir sediment with added sodium hydroxide, *Journal of Construction and Building Materials*, 46, **2013**, 79-85, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.033>.
- [181] Jiminez A.M.F., Iachowski E.E., Palomo A., MacPhee D.E., Microstructural charaterisation of Alkali-activated PFA Matrices for waste immobilisation, *Journal of Cement And Concrete composites*, **2004**, 26, 1001-1006, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.034>.
- [182] Jaffel H., *Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre*, Thèse de doctorat, Paris, **2006**.
- [183] Schoeller H., *Hydrogéologie*, Ecole Nat. Sup. Pétrole, Technip, Paris, **1955**.

- [184] Studart A. R., Gonzenbach Urs T., Tervoort E., Gauckler L. J., Processing routes to macroporous ceramics : a review, *Journal of The American Ceramic Society*, 89 (6), **2006**, 1771-1789, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>.
- [185] Colombo P., Conventional and novel processing methods for cellular ceramics, *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Science*, 364, **2006**, 109-124, <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1683>.
- [186] Schwartzwalder K., Somer A. V., Method of making porous ceramic articles, US Pat. No. 3090094, **1963**, <https://www.freepatentsonline.com/3090094.pdf>.
- [187] Zhu X. W., Jiang D. L., Tan S. H., and Zhang Z. Q., Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics, *Journal of The American Ceramic Society* 84, **2001**, 1654-1656, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00895.x>.
- [188] Pappacena K. E., Faber K.T., Wang H., Porte W.D., Thermal conductivity of porous silicon carbide derived from wood precursors, *Journal of The American Ceramic Society*, 90 (9), **2007**, 2855-2862, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01777.x>.
- [189] Pabst W., Gregorová E., Sedlářová I., Černý M., Preparation and characterization of porous alumina-zirconia composite ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, **2011**, 2721-2731, <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.01.011>.
- [190] Barg S., Guzi de Moraes E., Koch D., Grathwohl G., New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES), *Journal of The European Ceramic Society* 29, **2009**, 2439-2446, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.02.003>.
- [191] Yu J., Yang J., Li H., Xi X., Huang Y., Study on particle-stabilized Si₃N₄ ceramic foams, *Journal of Materials Letters* 65, **2011**, 1801-1804, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.082>.
- [192] Medri V., Ruffini A., The influence of process parameters on in situ inorganic foaming of alkali bonded SiC based foams, *Journal of Ceramics international* 38, **2012**, 3351-3359, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.045>.
- [193] Delair S., Prud'homme L., Peyratout C., Smith A., Michaud Eloy P., L., Joussein E., Rossignol S., Durability of inorganic foam in solution : the role of alkali elements in the geopolymer network, *Journal of Corrosion Science*, 59, **2012**, 213-221, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.002>.
- [194] Henon J., Alzina A., Absi J., Smith D.S., Rossignol S., Potassium geopolymer foams made with silica fume pore forming agent for thermal insulation, *Journal of Porous Materials*, 20, **2012**, 37-46, <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9572-3>.
- [195] Hajimohammadi A., Ngo T., Mendis P., Sanjayan J., Regulating the chemical foaming reaction to control the porosity of geopolymer foams, *Journal of Materials & Design*, 120, **2017**, 255-265, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.026>.
- [196] Hajimohammadi A., Ngo T., Mendis P., How does aluminium foaming agent impact the geopolymer formation mechanism?, *Journal of Cement and Concrete Composites*, 80, **2017**, 277-286, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.022>.
- [197] Ducman V. and Korat L., Characterisation of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H₂O₂ as foaming agents, *Journal of Materials Characterization*, 113, **2016**, 207-213, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.019>.
- [198] Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Journal of Colloids Surface Area*, 269, **2005** 47-58.

- [199] Stevenson M., Sagoe-Crentsil K., Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. *Journal of Materials Science*, 40, **2005**, 2023-2036, <https://doi.org/10.1007/S10853-005-2794-X>.
- [200] Lizcano M., Gonzalez A., S. Basu, Lozano K., Radovic M., Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers, *Journal of American Ceramic Society*, 95, **2012**, 2169-2177, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05184.x>.
- [201] Liew Y.M., Kamarudin H., Mustafa A.M., Al Bakri, Bnhussain M., Luqman M., Khairul Nizar I., Ruzaidi C.M., Heah C.Y., Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder, *Journal of Construction and Building Material*, 37, **2012**, 440-451, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.075>.
- [202] Atmaja L., Fansuri H., Maharani A., Crystalline phase reactivity in the synthesis of fly ash-based geopolymer, *Indonesian Journal of Chemistry*, 11, **2011**, 90-95, <https://doi.org/10.22146/IJC.21426>.
- [203] Li Z., Zhang Y., Zhou X., Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 17, **2005**, 624-63, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2005\)17:6\(624\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:6(624)).
- [204] Li W., J. Xu, Mechanical properties of basalt fiber reinforced geopolymeric concrete under impact loading, *Journal of Materials Science and Engineering: A*. 505, **2009**, 178-186, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.063>.
- [205] Natali A., Manzi S., Bignozzi M.C., Novel fiber-reinforced composite materials based on sustainable geopolymer matrix, *International Conference on Green Buildings and Sustainable Cities*, *Journal of Procedia Engineering*, 21, **2011**, 1124-1131, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.2120>.
- [206] Cheng T.W and Chiu J.P, Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Journal of Minerals engineering*, 16, **2003**, 205-210, [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00008-6).
- [207] Zoulgami M., Lucas-Girot A., Michaud V., Briard P., Gaudé J., Oudadesse H., Synthesis and physico-chemical characterization of a polysialate-hydroxyapatite composite for potential biomedical application, *The European Physical Journal Applied Physics*, 19, **2002**, 173-179, <http://dx.doi.org/10.1051/epjap:2002063>.
- [208] Perera D.S. and Trautman R.L, Geopolymers with the Potential for Use as Refractory Castables, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, 7, **2005**, 187–190 DOI : [10.2240/azojomo0173](https://doi.org/10.2240/azojomo0173).
- [209] Tchadié N.L., *Comportement thermiquedes géopolymères obtenus à partir d'une argile kaolinique, mémoire de Master, Université yaoundé 1, laboratoire de physico-chimie des matériaux minéraux*, **2012**.
- [210] Prud'homme E., Michaud P., Joussein E., Peyratout C., Smith A., Arrii-Clacens S., Clacens J.M., Rossignol S., Silica fume as progent agent in geo-materials at low temperature, *Journal of European Ceramic Society*, 30, **2010**, 1641–1648, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.014>.
- [211] Liu Y., Yan C., Zhang Z., Gong Y., Wang H., Qiu X., A facile method for preparation of floatable and permeable fly ash-based geopolymer block, *Journal of Materials Letter*, 185, **2016**, 370–373, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.044>.

- [212] Youmoue M., Tene F. R. T., Gharzouni A., Kaze R. C., Kamseu E., Sglavo V. M., Tonle K. I., Nait-Ali B., Rossignol S., Effect of silica and lignocellulosic additives on the formation and the distribution of meso and macropores in foam metakaolin-based geopolymer filters for dyes and wastewater filtration, *Journal of Springer Nature Switzerland AG*, **2020**, <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2388-x>.
- [213] Bai C., Franchin G., Elsayed H., Zaggia A., Conte L., Li H., High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment, *Journal of Mater Research*, **32**, **2017**, 3251–3259. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.127>.
- [214] Tang Q., Ge Y.Y., Wang K.T., He Y., Cui X.M., Preparation and characterization of porous metakaolin-based inorganic polymer spheres as an adsorbent, *Journal of Mater and Design*, **88**, **2015**, 1244–1249, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.126>.
- [215] Minelli M., Medri V., Papa E., Miccio F., Landi E., Doghieri F., Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture, *Journal of Chemical Engineering Science*, **148**, 267–274, **2016**, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.013>.
- [216] Novais R.M., Carvalheiras J., Seabra M.P., Pullar R.C., Labrincha J.A, Red mud-based inorganic polymer spheres bulk-type adsorbents and pH regulators, *Journal of Materials Today*, **23**, **2019**, 105–106, <https://doi.org/10.1016/j.mat.2019.01.014>.
- [217] Bajare D. and Bumanis G., Alkali diffusion in porous alkali activated materials, *International Conference on Non-Traditional Cement Concrete*, **1**, **2014**, 1–9.
- [218] Bortnovsky O., Sobalik Z., Dědeček J., Sazama P., Tvarůžkova Z., Geopolymer based catalysts—new group of catalytic materials, *Journal of Catal Today*, **164**, **2010**, 92–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.008>.
- [219] Luukkonen T., Heponiemi A., Runtti H., Pesonen J., Yliniemi J., Lassi U., Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. *Rev Environ Sci Bio/Technol* **2019**. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09494-0>.
- [220] Sharma S., Medpelli D., Chen S., Seo D.K., Calcium-modified hierarchically porous aluminosilicate geopolymer as a highly efficient regenerable catalyst for biodiesel production, *Journal of Royal Society of Chemistry Advances*, **5**, **2015**, 65454–65461. <https://doi.org/10.1039/c5ra01823d>.
- [221] Falah M., MacKenzie K.J.D., Knibbe R., Page S.J., Hanna J.V., New composites of nanoparticle Cu (I) oxide and titania in a novel inorganic polymer (geopolymer) matrix for destruction of dyes and hazardous organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, **318**, **2016**, 772–782, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.016>.
- [222] Alzeer M.I.M., and MacKenzie K.J.D., Synthesis and catalytic properties of new sustainable aluminosilicate heterogeneous catalysts derived from fly ash, *Journal of ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **6**, **2018**, 5273–5282, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04923>.
- [223] Alzeer M.I.M., MacKenzie K.J.D., Keyzers R.A., Porous aluminosilicate inorganic polymers (geopolymers): a new class of environmentally benign heterogeneous solid acid catalysts, *Journal of Applied Catalysis A: General*, **524**, **2016** 173–181, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.024>.
- [224] Satmon J., Hu Z.F., Zhu M.Q., Synthesis of novel geopolymer supported nano bimetallic catalysts and its application for isopropanol dehydrogenation, *Journal of Key Engineering Materials*, **777**, **2018**, 190–195, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.777.190>.

- [225] Asim N., Alghoul M., Mohammad M., Amin M.H., Akhtaruzzaman M., Amin N., et al. Emerging sustainable solutions for depollution: geopolymers, *Journal of Construction and Building Materials*, 199, **2019**, 540–548, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.043>.
- [226] Rui M.N., Robert C.P., Joao A. L., Geopolymer foams: An overview of recent advancements, *Journal of progress in materials science*, 109, **2020**, 100621, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100621>.
- [227] Innocentini M.D.M., Botti R.F., Bassi P.M., Paschoalato C.F.P.R., Flumignan D.L., Franchin G., Colombo P., Lattice-shaped geopolymer catalyst for biodiesel synthesis fabricated by additive manufacturing, *Journal of Ceramic International*, 45, **2019**, 1443–1446. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.239>.
- [228] Davidovits J., 30 years of successes and failure in geopolymer application. Market trends and potential breakthroughs, geopolymer Conference, October 28-29, Melbourne, Australia, **2002**.
- [229] Laurent C., Effets du froid, de l'humidité et des cycles de gel et de dégel sur les propriétés mécaniques des composites verre/époxy utilisés pour la fabrication de pales d'éoliennes. Mémoire de maîtrise électronique, Montréal, École de technologie supérieure, **2009**.
- [230] Woodward R. B., Hoffmann R., Selection Rules for Sigmatropic Reactions, *Journal of the American Chemical Society*, 87, **1965**, 2511-2553.
- [231] Arthur L., Pierre L., Benjamin G., Servane G., Cluster-Specific Predictions with Multi-Task Gaussian Processes, *Journal of Machine Learning Research*, 24, 2023, 1-49, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2011.07866>.
- [232] Devito D. A., Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique: Adsorption du méthanol sur une surface de -alumine; Échange de molécules d'eau dans des complexes hexa aqua de rhodium(III) et iridium(III), Thèse de Doctorat, Université de Genève, **2003**, p1, Suisse 91.
- [233] Eisazadeh A., Kassim K.A., Dan H.N., Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays, *Journal of Applied Clays Science*, 67, **2012**, 5–10, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.006>.
- [234] Gharzouni A., Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines. Thèse soutenue à l'université de Limoges, Science des procédés céramiques et de traitement de surface- Laboratoire de chimie industrielle LR01ES26, p. 78, **2016**.
- [235] Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Ceramic Society*, 60, **1938**, 309-319, <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [236] Prud'homme E., Michaud P., Joussein E., Clacens J.M., S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, **2011**, 1270-1278, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.030>.
- [237] ASTM D1633 – 00. Standard Test Methods for Compressive Strength of Molded Soil Cement Cylinders, **2007**.
- [238] C.J.C. ASTM, Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, **2013**.
- [239] Panda A.K., Mishra B.G., Mishra D.K., Singh R.K., Effect of Sulphuric Acid Treatment on the Physico-Chemical Characteristics of Kaolin Clay, *Journal of Colloids and Surfaces A:*

Physicochemical and Engineering Aspects, 363, 2010, 98–104, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.022>.

[240] Venyite P., Makone E.C., Kaze R.C., Nana A. , Deutou J. G. N., Kamseu E., Melo U. C., Leonelli C., Effect of Combined Metakaolin and Basalt Powder Additions to Laterite-Based Geopolymers Activated by Rice Husk Ash (RHA) /NaOH Solution, check for updates, 14, 2021, 1-20, <https://doi.org/10.1007/s12633-021-00950-7>.

[241] Ptacek P., Frajkorova F., Soukal F., Opravil T., Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinit, Journal of Powder Technology, 264, 2014, 439-445, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.047>.

[242] Biljana R.I., Aleksandra M., Ljiljana M., Thermal Treatment of kaolin clay to obtain metakaolin, Journal of Hemijska Industrija, 64, 2010, 351-356, <http://dx.doi.org/10.2298/HEMIND100322014I>.

[243] Wang H., Li C., Peng Z., Zhang S., Characterization and Thermal Behavior of Kaolin, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 105, 2011, 157–60, <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1385-0>.

[244] Dos Santos R. P., Martins J., Gadelha C., Cavada B., Albertini A. V., Arruda F., Vasconcelos M., Teixeira E., Alves F., Filho J.L., Freire V., Coal Fly Ash Ceramics: Preparation, Characterization, and Use in the Hydrolysis of Sucrose, Scientific World Journal, 2014, 1-7, <https://dx.doi.org/10.1155/2014/154651>.

[245] Kielè A., Vaičiukynienė D., Tamošaitis G., Bistrickaitė R., Thermal Properties of Alkali Activated Slag Plaster for Wooden Structures, Scientific Reports, 726, 2020, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57515-8>.

[246] Nkwaju R.Y., Djobo J.N.Y., Nouping J.N.F., Huisken P.W.M., Deutou J.G.N., Courard L., Iron-rich laterite-bagasse fibers based geopolymer composite: Mechanical, durability and insulating properties. Journal of Applied Clay Science, 183, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105333>.

[247] Subaer, A. Haris, A. Irhamsyah, A.D. Permatasari, S.S. Desa, R. Irfanita, S. Wahyun, Pervaporation Membrane Based on Laterite Zeolite-Geopolymer for Ethanol Water Separation, Journal of Cleaner Production, 19, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119413>.

[248] Nouping J.N. F., Kaze C.R., Linda L. D., Ghazouni A., Mbouombouo I. N., Kamseu E., Rossignol S., Leonelli C., Effects of Curing Cycles on Developing Strength and Microstructure of Goethite-Rich Aluminosilicate (Corroded Laterite) Based Geopolymer Composites, Journal of Materials Chemistry and Physics, 270, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.miatchemphys.2021.12486>.

[249] Panagiotopoulou C., Kontori E., Perraki T., Kakali G., Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, Journal of Materials science, 42, 2007, 2967-2973, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0531-8>.

[250] Gallup D.L., Iron silicate scale formation and inhibition at the salton sea geothermal field, Journal of Geothermics, 18, 1989, 97–103 [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(89\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0375-6505(89)90015-1).

[251] Gallup D., Reiff W.J.G., Characterization of geothermal scale deposits by Fe-57 Mossbauer spectroscopy and complementary X-ray diffraction and infra-red studies, Journal of Geothermics, 20, 1991, 207–224 [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(91\)90033-R](https://doi.org/10.1016/0375-6505(91)90033-R).

[252] Kaze C.R., Alomayri T., Hasan A., Tome S., Lecomte-Nana G.L., Nemaleu J.G.D., Tchakoute H. K., Kamseu E., Melo U.C., Rahier H., Reaction kinetics and rheological

behaviour of meta-halloysite based geopolymer cured at room temperature: effect of thermal activation on physicochemical and microstructural properties, *Journal of Applied Clay Science*, 196, **2020**, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105773>.

[253] Kaze C.R., Djobo J.N.Y., Nana A., Tchakoute H.K., Kamseu E., Melo U.C., Leonelli C., Rahier H., Effect of silicate modulus on the setting, mechanical strength and microstructure of iron-rich aluminosilicate (laterite) based-geopolymer cured at room temperature, *Journal of Ceramics International*, 44, **2018**, 21442–21450, <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.08.205>.

[254] Boum R.B.E., Kaze C.R., Nemaleu J.G.D., Djaoyang V.B., Rachel N.Y. N.Y., Ninla P.L., Owono F. M., Kamseu E., Thermal behaviour of metakaolin–bauxite blends geopolymer: microstructure and mechanical properties, *SN Applied Sciences* 2 (8), **2020**, 1358, <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3138-9>.

[255] Lecomte-Nana G., Goure-Doubi H., Smith A., Wattiaux A., Lecomte G., Effect of iron phase on the strengthening of lateritic-based “geomimetic” materials, *Journal of Applied clay science*, 70, **2012**, 14–21, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.014>.

[256] Nana A., Ngouné J., Kaze R.C., Boubakar L., Tchounang S.K., Tchakouté H.K., Kamseu E., Leonelli C., Room-temperature alkaline activation of feldspathic solid solutions: development of high strength geopolymers, *Journal Construction Building Materials*, 195, **2019**, 258–268, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.068>.

[257] Nana A., Alomayri T.S., Venyite P., Kaze R.C., Assaedi H.S.Nobouassia., C.B., Sonti J.V. M., Ngouné J., Kamseu E., Leonelli C., Mechanical Properties and Microstructure of a Metakaolin-Based Inorganic Polymer Mortar Reinforced with Quartz Sand, *Journal of Silicon*, 14, **2020**, 263-274, <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00816-4>.

[258] Obonyo E.A., Kamseu E., Lemougna P.N., Tchamba A.B., Melo U.C., Leonelli C.J.S., A Sustainable Approach for the Geopolymerization of Natural Iron-Rich Aluminosilicate Materials, *Journal of Sustainability* 6, **2014**, 5535–5553, <https://doi.org/10.3390/SU6095535>.

[259] Dimas D., Giannopoulou I., Pantias D., Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology, *Journal of Material Science*, 44, **2009**, 3719–3730, [DOI 10.1007/s10853-009-3497-5](https://doi.org/10.1007/s10853-009-3497-5).

[260] El-Nagga M.R. and El-Dessouky M.I., Re-use of waste glass in improving properties of metakaolin-based geopolymers: mechanical and microstructure examinations, *Journal of Construction and Building Material*, 132, **2017**, 543–555, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.023>.

[261] Park S., Pour-Ghaz M., What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin, *Journal of Construction and Building Materials*, 182, **2018**, 360–370, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.073>.

[262] Kamseu E., Cannio M., Obonyo E.A., Tobias F., Bignozzi M.C., Sglavo V.M., Leonelli C., Metakaolin-based inorganic polymer composite: effects of fine aggregate composition and structure on porosity evolution, microstructure and mechanical properties, *Journal of Cement and Concrete Composites*, 53, **2014**, 258–269, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.008>.

[263] Kamseu E., Ponzoni C., Tippayasam C., Taurino R., Chaysuwan D., Bignozzi M.C., Barbieri L., Leonelli C., Influence of fine aggregates on the microstructure, porosity and

chemico-mechanical stability of inorganic polymer concretes, *Journal of Construction and Building Material*, 96, **2015**, 473–483, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.090>.

[264] Kamseu E., Ponzoni C., Tippayasam C., Taurino R., Chaysuwan D., Sglavo V.M., Thavorniti P., Leonelli C., Self-compacting geopolymer concretes: effects of addition of aluminosilicate-rich fines, *Journal of Building Engineering*, 5, **2016**, 211–221, <https://doi.org/10.1016/j.job.2016.01.004>.

[265] Kaze C. Lecomte-Nana R., G.L., Kamseu E., Camacho P.S., Yorkshire A.S., Provis J. L., Duttine M., Wattiaux A., Melo U.C., Mechanical and physical properties of inorganic polymer cement made of iron-rich laterite and lateritic clay: a comparative study, *Journal of Cement and Concrete Research*, 140, **2021**, 106320, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106320>.

[266] Kaze C.R., Lemougna P. N., Alomayri T., Assaedi H., Adesina A., Kumar Das S., Lecomte-Nana G., Kamseu E., Melo U. C., Leonelli C., Characterization and performance evaluation of laterite based geopolymer binder cured at different temperatures, *Journal of Construction and Building Material*, 270, **2020**, 121443, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121443>.

[267] Nana A., Kaze C. R., Salman A.T., Suliman A. H., Deutou J.G. N., J. Ngoun'è, H. Kouamo Tchakout'è, E. Kamseu, C. Leonelli, Innovative porous ceramic matrices from inorganic polymer composites (IPCs): microstructure and mechanical properties, *Journal of Construction and Building Materials*, 273, **2021**, 122032, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122032>.

[268] Eisazadeh A., Kassim K.A., Dan H.N., Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays, *Journal of Applied Clay Science*, 67, **2012**, 5–10, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.006>.

[269] Autef, A., Formulation Géopolymère : Influence des Rapports Molaires Si/K et Si/ Al sur les Réactions de Polycondensation au Sein des Gels Aluminosilicates, Thèse de doctorat Université de Limoges. Matériaux céramiques et traitement de Surface, **2013**.

[270] Ziegler D., Formia A., Tulliani J.M., Palmero P., Environmentally-friendly dense and porous geopolymers using fly ash and rice husk ash as raw materials, *Journal of Materials*, 466, **2016**, 1–21, <https://doi.org/10.3390/ma9060466>.

[271] Vidal L., Gharzouni A., Joussein E., Rossignol S., Alkaline solutions: an overview of structure, reactivity and applications, *Handbook of Sol-Gel Sci. Technol.* **2016**, 1–24.

[272] Kljajević L.M., Nenadović S.S., Nenadović M.T., Bundaleski, N.K., Todorović B.Z., Pavlović V.B., Rakočević Z.L., Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples, *Journal of Ceramic. International*, 43, **2017**, 6700–6708, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.066>.

[273] Gao X.X., Autef A., Prud'homme E., Michaud P., Joussein E., Rossignol S., Synthesis of consolidation materials from alkaline solution and metakaolin : existence of domains in the Al-Si-K to ternary diagram, *Journal of sol-Gel science and technology*, 65, **2013**, 220–229, <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-012-2927-z>.

[274] Subaer S., Nursyamsih A., Nurfadilla N., Andi R., The potential of laterite soils deposit South Sulawesi as a precursor for Na-Poly (Ferro-Sialate) geopolymers, *MATEC Web of Conferences*, 97, **2017**, 01014, <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20179701014>.

[275] Ngon Ngon G.F., Yongue-Fouateu R.F., Bitom D.L., Bilong P. Geological study of clayey laterite and clayey hydromorphic material of the region of Yaoundé (Cameroon): a

prerequisite for local material promotion *Journal of African Earth Science*, 55, A., **2009**, 69–78, <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2008.12.008>.

[276] Huifang X., Zhizhang S., Hiromi K., Pingqiu F., Izabela S., Crystal structures of laihunite and intermediate phases between laihunite-1M and fayalite: Z-contrast imaging and ab initio study, *Journal of American Mineralogist*, 99, **2014**, 881–889, <http://dx.doi.org/10.2138/am.2014.4691>.

[277] Subaer A.H., Irhamsyah A., Akifah N., Amalia N.S., Physico-mechanical properties of geopolymer based on laterite deposit Sidrap, South Sulawesi, *Journal of Physics Conference Serrie*, **2019**. 1244, 012037, [doi:10.1088/1742-6596/1244/1/012037](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1244/1/012037).

[278] Tong S., Chun-huS., Guo-li Z., Xiao-jun, M., Chao-chao W., Shan-bin L., Wenjuan L., Preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminumsilicate-sulfate from fly ash, *Journal of Desalination*, 268, **2011**, 270–275, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.023>.

[279] Ghani U., Hussain S., Noor-ul A., Imtiaz M., Khan S.A., Laterite clay-based geopolymer as a potential adsorbent for the heavy metal's removal from aqueous solutions, *Journal of Saudi Chemical Society*, 24, **2020**, 874–884, <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2020.09.004>.

[280] Giovanni Dal, P., Antonio, D'A., Ignazio, B., Simona, P., Cristina, L., Michelina, C., FT-IR study, thermal analysis, and evaluation of the antibacterial activity of a MK geopolymer mortar using glass waste as fine aggregate, *Journal of Polymymers*, 17, **2021**, 2970, <https://doi.org/10.3390/polym13172970>.

[281] Kaze C.R., Lemougna P.N., Thamer A., Hasan A., Adeyemi A., Shaswat K.D., Nana G. L.L., Kamseu E., Melo U.C., Cristina L., Characterization and performance evaluation of laterite based geopolymer binder cured at different temperatures. *Journal of construction and Building Materials*, 270, **2021**, 121443, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2021.100175>.

[282] Metekong S.J.V., Kaze C.R., Adesin A., Nemaleu, D.J.G., Djobo J.N.Y., Lemougna P. N., Alomayri T., Kamseu E., Melo U.C., Tatietsé T.T., Influence of thermal activation and silica modulus on the properties of clayey-lateritic based geopolymer binders cured at room temperature *Journal of Silicon*, **2022**, 7399-7416, <http://dx.doi.org/10.21203/rs.3.rs-795043/v1>.

[283] Gharzouni A., Sobrados I., Joussein E., Baklouti S., Rossignol S., Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, *Journal of Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspect*, 511, **2016**, 212–221, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.089>.

[284] Gharzouni A., Joussein E., Baklouti S., Rossignol S., Effect of the Reactivity of the Alkaline Solution and the Metakaolin on the Geopolymer Formation, *Journal of Advances in Science and Technology*, 92, **2014**, 20–25, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.92.20>.

[285] Vincent C., Silvain J.F., Heintz J.M., Chandra N., Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, **2012**, 499–504, https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2012JPCS...73..499V/doi:10.1016/j.jpcs.2011.11.033.

[286] Alireza E., Amir B.M., Mohammad J.A., Effect of various alkaline activator solutions on compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete, *Journal of Civil Engineering and Material Application*, 4, **2020**, 115–123, <https://doi.org/10.22034/jcema.2020.224071.1018>.

- [287] Hajjaji W., Andrejkovic'ov' S., Zanelli C., Alshaaer M., Dondi M., Labrincha J.A., Rocha, F., Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud, *Journal of Materials and Design (1980–2015)*, 52, **2013**, 648-654 , <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.058>.
- [288] Tippayasam C., Balyore P., Thavorniti P., Kamseu E., Leonelli C., Chindaprasirt P., Duangrudee C., Potassium alkali concentration and heat treatment affected metakaolin-based geopolymer, *Journal of Construction and Building Materials*, **2016**, 293–297, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.027>.
- [289] Kasthurba A.K., Santhanam M., Mathews M.S., Investigation of laterite stones for building purpose from Malabar region, Kerela state, SW India-Part 1: field studies and profile characterization, *Journal of Construction and Building Material*, 21, **2007**, 73–82, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.006>.
- [290] Trolard F. and Tardy Y., A model of Fe^{3+} -Kaolinite, Al^{3+} -Goethite, Al^{3+} -Hematite equilibria in laterites, *Journal of Clay Mineral*, 24, **1989**, 1–21, <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1989.024.1.01>.
- [291] Salehi A. and Najafi K E., Green cylindrical mesoporous adsorbent based on alkaliactivated phosphorous slag: synthesis, dye removal, and RSM modeling, *Journal of Adsorption*, 24, **2018**, 647–666, <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-018-9972-z>.
- [292] Mastali M., Kinnunen P., Dalvand A., Mohammadi Firouz R., Illikainen M., Drying shrinkage in alkali-activated binders – a critical review, *Journal of Construction and Building Matererials*, 190, **2018**, 533–550, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125>.
- [293] Vallerga P.A. and Rananandana N., Characteristics of Lateritic Soils Used in Thailand Road Construction, *Journal of Materials Research and Development*, 284, **1969**, 85-103, <http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/hrr/1969/284/284-009.pdf>.
- [294] Langilles K.B., Nguyen D., Bernt J.O., Veinot D.E., Murthy M.K., Mechanism of deshydration and intrumescence of soluble silicates I, effect of silica to metal oxide molar ratio, *Journal of Materials Science*, 26, **1991**, 695–703, <https://doi.org/10.1007/BF00588306>.
- [295] Villaquir'an-Caicedo A.M., Mejía de Guti'érrez R., Sulekar S., Davis C., Nino C.J., Thermal properties of novel binary geopolymers based on metakaolin and alternative silica sources, *Journal of Applied Clay Science*, 118, **2015**, 276–282, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.005>.
- [296] Kaddami A. and Pitois O., A physical approach towards controlling the microstructure of metakaolin based geopolymer foams, *Journal of Cement and Concrete Research*, 124, **2019**, 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105807>.
- [297] Lee J.H., Wattanasiriwech S., Wattanasiriwech D., Preparation of carbon fiber reinforced metakaolin based-geopolymer foams, *Journal of Key Enginerring Materials*, 799, **2018**, 19–27, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.19>.
- [298] Baia C. and Colombo P., Processing properties and applications of highly porous geopolymers: A review, *Journal of Ceramic Internal*, 44, **2018**, 16103–16118, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.219>.
- [299] Shercliff H.R., Ashby M.F., Elastic Structures in Design, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, **2016**, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02944-1>.

- [300] Kuenzel C., Grover L.M., Vandeperre L., Boccaccini A.R., Cheeseman C.R., Production of nepheline/quartz ceramics from geopolymer mortars, *Journal of the European Ceramics Society*, 33, **2013**, 251-258, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.022>.
- [301] Peigang H., Dechang J., Shengjin W., Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor, *Journal of the European Ceramics Society*, 33, **2013**, 689-698, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.019>.
- [302] Pantongsuk T., Kittisayarm P., Muenglue N., Benjawan S., Thavorniti P., Tippayasam C., Nilpairach S., Henes G., Chaysuwan D., Effect of hydrogen peroxide and bagasse ash additions on thermal conductivity and thermal resistance of geopolymer foams, *Journal of Material Today Communication*, 26, **2021**, 2352–4928, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102149>.

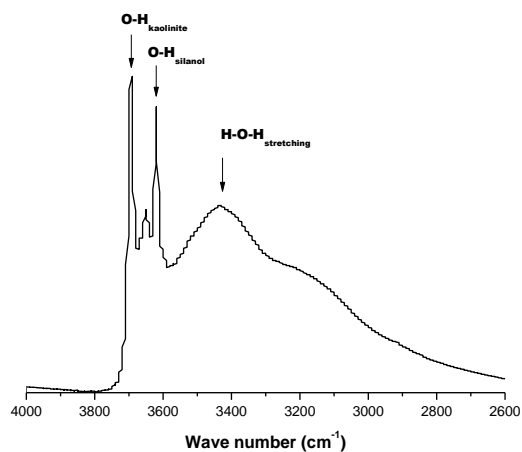
ANNEXES

I : III-T 10 : Détail des données pour le calcul des Energies de Gibbs et Entropies des réactions faisant intervenir Si, Al et H₂O₂.

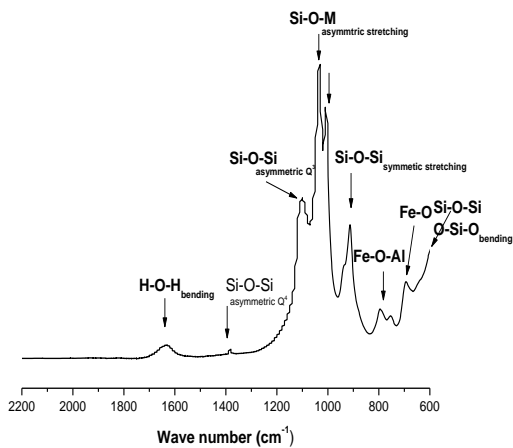
Réaction1	H ₂ O	Si	H ₂	[Si(OH) ₄]		Valeurs (Hatree)	Valeurs (Kcal mol ⁻¹)	Entropie (cal/mol Kelv)
H(Hatree)	-76,43346	-289,3506	-1,166202	-593,0310	ΔH	-0,278873	-174,9954	//
S(Cal/mol kelv)	45,087	35,921	31,14	74,277	ΔS	//	//	-79,712
E(Hatree)	-76,43724	-289,3530	-1,169506	-593,0377	ΔE	-0,27477	-172,4207	//
G (Hatree)	-76,45488	-289,3677	-1,180997	-593,0663	ΔrG	-0,240999	-151,2291	//
Réaction2	Al	H ₂ O	OH ⁻	H ₂	[Al(OH) ₄] ⁻			
H(Hatree)	-242,3840	-76,43346	-75,81561	-1,166202	-	ΔH	-0,343162	-215,3374 //
S(Cal/mol kelv)	37,191	45,087	41,169	31,14	83,967	ΔS	//	// -82,944
E(Hatree)	-242,3863	-76,43724	-75,81891	-1,169506	-	ΔE	-0,340308	-213,5465 //
G (Hatree)	-242,4017	-76,45488	-75,83517	-1,180997	-546,1337	ΔrG	-0,303752	-190,6075 //
Réaction3	H ₂ O ₂	H ₂ O	O ₂					
H(Hatree)	-151,5714	-76,43346	-150,3019			ΔH	-0,013035	-8,179586 //
S(Cal/mol kelv)	54,697	45,087	46,798			ΔS	//	// 13,789
E(Hatree)	-151,5752	-76,43724	-150,3052			ΔE	-0,014625	-9,177326 //
G (Hatree)	-	-	-			ΔrG	-	- //
	151,59739	76,454884	150,32418				0,0195855	12,290087

II : III-F 36 Les bandes IRTF de la latérite brute, des cendres de balle de riz et du sable carrière appréciées de plus prêt dans deux zones.

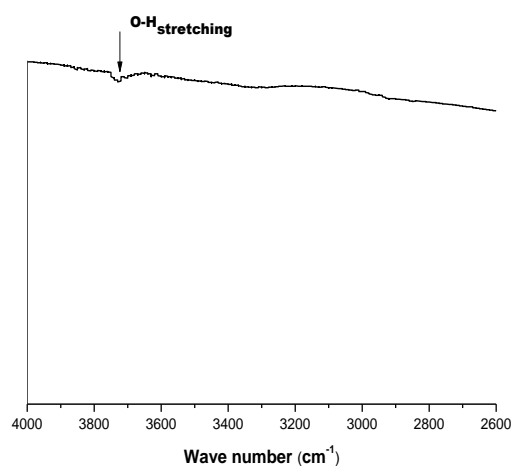
Latérite brute



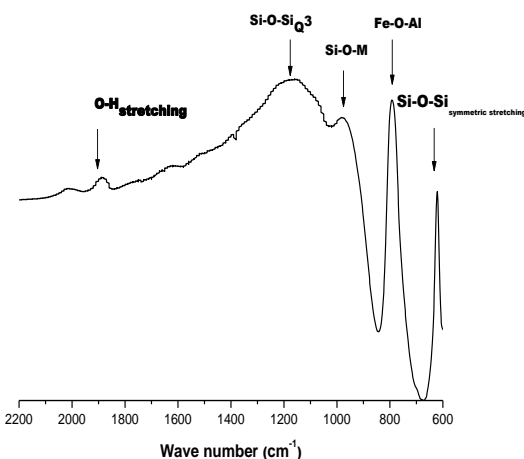
Latérite brute



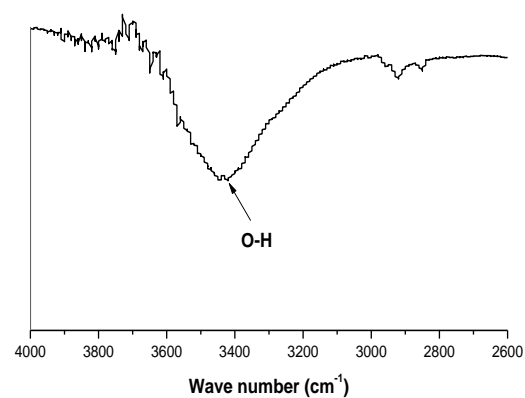
Cendre de balle de riz



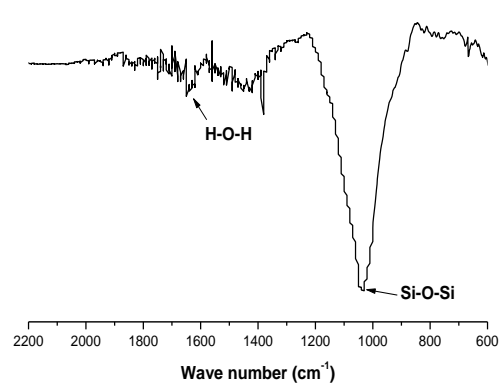
Cendre de balle de riz



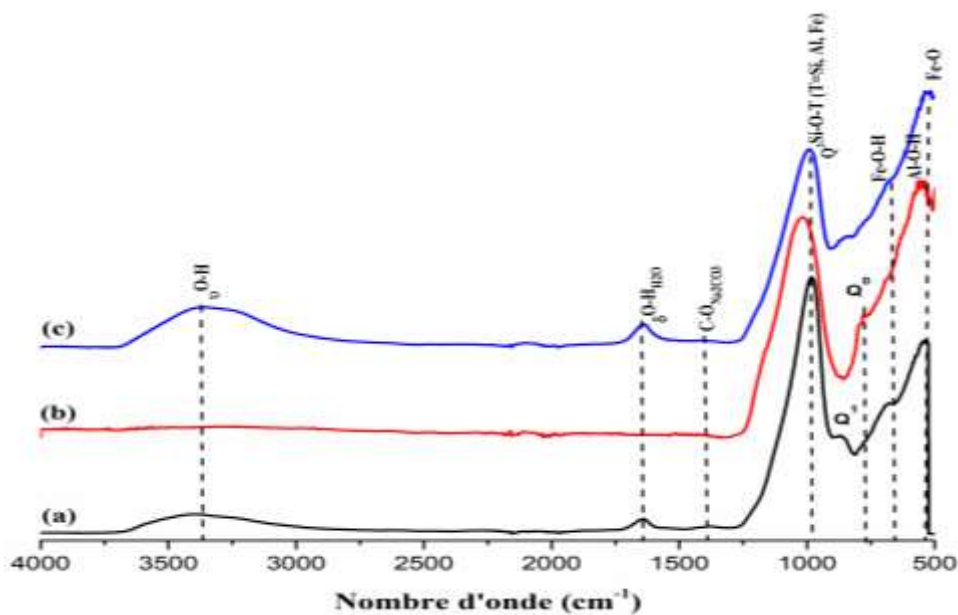
Sable carrière



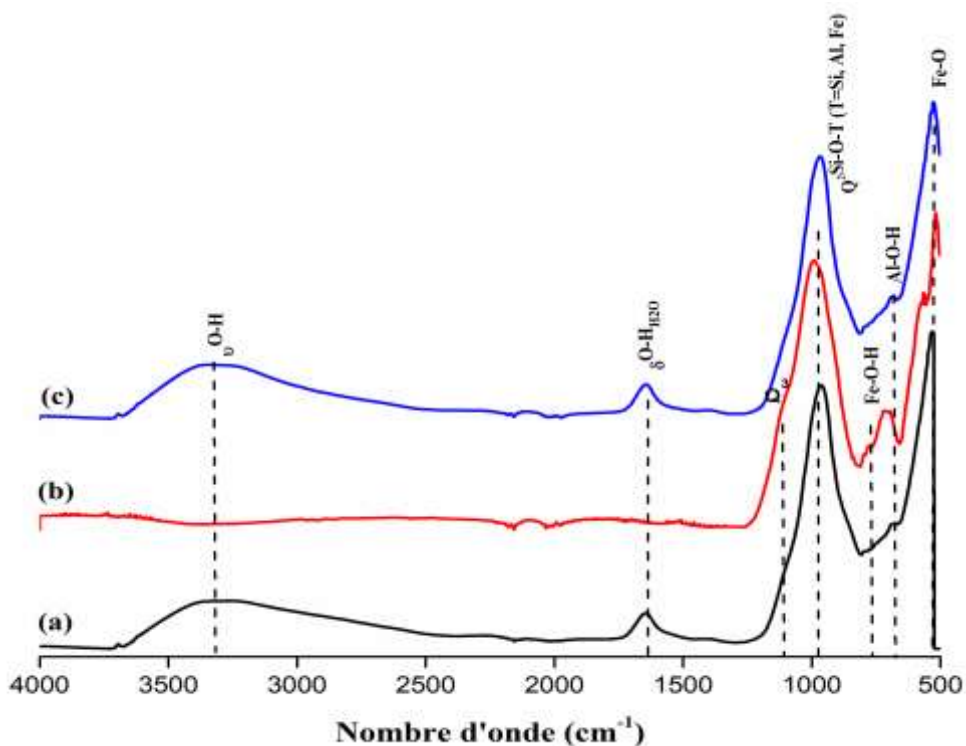
Sable carrière



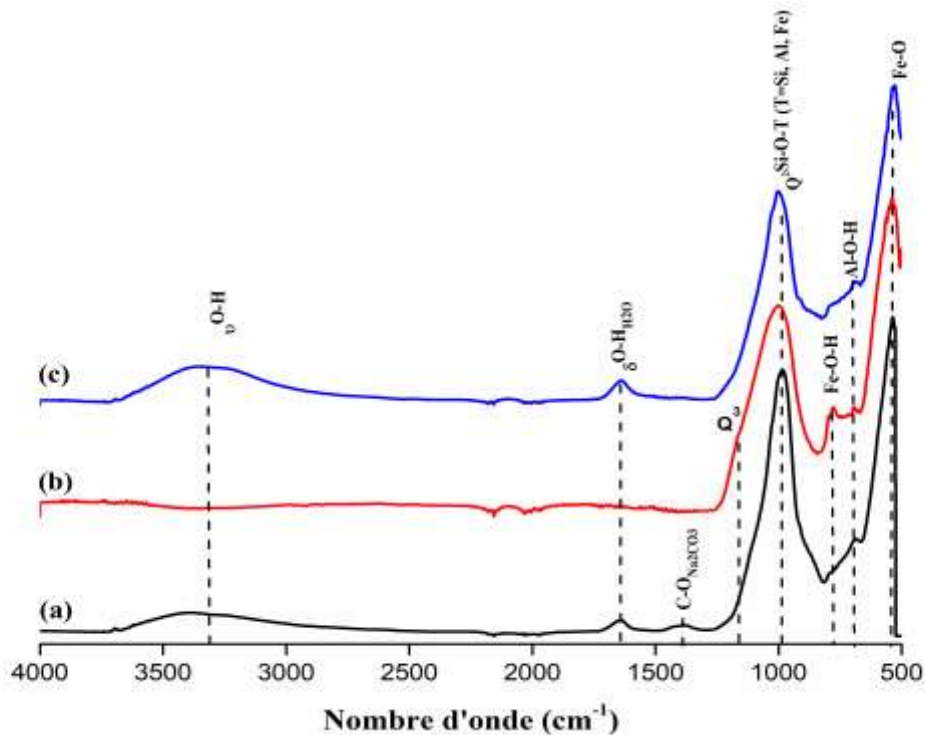
III : III-F 55-A (Superposition des spectres Infra rouge DKLc à l'état frais (a), après tenue au feu (b) et après cycle geldégl (c)).



IV : III-F 55-B (Superposition des spectres Infra rouge DNAMF à l'état frais(a), après tenue au feu (b) et après cycle geldégl (c)).



V : III-F 55-C (Superposition des spectres Infra rouge DKMF à l'état frais (a), après tenue au feu (b) et après cycle geldégl (c)).















VI : III-T 19: Etude de faisabilité des liants.

Essais	Compositions	Observations	Photos après 24h	24h après démoulage
1	$^{18}\text{LcS}_{n.15,6}$	Mélange liquide avec dépôt		
2	$^{22}\text{LcS}_{n.15,6}$	Mélange liquide avec dépôt		
3	$^{24}\text{LcS}_{n.15,6}$	Mélange, moins liquide avec présence d'une très petite suspension		
4	$^{30}_{2,28}\text{LcS}_{n.15,6}$	Mélange très visqueux		
5	$^{36}_{2,34}\text{LcS}_{1.15,6}$	Mélange visqueux avec dépôt		




Ces essais ont permis de caler les rapports solide/Liquide des matrices de base que sont les liants. Les tests ont été réalisés uniquement avec la latérite et les résultats ont été appliqués au model métakaolin-hématite








VII : III-T 20A: Etude de faisabilité des mousses.


1	$^{24.0,048}LcS_nT_{0.15,6}$	Expansion de la pâte après quelques secondes avec des pores à volume élevés et non homogènes, la mousse tient		
2	$^{24.0,048}LcS_nTCaf.15,6^{0,024}$	Expansion après quelques secondes, la mousse ne tient pas		//
3	$^{24.0,048}LcS_nTH66.15,6^{0,024}$	Expansion après quelques secondes, la mousse tient, pores homogènes		
4	$^{30.0,060}_{2,28}LcS_nTCaf.15,6^{0,030}$	Expansion après quelques secondes, la mousse ne tient pas		
5	$^{30.0,060}_{2,28}LcS_nTH66.15,6^{0,030}$	Expansion après quelques secondes, la mousse tient		
6	$^{32.0,064}_{2,34}LcS_nTCaf.15,6^{0,032}$	Expansion après quelques secondes, la mousse tient		//
7	$^{32.0,064}_{2,34}LcS_nTH66.15,6^{0,032}$	Expansion après quelques secondes, la mousse tient, pores homogènes		

Ces essais on permet de caler le tensioactif idéal pour les mousses géopolymères à base d'aluminosilicate ferreux : Le triton H66

VIII : III-T 20B: Etude de faisabilité des mousses avec comme unique tensio actif : TH66.

Essais	Compositions	Observations	Photos après 24h
1	$MSNa_{15,6}Na_{2,8}Lc_{30}^{0,015,0.3}$ 20°C	Pate visqueuse, Expansion. A 20°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 1,6875 ; tient au feu	
2	$MSNa_{15,6}Na_{2,8}Lc_{30}^{0,015,0.3}$ 70°C	Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 1,875 ; tient au feu	
3	$MSNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,03,0.6}$ 70°C	Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 1,9375	

4	$MSNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,045,0.6}$ 70°C	Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 1,9375	
5	$MSNa_{31,2}Na_{5,6}Lc_{60}^{0,6,0.6}$ 70°C	Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 3,0625	
6	$MSK_{15,6}K_{2,34}Lc_{32}^{0,016,0.32}$ 20°C	Pate liquide, Expansion. A 20°C, la mousse consolide et retombe légèrement, E= 1,5. tient au feu	
7	$MSK_{15,6}K_{2,34}Lc_{32}^{0,016,0.32}$ 70°C	Pate liquide, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et retombe légèrement E= 1,625. tient au feu	
8	$MSK_{31,2}K_{4,68}Lc_{64}^{0,64,0.64}$ 70°C	Pate liquide, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et retombe	
9	$MSK_{31,2}K_{4,68}Lc_{64}^{0,64,0.32}$ 70°C	Pate liquide, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et retombe	
10	$MSK_{31,2}K_{4,68}Lc_{64}^{0,64,1.28}$ 70°C	Pate liquide, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et retombe	

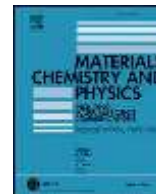
<p>11</p>	<p>$MSK_{15,6}K_{2,34}LC_{36}^{0,36,0,36}$ 70°C</p>	<p>Pate visqueuse, Expansion. A 70°C, la mousse consolide et ne retombe pas, E= 3,18. Tient au feu</p>	
------------------	---	---	---



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys



Effects of curing cycles on developing strength and microstructure of goethite-rich aluminosilicate (corroded laterite) based geopolymer composites

Joelle Nadia Nouping Fekoua ^{a,b,c,d,*}, Cyriaque Rodrigue Kaze ^{a,b,**}, Linda Lekuna Duna ^b, Armeni Ghazouni ^c, Ibrahim Mbouombuo Ndassa ^d, Elie Kamseu ^{b,e,***}, Sylvie Rossignol ^c, Cristina Leonelli ^e

^a Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

^b Laboratory of Materials, Local Materials Promotion Authority, MINRESI/MIPROMALO, Yaoundé, Cameroon, P.O. Box 2396, Yaoundé, Cameroon

^c UMR CNRS 7315, CEC, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, 12 Rue Atlantis, Limoges, France

^d Computational Chemistry Laboratory, High Teacher Training College, University of Yaoundé I, P.O. Box 47, Yaoundé, Cameroon

^e Department of Engineering "Enzo Ferrari", University of Modena and Reggio Emilia, ViaP. Vicarelli 10, 41125, Modena, Italy

HIGHLIGHTS

- Laterite, aggregates and rice husk ash were used to produce geopolymer composites.
- Geopolymer composites were cured at Room curing temperature (RTC), Oven curing and Steam curing (STC).
- Applying the steam curing (STC) under controlled humidity (>65%) optimized the geopolymerization reaction.
- High mechanical (56.41 MPa) was achieved on sample containing 25 wt% of RHA.
- This sample also exhibits compact and dense structure with few accessible voids.

ARTICLE INFO

Keywords:

Laterite
Curing cycles
Quarry sand dust
Rice husk ash
Mechanical properties
Microstructure
Porosity

ABSTRACT

The present work carried out the influence of curing cycles on the performance of laterite-based geopolymer composites. To do so, the end products were obtained by altering laterite with 15, 20, and 25 wt% of rice husk ash (RHA). Alkaline solution in a constant solid/liquid ratio of 0.35 was added together with fine and coarse aggregates (representing equal and double weight of laterite, respectively). The different obtained matrices were treated in the following three curing cycles before characterization: room temperature curing (RTC), oven curing at 80 °C (OTC) and controlled humidity steam curing at 80 °C (STC). The mechanical tests carried out at 28 days give the following maximum values for each curing mode: 16.40, 28.82 and 56.41 MPa for RTC, OTC, and STC modes respectively. This means that when the samples, submitted in a moisture-controlled environment, the end products are more stable, less porous and resistant. Regarding the physical properties, the results show that the maximum value of open porosity is 11.62% corresponding to a matrix that was cured at room temperature without rice husk ash added, while the minimum value of 7% corresponds to a matrix that was cured under controlled humidity and containing 20% rice husk ash. The optimum and minimum absorption values are 2.70 and 4.60% respectively for the OTC and RTC curing modes. As for bulk densities, the optimum value is 2.64 g cm⁻³ for the matrix having 15% rice husk ash and the minimum value is 2.33 g cm⁻³ for a matrix having 20% rice husk ash, for OTC and STC curing modes respectively. The appropriate curing type for laterite-based geopolymer is when the humidity is controlled.

* Corresponding author. Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon.

** Corresponding author. Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon.

*** Corresponding author. Laboratory of Materials, Local Materials Promotion Authority, MINRESI/MIPROMALO, P.O. Box 2396, Yaounde, Cameroon.

E-mail addresses: noupiming@yahoo.fr (J.N. Nouping Fekoua), kazerodrigue@gmail.com (C.R. Kaze), kamseuelie2001@yahoo.fr (E. Kamseu).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124864>

Received 13 April 2021; Received in revised form 15 June 2021; Accepted 18 June 2021

Available online 22 June 2021

1. Introduction

Geopolymers are known as alternate binders and composites are obtained from a mixture between an aluminosilicate material powder and an alkaline solution (NaOH, Na₂SiO₃ etc.) or acid solution (H₃PO₄) at relatively low temperature (≤ 100 °C) [1–4]. Its structure consists of repeating units of the chemical Si–O–Al, Si–O–Al–Fe and Si–O–Al–P bonds depending on the characteristics of the solid precursors, conditions synthesis and reagents type used for their production [5–9]. The current aluminosilicate materials largely used in the synthesis of geopolymers are metakaolin obtained by dehydroxylation of kaolin and halloysite clays heated in the range of 500–750 °C [2,3,10–13], fly ashes [14–16] and volcanic ashes [17,18] etc. Recently laterites have gained more attention and were used as potential solid precursors for the synthesis of geopolymer binders and composites with the final properties correlating with the synthesis conditions, curing process and their chemical and mineralogical composition [1–3,7,19–26]. Most of the relevant above-mentioned published works have focussed on calcined laterites between 500 and 700 °C and few conducted on raw laterites. From the literature, laterites are reddish and yellowish soils formed in tropical and sub-tropical regions worldwide. They are formed through induration or laterization phenomenon in which the kaolinite is corroded by iron minerals such as goethite, hematite, ilmenite, etc. accompanied by the substitution of Al³⁺ in kaolinite octahedra site by Fe²⁺ or Fe³⁺ atoms release by iron minerals [6,7,19,25,27]. This structural disorder that occurred in corroded laterites affects their crystallinity and justified why this material does not need highly thermal energy activation for their dehydroxylation compared to standard kaolin clay. Kaze et al. [19,25] and Kamseu et al. [7], using raw corroded laterites without calcination in the presence of amorphous silica from rice husk ash (15, 20, and 25 wt% by weight) in the laterite based geopolymer composites synthesis to make low-cost, eco-friendly and environmentally materials for the so-called synthesis under controlled relative humidity and curing cycles. These authors also showed that the combined actions of reactive silica and fine quartz sand necessary to polymerize free Al-, Si- and Fe-oligomer species within the iron-rich laterite based geopolymer composite matrices by forming Na-poly-ferro-sialate (-Si-O-Al-Fe-) and Na-poly-sialate(-Si-O-Al) binder phases required for the better connectivity or cohesion between different particles or components in the matrix. Kamseu et al. [7] claimed that the densification of laterite based geopolymer composite matrix from corroded laterite altered by rice husk ash at different dosages, oven-cured at 90 °C is related to the formation of strong Fe–O–Si bonds leading to new formed phases like hinsingerite. The dense and compact geopolymer matrix exhibited the interconnected pores which found potential application in filtration or encapsulation of heavy metals. Whereas, Kaze et al. [25] claimed that the flexural strength achieved in the range of 6–40 MPa was due to the formation of ferrisilicate that improved the mechanical properties making this new cementitious material as potential building materials.

To minimize the energy and calcination temperature of clayey materials, several authors altered metakaolin by fine semi-crystalline materials such as feldspar, granite, sand [7,28,29] for the synthesis of geopolymer composites. The resulting products developed high flexural strength and well-densified matrix leading to the increase in amorphous geopolymer binder from dissolution of fine aggregates in alkaline solution. Previously, Tchadjie et al. [30] obtained 41 MPa from alkali-activated waste granite by alkaline fusion method. It is well known that the need of aggregates (basalt, granite, gneiss, etc.) in concrete production increased with infrastructures development especially in low-income as well as developed countries. However, the production of aggregates scraps for the buildings construction release sawdust which can cause silicosis when inhaled by humans or contaminates the soils [31]. On the other hand, there is no efficient use (civil engineering application) of these aggregates' sawdust released from quarry factories. Therefore, it is urgent to valorize these wastes to limit their

Table 1

Geopolymer composite compositions.

Mixture ID	L (g) laterite	RHA (g) Rice husk ash	Fine Quarry Sand(g)	Coarse Aggregates (g)	Alkaline solution (g)
GL _{0.5} R ₀ F _{0.5} S	50	0	50	100	35
GL _{0.35} R _{0.15} F _{0.5} S	35	15	50	100	35
GL _{0.3} R _{0.2} F _{0.5} S	30	20	50	100	35
GL _{0.25} R _{0.25} F _{0.5} S	25	25	50	100	35

environmental impact. For environmental protection, this work firstly aimed to mix raw iron-rich laterite/quarry sand dust as solid precursor altering by, 30, 40, and 50 wt% of rice husk ash (RHA) for the production of low-cost materials for buildings purpose by applying geopolymerization process under controlled humidity and curing cycle. In addition, the effects of alkaline solution and curing cycles (room curing temperature (RTC), oven curing temperature (OTC), and steam curing temperature (STC) on microstructural, physicochemical and mechanical properties of laterite-based geopolymer composites samples were investigated. When consider the room temperature curing, the humidity is easily controlled but the temperature seems not to be enough for the efficient reactivity of iron. During oven curing, the earlier evaporation of water is responsible for the development of interconnected pores with limitation of the reactivity of iron. It is expected that, the control of humidity in the range of temperature that favours the reactivity of iron, will improve the densification of mechanical strength. The binder phases in different hardened products were assessed using XRD, FTIR, DTA/TG and ESEM/EDS. The mechanical and physical properties were obtained by means of flexural strength, water absorption, bulk density and apparent porosity. The obtained results are interpreted by correlating the curing cycle types, microstructure and mechanical strength.

2. Materials and experimental technique

2.1. Materials and alkaline solution

The solid precursors, i.e., laterite and rice husk ash, were crushed and sieved down 63 μ m. Quarry sand dust was collected and sieved down 63 μ m. The none passing particles of quarry sand having size between 350 μ m and 5.00 mm were used as aggregate. The laterite and quarry sand were collected respectively at Eman and Akak in Yaoundé town, Centre Region Cameroon. Whereas rice husk ash was obtained from the rice factory located in Ndop, North West Region, Cameroon.

Alkaline solution was obtained by a mixture of a commercial sodium silicate solution (%Na₂O: 14.37; %SiO₂: 29.54 and %H₂O: 56.09, supplied by Prolabo Chemicals, France) with an 8 mol/L of sodium hydroxide solution (obtained by diluting the pellets of commercial NaOH with 99% of purity, supplied by Prolabo Chemicals, France). The weight ratio of sodium silicate to NaOH solution was equal to 2. The prepared alkaline solution was kept in the laboratory for 24 h before used in order to depolymerize the long chain of silica species.

2.2. Elaboration of geopolymer composite samples: GL_{1-y-z}R_yF_zS

The laterite-based geopolymer composites were labelled GL_{1-y-z}R_yF_zS, where y represents the weight percentage (wt.%) of rice husk ash (RHA) in total powders and 1-y-z the weight percentage (wt.%) of laterite. z stands for the fixed percentage (50 wt% of total powder) of fine aggregate labelled F. The laterite-based-geopolymer composites were produced by firstly mixing the solid precursors in a Hobert mixer until a homogeneous powder is obtained. The alkaline solution was introduced in a liquid/solid ratio of 0.35 that allowed acceptable workability and mixing for 5 min. Then the coarse quarry sand was added in powder (laterite + rice husk ash + fine aggregates)/coarse

aggregates ratio of 1/2 and the mix was once more mixed for another 5 min. The resulting geopolymer composite pastes from each formulation poured into parallelepipedal moulds with dimensions of $80 \times 20 \times 20$ mm. The details for the mix design and synthesis of laterite based geopolymer composites are given in Table 1. The obtained samples were subjected to three different types of curing: Room temperature curing (RTC), Oven temperature curing (OTC) at 80°C , and Steam temperature curing (STC) (under controlled relative humidity). For the room temperature curing, the samples were placed at room temperature after demoulding until mechanical test performed. In case of oven curing, 48 h keeping at room temperature after moulding, the samples were placed in the oven and removed 24 h later before being removed from the moulds. Finally, for hydrothermal curing, 48 h after moulding, the samples were placed in a steam curing chamber at 80°C with controlled humidity (65%) for about 7 h. All the laterite-based geopolymer composite samples obtained from different curing regimes were subjected to flexural strength measurements, porosity, water absorption, bulk density after 28 days.

2.3. Characterization methods

2.3.1. Chemical and thermal characterization

2.3.1.1. X-ray fluorescence. The X-ray fluorescence is an analysis that permits to find out the chemical composition of the sample. The chemical compositions of raw materials (laterite, rice husk ash, quarry sand) were determined using a Zetium PANATICAL apparatus at a power of 1 KW. Before carried out the analysis, each sample powder was mixed with lithium borate salt and vitrified within a Pt crucible at 1600°C .

2.3.1.2. Thermal and gravimetry analysis. Differential Thermal Analysis (DTA) coupled with Thermogravimetry analysis (TG) is an analytical technique that allows changes in the physicochemical states of compounds subjected to temperature variations. These changes are manifested by exothermic or endothermic phenomena. DTA measures the evolution of the temperature difference between the sample and an inert control body, thus indicating the different thermal phenomena. The coupling with the TG, which measures mass losses as a function of temperature, makes it possible to determine the contribution of the different peaks. The thermal analysis was measured using the "SDT Q600 from TA instruments". The material analyses were carried out under the following conditions: between 30 and 900°C at a speed of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ for 15 min; about 30 mg was introduced into a platinum crucible under air flushing. The sample and the reference were placed in two identical platinum crucibles.

2.3.1.3. X-ray diffraction. The X-ray diffraction is a structural analysis based on the interactions between X-ray and matter. It is consisting of sending a beam of X-ray of wavelength λ on a sample. When the

wavelength is the same order of that of magnitude at the inter-reticular distance (d), the beam is diffracted by the crystal plane according to Bragg's equation: $2d\sin\theta = n\lambda$. Scattered rays interfere and lead to the phenomenon. The pieces collected from mechanical testing of each product formed (laterite-based geopolymer composites) were ground and sieved through $63\ \mu\text{m}$. The obtained powders and the raw materials were subjected to XRD analysis to identify the mineral phases formed and those contained in raw materials and end products. The different diffractograms corresponding to each formulation were obtained on a D8 DAVINCI apparatus using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54186\text{\AA}$) and a graphite backside monochromator. The analysis range was between 5° and 50° with a step of 0.02 and an acquisition time of 2 s. The crystalline phases present in the raw materials and geopolymers were identified using EVA software.

2.3.1.4. Fourier transform infrared spectroscopy FTIR. FTIR spectroscopy

is an analytical technique based on the absorption phenomenon that occurs when infrared radiation passes through the material. This is then observed selectively, depending on the excited vibrations of the sample. Indeed, each molecule or group constituting the material has vibration levels corresponding to precise energies. When the molecule is excited at its own vibration energy, it absorbs the incident energy, thus allowing the study of the different bonds present in the material. Infrared spectroscopy measurements are carried out in transmittance mode before being processed in absorbance mode by a spectrometer such as the "Thermo Fisher Scientific Nicolet 380". The pellets were obtained by making a well-milled mixture containing 0.1 g of KBr and a fine quantity of material powder, the whole being introduced into a cell and pressed up to 10 tons. The resulting pellet was placed in the apparatus for characterization. Acquisitions were recorded between $500\ \text{cm}^{-1}$ and $4000\ \text{cm}^{-1}$. The number of scans was 64 and the resolution $4\ \text{cm}^{-1}$. The OMNIC software is then used for data acquisition and processing. In order to eliminate the contributions of CO_2 from the air present on each spectrum, these are corrected by a straight line between 2400 and $2280\ \text{cm}^{-1}$.

2.3.2. Physico-chemical and mechanical properties

2.3.2.1. Water absorption, apparent porosity, and bulk density. Water absorption, apparent density, and apparent porosity are characteristics that permit to evaluate the physical parameters of samples. There have been calculated according to the standard ASTM C373-88. The samples were firstly dried in an oven at 105°C 24h until the mass constant (M_1). After that, the samples have been impregnated in water for another 24h. Then, saturated mass (M_2), and suspended mass (M_3) have been determined. The physical properties are obtained using the following equations (1), (2), (3) respectively for water absorption (WA), apparent porosity (AP), and bulk density (BD). This test was carried out according to ASTM standard [32].

$$WA = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

$$AP = \frac{M_2 - M_1}{M_2 - M_3} \times 100 \quad (2)$$

$$BD = \frac{M_1}{M_2 - M_3} \times \rho(\text{water}) \quad (3)$$

2.3.2.2. Flexural strength. Flexural strength σ represents the ability of a material to bending stress. The different values of strength have been obtained using equation (4).

$$\sigma = \frac{3Fd}{2le^2} \quad (4)$$

σ (MPa), e (mm), l (mm), F (N).

2.3.3. Mercury intrusion porosimetry and microstructural characteristics

After measurements of flexural strength, some fragments were collected for the microstructural observation using an Environmental Scanning Electron Microscope. The others for the (MIP) analysis.

2.3.3.1. Mercury intrusion porosimetry. Pieces collected from different formulations after the three-point bending test were used to prepare specimens for the MIP (AutoPore IV 9500 V1.09) tests using 1 high-pressure analysis port (33,000 psia maximum pressure) and 2 low-pressure analysis ports. Each specimen was put in a penetrometer with 15 mL sample cup and steam volume of 1.1 mL (The steam volume depends of the penetrometer used for this study used one with steam volume 1.1). The total pore volume was evaluated using the set-time equilibrium (10 s) mode between pressure limits of 345 kPa and 228 MPa covering the pore diameter range from approximately 0.0055 to

Table 2
Chemical compositions of raw laterite, rice husk ash, and fine quarry sand.

Oxides (wt. %)	Raw Laterite (LAT)	Rice husk ash (RHA)	Fine Quarry sand (QS)
Al ₂ O ₃	17.93	0.52	16.33
SiO ₂	25.30	87.01	53.87
P ₂ O ₅	0.18	1.03	0.25
S ₂ O	0.05	0.18	1.09
K ₂ O	0.12	3.03	2.68
CaO	0.07	0.58	2.18
TiO ₂	1.21	/	1.73
Fe ₂ O ₃	41.28	0.50	15.10
Na ₂ O	/	/	1.17
MgO	/	/	3.81
MnO	/	/	0.27
Others	0.38	0.55	0.12
L.O.I (loss on ignition)	13.48	6.60	1.40
Al/Si	0.83	0.01	0.36

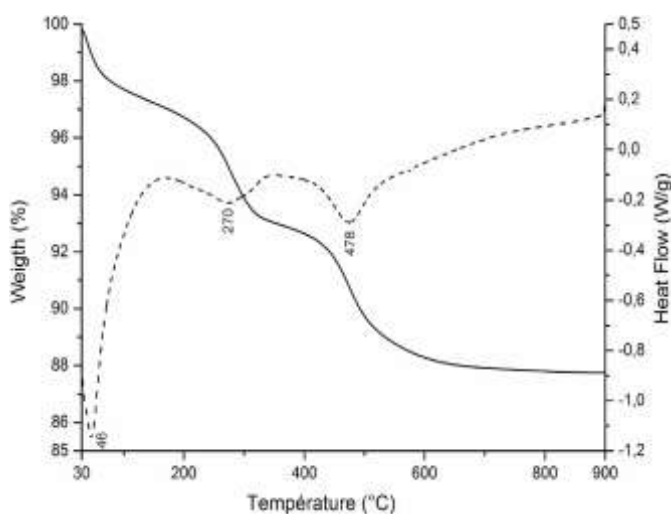


Fig. 1. Differential thermal and thermogravimetry analysis of raw laterite.

360 μm.

2.3.3.2. Environmental Scanning Electron Microscope. The Environment Scanning Electron Microscope (ESEM, Quanta200, FEI) was adopted as the most suitable technique for the study of the morphology of both metakaolin and meta-halloysite-based geopolymer products with the advantage that the relative humidity can be controlled by both the water vapor pressure and the temperature in the ESEM-chamber. This observation approach permits avoiding the influence of cracks from the drying process necessary when the high vacuum SEM is used.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of raw materials

3.1.1. Fluorescence X-ray analysis

The chemical compositions of laterite, fine quarry sand and rice husk ash (RHA) are tabulated in Table 2. It is observed that laterite is composed of 41.28% of Fe₂O₃; 25.30% of SiO₂ and 17.93% Al₂O₃ as major oxides. These major oxides are well known as good precursor of geopolymer binders suggesting that laterite is suitable for the synthesis of inorganic polymer cements [19]. Fine quarry sand is mainly constituted of 53.90% of SiO₂, 16.33% of Al₂O₃ and 15.10% Fe₂O₃; with low percentages of MgO (3.80%), CaO (2.20%) and K₂O (2.70%). Rice husk ash (RHA) used as reactive silica source is mainly composed of 87.01% of SiO₂. The laterite used in this study present a sum of

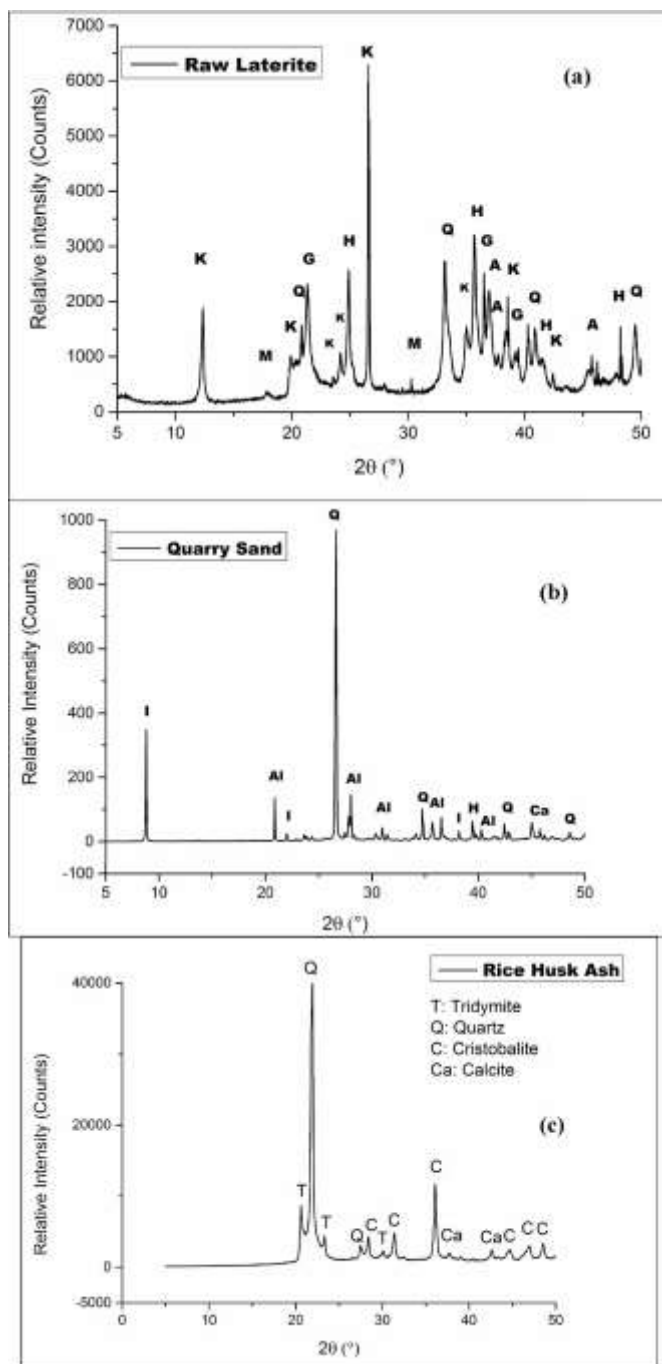


Fig. 2. X-ray diffractograms of (a) raw laterite, (b) rice husk ash and (c) quarry sand. PDF files: Q (04-006-1757); H (04-015-9569); G (04-015-8212); K (00-005-0143); M (04-021-3968); A (04-014-0490); I (04-021-0353); Ca (04-020-5889); C (04-012-1126); T (04-012-1133); Al (00-020-0548).

Al₂O₃+Fe₂O₃+SiO₂ = 85 wt% largely >80 wt% recommended for the solid precursor of geopolymers [19]. Moreover, the amount of kaolinite is 36 wt% (major fraction with disordered structure due to the corrosion of kaolinite by iron minerals). This clayey material with high potential reactivity in alkaline solution is accompanied with 31 wt% of goethite knowing for their good reactivity in the presence of soluble silica [19,25,33,34]. This justifies the use of rice husk ash which has the role to provide soluble silica into the formulation. Powder sand here is acting as filler for achievement of densified structure.

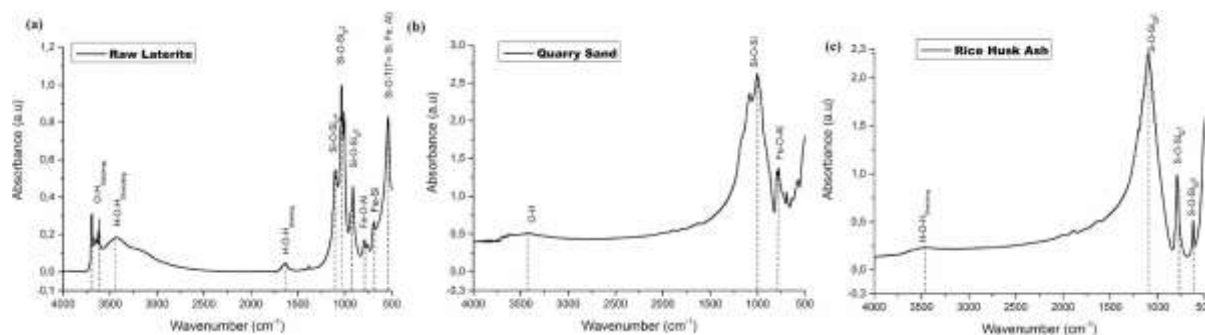


Fig. 3. FTIR spectra of (a) raw laterite, (b) quarry sand and (c) rice husk ash.

3.1.2. Thermogravimetric analysis

The simultaneous thermogravimetric (TG/DTA) curves of the raw laterite are given in Fig. 1. The TG curve shows three endothermic peaks which characterize weight losses recorded at 200, 350, and 650 °C, respectively. The first weight loss of 3% located at 46 °C can be attributed to the release of free or physisorbed water. At 270 °C the second endothermic peak corresponds to the dehydroxylation of goethite into hematite followed by 3% of mass loss recorded on TG curve. Finally, at 478 °C, the third endothermic peak exhibits 5% loss in mass (recorded in TG curve) corresponding to the dehydroxylation of kaolinite into metakaolinite. The peak of the dehydroxylation of kaolinite generally appears in the range of 520–550 °C [19,35,36]. This low value recorded on DTA curve can be explained by the fact that the actual laterite is highly corroded by the iron minerals. Therefore, the level of disorder in laterite makes their structure weaker under thermal treatment.

3.1.3. X-ray diffraction analysis

The analysis of the different X-ray patterns illustrates the mineralogical phases contained in the raw materials. From Fig. 2, the main mineral phases present in the raw laterite are quartz (SiO_2 , (Q) PDF# 04-006-1757), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (H) PDF# 04-015-9569), kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, (K) PDF# 00-005-0143), goethite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, (G) PDF# 04-015-8212), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (M) PDF# 04-021-3968) and anatase (TiO_2 , (A) PDF# 04-014-0490) (Fig. 2a).

The quarry sand contains illite ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$, (I) PDF# 04-021-0353), albite (Al) PDF# 00-020-0548), quartz (SiO_2 , (Q) PDF# 04-006-1757), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (H) PDF# 04-015-9569) and calcite (CaCO_3 (Ca), PDF# 04-020-5889, 04-008-0212) (Fig. 2b). Fig. 2c highlights the presence of the following mineral phases contained in rice husk ash: quartz (SiO_2 , (Q) PDF# 04-006-1757), tridymite (SiO_2 , (T) PDF# 04-012-1133) and cristobalite (SiO_2 , (C) PDF# 04-012-1126).

3.1.4. Fourier transform infra-red spectroscopy

Fig. 3 exhibits the infrared spectra of laterite, rice husk ash, and quarry sand respectively. These infrared spectra reveal several important absorption bands. The first bands between 3700 and 3600 cm^{-1} indicates the presence of H–O stretching bonds linked to Al–OH and Fe–OH belonging to kaolinite and goethite respectively [2,3,19]; the second bands at 3450 and 1630 cm^{-1} are attributed to the H–O stretching and bending bonds of water molecules respectively, the third bands between 1100 and 918 cm^{-1} are attributed to the Si–O–M bonds (M = Si, Al, and Fe) the fourth band at 794 cm^{-1} is related to the Fe–O–Al bond and the last band bands between 538 and 476 cm^{-1} are assigned to the Fe–O–Si bonds corresponding to the vibrating bonds of goethite and hematite [19,23,25,35]. The rice husk ash spectrum (Fig. 3b) shows the absorption bands at 1101, 985 and 694 cm^{-1} which correspond respectively to Si–O–Si (Q^3 , Q^2 and Q^0) [37,38]. Fig. 3c describes the infrared spectrum of quarry sand. It shows three main bands, the first band at 3490 cm^{-1} is attributed to the O–H stretching, the second band located at 1080 cm^{-1} is linked to the vibration mode of

Si–O–Si bond. The last band appearing at 796 cm^{-1} is attributed to the Fe–O–Al bonds [3,7,20,35,39].

3.2. Characterization of geopolymer composites

3.2.1. Phases evolution

Fig. 4 highlights the simultaneous TG-DTA curves exhibiting the behavior of geopolymer composites undergone at different curing cycles: (a) steam curing chamber (STC), (b) room temperature curing (RTC) and (c) outside curing temperature (OTC). From Fig. 4, the TG curves are represented in solid lines and the DTA curves in dashed lines. These curves of geopolymer composites show a unique important endothermic peak appearing at 46 °C. This endothermic peak is linked to free water present in the geopolymer matrix. The geopolymer matrix is generally considered as a hydrophobic material with capacity to fix instantly the humidity. This humidity is removed as soon as the temperature is higher respecting the standard room temperature. The small endothermic peak presents at 277 °C suggests the residual goethite mineral compound that did not participate to the reaction of geopolymerization. Conversely, the dehydroxylation peak of kaolinite has completely disappeared during the reaction, demonstrating the complete reactivity of kaolinite. Apart from the weight loss due to the physisorbed water (7%) and that of the goethite (2%), the matrix of geopolymer composites remains stable up to 900 °C. This behavior is in agreement with the finding of the literature [19,25]. When applied oven and ambient temperature curing (RTC), the geopolymer sample exhibits an endothermic peak at 573 °C which is attributed to the α , β quartz transformation [37]. In case of RTC or OTC, the final product of geopolymerization still exhibit quartz grains under thermal treatment (Fig. 4b and c). While with steam curing, no evidence of quartz was observed (Fig. 4a). The possible interpretation is to suggest the surface dissolution of quartz occurred when the temperature of 80 °C is combined which high level of humidity. Thus, enhancing the chemical bond development between quartz and geopolymer gel contributing to the densification of geopolymer composite structures [28,40].

Fig. 5 presents the X-ray patterns of raw laterite, rice husk ash, quarry sand, and geopolymer composites. It is noticed that the more pronounced reflection peaks of kaolinite and goethite in raw laterite diminished in terms of intensity on the diffractograms of laterite-based geopolymer composites after consolidation with alkaline solution (Fig. 5a, b, and 5c). This reduction clearly shows that the kaolinite mineral in corroded laterite is in disordered state as reported by Kaze et al. [25], thus enable to react in contact of alkaline solution. However, the presence of (quartz and hematite) contained in raw laterite also appeared on XRD of formed products, indicating that they were not totally altered during the geopolymerization reaction. The disappearance of goethite mineral after alkaline activation is linked to the reaction that occurs between goethite and silica species during the geopolymerization reaction leading to formation of iron silicate compounds like fayalite and hinsingerite detected on the XRD of geopolymer composites. The formation of fayalite is explained by equation (5).

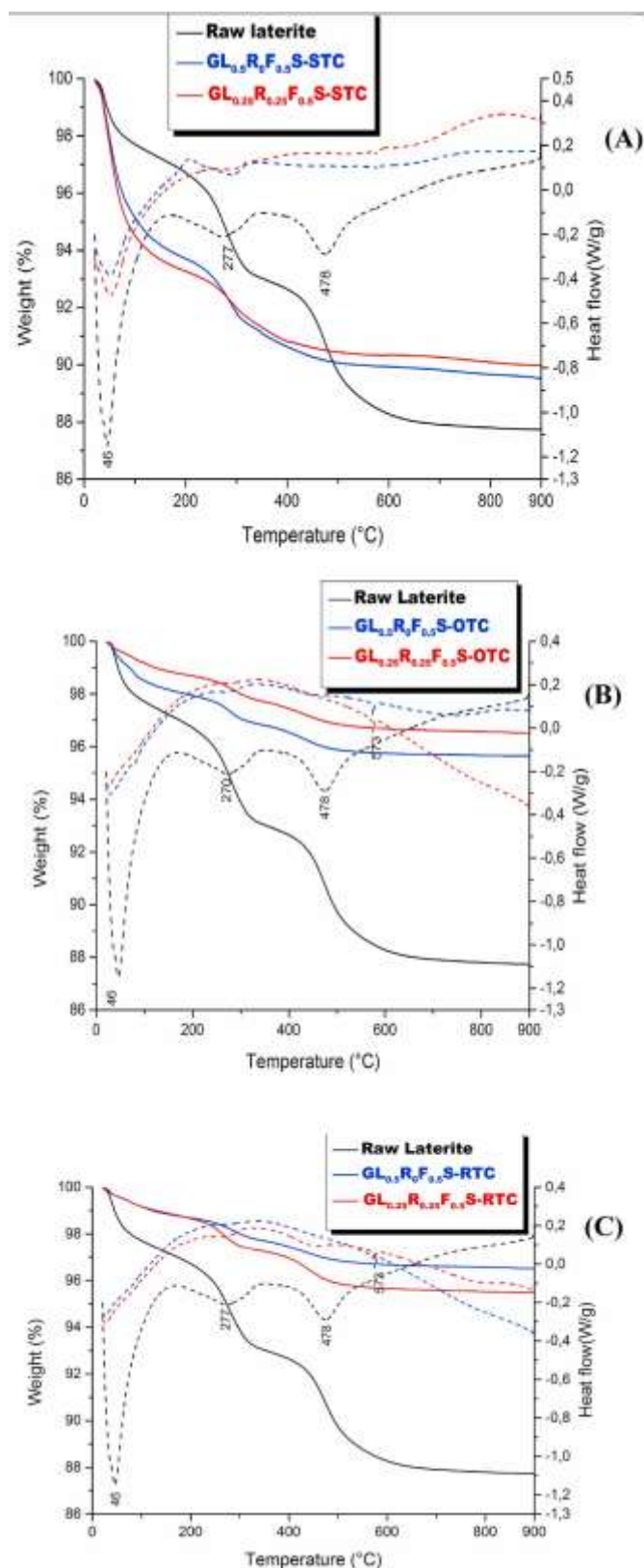


Fig. 4. Superimposed TG/DTA curves of raw laterite and geopolymer composites under different curing cycles:(A) STC, (B) OTC, and (C) RTC.

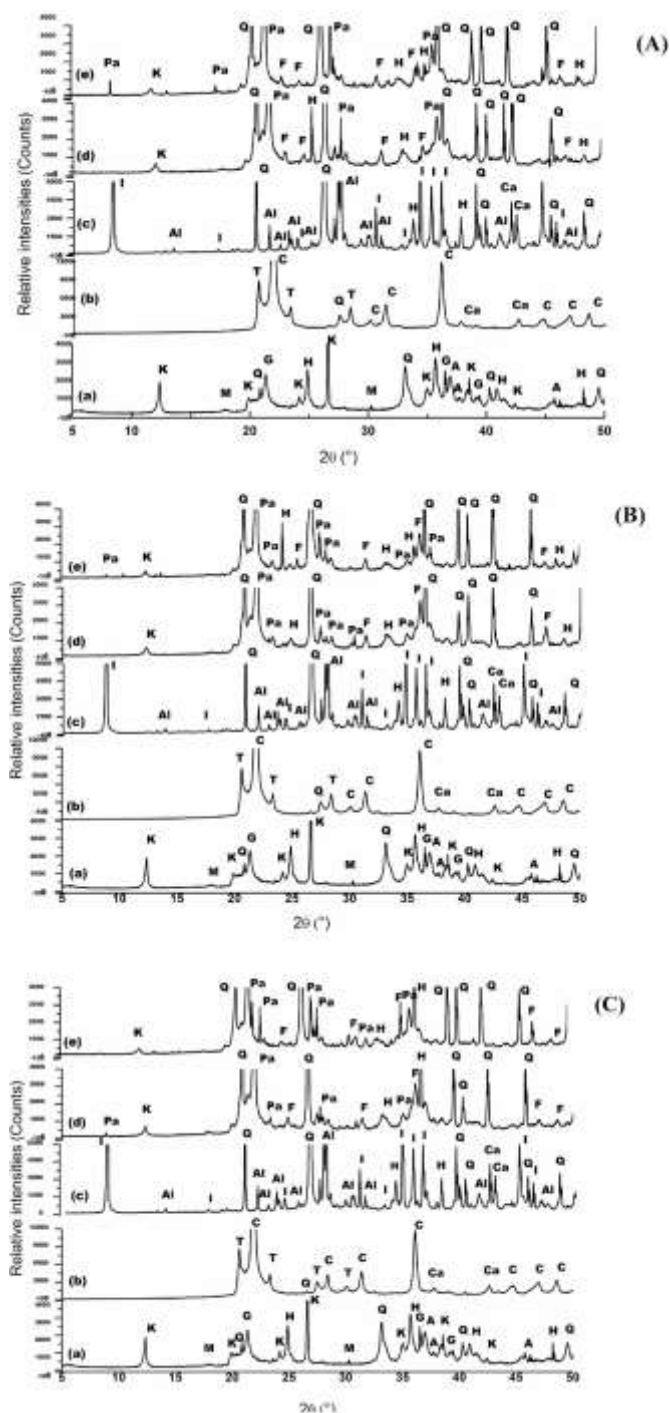
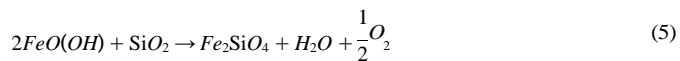


Fig. 5. X-ray diffractograms of raw laterite, rice husk ash, quarry sand and.



Similar observations were done by other researchers [7,19,25] who showed that increasing the curing temperature between 25 and 200 °C allows the formation of iron silicate compounds like fayalite, hinsingerite which reinforced the geopolymer structure and improved the strength [7,25]. As seen on the X-ray patterns of different consolidated specimens, the rise of curing temperature depending on curing cycles did not affect the formation of phases during the geopolymer process.

GL_{1-γz} R_γF_zS (A) STC, (B) OTC, and (C) RTC. PDF files: Q (04-006-1757, 04-008-7652, 04-008-2359,04-008-7651); H (04-015-9569, 04-018-0098, 04-010-3230, 04-008-8479); G (04-015-8212); K (00-005-

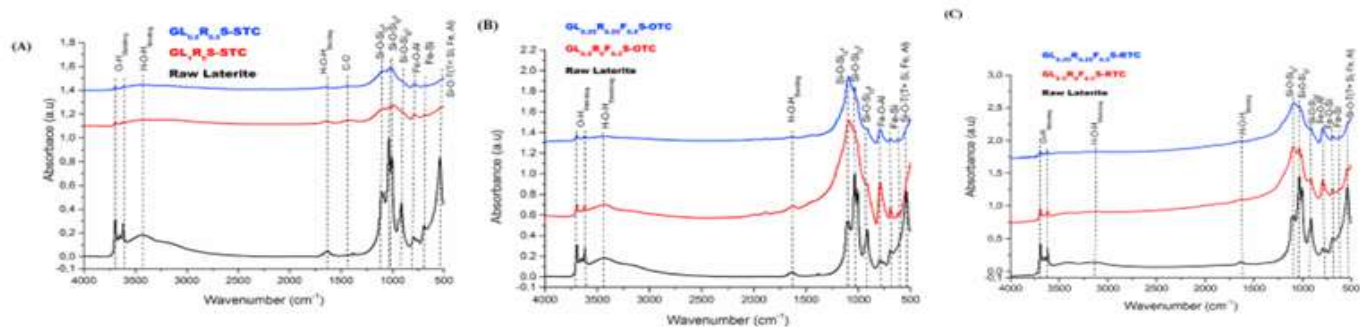


Fig. 6. Infrared spectra of raw laterite, $GL_{1-y-z}R_yF_zS$ (A) STC, (B) OTC, and (C) RTC.

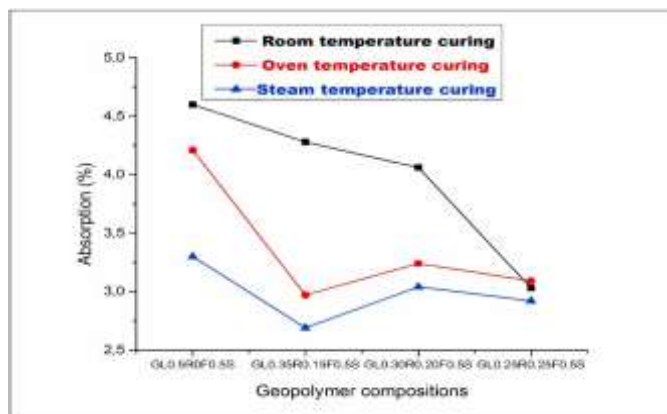


Fig. 7. Water absorption of geopolymer composites subjected in different curing cycles.

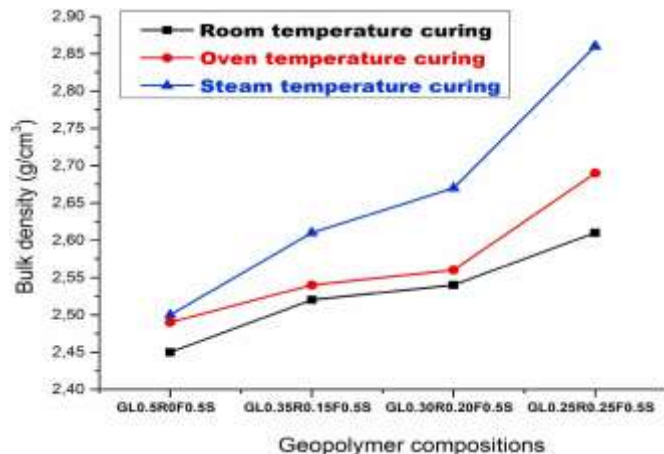


Fig. 9. Bulk density of geopolymer composites cured in different curing cycles.

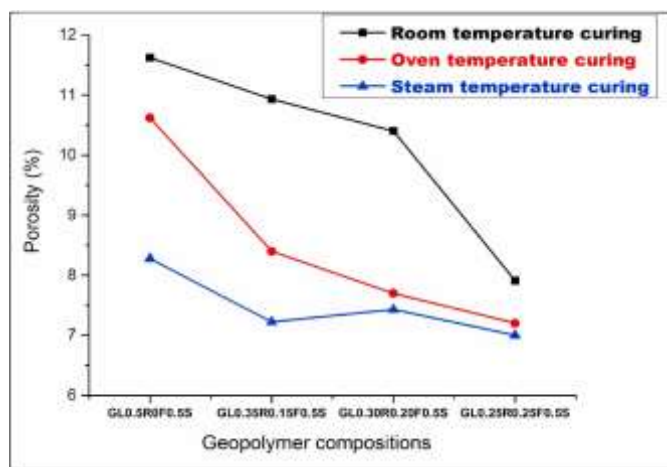


Fig. 8. Apparent porosity of geopolymer composites cured in different curing cycles.

0143); M (04-021-3968, 04-009-9615, 04-016-4344); A (04-014-0490, 04-014-8515); I (04-017-0518), F (04-008-8542, 04-007-5852) Pa (04-015-9389).

Fig. 6 exhibits the superimposed infrared spectra of raw laterite, GL_1R_0S , and $GL_{0.5}R_{0.5}S$ geopolymer composite specimens. From Fig. 6, it can be observed that the absorption bands located at 3696, 3622, 3423, and 1630 cm^{-1} corresponding respectively to $H-O_{kaolinite}$, $H-O_{goethite}$, $H-O-H_{stretching}$ and $H-O-H_{bending}$ have considerably decreased on the spectra of the synthesized laterite-based geopolymer composite materials [19]. This reduction in absorbance peaks belonging to kaolinite and

goethite indicates that these minerals have taken part in geopolymerization reaction showing the structural disorder of kaolinite in laterite as reported by Obonyo et al. [41], Kamseu, et al. [7] and Kaze et al. [19]. The absorption bands present at 1442 cm^{-1} on GL_1R_0S -STC and $GL_{0.5}R_{0.5}S$ -STC spectra are attributed to vibrational mode of C–O bond. This band is formed from the reaction between Fe that migrated out of geopolymer matrix and CO_2 from the atmosphere as it has been found by Kaze et al. [2] and Nkwaju et al. [23].

3.2.2. Water absorption, apparent porosity, and bulk density

The values of water absorption, apparent porosity and bulk density are presented in Figs. 7–9 respectively. The values of water absorption recorded on $GL_{1-y-z}R_yF_zS$ specimens cured at room temperature (RTC), oven curing (OTC) and steam curing (STC) are 4.60, 4.28, 4.06 and 3.03%; 2.70, 4.21, 3.24 and 3.09%; 2.70, 3.04 and 2.92%, respectively for the samples containing 0, 15, 20 and 25% of rice husk ash (Fig. 7). It is observed that the curing cycle does not significantly affect the water absorption. The lower values recorded on different specimens independently of the curing modes exhibit the better compact matrix with few accessible pores or voids that could allow the retention in water content when samples are soaked in water for the water absorption test. In addition, the use of reactive silica from rice husk ash in the whole matrix allowed the formation of Si–O–Al and Si–O–Fe bonds leading to the formation of polysialate and polyferrisialite binder phases that improved and made the strong matrices, ensuring the high mechanical performances achieved. In the same approach Kamseu et al. [7] showed that the densification of laterite-based geopolymer composite replaced by rice husk ash up to 25 wt% is due to the formation of iron silicate minerals like hinsingerite.

For $GL_{1-y-z}R_yF_zS$ geopolymer specimens cured at room temperature (RTC), the decreased values of apparent porosity are 11.62, 10.93,

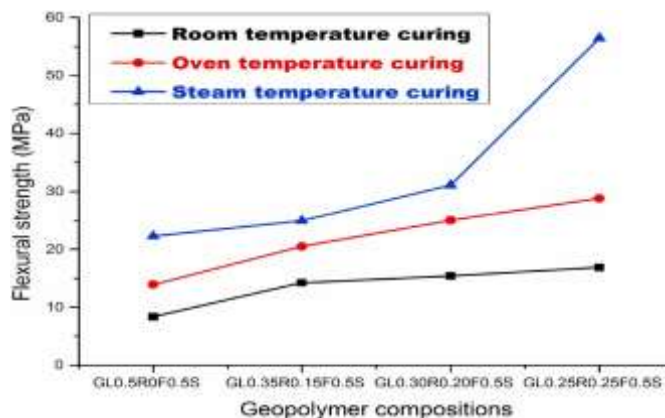


Fig. 10. Flexural strengths of geopolymer composites cured in different curing cycles.

10.40, and 7.91%, containing respectively 0, 15, 20, and 25 wt% of rice husk ash (Fig. 8). When oven curing (OTC) and steam curing (STC) are used, these values are 6.70, 10.62, 8.06, 7.34%, and 8.28, 7.22, 7.43, and 7.00%, respectively. The reduction in apparent porosity with increase in rice husk ash content when applying room temperature curing (RTC) could likely due to the high concentration of Si-monomers from dissolution of reactive silica from RHA in alkaline medium that help to reduce the formation of the voids and pores within the geopolymer composite matrices. The lower percentages recorded on other curing types (OTC and STC) could be either due to (i) formation of iron silicate minerals from silica and iron compounds resulting in an improvement of structure or (ii) hydrosodalite formed from residual kaolinite in meta-stable nature contained in laterite with alkaline solution leading to an extension of binder phase, reinforcing the matrix. This is in accordance with the findings of Kaze et al. [25] where the authors concluded that the reduction in apparent porosity with increase in curing temperature was linked to the formation of iron silicate phases that made the geopolymer matrix dense and compact.

In the case of bulk density, the values obtained for GL_{1-y-z}R_yF_zS samples according to the different curing types RTC, OTC and STC were

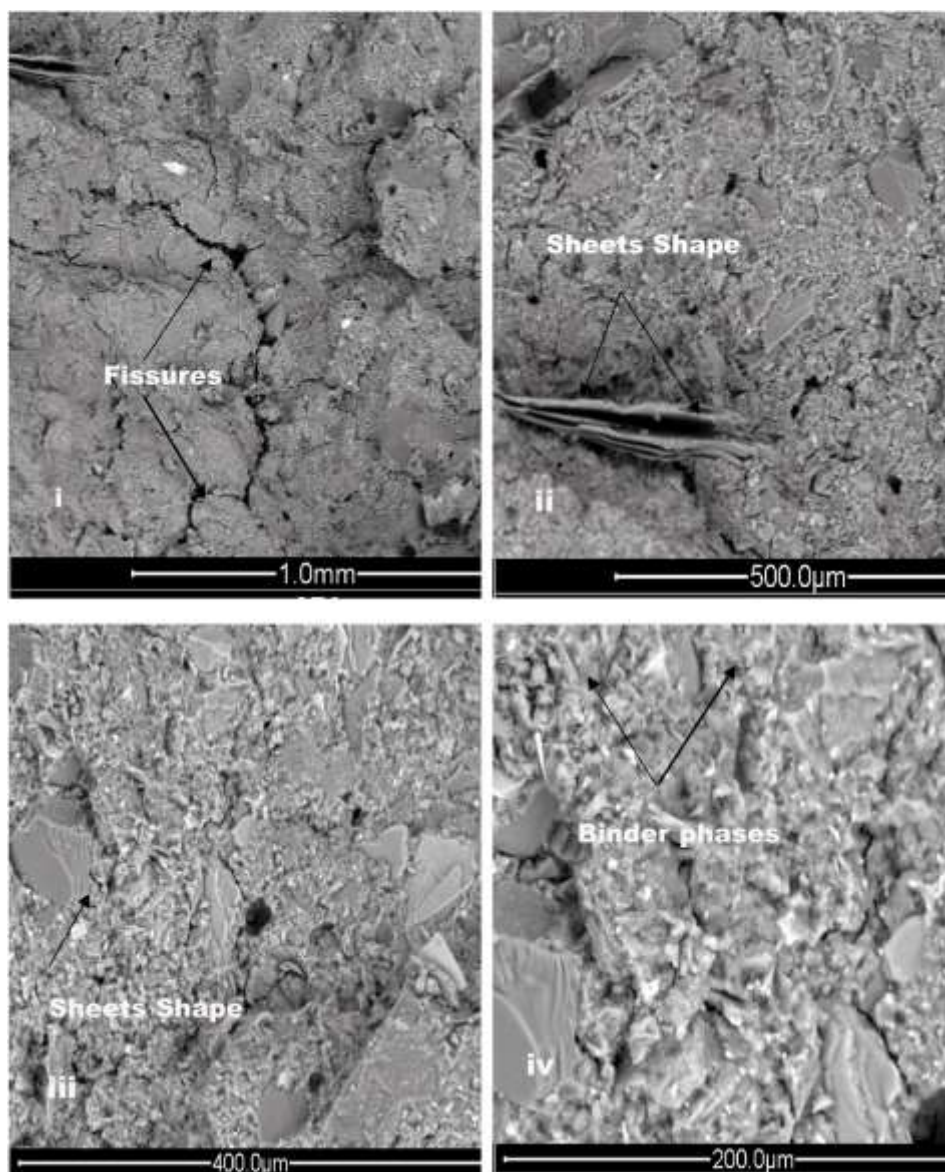


Fig. 11. a ESEM image of GL_{0.5}R₀F_{0.5}S geopolymer cured at oven curing temperature (OTC). 11b: ESEM image of GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S geopolymer cured at oven curing temperature (OTC). 11c: ESEM image of GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S geopolymer cured at oven curing temperature (OTC).

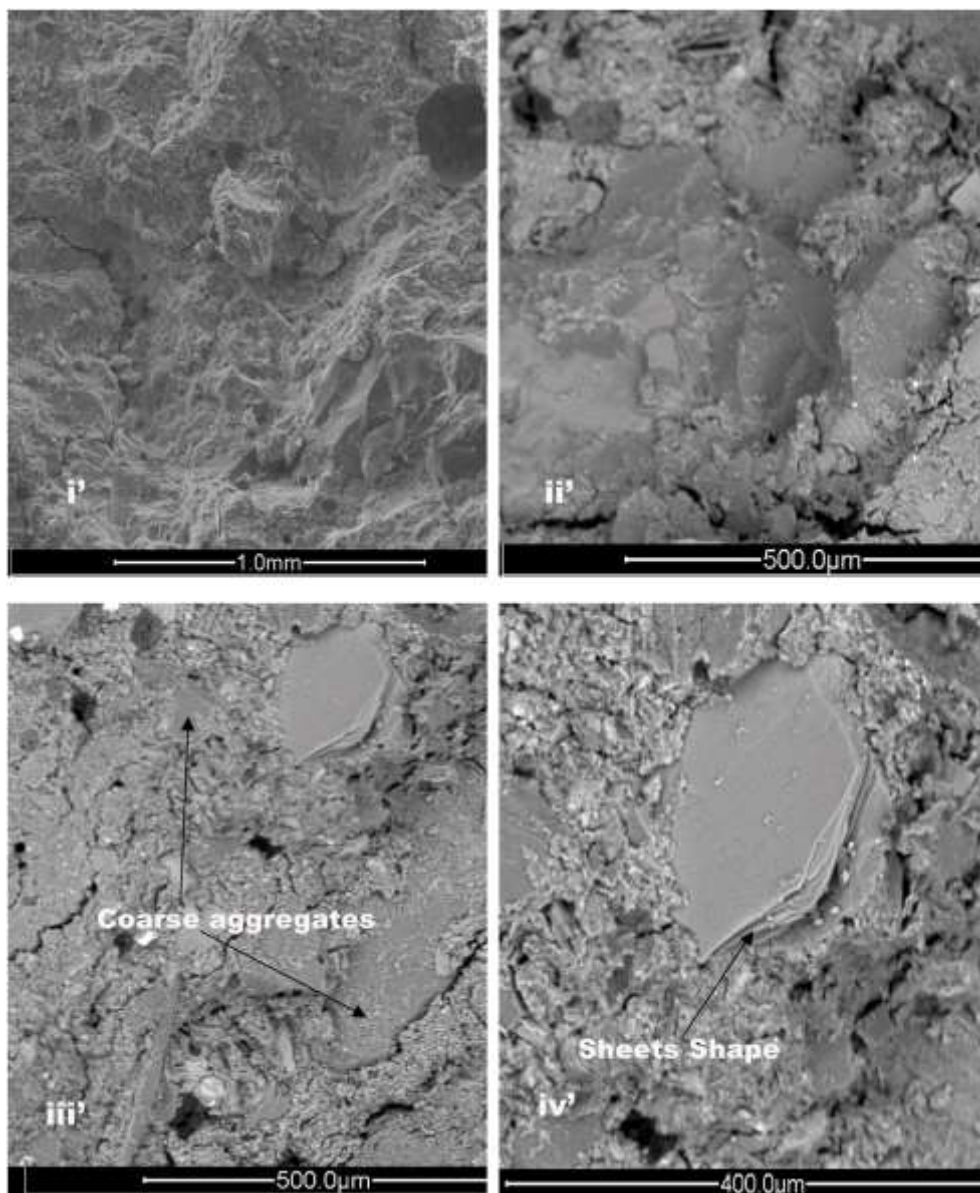


Fig. 11. (continued).

2.45, 2.52, 2.54, and 2.60 g/cm³; 2.49, 2.54, 2.56, and 2.69 g/cm³ and 2.50, 2.61, 2.67 and 2.86 g/cm³ respectively for the samples containing 0, 30, 40, and 50% of rice husk ash (Fig. 9). These similar values are linked to the better cohesion between different phases present in the developed geopolymer microstructure. The high values in terms of bulk density compared to that of standard metakaolin-based geopolymers could be linked to the low quantity of kaolinite and hematite that did not react during the geopolymer process and made the samples a bit heavy as reported by Kaze et al. [25]. Taken into account the physical results, it can be shown that the effect of curing type is more observed with the porosity where the values decrease according in range RTC, OTC, and STC. Finally, the increase in bulk density recorded on all the geopolymer composite samples made with RTC, OTC and STC cycles is likely linked to the progressively formation of strong matrix which occurred with the increase of rice husk ash leading to few accessible voids. The lower values in bulk density recorded on samples made with RTC and OTC curing modes compared to STC one can be explained by the defects such as open voids and micro-fissures occurring in the matrix when the humidity is not controlled. Hence with the lower porosity and water absorption, laterite-based geopolymers made with STC cycle expected to

have high bulk density as shown in Fig. 9. This could be due to the better cohesion among geopolymer binder and aggregates with lower voids that could retain water when samples are immersed for water absorption and porosity tests.

3.2.3. Mechanical properties

Fig. 10 presents the flexural strength of geopolymer composites namely GL_{1-y-z}R_yF_zS. For the samples cured at room temperature (OTC), the 28 days flexural strength are 8.35, 14.23, 15.40, and 16.89 MPa respectively for laterite based geopolymer composites containing 0, 15, 20 and 25% of rice husk ash (RHA). The increase in flexural strength from 8.35 to 15.40 MPa with increasing of RHA up to 20%, is linked to the release of Si-oligomers from dissolution of reactive silica from rice husk ash that polymerized with iron and aluminium resulting in good polycondensation. The low increase of strength from 15.40 to 16.89 MPa observed after adding 20 and 25% of RHA is likely due to the fact that the whole system became richer in Si-oligomers. It is well known in the literature that when geopolymer matrix is saturated with Si-O-Si instead of Si-O-Al bonds, lower strength development is expected. In addition, this strength development recorded on samples cured at room

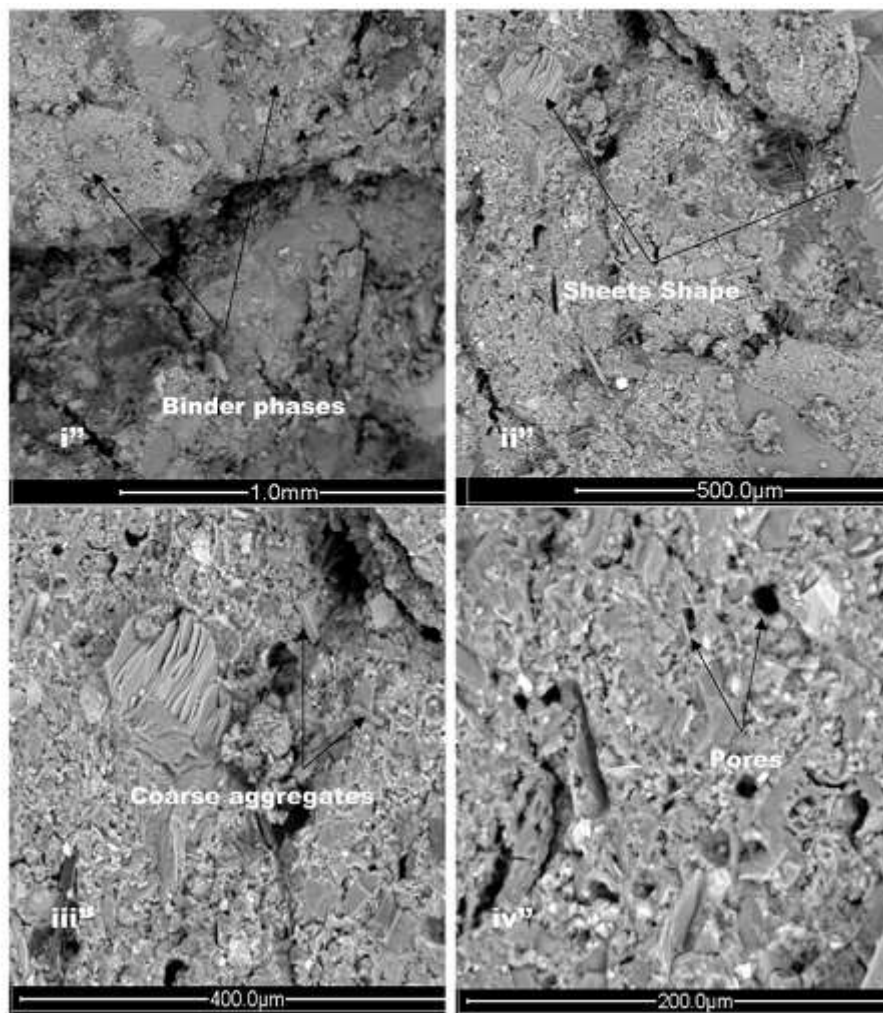


Fig. 11. (continued).

temperature once more helps to show that kaolinite within iron-rich laterite is not in pure crystalline nature, thus has partially dissolved in alkaline solution. When consider the room temperature curing, the humidity is easily controlled but the temperature seems not to be enough for the efficient reactivity of iron minerals. In case of oven curing, the earlier evaporation of water is responsible for the development of interconnected pores with the limitation of the reactivity of iron minerals. It is expected that, the control of the humidity at 80 °C favouring the reactivity of iron minerals, will improve the dissolution motivated by disordered nature of kaolinite present in raw laterite. This results in densification of the geopolymer matrices and high mechanical strength achieved.

When the laterite-based geopolymer composites were oven cured at 80 °C without humidity control, the flexural strength of samples labelled $GL_{1-y}R_yS$ are 13.9, 20.5, 25.01, and 28.81 MPa, with 0, 15, 20, and 25% of RHA, respectively, Fig. 10. The increase in mechanical performance recorded on these samples could be due to the formation of ferrisilicates compounds. This extends the binder phases and reinforces that laterite-based geopolymer composite matrices with compact and dense structure that justify the high strength achieved. The formation of this iron silicate phase in the geopolymer composite matrix is expected to densify the latter, making it stronger as observed in Fig. 10.

It seems that the temperature of 80 °C applied in the presence of high relative humidity (Steam curing) enhances both the dissolution of the solid precursors and the formation of ferrisilicates as shown in Figs. 5, 6 and 10. Steam curing at 80 °C with 65% of relative humidity the following values of flexural strength recorded on geopolymer composites samples: 22.25, 23.92, 31.06, and 56.41 MPa for the samples with 0, 15, 20, and 25% of RHA added. This trend shows the importance of water through in controlled humidity in this curing type that contributed in optimization of geopolymerization reaction. The abrupt release of water molecules in oven curing mode (room temperature and oven curing) affects the strength development in the same formulations justifying the difference observed. This observation matches with those of Dimas et al. [42], El-nagga et al. [43], and Park et al. [44] who claimed that the presence of water strongly contained in small voids and pores on the geopolymer binder. Thus, this water is necessary for the stability or equilibrium of geopolymer network leading to non-appearance of microcracks or fissures which could limit the strength development. This behavior matches with the findings of Gal-lup et al. [33,34], Kaze, et al. [25] and Kamseu et al. [7] who claimed that the iron silicate compounds are formed when combined reactive iron minerals such as goethite and reactive silicate in alkaline media cured between 50 and 200 °C. The hypothesis of the improvement of the

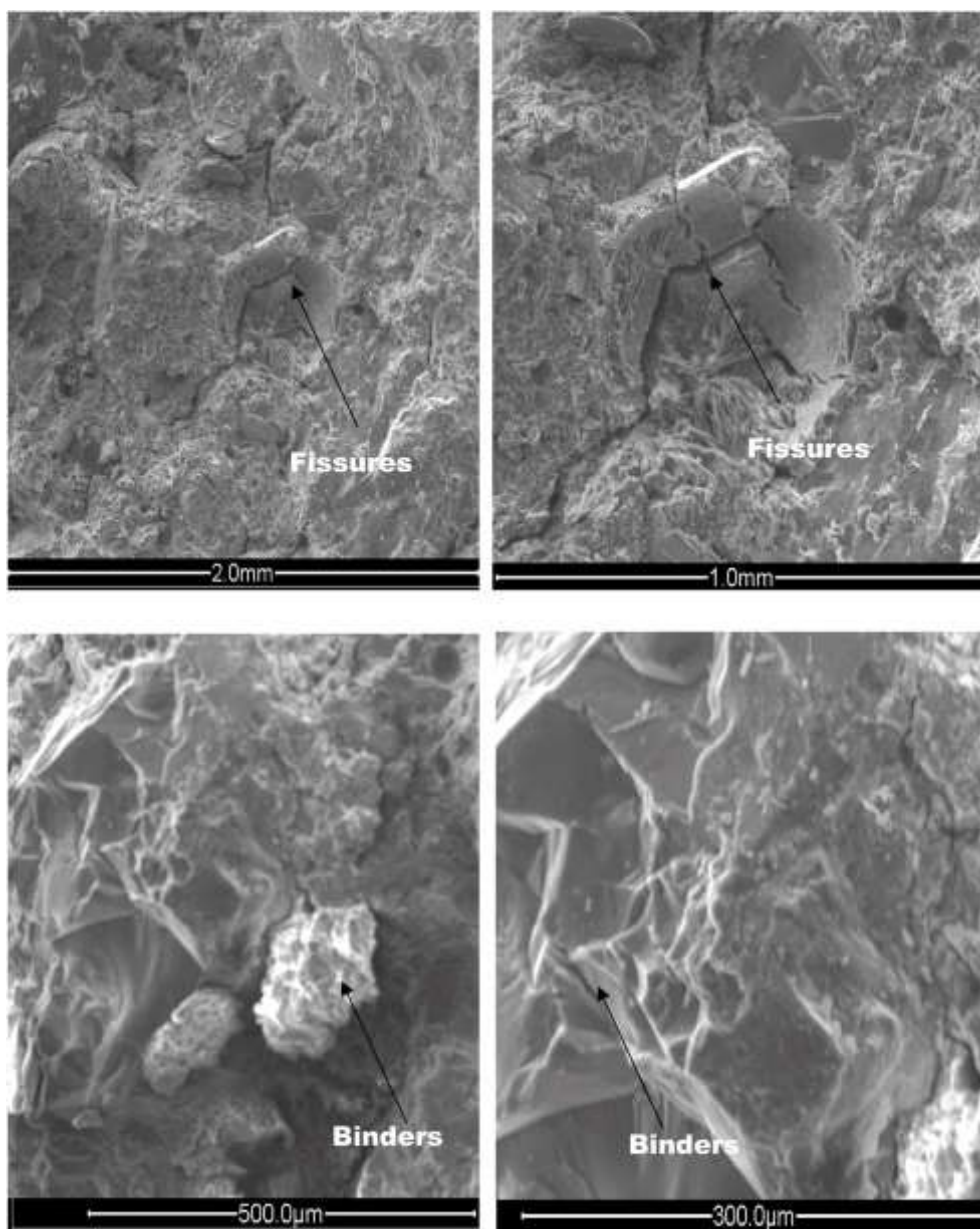


Fig. 12. a ESEM image of $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ geopolymer cured at steam curing temperature (STC). 12b: ESEM image of $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$ geopolymer cured at steam curing temperature (STC). 12c: ESEM image of $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ geopolymer cured at steam curing temperature (STC).

dissolution of solid precursor at high relative humidity as well as the important formation of ferrisilicate are in line with the finding of Gallup [33]. The good polycondensation justifies the development of a strong matrix (Fig. 10).

3.2.4. Microstructure

Fig. 11 presents the microstructure of geopolymer composites containing 0, 15 and 25% of rice husk ash that have undergone OTC curing cycle. From Fig. 11a, the micrographs of geopolymer composites without rice husk ash exhibit an inhomogeneous structure with microcracks and porosity along their matrices. The presence of the open voids and porosity could be due to the low value of $Si/Al = 1.20$ and $Si/Fe = 0.82$ ratios [25]. In general the $Si/Al = 2$ and $Si/Fe = 1$ are required for the high polycondensation favouring the development of a strong and compact matrix as reported by the findings of Kaze et al. [19,25] and Kamseu et al. [7]. Hence in these matrices with lower value of Si/Al and Si/Fe ratios, the released Fe, Si and Al species in alkaline medium are not

enough to form strong chemical bonds like polysialate (N-A-S-H), ferrosialate (N-A-F-S-H) and ferrisilicate (N-S-F-H) responsible for the development of dense structures that could ensure the better strength. This trend quite matches with the porosity and water absorption values observed in Figs. 8 and 9. The geopolymer samples without rice husk ash developed more porosity allowing the retention of water compared to those containing rice husk ash at different dosages which reduces the open voids rendering the matrix more compact and denser. The poor matrices developed by the geopolymer composites without rice husk ash (Fig. 11a) are consistent with the XRD and FTIR which revealed that after the reaction, crystalline phases such as kaolinite and goethite initially present in the raw laterite were also found in the XRD of geopolymer products justifying their partial alteration in alkaline medium. Moreover, the micrographs also show the presence of sheet shapes that might be related to none reacted kaolinite or illite from laterite and sand used as aggregates, respectively. In comparison with mechanical results, it is obvious that the more pronounced microcracks, the lower flexural

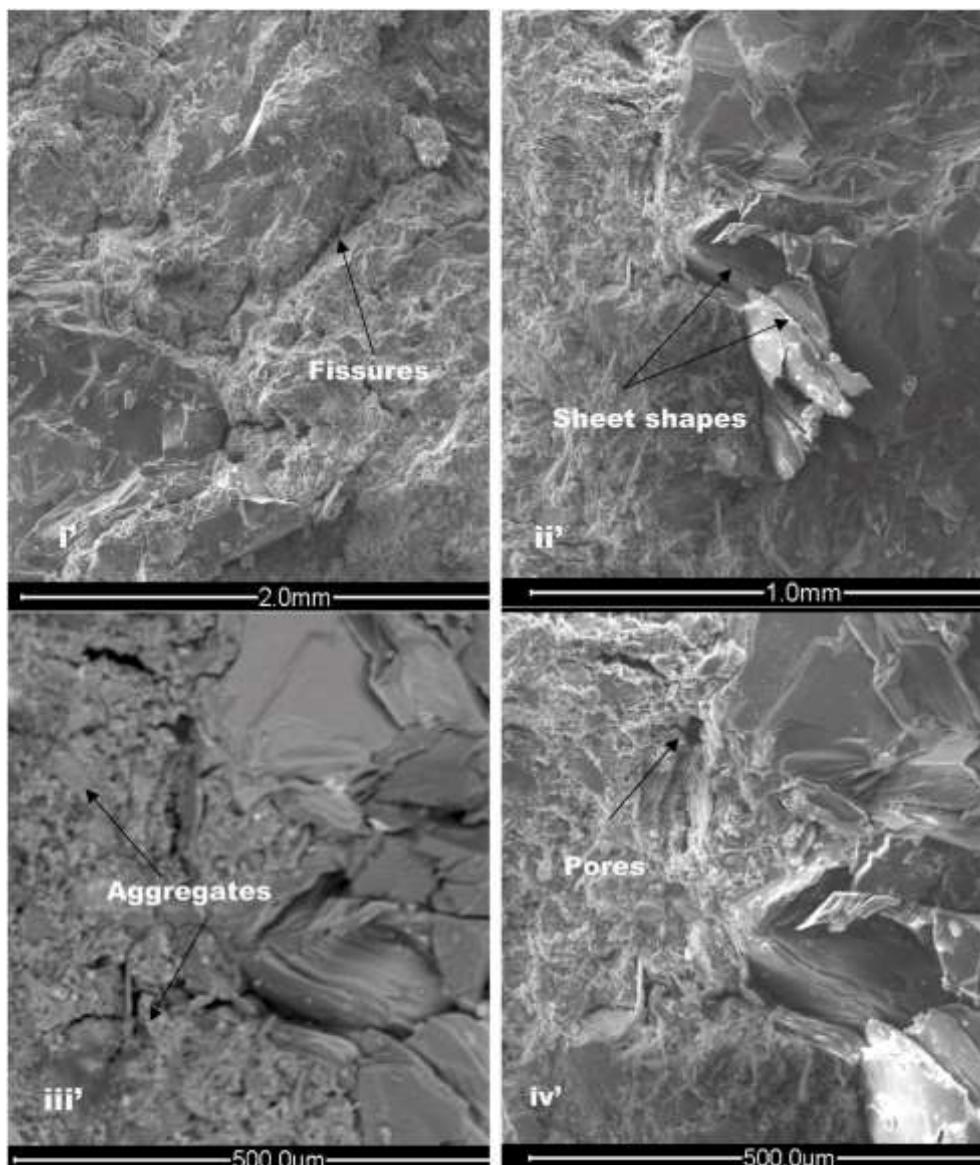


Fig. 12. (continued).

strengths are recorded (i.e. 13.9, 20.5, 25.01, and 28.81 MPa respectively for geopolymers containing 0; 15 and 25% rice husk ash). When 15 and 25 wt% of reactive silica is added, it is observed the reduction of open voids and microcracks compared to that of $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ -OTC (used as reference without rice husk ash).

The ESEM micrographs of the STC-cured geopolymer composites are shown in Fig. 12. In comparison with those of OTC, it can be observed that the structures are denser and homogeneous. This is due to the fact that the presence of water in form of humidity in the system during the reaction is controlled and participates to the reaction, making iron more able to form strong polymers (ferrisilicates). This compactness of structure is linked to the reaction between Si and Fe compounds resulting in formation of covalent Fe–Si bonds. The micrographs also revealed that as the amount of rice husk ash increases, the structure became denser; as observed in OTC curing as shown in Fig. 11 a–c. The bending strength values increased as the microcracks decreased, justifying the high strengths achieved on samples when applying steam curing (22.30, 24.92, and 56.41 MPa respectively for the geopolymer products having 15 and 25% of rice husk ash). Thus, adding rice husk ash in the whole system provided more Si-oligomers in contact of alkaline solution when steam chamber curing is applied. This released

more Si species favored the polymerization with other constituents like Al and Fe that ensured the strong structure and high mechanical performances (Fig. 10). However, it is necessary to note that, applying steam chamber curing cycle under controlled humidity is the main parameter that permitted high strength development and more compacted structure. This is the consequence of the reactions of dissolution and polycondensation under controlled humidity. At high magnification ($\times 1000$) the sheets are furthermore represented. At lower scales ($\times 250$) the presence of few pores and open voids are not uniformly distributed in the matrices.

The curing mode affects the densification of the geopolymer composites: when the curing mode is OTC (characterized by the quickly departure of water) the structure is less dense compared to STC (controlled moisture). Results in agreement with the mechanical strength which gave higher values for STC with dense structures than OTC (Fig. 10). This quite matches with the findings of Kamseu et al. [7] who's demonstrated that using steam curing in the synthesis of geopolymer composites from iron-rich laterite allows the formation of ferrosialate and ferrisilicates.

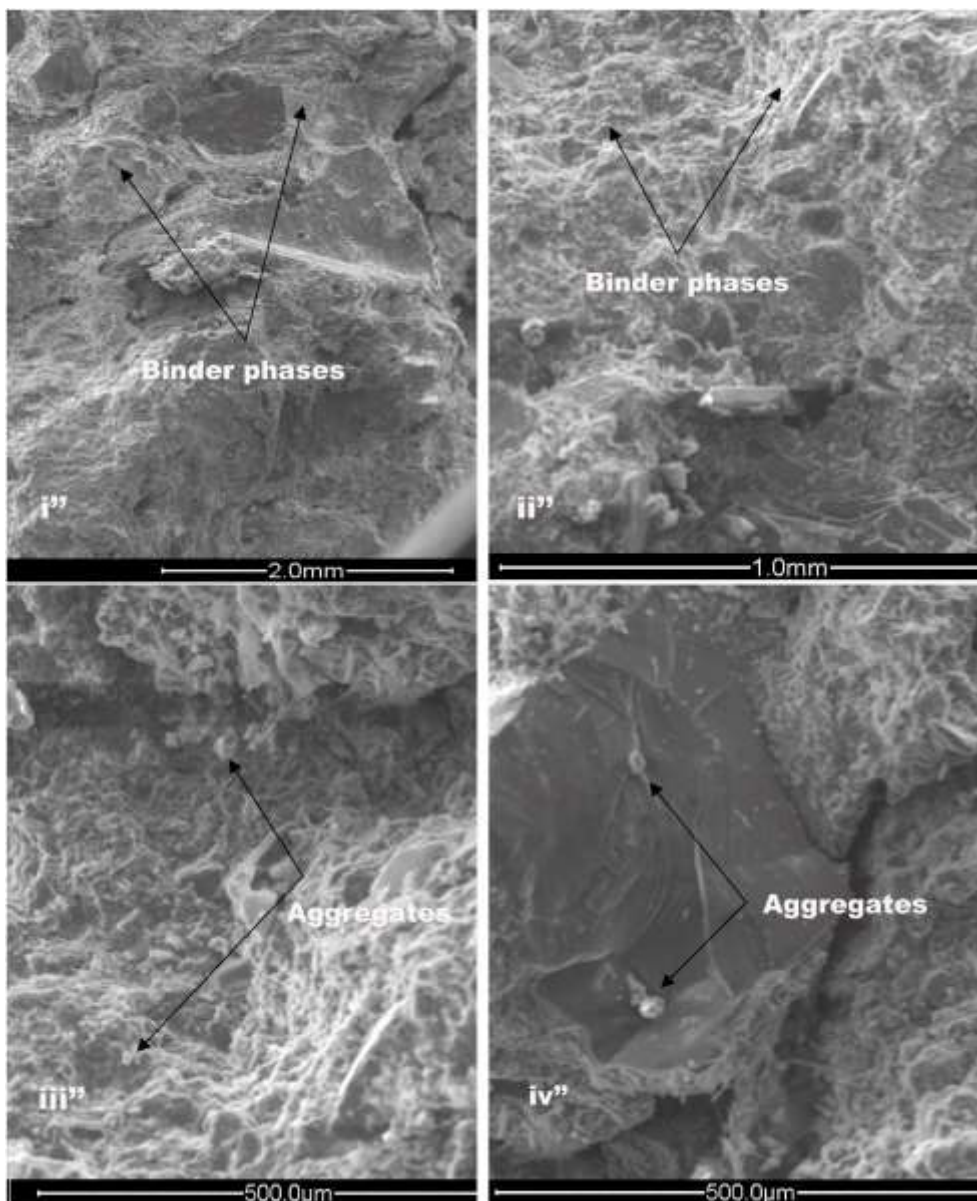


Fig. 12. (continued).

3.2.5. Mercury intrusion porosimetry (MIP)

The variation of cumulative pore volume of selected geopolymer composites namely $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$, $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$, and $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$, are presented in Fig. 13. It is observed that curing cycles significantly affect the cumulative pore volume recorded in all the geopolymer composites. For the geopolymer composites $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$, $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$, and $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$, the values of cumulative pore volume are 71.30, 75.24, and 42.41 mm^3/g , respectively, when applied the room temperature curing (RTC). This reduction is linked to the soluble action of Si species from rice husk ash that reacts with Al and Fe species then fills the pore spaces.

In case of the following use of oven curing (OTC) and steam curing (STC) cycles, these values are 51.90, 56.53, and 52.30 mm^3/g ; 67.50, 59.20, and 26.44 mm^3/g , respectively, for $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$, $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$, and $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ geopolymer specimens. The reduction in specific pore volume with the incorporation of rice husk ash as well as the use of OTC and STC curing modes is linked to the densification of structure resulting in few accessible pores within the matrices. In addition, this reduction more pronounced in sample $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ containing 25 wt% of rice husk ash, could be explained

by the fact applying the STC mode under controlled humidity optimized the geopolymerization reaction. This is followed by the good polycondensation and polymerization between Si, Al and Fe species rendering the matrix more homogeneous with few available open voids, micro-voids and capillary pores. Hence adding rice husk ash positively improves the reactivity of laterite based geopolymer composites when applying a steam curing at 80 °C under controlled humidity (65%) leading to the formation of iron silicate compounds which contributed in reinforcement of the structures. The high values of specific pore volume recorded on $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ sample (51.90, 67.50 and 71.30 mm^3/g ; when applying OTC, STC and RTC curing modes, respectively) without rice husk ash quite matches with its microstructure which exhibited some open voids and micro-fissures compared to others. This is likely due to the poor cohesion between different components caused by the low Si/Al ratio in corroded laterite from the alteration of kaolinite by iron minerals as reported by others [7]. Therefore, the combined action of fine aggregates and rice husk ash filled the voids and established the good bonding strength or cross-linking between different constituents with less pores in the laterite based geopolymer composite matrices when applied OTC and STC curing modes than RTC (Fig. 13b and c).

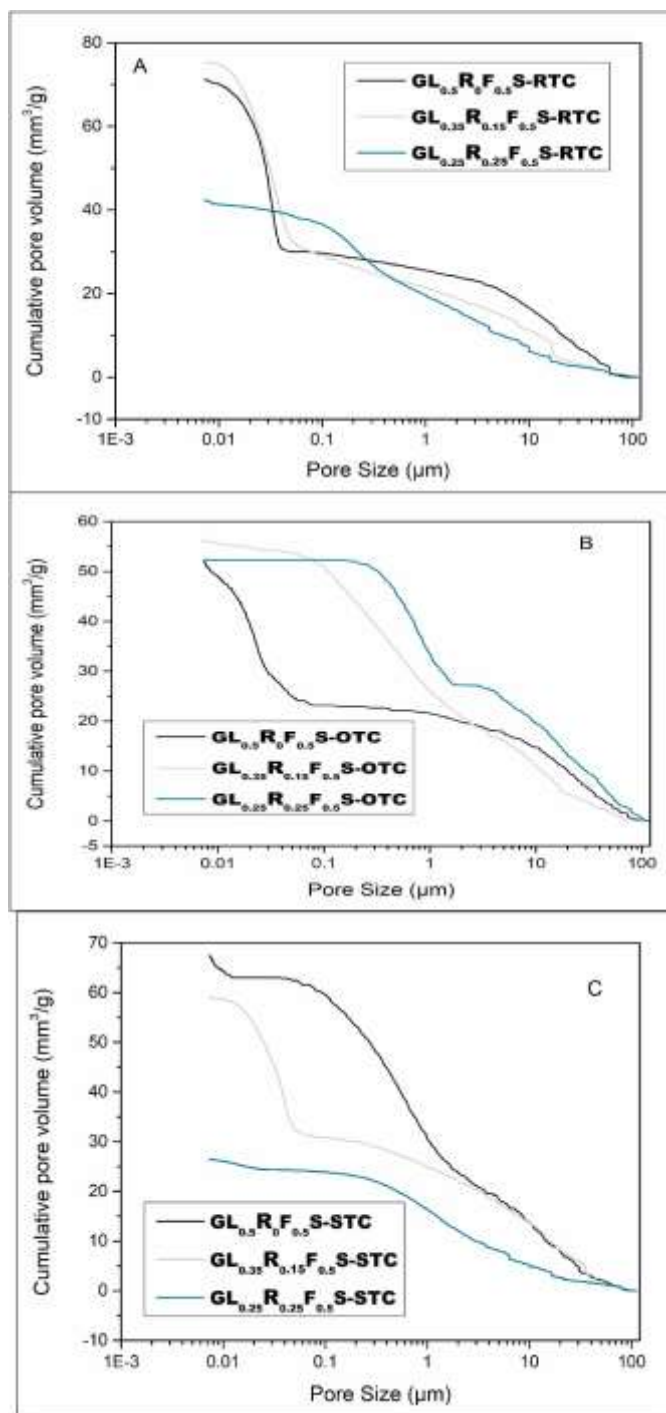


Fig. 13. Cumulative pore volume distribution of laterite based geopolymer composites applied RTC (A), OTC (B), and STC (C) curing cycles.

Similar trend was noticed by others who replaced metakaolin with fine aggregates (granite, sand, pegmatite, feldspar, etc.) and found that the geopolymer matrix became denser and compact with lower porosity [29,45,46].

Fig. 14 displays the pore size distribution within the microstructure of selected $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$, $GL_{0.35}R_{0.15}F_{0.5}S$, and $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$, geopolymer composites, respectively (Fig. 14a, b and 14c). From Fig. 14, it observed that in the samples $GL_{0.5}R_0F_{0.5}S$ the distribution of pores is bimodal and ranged between 0.01–0.1 μm and 5–100 μm , 0.01–0.1 μm and 1–100 μm , when applied RTC and OTC curing modes. Except in STC curing mode where it is noticed a trimodal pore size distribution ranged

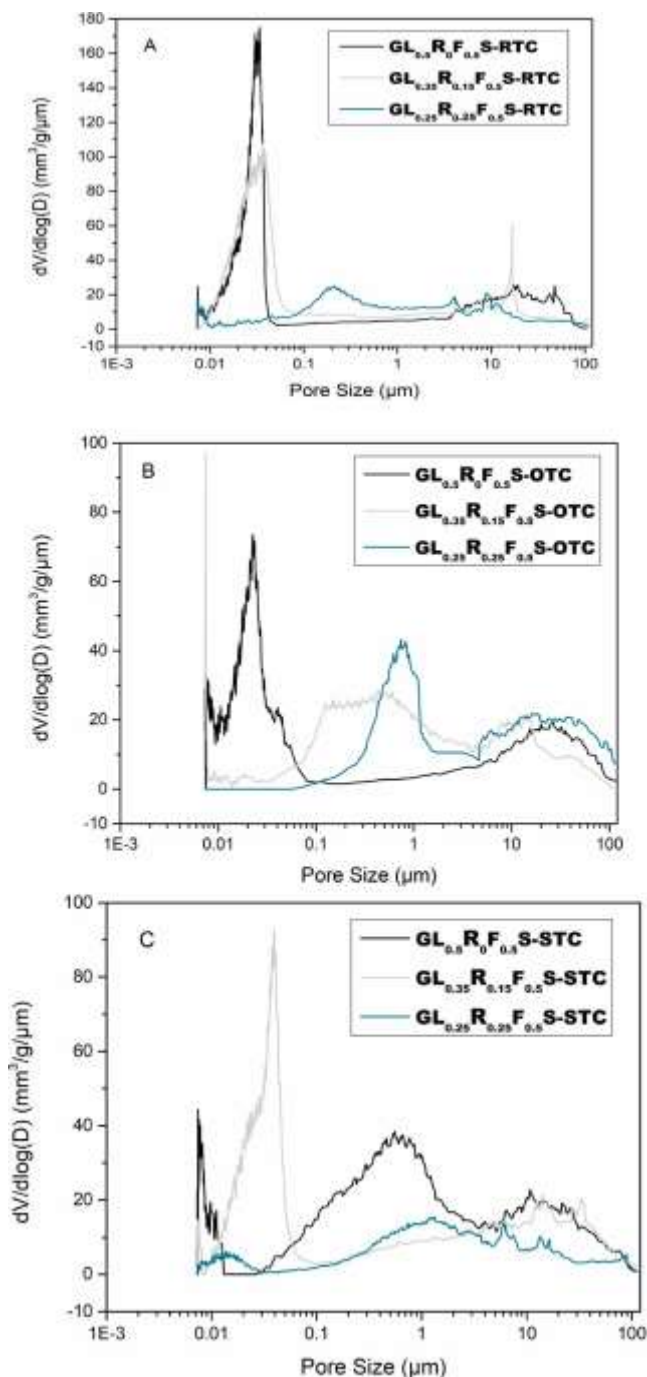


Fig. 14. Pore size distribution of laterite based geopolymer composites applied RTC (A), OTC (B), and STC (C) curing cycles.

at 0.009–0.0015 μm , 0.1–7.0 μm and 8.0–100 μm . The incorporation of reactive silica (contained in rice husk ash) into laterite based geopolymer composites shifted the pores band towards lower values (Fig. 14). Thus, using reactive silica and fine aggregates contributes to reduce the macropores either by parking particles effect or establishment of Si–O–Fe and Si–O–Al leading to formation of ferrisilicate that densifies the matrix. However, the last interval of pore size distribution in all the geopolymer samples is likely due to presence of open voids and microfissures that could not be taken into account from MIP measurements. According to Kamseu et al. [7] and Kaze et al. [25] these large voids or pores are either attributed to the air bubbles released from the corrosion of iron minerals in alkaline activator or sudden evaporation of

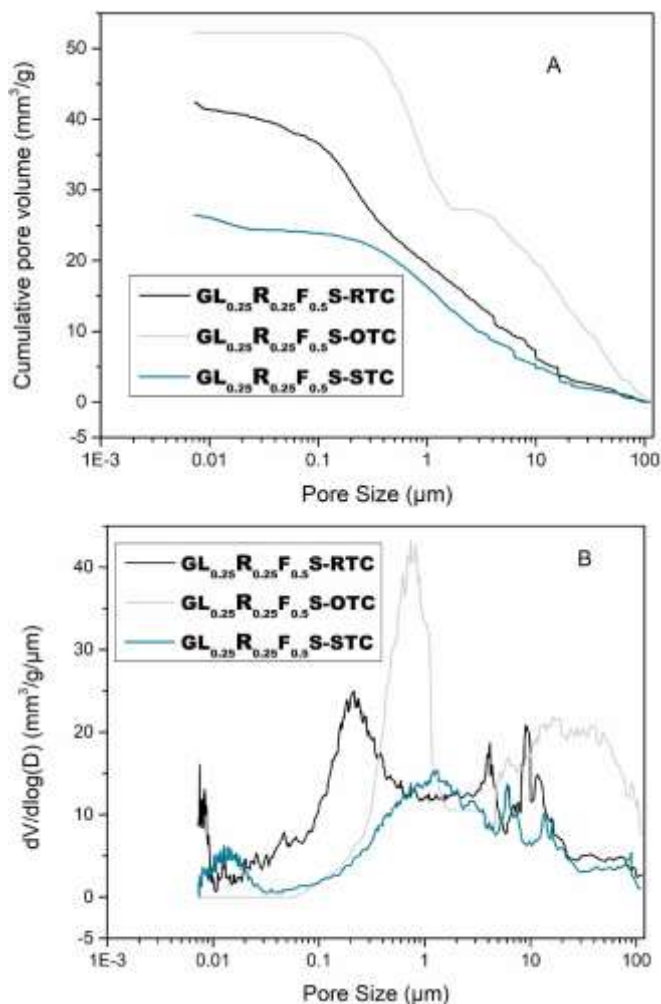


Fig. 15. Cumulative pore volume (A) and pore size distribution (B) of laterite based geopolymer composite $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ sample applying RTC (A), OTC (B), and STC (C) curing cycles.

water molecules when applying oven curing without controlled humidity.

Fig. 15 highlights the superimposed variations of specific pore volume (Fig. 15a) and pore size distribution (Fig. 15b) of the selected formulation $GL_{0.25}R_{0.25}F_{0.5}S$ (geopolymer composite which ensured high strength) at different applied curing cycles. From Fig. 15a, the specific volume is $42.41 \text{ mm}^3/\text{g}$ when applied RTC mode, this value increases up to $52.30 \text{ mm}^3/\text{g}$ in OTC mode. This increase when applied the oven curing cycle (OTC) mode is due to the accessible voids and pores that are formed within the geopolymer matrix. It is well known in the literature that increase the curing temperature yields better cohesion, densification and strength development of the end geopolymer products [9,47,48]. In the case studied, using an oven curing mode (OTC) at 80°C , favors at the same time the dissolution of raw materials and the sudden departure of water molecules leading to the formation of open voids observed on the micrographs. This is related due to none equilibrium between the different constituents to form a stable matrix compared to that of fly ash and metakaolin. With this curing mode (OTC) even the end products were dense and strong but they exhibited porous matrix with sponge-like structure [7]. Similar structure has been observed in the finding of Kaze et al. [25] and Kamseu et al. [7] when combined laterite with reactive silica at different dosages followed by the oven curing at 90°C without controlled humidity. When the steam curing cycle (STC) under controlled humidity (80°C , 65%) is used, the specific pore volume decreases and reaches $26.44 \text{ mm}^3/\text{g}$ hence in the

steam curing mode (STC) increasing the curing temperature (80°C) accompanied with controlled humidity optimized the geopolymerization process that helped to form rigid and homogeneous matrix with the gel interconnected pores. This curing mode allows a process that produces the laterite geopolymer composites with dense structures that could resist in extreme conditions compared to the porous matrices of Kaze et al. [25] and Kamseu et al. [7]. This is well explained in Fig. 15b, in which the STC exhibits lower porosity followed by OTC and RTC, respectively. This result is in agreement with SEM analysis and mechanical properties. Thus, applying the steam curing mode in the synthesis of laterite based geopolymer composites is the best way for the development of performant and sustainable materials.

4. Conclusion

This work deals with the elaboration and characterization of laterite based geopolymer composites applying the different curing cycles as follows; room curing temperature (RTC), oven curing temperature (OTC) and steam chamber curing temperature (STC) with controlled humidity. The main objective of this work is to identify the most appropriate curing cycle for the achievement of high strength matrices with reduced porosity. After investigation the following conclusions can be drawn.

- Room Temperature curing (RTC) does not allow the efficient participation of reactive iron ions present in goethite, hematite and others oxyhydrates.
- Oven Curing (OTC) successfully activates iron ions; however, the earlier evaporation of water affects the complete dissolution and the hinder, the efficiency of the polycondensation of the final matrices.
- Applying the steam curing (STC) under controlled humidity ($>65\%$) optimized the geopolymerization reaction, improved the polymerization/polycondensation, reduced the porosity within the matrices resulting in high mechanical strength;
- The low flexural strength recorded on the samples applying OTC and RTC curing cycles is linked to the none controlled of the release water during the drying step that led the formation of cracks, fissures and open voids within the matrices that weakened the characteristic performances;
- Adding the reactive silica in the whole system allowed the newly formed phase like iron silicate compounds (according to XRD analysis) next to amorphous sodium polysialate, polyferrosialate and ferrisilicate binders that extend the geopolymer network and contribute to the densification of matrix; it also promoted the more release of Si-oligomers that polymerize with other constituents (Al- and Fe-species) and make the matrix stronger and compact;

The end products obtained in the present study are sustainable, green and could be found application in buildings and construction, particularly where high performances are required.

CRedit authorship contribution statement

Joelle Nadia Nouping Fekoua: Investigation, Methodology, Formal analysis, Visualization, Writing – original draft. **Cyriaque Rodrigue Kaze:** Investigation, Formal analysis, Visualization, Validation, Writing – original draft. **Linda Lekuna Duna:** Formal analysis, Visualization. **Armeni Ghazouni:** Formal analysis, Visualization. **Ibrahim Mbouombuo Ndassa:** Investigation, Formal analysis, Visualization. **Elie Kamseu:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – review & editing, Writing – original draft, Validation. **Sylvie Rossignol:** Investigation, Formal analysis, Visualization. **Cristina Leonelli:** Validation, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

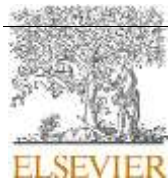
Acknowledgments

This project received the contribution of the FLAIR fellowship African Academic of Science and the Royal Society through the funding N° FLR/R1/201402. The authors are also grateful Ingessil S. r.l., Verona, Italy, for providing sodium silicate used. JNNF is acknowledging the financial support from AUF (Agence Universitaire de la Francophonie) through the funding N° 0950740/DRACGL2018 for her stay in IRCER, UMRCNRS 7315, Limoges France.

References

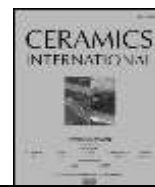
- [1] C.N. Bewa, H.K. Tchakout'e, C.H. Rüschler, E. Kamseu, C. Leonelli, Influence of the curing temperature on the properties of poly (phospho-ferro-siloxo) networks from laterite, *Journal SN Applied Sciences* 1 (8) (2019) 916.
- [2] C.R. Kaze, J.N.Y. Djobo, A. Nana, H.K. Tchakoute, E. Kamseu, U.C. Melo, C. Leonelli, H. Rahier, Effect of silicate modulus on the setting, mechanical strength and microstructure of iron-rich aluminosilicate (laterite) based-geopolymer cured at room temperature, *Journal of Ceramics International* 44 (17) (2018) 21442–21450.
- [3] R.B.E. Boum, C.R. Kaze, J.G.D. Nemaleu, V.B. Djaoyang, N.Y. Rachel, P.L. Ninla, F.M. Owono, E. Kamseu, Thermal behaviour of metakaolin–bauxite blends geopolymer: microstructure and mechanical properties, *SN Applied Sciences* 2 (8) (2020) 1358.
- [4] J. Davidovits, Geopolymers: inorganic polymeric new materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 37 (8) (1991) 1633–1656.
- [5] C. Nobouassia Bewa, H.K. Tchakout'e, D. Fotio, C.H. Rüschler, E. Kamseu, C. Leonelli, Water resistance and thermal behavior of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements, *Journal of Asian Ceramic Societies* 6 (3) (2018) 271–283.
- [6] J. Davidovits, R. Davidovits, Ferro-sialate Geopolymers (-Fe-O-Si-O-Al-O-), 2020.
- [7] E. Kamseu, C.R. Kaze, J.N.N. Fekoua, U.C. Melo, S. Rossignol, C. Leonelli, Ferrisilicates formation during the geopolymerization of natural Fe-rich aluminosilicate precursors, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020) 122062.
- [8] H.K. Tchakout'e, S.J. Melele, A.T. Djamen, C.R. Kaze, E. Kamseu, C.N. Nansau, C. Leonelli, C.H. Rüschler, Microstructural and mechanical properties of poly (sialate-siloxo) networks obtained using metakaolins from kaolin and halloysite as aluminosilicate sources: a comparative study, *Journal Applied Clay Science* 186 (2020) 105448.
- [9] C.R. Kaze, G.L. Lecomte-Nana, E. Kamseu, P.S. Camacho, A.S. Yorkshire, J. L. Provis, M. Dutine, A. Wattiaux, U.C. Melo, Mechanical and physical properties of inorganic polymer cement made of iron-rich laterite and lateritic clay: a comparative study, *Cement Concr. Res.* 140 (2021) 106320.
- [10] E. Kamseu, A. Rizzuti, C. Leonelli, D. Perera, Enhanced thermal stability in K 2 O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al 2 O 3 and SiO 2 fillers addition, *J. Mater. Sci.* 45 (7) (2010) 1715–1724.
- [11] H.K. Tchakout'e, C.H. Rüschler, E. Kamseu, F. Andreola, C. Leonelli, Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements, *Appl. Clay Sci.* 147 (2017) 184–194.
- [12] Z. Zhang, H. Wang, X. Yao, Y. Zhu, Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers, *Cement Concr. Compos.* 34 (5) (2012) 709–715.
- [13] V. Zivica, M.T. Palou, T.I.L. B'age I, High strength metahalloysite based geopolymer, *Journal Composites Part B: Engineering* 57 (2014) 155–165.
- [14] H. Assaedi, T. Alomayri, C.R. Kaze, B.B. Jindal, S. Subaer, F. Shaikh, S. Alraddadi, Characterization and properties of geopolymer nanocomposites with different contents of nano-CaCO₃, *Construct. Build. Mater.* 252 (2020) 119137.
- [15] S.M. Mustakim, S.K. Das, J. Mishra, A. Aftab, T.S. Alomayri, H.S. Assaedi, C. R. Kaze, Improvement in Fresh, Mechanical and Microstructural Properties of Fly Ash-Blast Furnace Slag Based Geopolymer Concrete by Addition of Nano and Micro Silica, Silicon, 2020.
- [16] S.A. Walling, S.A. Bernal, L.J. Gardner, H. Kinoshita, J.L.J.R.a. Provis, Blast furnace slag-Mg (OH) 2 cements activated by sodium carbonate 8 (41) (2018) 23101–23118.
- [17] J.N.Y. Djobo, A. Elimbi, H.K. Tchakout'e, S. Kumar, Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties, *Journal RSC advances* 6 (45) (2016) 39106–39117.
- [18] P.N. Lemougna, U.C. Melo, M.-P. Delplancke, H. Rahier, Influence of the activating solution composition on the stability and thermo-mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash, *Journal Construction Building Materials* 48 (2013) 278–286.
- [19] R. Kaze, L.B. 'a Mougam, M.F. Djouka, A. Nana, E. Kamseu, U.C. Melo, C. Leonelli, The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization, *Journal of Applied Clay Science* 138 (2017) 48–62.
- [20] G. Lecomte-Nana, H. Goure-Doubi, A. Smith, A. Wattiaux, G. Lecomte, Effect of iron phase on the strengthening of lateritic-based "geomimetic" materials, *Journal of Applied clay science* 70 (2012) 14–21.
- [21] P.N. Lemougna, K.-t. Wang, Q. Tang, E. Kamseu, N. Billong, U.C. Melo, X.-m. Cui, Effect of slag and calcium carbonate addition on the development of geopolymer from indurated laterite, *Journal of Applied Clay Science* 148 (2017) 109–117.
- [22] P.N. Lemougna, A.B. Madi, E. Kamseu, U.C. Melo, M.-P. Delplancke, H. Rahier, Influence of the processing temperature on the compressive strength of Na activated lateritic soil for building applications, *Journal Construction Building Materials* 65 (2014) 60–66.
- [23] R. Nkwaju, J. Djobo, J. Nouping, P. Huysen, J. Deutou, L. Courard, Iron-rich laterite-bagasse fibers based geopolymer composite: mechanical, durability and insulating properties, *Journal Applied Clay Science* 183 (2019) 105333.
- [24] R.C. Poudeu, C.J. Ekani, C.N. Djangang, P. Blanchart, Role of heat-treated laterite on the strengthening of geopolymer designed with laterite as solid precursor role of heat-treated laterite on the strengthening of geopolymer designed with laterite as solid precursor, *Ann. Chimie Sci. Mat'eriaux* 43 (6) (2020) 359–367.
- [25] R.C. Kaze, L.M. Beleuk 'a Mougam, M. Cannio, R. Rosa, E. Kamseu, U.C. Melo, C. Leonelli, Microstructure and engineering properties of Fe₂O₃ (FeO)-Al₂O₃-SiO₂ based geopolymer composites, *J. Clean. Prod.* 199 (2018) 849–859.
- [26] M.L. Gualtieri, M. Romagnoli, S. Pollastri, A.F. Gualtieri, Inorganic polymers from laterite using activation with phosphoric acid and alkaline sodium silicate solution: mechanical and microstructural properties, *Journal of Cement Concrete Research* 67 (2015) 259–270.
- [27] K.C. Gomes, G.S. Lima, S.M. Torres, S.R. de Barros, I.F. Vasconcelos, N.P. Barbosa, Iron distribution in geopolymer with ferromagnetic rich precursor, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2010.
- [28] A. Nana, J. Ngoun'e, R.C. Kaze, L. Boubakar, S.K. Tchounang, H.K. Tchakout'e, E. Kamseu, C. Leonelli, Room-temperature alkaline activation of feldspathic solid solutions: development of high strength geopolymers, *Journal Construction Building Materials* 195 (2019) 258–268.
- [29] E. Kamseu, M. Cannio, E.A. Obonyo, F. Tobias, M.C. Bignozzi, V.M. Sglavo, C. Leonelli, Metakaolin-based inorganic polymer composite: effects of fine aggregate composition and structure on porosity evolution, microstructure and mechanical properties, *Cement Concr. Compos.* 53 (2014) 258–269.
- [30] L.N. Tchadjji'e, J.N.Y. Djobo, N. Ranjbar, H.K. Tchakout'e, B.B.D. Kenne, A. Elimbi, D. Njopwouo, Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis, *Ceram. Int.* 42 (2, Part B) (2016) 3046–3055.
- [31] M. Vijayalakshmi, A.S.S. Sekar, G. Ganesh prabhu, Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste, *Construct. Build. Mater.* 46 (2013) 1–7.
- [32] J.C.C. ASTM, Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, 2013.
- [33] D.L. Gallup, Iron silicate scale formation and inhibition at the salton sea geothermal field, *Geothermics* 18 (1) (1989) 97–103.
- [34] D. Gallup, W.J.G. Reiff, Characterization of geothermal scale deposits by Fe-57 Mo' ssbauer spectroscopy and complementary X-ray diffraction and infra-red studies 20 (4) (1991) 207–224.
- [35] A.G. Mimboe, M.T. Abo, J.N.Y. Djobo, S. Tome, R.C. Kaze, J.G.N. Deutou, Lateritic soil based-compressed earth bricks stabilized with phosphate binder, *Journal of Building Engineering* 31 (2020) 101465.
- [36] C.R. Kaze, T. Alomayri, A. Hasan, S. Tome, G.L. Lecomte-Nana, J.G.D. Nemaleu, H. K. Tchakoute, E. Kamseu, U.C. Melo, H. Rahier, Reaction kinetics and rheological behaviour of meta-halloysite based geopolymer cured at room temperature: effect of thermal activation on physicochemical and microstructural properties, *Appl. Clay Sci.* 196 (2020) 105773.
- [37] M. Youmou, R.T. Tene Fongang, A. Gharzouni, R.C. Kaze, E. Kamseu, V.M. Sglavo, I. Tonle Kenfack, B. Nait-Ali, S. Rossignol, Effect of silica and lignocellulosic additives on the formation and the distribution of meso and macropores in foam metakaolin-based geopolymer filters for dyes and wastewater filtration, *SN Applied Sciences* 2 (4) (2020) 642.
- [38] E. Prud'homme, A. Autef, N. Essaidi, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, S. Rossignol, Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties, *Appl. Clay Sci.* 73 (2013) 26–34.
- [39] N. Essaidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, The role of hematite in aluminosilicate gels based on metakaolin 58 (1) (2014) 1–11.
- [40] A. Nana, T.S. Alomayri, P. Venyite, R.C. Kaze, H.S. Assaedi, C.B. Nobouassia, J.V. M. Sontia, J. Ngoun'e, E. Kamseu, C. Leonelli, Mechanical Properties and Microstructure of a Metakaolin-Based Inorganic Polymer Mortar Reinforced with Quartz Sand, Silicon, 2020.
- [41] E.A. Obonyo, E. Kamseu, P.N. Lemougna, A.B. Tchamba, U.C. Melo, C.J.S. Leonelli, A Sustainable Approach for the Geopolymerization of Natural Iron-Rich Aluminosilicate Materials, vol. 6, 2014, pp. 5535–5553, 9.
- [42] D. Dimas, I. Giannopoulou, D. Panias, Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology, *J. Mater. Sci.* 44 (14) (2009) 3719–3730.
- [43] M.R. El-Naggar, M.I. El-Dessouky, Re-use of waste glass in improving properties of metakaolin-based geopolymers: mechanical and microstructure examinations, *Construct. Build. Mater.* 132 (2017) 543–555.
- [44] S. Park, M. Pour-Ghaz, What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? *Construct. Build. Mater.* 182 (2018) 360–370.
- [45] E. Kamseu, C. Ponzoni, C. Tippayasam, R. Taurino, D. Chaysuwan, M.C. Bignozzi, L. Barbieri, C. Leonelli, Influence of fine aggregates on the microstructure, porosity

- and chemico-mechanical stability of inorganic polymer concretes, *Construct. Build. Mater.* 96 (2015) 473–483.
- [46] E. Kamseu, C. Ponzoni, C. Tippayasam, R. Taurino, D. Chaysuwan, V.M. Sglavo, P. Thavorniti, C. Leonelli, Self-compacting geopolymer concretes: effects of addition of aluminosilicate-rich fines, *Journal of Building Engineering* 5 (2016) 211–221.
- [47] C. Rodrigue Kaze, P. Ninla Lemougna, T. Alomayri, H. Assaedi, A. Adesina, S. Kumar Das, G.-L. Lecomte-Nana, E. Kamseu, U. Chinje Melo, C. Leonelli, Characterization and performance evaluation of laterite based geopolymer binder cured at different temperatures, *Construct. Build. Mater.* (2020) 121443.
- [48] A. Nana, R. Cyrrique Kaze, T. Salman Alomayri, H. Suliman Assaedi, J.G. Nemaleu Deutou, J. Ngoun'e, H. Kouamo Tchakout'e, E. Kamseu, C. Leonelli, Innovative porous ceramic matrices from inorganic polymer composites (IPCs): microstructure and mechanical properties, *Construct. Build. Mater.* 273 (2021) 122032.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

New laterite-based geopolymer foam resistance under drastic conditions: A comparative study with a metakaolin model

Nouping Fekoua Joelle Nadia^{a,b,c,d}, Ameni Gharzouni^a, Benoit Nait-Ali^a, Lila Ouamara^a, Ibrahim Mbouombouo Ndassa^d, Gouet Bebga^d, Kamseu Elie^c, Sylvie Rossignol^{a,*}

^a Institut de Recherche sur les Céramiques, Université de Limoges, IRCER-UMR 7315 CNRS, 14 rue Atlantis, 87068, Limoges, Cedex, France

^b Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

^c Laboratory of Materials, Local Materials Promotion Authority, MINRESI/MIPROMALO, Yaoundé, Po. Box 2396, Cameroon

^d Computational Chemistry Laboratory, High Teacher Training College, University of Yaoundé I, P.O. Box 47, Yaoundé, Cameroon, MIPROMALO, 2396, Yaoundé, Cameroon

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

Laterite

Geopolymer

Foam

Drastic conditions

ABSTRACT

The valorization of local materials in public building construction in emerging countries is a necessity from a sustainable development perspective. In Cameroon, laterite is an abundant and easily accessible local resource that can be used for the development of light and insulating materials, which until now have been made from metakaolin. Moreover, since metakaolin is not easily accessible in Cameroon, it would be interesting to compare to a model mixture based on metakaolin and hematite. The objective of this study is related to the feasibility and characterization of geopolymer foams based on laterite or on a model mixture (metakaolin-hematite) in different drastic conditions, such as fire resistance and freeze–thaw cycles. The geopolymer foams were synthesized from a calcined laterite or metakaolin-hematite mixture, an alkaline silicate solution, a surfactant and metallic aluminum powder and then placed in an oven at 70 °C for 24 h. Structural data (X-ray diffraction) as well as determination of thermal conductivity and mechanical strength data of the foams were evaluated. The results show that the laterite and metakaolin-hematite mixture allows the elaboration of geopolymer foam, which is characterized by a low thermal conductivity (90 mW/(m. K)) and can be used as insulating materials. The freeze–thaw treatment does not affect the thermal and mechanical properties. The treatment at 1175 °C slightly improves the mechanical strength and the thermal conductivity, leading to a good application of these materials.

1. Introduction

Geopolymer materials are three-dimensional network inorganic materials obtained through the polycondensation process when aluminosilicate source materials are mixed with silicate and alkaline solutions [1]. They meet environmental requirements, as there are low carbon emissions during the manufacturing process [2]. During geopolymerisation, an alkaline liquid reacts with silicon (Si) and aluminum (Al) in a source material of geological origin [3]. Some of the common aluminosilicate precursors include fly ash, ground granulated blast furnace slag (GBFS) and metakaolin [4]. Generally, the choice of the source materials for making geopolymers depends on factors such as availability, cost, type of application, and specific demand of the end users. For a decade, laterite has also been used [5]. Laterite or laterite soils are basic materials used a long time ago for civil constructions such

as roads, buildings, and dams. The genesis of laterite consists of intensive and long-term weathering of tropical rocks, enriched with iron and aluminum elements followed by the reduction of silica content and enhancing its solubility in alkaline solution [6]. The color of laterite ranges from brownish to reddish, indicating the presence of iron oxide, which makes laterite chemically written as $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. This chemical formula shows that from the content of kaolinite clay to the matrix of laterite, some Al^{3+} have been replaced by Fe^{2+} or Fe^{3+} [7]. The substitution of some Al^{3+} by Fe^{2+} or Fe^{3+} in laterite has attracted considerable attention to study the possibility of this material for geopolymerization [8]. The most accessible of laterite in tropical area constitute an advantage for the economy (particularly in Cameroon with around 67% of laterite in the territory (Mumbia et al., 2000 and Kaze et al., 2019)). In fact, this raw material can be easily collected everywhere by the population and the industries. Alkaline solutions are

* Corresponding author.

E-mail address: sylvie.rossignol@unilim.fr (S. Rossignol).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.179>

Received 8 July 2022; Received in revised form 28 October 2022; Accepted 19 December 2022

Available online 24 December 2022

0272-8842/© 2022 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Please cite this article as: Nouping Fekoua Joelle Nadia, *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.179>

soluble alkali metals that are usually sodium- or potassium-based. The most common alkaline liquid used in geopolymerization is a combination of sodium hydroxide (NaOH), potassium hydroxide (KOH) and sodium silicate or potassium silicate [9,10].

Geopolymer foams (highly porous materials) have emerged as one of the most exciting materials over the past few years due to their

remarkable properties, low cost and green synthesis protocol, enabling

their use in various high added-value applications [11]. Among the

applications of geopolymer foams are dye removal [12,13], filtration of wastewater [14], heavy metal absorption [15], thermal insulation [16],

etc. There are several methods used to synthesized geopolymer foams.

For example, the use of sacrificial fillers (e.g., polymers) [17], the use of 3D printing sacrificial templates [18] and the most common synthesis route is by the incorporation of a foaming agent (e.g., hydrogen peroxide, fine metallic powders) [19–22] into the geopolymer slurry with the formation of bubbles. Many studies have been performed using solid precursors such as fly ash and metakaolin. From metakaolin and

H₂O₂, Elettra P. et al. [23] synthesized foams with 0.34–0.66 g/cm³ and total porosity from 70% to 84%. Thammaros P. et al., 2021 [24], studied geopolymer foams from metakaolin blended with bagasse and found thermal conductivity values between 0.15 and 0.18 W/(m.K). Studies have shown that alkaline solutions and fire resistance can affect the properties of geopolymer foams. Prud'homme E. et al., 2011 [25] found that water loss is more important in K-based geopolymer foam than for Na-based geopolymer foams with metakaolin, related to the amount of water present in the initial mixture. According to Peng X. et al., 2020 [26], the geopolymer foam-based metakaolin with the addition of coal

fly ash was found to be fire resistant. They found bulk densities between 0.26 g/cm³ and 0.35 g/cm³, porosities between 71.78% and 72.98%, thermal conductivities between 0.087 and 0.094 W/(m.K) and a compressive strength between 0.38 MPa and 0.56 MPa make them great potential for fire protection applications. Mohammad M. et al., 2019 [27] also found that mechanical properties are efficient for the development of interesting materials. Despite multiple studies on geopolymer foams, there are no works with laterite.

From now, it can be noted that although many studies have been carried out on geopolymer-based laterite (consisting of iron, aluminum and silicon hydroxide) [28–31] with suitable structural applications [32], there is no work with geopolymer foam-based laterite. Then, in the tropical zone, the development of geopolymer foams from laterite is a promising, innovative and profitable opportunity.

The objective of this work is first to study the feasibility of consolidated and foam materials using two raw material types (laterite and modified metakaolin with iron) and two alkali silicate solutions with different initial Si/M molar ratios (with M Na or K). The idea for using the model is to propose this to countries where laterites are not available. The consolidated and foam materials under ambient conditions, thermal resistance and free thaw cycle were characterized by thermal analysis, Scanning electron microscopy (SEM) measurement, physical analysis and X-ray diffraction. The thermal conductivity and mechanical measurements were also discussed.

2. Experimental

2.1. Raw materials and experimental protocol

materials used in this work are presented in Table 1: laterite

calcined at 700 °C in a furnace (Lc), hematite (F), metakaolin (M), sodium and potassium silicate solution (S_N and S_K), sodium and potassium hydroxide (Na and K), aluminum powder (Al) and Triton H66 surfactant. Fig. 1 summarizes the synthesis steps. The geopolymer foams were synthesized first by mixing the aluminosilicate precursors Lc or MF (51.68% M and 48.32% F) with the activating solution ([Na] 9 M or [K] 4.3 M). Then, the surfactant Triton H66 (0.1% of powder weight) and aluminum powder were introduced. The mixture was filled into polystyrene molds 5.5 cm in diameter and placed in an oven at 70 °C for

Table 1
Characteristics of raw materials.

Solid and liquid precursors	Code	Purity (%)	Chemical composition	Supplier
Calcined Laterite	Lc	//	Al ₂ O ₃ : 49.2%, Fe ₂ O ₃ : 29.8%, SiO ₂ : 23.32%	Center Region
Metakaolin	M	//	55%Al ₂ O ₃ , 40%	AGS-MinéreauX
Iron Hydroxide	F	98	(SiO ₂) ₂	Alfa Aesar
Aluminium Powder	Al	//	Fe ₂ O ₃ Al	//
Triton H66	TH66	//	KH ₂ PO ₄	Dow Company in
Sodium Hydroxide	Na	97	NaOH	United States AGROS ORGANICS
Potassium Hydroxide	K	85	KOH	Woellne
Potassium silicate	S _K	//	14.32%SiO ₂ , 6.41% K ₂ O, 79.8%H ₂ O	
Sodium silicate	S _N	//	27.5%SiO ₂ , 8.3% Na ₂ O, 64.2%H ₂ O	

24 h. The compositions of samples labeled NaLc, KLc, NaMF and KMF are given in Table 2. NaLc and KLc correspond to samples made from Lc with sodium and potassium activating solutions, respectively. NaMF and KMF are the samples synthesized from MF with sodium and potassium activating solution, respectively. After demolding, samples were placed under two drastic conditions: freeze–thaw cycle (5 cycles between –20 and 20 °C for 62.5 h) and fire resistance (at 1175 °C for 4 h in a furnace). For the measurements, the dimensions of the samples were adapted according to the apparatus used.

2.2. Characterization methods

Thermal analysis was measured using the “SDT Q600 from TA Instruments”. The measurement was carried out on powder under the following conditions: from 30 to 900 °C with a ramp of 5 °C/min for 15 min under.

Scanning electron microscopy (SEM) of the samples was performed using a Crossbeam Zeiss apparatus. Before, the material is metallized (a layer of the sample is fixed on carbon, then a vacuum is created and finally the whole is subjected to Au or Pd).

The open porosity rate, bulk density and water absorption are determined by the Archimedes method, which consists of drying the samples in an oven at 95 °C to remove all residual water. The samples are then weighed (**m**₁) before being introduced into a desiccator; with a vacuum created, the water is introduced into the crystallizer carrying the samples, and the whole is pumped for approximately 45 min. After this, the slurry (**m**₂) and wet masses (**m**₃) are weighed. The open porosity rate, bulk density and water absorption were evaluated according to the archived method and the results have been obtained using the following equations:

$$\text{Open porosity} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Bulk density} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \quad (2)$$

$$\text{Water absorption} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (3)$$

Thermal conductivity was measured at room temperature (ca. 20 °C) using the transient plane source method, with a TPS 1500 supplied by Hot Disk AB (Sweden). In this technique, a thin probe made of a nickel wire embedded in a Kapton film is sandwiched between two cylindrical samples of the material. The probe is used to simultaneously i) heat up the sample by the Joule effect assuming a disk-shaped plane source and ii) record the increase in temperature by measuring the electrical

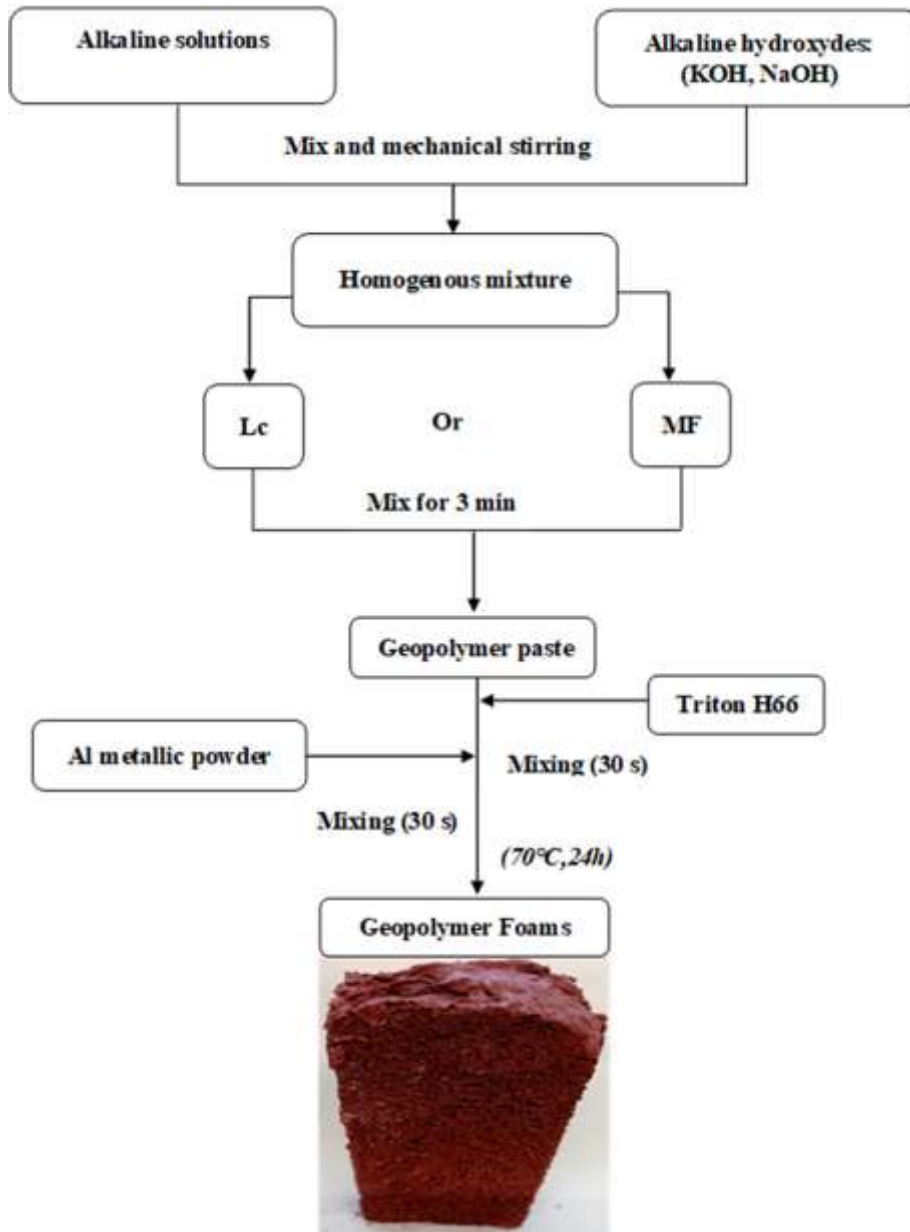


Fig. 1. Preparation of geopolymer foams.

Table 2

Composition of geopolymer foams samples.

Samples	NaLc	KLc	NaMF	KMF
Si/Na	1.94	//	1.95	//
Si/K	//	3.65	//	3.66
Si/Fe	1.66	1.34	1.61	1.3
Si/Al	1.26	1.02	1.2	0.98

resistance of the wire. Samples are in thermal equilibrium before the measurement (i.e., constant and uniform temperature). The thermal conductivity of the material is deduced from the analysis of the temperature time response [33]. The depth of heat penetration is on the order of the diameter of the probe, which was 12.8 mm in this study.

Uniaxial compression tests were performed on cubic samples (side length 20 mm) at room temperature. An Instron 5969 with a load cellof 5 kN precharged operating at a crosshead speed of 0.5 mm/s was used to obtain the strength $F(N)$. The compression strength (σ , MPa) was

obtained according to Eq. (1). The results given in this work are the average of three values obtained from each geopolymer foam.

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

where F is the strength in Newtons (N) and S is the surface (mm^2).

The freeze–thaw cycle effect is studied by using a ClimenEventc/180/73/3 (Weissttechnik a Shun company) apparatus. The samples were placed at 20 °C–20 °C for five cycles.













The thermal resistance is evaluated to test the resistance of the samples at high temperature. To achieve this, the samples are placed in a furnace with a ramp rate of 5 °C/min up to 1175 °C for 4 h under air.

3. Results

3.1. Feasibility of foam materials

Table 3 shows the foam feasibility as well as the volume expansion.

Table 3
Feasibility aspect of foams samples after different conditions and volumic expansion values.

Samples	NaLc	KLc	NaMF	KMF
Fresh foams				
Volumic expansion After -20/20 °C (5 cycles)	3.5 	3.1 	2.8 	2.6 
After 1175 °C				

Feasibility aspect of foams samples after different conditions and volumic expansion values.

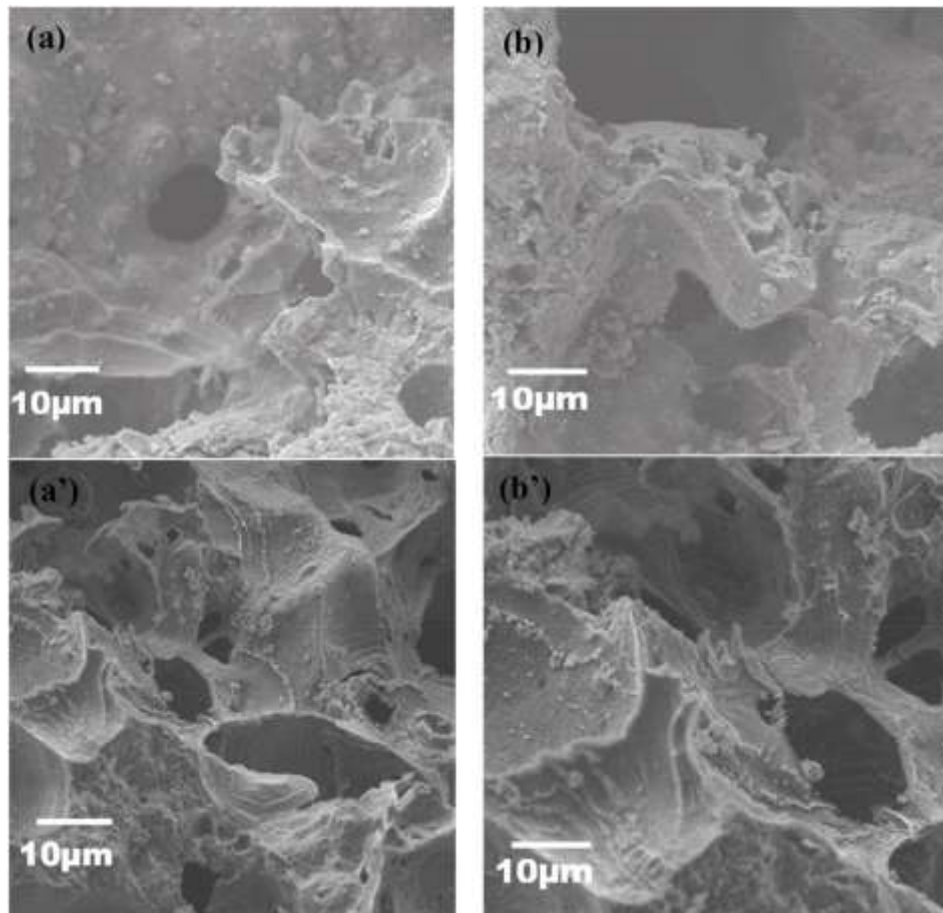
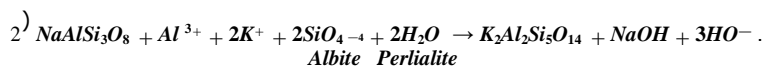
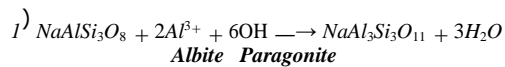


Fig. 2. Microstructure of (a) NaLc, (b) KLc, (a') NaMF and (b') KMF of fresh samples.

All the samples show a volume expansion (ratio between the final and initial volume) due to the presence of the Al powder inducing the production of gas bubbles (H_2) [12], resulting in a porous sample. For the NaLc sample, the value of the expansion is 3.5, while with the “K-based solution”, the value is 3.1. In fact, the water content is different in both alkaline silicate solutions (80 and 64% for K and Na, respectively). In the presence of a solution with a high water content, the viscosity is low, and

the bubble coals [10]. Replacing “Lc” with the MF mixture, the same phenomenon is observed, and the results obtained are 2.8 and 2.6 for NaMF and KMF, respectively. The decrease in the expansion values from “Lc” to “MF” could be due to the difference in aluminosilicate sources. In fact, the laterite source contains some impurities [34] responsible for changing the reaction rate and consequently modifying the polycondensation reaction and pore coalescence. The impurities in Laterite refer to Albite ($NaAlSi_3O_8$) which participate to the polycondensation and favorise the formation of a new mineralogical phases such as paragonite ($NaAl_3Si_3O_{11}$) and perialite ($K_{2.02}Al_2Si_{4.76}O_{13.53}$) in the matrixes based laterite with Na and K. The reactions of formation of these phases are given below. In MF samples, it can be see no new phases.

**Table 4**

Water content of samples at room temperature (fresh) and freeze-thaw cycle between -20 and 20° (CGD).

Type	State	NaLc	KLc	NaMF	KMF
		Water content/%			
Foam	Fresh	10	6	10	5
	CGD	11	6	11	5

SEM micrographs of foam samples are illustrated in Fig. 2. The macrostructures of samples NaLc, KLc, NaMF and KMF are evident, generally consisting of ultra-macro-pores [35,36]. This result can be explained by the low values of bulk density. For NaLc, the bulk density is 0.84 g/cm^3 and 0.59 g/cm^3 in the case of KLc. Changing the raw material, the same observation is made, and the values are 0.68 and 0.62 g/cm^3 for NaMF and KMF, respectively. It can be noted that although the amount of total (open and closed pores) as well as the amount of micro- and mesopores in the matrix (struts and cell walls) of geopolymer foams are strongly dependent on parameters such as viscosity and composition (which play a significant role in determining the amount of gas retention or entrapment), the macropores of samples synthesized in this work are approximately 2 mm. This closed value could be because there is only one foaming agent [37].

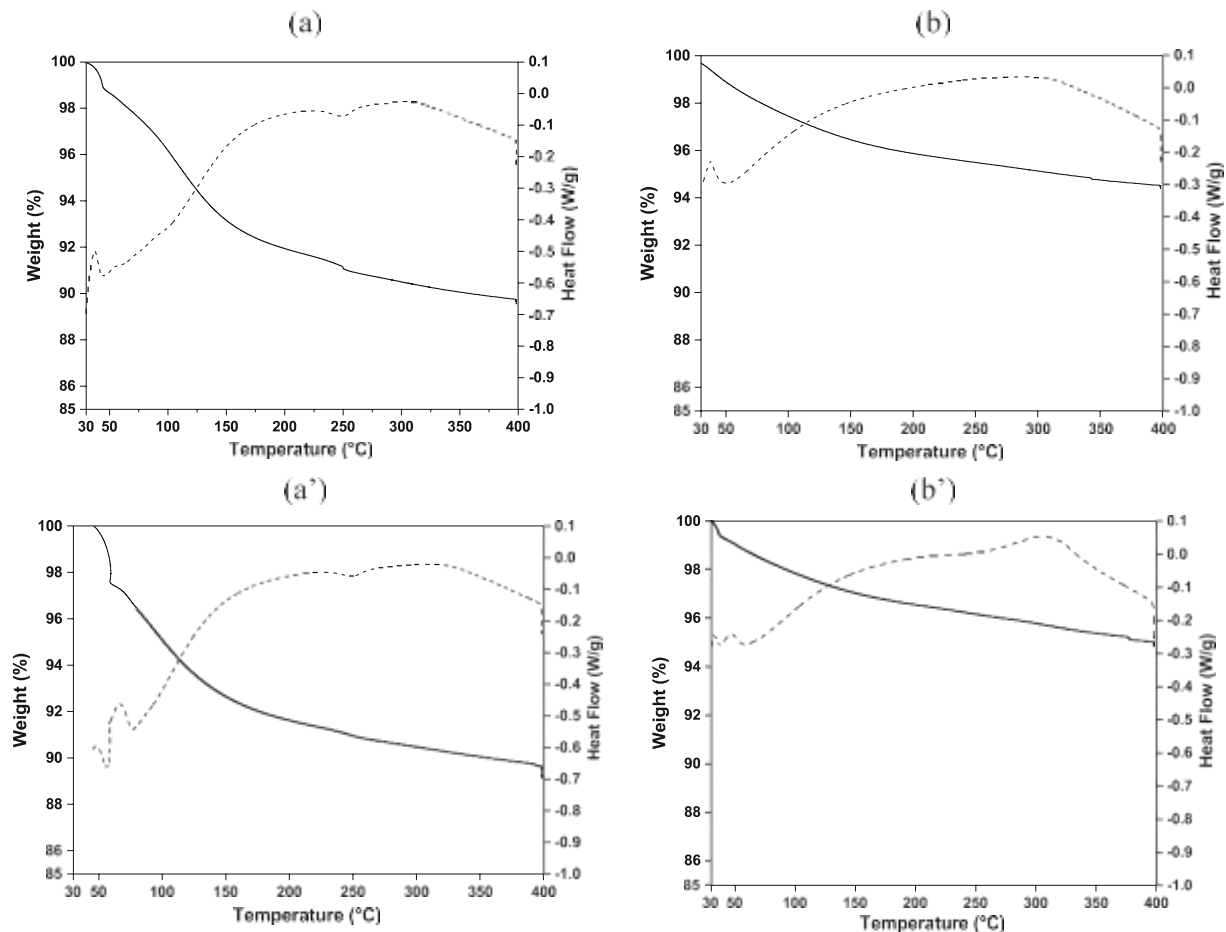


Fig. 3. Thermal Behavior of (a) NaLc, (b) KLc, (a') NaMF and (b') KMF samples under fresh condition (Dashed lines) for heat flow and (Full line) for Weight.

Consequently, the expansion is a function of the solution and raw material, and all the samples present macropores and a small bulk density.

3.2. Water content

The water content of materials can be evaluated by thermal analysis (TGA and DTA). Fig. 3 shows the thermogravimetric analysis curves of the NaLc, KLc, NaMF, and KMF fresh samples in the range 30–400 °C. Table 4 presents the water content before and after freeze–thaw cycles. The TGA curves of the NaLc and NaMF samples display an endothermic peak between 30 and 70 °C corresponding to mass losses of 1 and 2.5%, respectively. This is attributed to the departure of free or physisorbed water in both samples [38]. Between 70 and 400 °C, the mass loss of NaLc is 10%. For KLc, the value decreases to 6%. When Lc is replaced by MF, the same observation is made, and the mass loss values are 11 and 5% for NaMF and KMF, respectively. These mass losses are associated with the removal of poral and structural water content [39]. These values are smaller than those of Prud'homme E et al., 2011 [15] due to the raw material type. After freeze–thaw cycles, there is no change, and the water contents are 11, 6, 11 and 6% for NaLc, KLc, NaMF and KMF, respectively.

Consequently, regardless of the aluminosilicate precursor, the use of K solution involves a lower water content than the use of Na solution. The amount of residual water can be explained by the variation in viscosity. In fact, the higher initial water content leads to greater amount water to be removed as evidenced by A. Gharzouni et al., 2016 (Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects). An increase in water content induces lower viscosity in the mixture such that the dihydrogen gas created during foam formation may spread more easily from the mixture; this leads to lower expansion. An increase in the amount of water in alkaline solution induces a reactivity decrease limiting the polycondensation reaction.

3.3. Porosity and thermal conductivity

Fig. 4 highlights the variation in thermal conductivity as a function of porosity for the samples under the different conditions. In the fresh state, the thermal conductivity and porosity values of NaLc are 0.131 W/

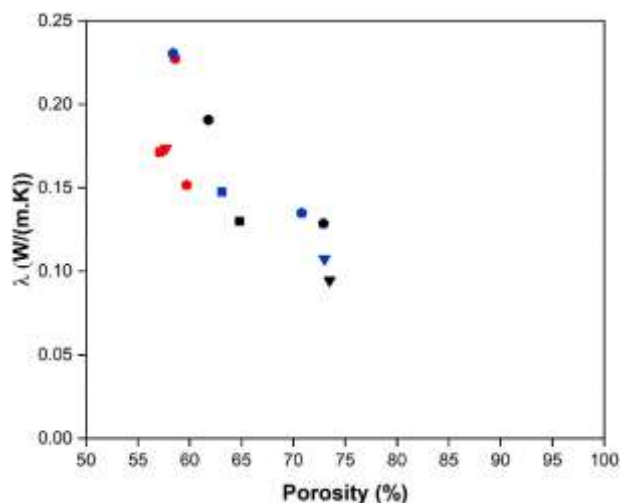


Fig. 4. Value of thermal conductivity in function of porosity for foams fresh (black), fire resistance (red) and freeze thaw cycle (blue) NaLc (square), KLc (triangular), NaMF (hexagonal) and KMF (pentahedral) samples. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article).

(m. K) and 65%, respectively. For KLc, the values are 0.095 W/(m. K) and 74%, respectively. This result shows that in the fresh state, when the Na solution is replaced by the K solution, the thermal conductivity values decrease and the porosity increases, related to the viscosity of the solution. In fact, according to the reaction responsible for bulge formation during the process, the more water there is, the more gas is formed [13]. In fact, according to the chemical reaction occurring when the foaming agent is added to the paste, the quantity of water is important. Then, the presence of high apparent porosity leads to lightweight materials. When Lc is replaced by MF, the same observation is made. In fact, the thermal conductivity is 0.191 and 0.129 W/(m. K) for NaMF and KMF, respectively, with corresponding porosity values of 62 and 73%. Considering the same solution Na or K, the porosity slightly decreases and the thermal conductivity increases when Lc is replaced by MF. This result can be explained by the fact that MF (47.37%) contains more iron oxide than Lc (45.19%). In fact, the free iron in solution can destabilize the action of Al powder and lead to reduced apparent porosity formation. According to Masdeu F. et al., 2021 [40], who used iron oxide as an additive, it has been found that the insulating capacity increases with the addition of iron oxide.

After freeze–thaw cycling, the thermal conductivity of NaLc is 0.148 W/(m. K) and 0.107 W/(m. K) for KLc, the porosity values are 63 and 73% for NaLc and KLc, respectively. The results are close for those in the fresh state. When Lc is replaced by MF, the same observation is made. It can be observed that the freeze–thaw cycle does not affect these properties.

When the samples are placed at temperature (1175 °C), the thermal conductivity of NaLc is 0.272 W/(m. K) and 0.174 W/(m. K) for KLc, with a corresponding porosity of 57, 58%. An increase in thermal conductivity and a decrease in porosity are observed. In fact, the pores are closed by densifying the matrix. This means that the fire resistance reinforces and densifies the structure of the samples. Changing Lc to MF gives the same observation. The values are 0.228 and 0.152 W/(m. K) and 59 and 60% for NaMF and KMF, respectively. The densification of the different matrices at different temperatures can be explained by the structural data presented in Table 5 and the supplementary file. The table shows that the thermal resistance condition involves new crystalline phases appearing after fire resistance.

The freeze–thaw cycle does not have any impact, whereas the fire resistance densifies the structure, showing that these compounds are good fire-resistant materials.

3.4. Discussion

Geopolymer foams were successfully synthesized from calcined laterite or a mixture of metakaolin–hematite, and the samples remained stable under the drastic conditions (thermal resistance and freeze thaw cycle). Fig. 5 reports the thermal conductivity and mechanical strength data of the synthesized samples through the Ashby diagram [41]. It is observed that the sample positions are close to those generally used in construction as insulating materials, considering their low values of thermal conductivities and compressive strength (Glass wool, Roc wool, Glass foam, expanded perlite and PS extruded). In fact, the values of mechanical strength are 0.29, 0.26, 1.53 and 0.4 MPa for NaLc, KLc, NaMF and KMF, respectively. When samples are placed in freeze thaw cycles, the values are 0.36, 0.33, 1.03 and 0.5 MPa. After thermal resistance testing, the obtained values are 0.95, 0.3, 1.44 and 0.45 MPa. According to these results, it can be said that, in general, the increase in the mechanical strength is a good opportunity to use these samples. The performance of foams at temperature is also justified by the presence of new crystalline phases at temperature (1175 °C). In fact the presence of Nepheline in the case of Na and Leucite in the case of K samples after thermal resistance densify the structure samples (Kuenzel et al., 2012 and Peigang et al., 2010). These authors explained that at the temperature above 850 °C, the sintering occurs and thus decrease the porosity and increase the compressive strength. This could be due to the presence

Table 5
Mineralogical phases of the samples under (fresh) and Thermal resistance conditions (* Phase. present in Lc).

Conditions	Compounds	Na-Phases	K-Phases
Fresh state	Lc	-Albite ($NaAlSi_3O_8$) *	-Albite ($NaAlSi_3O_8$) *
		-Iron Silicate ($Fe_7(SiO_4)_4$) -Paragonite ($NaAl_3Si_3O_{11}$)	-Iron Silicate ($Fe_7(SiO_4)_4$) -Perialite ($K_{2.02}Al_2Si_{4.76}O_{13.53}$)
Fire Resistance	MF	-Muscovite ($KAl_3Si_3O_{11}$)	-Muscovite ($KAl_3Si_3O_{11}$)
	Lc	-Albite ($NaAlSi_3O_8$) * -Nepheline ($Na_{3.205}Al_{3.205}Si_{4.790}O_{16}$) -Sodium iron Silicon Oxide ($NaFe_{0.95}Si_{10.05}O_2$)	-Sanidine ($KFe_{0.28}Al_{0.72}Si_3O_8$) -Leucite ($AlK(SiO_3)_2$)
	MF	-Nepheline ($Na_{3.205}Al_{3.205}Si_{4.790}O_{16}$)	-Potassium iron silicate ($KFeSi_3O_8$) -Iron Aluminium Silicate ($Fe_2Al_2Al_4Si_5O_{18}$)

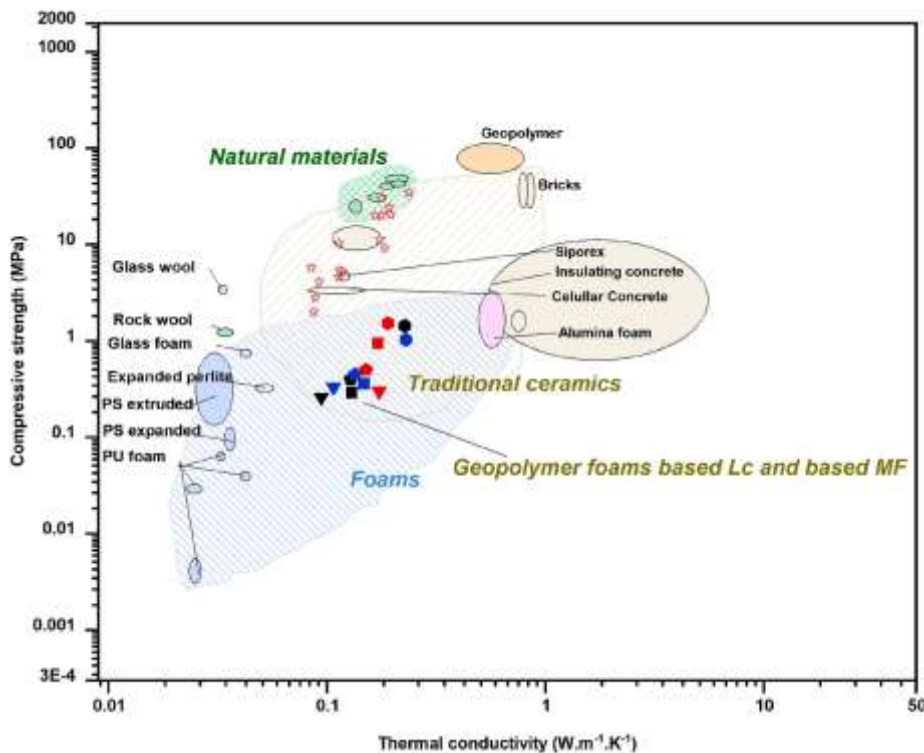


Fig. 5. Ashby diagram under drastic conditions: fresh (black), fire resistance (red) and freeze thaw cycle (blue), of NaLc (square), KLc (triangular), NaMF (hexagonal) and KMF (pentahedral) samples. XRD Pattern's supplementary file of (a) Fresh and (b) Fire resistance for NaLc, KLc, NaMF and KMF: Quartz (Q), Hematite (He), Albite (Al), Nepheline (Ne), Sanidine (Sa), Sodium iron silicate (S_{IS}), Potassium Iron silicate (P_{IS}), Iron aluminium silicate (I_{AS}) and Leucite. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article).

of glassy phase at high temperature as (Mateusz et al., 2022) found. In addition, it is important to highlight that these good properties in temperature are an additional advantage since these materials do not emit volatile organic compounds (VOCS) like polymer foams. The maintenance of these same properties in the freeze–thaw cycle ensures use from -20 to 20 °C. Moreover, this study shows that a mixture of met-

akaolin and iron or laterite-based compounds allows us to maintain

these compounds with a high potential. It can be also said that, the geopolymer foams synthesized in this work have the same Al/Si and Fe/Si molar ratio; the difference is in the level of mineralogical phases according to Table 2 and Table 5. The thermal conductivity of these samples are slightly lower than that of geopolymer foams based metakaolin blended with bagass (0.15–0.18 W/(m.K) evidenced by **Thammaros P. et al. 2021**. In that paper, the authors claimed that in this range of thermal conductivity, the geopolymer foams are considered as insulating material and when thermal conductivity is about 0.3W/(m.K) the geopolymer foam is considered as an unsuitable for insulating applications. In addition, the geopolymer foams synthesized in this work have been placed in a Ashby diagram to compare their properties with some other materials (Fig. 5).

It can be concluded that compounds synthesized in this work using calcined laterite or the mixture metakaolin-hematite are promising in

(Mumbia et al., 2000 and Kaze et al., 2019) making the final products low cost.

4. Conclusions

This study focused on the feasibility of geopolymer foam-based calcined laterite or metakaolin-hematite mixtures. The effects of construction and particularly in Cameroon with the availability of Lc drastic conditions (fire resistance and freeze–thaw cycle) have also been elucidated. The results show the following.

- The feasibility of foam samples using calcined laterite and a mixture of metakaolin-hematite with different solutions is effective with similar properties.
- Regardless of the silicate solution used, geopolymer foam based on calcined laterite or a mixture of metakaolin-hematite can be used as an insulating material according to their low thermal conductivity values.
- According to the Ashby diagram, the foams synthesized in this work are classified as nontechnical ceramic compounds.

Future work will evaluate the permeability and capacity of these geopolymer foams to adsorb pollutants such as heavy metals, dyes, and greenhouse gases. Finally, the 3D printing of the foams will be explored.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was supported by Agence Universitaire de la Francophonie (AUF): Grant N° 0950740/DRACGL2018 Through the project entitled « Synthèse à froid et caractérisation des matrices structurales et fonctionnelles de haute résistance mécanique à base de latérites: Application aux matériaux de construction, de traitement de l'air et eaux polluées.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.179>.

References

- [1] J. Davidovits, Geopolymers—Inorganic polymeric new materials, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1633–1656.
- [2] A. Hasanbeigi, L. Price, E. Lin, Emerging energy-efficiency and CO₂ emission reduction technologies for cement and concrete production: a technical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 6220–6238.
- [3] J. Davidovits, High-alkali cements for 21st century concretes, in: P. Kumar Metha, A.C.I. SP (Eds.), *Concrete Technology, Past, Present and Future*, Proceedings of V. Mohan Malhotra Symposium, vol. 144, 1994, pp. 383–397.
- [4] J. Yuan, P. He, D. Jia, C. Yang, Y. Zhang, S. Yang, Z. Yang, X. Duan, S. Wang, Y. Zhou, Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers, *J. Ceram. Int.* 42 (2016) 16184–16190.
- [5] A.O. Esther, E. Kamsu, N.P. Lemougna, B.A. Tchamba, C.U. Melo, L. Cristina, Sustainable approach for geopolymer of natural iron-aluminosilicate material, *J. Sustainability* (2014) 5535–5553.
- [6] S. Subaer, A. Haris, A. Irhamsyah, N. Akifah, Physico-mechanical properties of geopolymer based on laterite deposit Sidrap, South Sulawesi, *J. Phys: Con series* 1244 (2019).
- [7] A. Eisazadeh, K.A. Kassim, H. Nur, Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays, *Appl. Clay Sci.* (2012) 67–68, 5–10.
- [8] D.S. Perera, J.D. Cashion, M.G. Blackford, Z. Zhang, dan E.R. Vance, Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of ~2, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2697–2703.
- [9] N.P. Lemougna, C.U. Melo, E. Kamsu, B.A. Tchamba, Laterite based stabilized products for sustainable building applications in tropical countries: review and prospect for the case of Cameroon, *J. Sustainability* (2011) 293–305, 03.
- [10] M. Mastali, P. Kinnunen, A. Dalvand, R. Mohammadi Firouz, M. Illikainen, Drying shrinkage in alkali-activated binders – a critical review, *J. Contr. Build. Mater.* 190 (2018) 533–550.
- [11] R.M. Novais, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, Geopolymer Foams: an Overview of Recent Advancements, vol. 19, 2019, pp. S0079–S6425.
- [12] A. Salehi, E. Najafi Kani, Green cylindrical mesoporous adsorbent based on alkali-activated phosphorous slag: synthesis, dye removal, and RSM modeling, *Adsorption* 24 (2018) 647–666.
- [13] M. Youmou, R.T.T. Fongang, A. Gharzouni, R.C. Kaze, E. Kamsu, V.M. Sglavo, I. T. Kenfack, B. Nait-Ali, S. Rossignol, Effect of silica and lignocellulosic additives on the formation and the distribution of meso and macropores in foam metakaolin-based geopolymer filters for dyes and wastewater filtration, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 642.
- [14] T. Luukkonen, A. Heponiemi, H. Runtti, J. Pesonen, J. Yliniemi, U. Lassi, Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 18 (2019) 271–297.
- [15] A.P.F. Caetano, J. Carvalheiras, L. Senff, M.P. Seabra, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, R.M. Novais, Unravelling the affinity of alkali-activated fly ash cubic foams towards heavy metals Sorption, *Materials* 15 (2022) 1453.
- [16] B. Chengying, G. Franchin, High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment, *Mater. Res.* 17 (2017) 1–9.
- [17] K. Okada, A. Imase, T. Isobe, A. Nakajima, Capillary rise properties of porous geopolymers prepared by an extrusion method using polylactic acid (PLA) fibers as the pore formers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 461–467.
- [18] G. Franchin, P. Colombo, Porous geopolymer components through inverse replica of 3D printed sacrificial templates, *J. Ceram. Sci. Technol.* 6 (2015) 105–112.
- [19] J.L. Bell, W.M. Kriven, Preparation of ceramic foams from metakaolin-based geopolymer, gels, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 29 (2009) 96–111.
- [20] A.R.R. Kalaiyarrasi, P. Partheeban, Metakaolin geopolymer foam using aluminium powder, *Inter. J. Emerging Tech. Adv. Eng.* 7 (2017) 2250–2459.
- [21] E. Kränzlein, H. Pöllmann, W. Kremer, Metal powders as foaming agents in fly ash based geopolymer synthesis and their impact on the structure depending on the Na/Al ratio, *Cem. Concr. Compos.* 90 (2018) 161–168.
- [22] A.R.R. Kalaiyarrasi, P. Partheeban, Metakaolin geopolymer foam using aluminium powder, *Int. J. Emer. Tech. Adv. Eng.* 7 (2017) 22250–22459.
- [23] E. Papa, E. Landi, F. Miccio, V. Medri, K₂O-Metakaolin-Based geopolymer foams: production, porosity characterization and permeability test, *J. Mater.* 15 (2022) 1008.
- [24] T. Pantongsuk, P. Kittisayarm, N. Muenglu, S. Benjawan, P. Thavorniti, C. Tippayasam, S. Nilpairach, G. Heness, D. Chaysuwan, Effect of hydrogen peroxide and bagasse ash additions on thermal conductivity and thermal resistance of geopolymer foams, *J. Mater. Today Commun.* 26 (2021) 2352–4928.
- [25] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. Arii-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol, Structural characterization of geomaterial foams — thermal behavior, *J. Non Cryst. Solid.* 357 (2011) 3637–3647.
- [26] X. Peng, Q. Shuai, H. Li, Q. Ding, Y. Gu, C. Cheng, Z. Xu, Fabrication and fireproofing performance of the coal fly ash-metakaolin-based geopolymer foams, *J. Mater.* 13 (2020) 1750.
- [27] M. Mohammad, K. Paivo, K. Marjaana, A. Zahra, K. Lidija, D. Vilma, A. Ahmad, I. Mirja, Impacts of casting scales and harsh conditions on the thermal, acoustic, and mechanical properties of indoor acoustic panels made with fiber reinforced alkali-activated slag foam concretes, *J. Mater.* 12 (2019) 825.
- [28] E.A. Obonyo, E. Kamsu, P.N. Lemougna, A.B. Tchamba, U.C. Melo, C. Leonelli, A sustainable approach for the geopolymerization of natural iron-rich aluminosilicate materials, *J. Sustainability* 6 (2014) 5535–5553.
- [29] A.K. Kasthurba, M. Santhanam, M.S. Mathews, Investigation of laterite stones for building purpose from Malabar region, Kerala state, SW India-Part 1: field studies and profile characterization, *Construct. Build. Mater.* 21 (2007) 73–82.
- [30] F. Trolard, Y. Tardy, A model of Fe³⁺-Kaolinite, Al³⁺-Goethite, Al³⁺-Hematite equilibria in laterites, *Clay Miner.* 24 (1989) 1–21.
- [31] G.F. Ngon Ngon, R.F. Yongue-Fouateu, D.L. Bitom, P.A. Bilong, Geological study of clayey laterite and clayey hydromorphic material of the region of Yaoundé (Cameroon): a prerequisite for local material promotion, *J. Afr. Earth Sci.* 55 (2009) 69–78.
- [32] A. Subaer, Haris, A. Irhamsyah, N. Akifah, N.S. Amalia, Physico-mechanical properties of geopolymer based on laterite deposit Sidrap, South Sulawesi, *J. Phys.* (2019) 2037.
- [33] S.E. Gustafsson, Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials, *Rev. Sci. Instrum.* 62 (3) (1991) 797–804.
- [34] P.A. Vallerga, n. Rananandana, Characteristics of Lateritic Soils Used in Thailand Road Construction, *J. Materials Research and Development*, 1969.
- [35] A. Kaddami, O. Pitois, A physical approach towards controlling the microstructure of metakaolin based geopolymer foams, *J. Cem. Con. Res.* 124 (2019), 0008-8846.
- [36] J.H. Lee, S. Wattanasiriwech, D. Wattanasiriwech, Preparation of carbon fiber reinforced metakaolin based-geopolymer foams, *J. Key Eng.Mater.* 799 (2018) 19–27.
- [37] C. Baia, P. Colombo, Processing properties and applications of highly porous geopolymers: A review, *Ceram. Int.* 44 (2018) 16103–16118.
- [38] K.B. Langilles, Nguyen, J.O.n. Bernet, D.E. Veinot, Mechanism of deshydration and intrumescence of soluble silicates. I, effect of ratio, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 695–703.
- [39] A.M. Villaquirán-Cacedo, R. Mejía de Gutiérrez, S. Sulekar, C. Davis, C.J. Nino, Thermal properties of novel binary geopolymers based on metakaolin and alternative silica sources, *J. Appl. Clay Sci.* 118 (2015) 276–282.
- [40] F. Masdeu, C. Carmona, G. Horrach, J. Muñoz, Effect of iron (III) oxide powder on thermal conductivity and diffusivity of lime mortar, *J. Mater.* 14 (2021) 998.
- [41] H.R. Shercliff, M.F. Ashby, *Elastic Structures in Design, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016.



Chemical Review and Letters
 journal homepage: www.chemrevlett.com
 ISSN (online): 2645-4947 (print) 2676-7279



Computational Study on the Al³⁺ Substitution and Porous Agent Effect on Geopolymer Foam Formation

Nouping Fekoua Joelle Nadia^{1,2,3}, Issoufa Patouossa^{1, *}, Eric N. Njabon¹, Kenmogne Tchidjo Joseline Flore⁴, Kamseu Elie², Gouet Bebga⁵, Rossignol Sylvie³, Ibrahim Mbouombouo Ndassa^{5,6, *}

¹Physical and Theoretical Chemistry Unit, Laboratory of Applied Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

²Laboratory of Materials, Local Materials Promotion Authority, MINRESI/MIPROMALO, Yaoundé, Po. Box 2396, Cameroon

³Institut de Recherche sur les Céramiques, Université de Limoges, IRCER-UMR 7315 CNRS, 14 rue Atlantis, 87068, Limoges, Cedex, France

⁴Laboratory of Theoretical Chemistry (LCT) and Namur Institute of Structured Matter (NISM), University of Namur, Rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium

⁵Department of Chemistry, High Teacher Training College, University of Yaoundé I, P.O. Box 47, Yaoundé, Cameroon

⁶Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, University of Ebolowa, P.O. Box 118, Ebolowa, Cameroon

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history:

Received 30 November 2023

Received in revised form 9 January 2024

Accepted 23 January 2024

Available online 23 January 2024

Keywords:

Geopolymers

foam

porous agent

DFT

HOMO-LUMO gap

This work explores the replacement of Al³⁺ by Fe²⁺ or Fe³⁺ and the effect of porous agent on geopolymers foam formation, using DFT at the level of theory B3LYP/6-31G+(d, p). The obtained results show values of HOMO-LUMO gaps that are respectively 130.46 ; 93.3 and 14.38 kcal.mol⁻¹ for [Al(OH)₄]⁻, [Fe(OH)₄]⁻ and [Fe(OH)₄]²⁻ monomers and; 63.79, 5.65, 155.55 and 36.13 Kcal.mol⁻¹ for oligomers[(OH)₂Al-(O-Si(OH)₃)₂]⁻, [(OH)₂Fe-(O-Si(OH)₃)₂]⁻, [Al-(O-Si(OH)₃)₄]⁻ and Fe-(O-Si(OH)₃)₄]²⁻. Calculations using thermodynamics parameter reveals the most favorable porous agent among the three (silica fume, aluminum powder and oxygenated water) tested. The results reveal that aluminum powder seems to be the best candidate with the lowest Δ_rG (-190.61 kcal.mol⁻¹) and ΔS (-82.94 cal/mol.Kelv).

1. Introduction

Geopolymers are considered as an alternative to Ordinary Portland Cement (OPC) in both construction and oil and gas applications. Geopolymers are three-dimensional network inorganic materials obtained through the polycondensation process when aluminosilicate source materials are mixed with silicate and alkaline solutions [1]. They were discovered by Davidovitch in 1970 and are still considered relatively new. The aluminosilicate generally used include: fly ash, ground granulated blast furnace slag (GBFS) and metakaolin [2], as well as laterite. In general, the choice

of the source materials for making geopolymers depends on factors such as availability, cost, type of application, and specific demand of the end users. Laterite is a raw material abundant and available in tropical zone [3,4]. For this reason laterite has been used for several decades. It is formed from the weathering of tropical rocks, enriched with iron and aluminum elements followed by the reduction of silica content. The solubility is enhanced in alkaline solution [5]. The particularity of this aluminosilicate is the presence of iron species in the structure as shown in the chemical formula (Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-H₂O). In this formula some of the Al³⁺ ions are replaced with Fe²⁺ or Fe³⁺ from the

* Corresponding author.; e-mail: patouossa12@yahoo.fr
<https://doi.org/10.22034/crl.2024.427973.1263>



matrix of kaolinite clay [6]. The substitution of some Al^{3+} by Fe^{2+} or Fe^{3+} in laterite has attracted considerable attention in their potential as material for geopolymerization [7].

Geopolymer foam (highly porous materials) has emerged as one of the most exciting materials over the past few years due to their remarkable properties, low cost and green synthesis protocol. This has attracted their exploration in various high added-value applications [8] including: dye removal [9,10], wastewater filtration [11], heavy metal absorption [12], and thermal insulation [13]. There are several methods used to synthesized geopolymer foam for instance: the use of sacrificial fillers (e.g., polymers) [14], the use of 3D printing sacrificial templates [15] and the incorporation of a foaming agent (e.g., hydrogen peroxide, fine metallic powders) [16, 17, 18] into the geopolymer slurry with the formation of bubbles (the most commonly used method).

Geopolymer foam formation from solid materials is a complex, multistep process roughly comprising of:

- Alkaline depolymerization of the poly (siloxo) framework and dissolution of aluminum;
- Formation of monomers and oligomers from ortho-sialate $(\text{OH})_3 - \text{Si}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OH})_3 / (\text{OH})_3 - \text{Si}-\text{O}-\text{Fe}-(\text{OH})_3$;
- Polycondensation into higher oligomers and polymeric 3D networks [19, 20].

The most fundamental reaction in silica sol-gel

chemistry is the dimerization of two neutral silicic species, $\text{Si}(\text{OH})_4$, which react to produce a dimer, $(\text{OH})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$, and a water molecule [21]. The DFT/CGMC methodology has successfully been used in silicate systems.

Katsoulakis et al. 2003 [22, 23] demonstrated

that the atomic structures of silicate gels are complex, thus the simulation of molecular structures will require a relatively large simulation systems. This will require even more computational cost to capture the pseudoequilibrium state obtained through silica precipitation. Thus, coarse-grain method from atomic to molecular representation will be required to reduce the computational cost [21, 22].

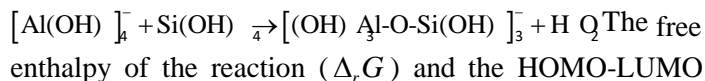
The focus of this work is to evaluate the effect of substitution of Al^{3+} by Fe^{3+} and Fe^{2+} during the process of laterization. The results will reveal whether or not laterite can be used as potential aluminosilicate (able to reduce energy consumption) for geopolymerization reaction (condensation). A method like DFT will be used to study the reaction pathway of the pore formation during geopolymerization with the

three porous agents (silica fume, aluminum powder and oxygenated water).

2. Computational Details

First, we opted for the semi-empirical PM6 method to carry out a preliminary study of the chosen system. This method is less computationally expensive, yet can assist in identifying the different obstacles that might affect a qualitative result. All the structures involved in this study were optimized by the B3LYP functional combined with the base 6-311 + G (d,p) implemented in the Gaussian 09 [24] software. The choice to perform calculations at the B3LYP/6-311 + G (d,p) level of theory was because the method is very effective for the geopolymerization modeling. The global minima were confirmed by the calculation of vibration frequencies.

An example of condensation reaction studied in this work is given below:



The free enthalpy of the reaction ($\Delta_r G$) and the HOMO-LUMO gap ($\Delta \varepsilon$) are respectively presented in equations (1) and (2). For lower value of free enthalpy of the reaction, energy consumption is also low and therefore the reaction in question is thermodynamically favored.

Knowledge of the properties of the frontier molecular orbitals notably their energy is very useful to gauge the chemical reactivity of molecules.

$$\Delta_r G = \sum \alpha \Delta G(\text{product}) - \sum \beta \Delta G(\text{reactant}) \quad (1)$$

$$\Delta \varepsilon_{LUMO} = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} \quad (2)$$

3. Results and Discussions

3.1. Effect of aluminum ion substitution by iron ions

Effect of Al^{3+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} exchange during the oligomers formation has been studied. In fact, geopolymerization is a very complex reaction, procuring in three steps which are: dissolution for the formation of monomers, condensation and polycondensation.

This work focuses on the condensation which is a crucial step of geopolymerization and the one that can be easily monitored. The starting point is therefore monomers and oligomers containing Al^{3+} and subsequently substituting Al^{3+} by Fe^{2+} and Fe^{3+} in order to evaluate the resulting free enthalpy of the reaction ($\Delta_r G$) and the HOMO-LUMO gap ($\Delta \varepsilon$). The results are shown in the table below:

Table 1. Gibbs energies of condensation reactions computed using B3LYP/6-311G+(d,p) method

N°	Condensation reactions	$\Delta_r G$ (Kcal.mol ⁻¹)
1	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]^- + \text{H}_2\text{O}$	-33.30
2	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 2\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [(\text{OH})_2\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-42.80
3	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [(\text{OH})\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_3]^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-53.30
4	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 4\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [\text{Al}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-75.10
5	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^- + \text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [(\text{OH})_3\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]^- + \text{H}_2\text{O}$	-43.60
6	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^- + 2\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [(\text{OH})_2\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-70.60
7	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^- + 3\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [(\text{OH})\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_3]^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-163.40
8	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^- + 4\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^- + 4\text{H}_2\text{O}$	0.64
9	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [(\text{OH})_3\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-88.20
10	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [(\text{OH})_2\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_2]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-46.90
11	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-} + 3\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [(\text{OH})\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_3]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-183.40
12	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow [\text{Fe}-(\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3)_4]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-209.20

Table 1 presents Gibbs energies computed using B3LYP/6-311G+(d,p) method. Starting with oligomers with Al³⁺, results shows a correlation between drop in energy and substitution of OH by Si(OH)₄. This results show that Si(OH)₄ stabilizes the system by decreasing the free energy, rendering it more negative. These results also justify the favorability of experimental silica in the condensation and polycondensation reaction during the synthesis of geopolymers.

Regarding the reactant (monomer) [Al(OH)₄]⁻, the energy of the system (zero point energy) is -546.10 Hartree. When Al³⁺ is replaced by Fe³⁺ and Fe²⁺, the values are respectively -1567.20 and -1567.10 Hartree for [Fe(OH)₄]⁻ and [Fe(OH)₄]²⁻. These results indicate that the substitution of Al by Fe considerably reduces the energy of the system, leading to the conclusion that iron tends to stabilize the system. In addition, this result further explains why laterisation stabilizes rocks, which could justify the fact that there is no other material in nature resulting from the transformation of laterite into another material. The energy (zero point energy) of the [(OH)₃Al-O-Si(OH)₃]⁻, [(OH)₃Fe-O-Si(OH)₃]⁻ and [(OH)₃Fe-O-Si(OH)₃]²⁻ oligomers system are respectively -1062.76, -2083.84 and -2083.82 Hartree. These zero point energy values of the various systems decreases considerably when Al³⁺ is replaced by Fe³⁺ and Fe²⁺. This result corroborates with the previous one regarding the stabilization of the systems by iron. For the oligomers [(OH)₂Al-(O-Si(OH)₃)₂]⁻, [(OH)₂Fe-(O-Si(OH)₃)₂]⁻ and [(OH)₂Fe-(O-Si(OH)₃)₂]²⁻ the results gave -1579.24; -2600.52 and -2600.34 Hartree respectively. Here again the substitution of Al³⁺ by Fe³⁺ and Fe²⁺ leads to stability of the system. The energy value for [(OH)Al-(O-Si(OH)₃)₃]⁻ is -2095.99 Hartree;

when Al³⁺ is replaced by Fe³⁺ and Fe²⁺ the results are: -3117.27 and -3117.21 Hartree respectively. Finally for [Al-(O-Si(OH)₃)₄]⁻, [Fe-(O-Si(OH)₃)₄]⁻ and [Fe-(O-Si(OH)₃)₄]²⁻ the results are respectively: -2612.625, -3633.61 and -3633.77 Hartree.

Overall, the substitution of Al³⁺ by Fe³⁺ and Fe²⁺ stabilises the system because the energies decrease considerably. DFT results thus explain the choice of laterite as the raw material for geopolymerization. In fact as is known experimentally, laterite is a raw material obtained during the physico-chemical alteration of the parent kaolinitic rock under the effect of erosion. During this alteration, a part of Al atoms are substituted by Fe atoms. Quantum methods like DFT have the advantage of being able to predict reactions pathway and thus provide justification for their existence. Using DFT it was been demonstrated that laterite is a raw material use a source of aluminosilicate in the synthesis of geopolymers. The results obtained in the Table 1 show that laterite is indeed suitable, as the free enthalpy values of the reactions involving iron are lower than those involving aluminum. Thus looking at reaction 1, 5 and 9 in the Table 1, the values of $\Delta_r G$ are equal to -33.30, -43.60 and -88.20 Kcal.mol⁻¹ respectively. The same observation is made for reactions 2, 6 and 10, where the values of $\Delta_r G$ are -42.80, -70.60 and -46.90 kcal.mol⁻¹ respectively. This means that from an energy point of view, reactions with kaolinite consume more energy than those with laterite.

In addition, the molecular orbitals (HOMO and LUMO) of the reactants were used to calculate the energy gap between these orbitals. It should be noted that the energy gap is used to determine the reactivity index of molecules; the smaller it is, the more reactive is the molecule. The results are shown on Table 2 below:

Table 2. HOMO, LUMO and Gap energies for monomers and oligomers

Compounds	ϵ_{HOMO} (Hartree)	ϵ_{LUMO} (Hartree)	$\Delta\epsilon$ (Hartree)	$\Delta\epsilon$ (kcal mol ⁻¹)
Si(OH) ₄	-0.33468	-0.05012	0.28456	178.5641033
[Al(OH) ₄] ⁻	-0.09475	0.11315	0.2079	130.4592251
[Fe(OH) ₄] ⁻	-0.05759	0.09109	0.14868	93.29811246
[Fe(OH) ₄] ²⁻	0.14529	0.16821	0.02292	14.38251774
[(OH) ₃ Al-O-Si(OH) ₃] ⁻	-0.09088	0.01802	0.1089	68.33578455
[(OH) ₂ Al-(O-Si(OH) ₃) ₂] ⁻	-0.05544	0.04622	0.10166	63.79261577
[(OH) ₂ Fe-(O-Si(OH) ₃) ₂] ⁻	-0.10602	-0.09701	0.00901	5.653860595
[Al-(O-Si(OH) ₃) ₄] ⁻	-0.18983	0.05805	0.24788	155.5470549
Fe-(O-Si(OH) ₃) ₄] ²⁻	0.07769	0.13527	0.05758	36.13199701

Table 2 highlights the results of HOMO, LUMO and Gap energies (reactivity index) of different compounds. After computing, results show that for the monomers used for condensation, the energy gap values of Si(OH)₄, [Al(OH)₄]⁻, [Fe(OH)₄]⁻ and [Fe(OH)₄]²⁻ are 178.56, 130.46, 93.3 and 14.38 kcal.mol⁻¹ respectively. This result shows that the substitution of Al³⁺ by Fe³⁺ makes the system more reactive. This result corroborates the previous results. It is observed that when Al³⁺ is replaced by Fe²⁺, the molecule obtained is more reactive than when Al³⁺ is replaced with Fe³⁺. These results also corroborate the experimental results where it was observed that the goethite present in non-calcined laterite is at the origin of its reactivity in the presence of an alkaline solution.

For the oligomers, the HOMO-LUMO gap of [(OH)₂Al-(O-Si(OH)₃)₂]⁻ is 63.79261577 kcal.mol⁻¹ and that of [(OH)₂Fe-(O-Si(OH)₃)₂]⁻ is 5.653860595 kcal.mol⁻¹. This result implies that the substitution of Al³⁺ by Fe³⁺ makes the final compound more reactive. For another oligomer [Al-(O-Si(OH)₃)₄]⁻ the value of the

HOMO-LUMO gap is 55.5470549 kcal.mol⁻¹. When

Al³⁺ is replaced by Fe²⁺, this value is 36.13199701 kcal.mol⁻¹ for Fe-(O-Si(OH)₃)₄]²⁻. These results show that for a potential polycondensation reaction, oligomers containing iron elements are more favorable to the formation of the geopolymer network than oligomers containing only Al.

3.2. Energetic evaluation of pore-forming reactions by three porous-agents: hydrogen peroxide (H₂O₂), aluminum powder (Al) and silica fume (Si)

Porous materials are also being developed because of their potential applications. The synthesis of these materials requires the presence in the reaction system of a pore-forming agent (porous agent), capable of stimulating the formation of pores; there are several such agents, including silica fume, hydrogen peroxide and aluminum powder.

Since the aim of research and development is to reduce energy expenditure, it is necessary to rank the pore-forming agents available in order of their energy expenditure during the reaction. In this work, three pore-forming reactions were studied as shown in **Table 3** with their free enthalpy and entropy evaluated.

Note that, free enthalpy ($\Delta_r G$) is a thermodynamic quantity that can be used to determine or define the energy required for a reaction to occur.

When $\Delta_r G > 0$, the reaction is endergonic and consumes energy (requiring external energy); when $\Delta_r G < 0$, the

reaction is exergonic (releasing energy instead). It is therefore beneficial for the free enthalpy to be negative. Entropy characterizes the disorder of a reaction, so this value should be as small as possible. The results obtained are shown in the following table:

Table 3: Gibbs energies and Entropies pore-forming reactions

Pore-forming reactions	$\Delta_r G$ (kcal mol ⁻¹)	ΔS (cal/mol.Kelv)
$4\text{H}_2\text{O} + \text{Si} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Si}(\text{OH})_4$	-151.2291	-79.712
$\text{Al} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \frac{3}{2}\text{H}_2$	-190.6075	-82.944
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	-12.29008	13.789

Table 3 shows that the free enthalpy values of the pore-forming reactions from silica fume, aluminum powder and hydrogen peroxide are -151.2291, -190.6075 and -12.290087 kcal mol⁻¹ respectively. These negative values indicate the endothermic nature of the three reaction types, which is in agreement with the experimental results. In addition, these results show that aluminum powder is the pore-forming agent whose use allows the lowest amount of energy. Theoretical calculations can therefore contribute in choosing a reaction component. Furthermore, the entropy values for the three previous reactions are respectively equal to -79.712, -82.944 and 13.789 cal/mol.Kelv. This result indicates that the reaction system leading to the formation of pores with aluminum powder is the weakest compared with the other two; a result that corroborates that of free enthalpy.

4. Conclusion

The aim of this work was first to study the impact of the substitution of Al³⁺ by Fe³⁺/Fe²⁺ during the condensation step (formation of oligomers) and secondly to evaluate the reaction energy of the pore formation during geopolymer foams synthesis with three porous agents (silica fume, aluminum powder and oxygenated water). This was done using Density Functional Theory (DFT) calculations. Computational chemistry has enabled us to understand that laterite can be used as potential raw materials for geopolymerization since the reactions involved in these materials consume less energy compared with other raw materials such as metakaolin. The Gibbs energies involve [Al(OH)₄]⁻, [Fe(OH)₄]⁻ and [Fe(OH)₄]²⁻ are -33.3, -43.6 and -88.2 cal/mol.Kelv. In addition, these results corroborate those obtained experimentally. Several experimental studies have shown that clay needs to be calcined at least 700°C to be activated, whereas for laterite, 550°C is sufficient to activate the system. On the other hand, the results show that the different energies converge towards the same conclusion, which is that, of the three pore-forming

agents, silica fume, aluminum powder and hydrogen peroxide, the best in terms of energy is aluminum powder. This is because it consumes the smallest amount of energy, and the reaction it undergoes is the least disordered possible ($\Delta_r G = -151.2291$, -190.6075 and -12.29008 kcal mol⁻¹ and $\Delta S = -79.712$, -82.944 and 13.789 cal/mol.Kelv for the reaction involving Si, Al and H₂O₂ respectively).

Highlights :

- DFT method was used to study the effect of Al³⁺ substitution by Fe³⁺ or Fe²⁺ and the reactions of pore formation during foams synthesis;
- Monomers and oligomers containing Al³⁺ are less reactive than those with Fe³⁺ or Fe²⁺;
- Foam synthesis reactions with Si, Al and H₂O₂ are all exothermic ;
- The pore-forming agent with the lowest energy consumption is Al powder.

Conflict of interest:

The authors do not have any conflict of interest with other entities or researchers.

References

- [1] J. Davidovits, Geopolymers—Inorganic polymeric new materials. *Therm. Anal.*, 37(1991) 1633–1656.
- [2] J. Yuan, P. He, D. Jia, C. Yang, Y. Zhang, S. Yang, Z. Yang, X. Duan, S. Wang and Y. Zhou, Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. *Ceram. Int.* 42 (2016) 16184–16190.
- [3] C.A. Oyelami, J.L. Van Rooy, A review of the use of lateritic soils in the construction/development of sustainable housing in Africa: a geological perspective. *Afr. Earth Sci.* 119 (2016) 226–237.
- [4] L. Mbumbia, A. Mertens De Wilmarsa and J. Tirlopcp, Performance of Lateritic soils bricks fired at low temperature: a case study of Cameroon. *Build Mater.* 14 (2000) 121–131.
- [5] S. Subaer, A. Haris, A. Irhamsyah and N. Akifah, Physico-mechanical properties of geopolymer based on

- laterite deposit Sidrap, South Sulawesi. *Phys.: Conf. Ser.* 1244 (2019) 01237.
- [6] E. Obonyo, E. Kamseu, P. Lemougna, A. Tchamba, U. Melo and C. Leonelli, A sustainable approach for the geopolymerization of natural iron-rich aluminosilicate materials. *Sustain. For.* 6 (2014) 5535–5553.
- [7] D. S. Perera, J. D. Cashion, M.G. Blackford, Z. Zhang and E. R. Vance, Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of ~2. *Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2697–2703.
- [8] R. M. Novais, R.C. Pullar and J.A. Labrincha, Geopolymer Foams: an Overview of Recent Advancements. *Progress Mat. Sci.* 109 (2019) 100621.
- [9] A. Salehi, E. K. Najafi, Green cylindrical mesoporous adsorbent based on alkaliactivated phosphorous slag: synthesis, dye removal, and RSM modeling. *Adsorption.* 24 (2018) 647–666 .
- [10] M. Youmoue , R.T.T. Fongang, A. Gharzouni, R.C.Kaze, E. Kamseu, V.M. Sglavo, , I. T. Kenfack, B. Nait-Ali and S. Rossignol, Effect of silica and lignocellulosic additives on the formation and the distribution of meso and macropores in foam metakaolinbased geopolymer filters for dyes and wastewater filtration. *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 642.
- [11] T. Luukkonen, A. Heponiemi, H. Runtti, J. Pesonen, J. Yliniemi and U. Lassi, Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 18 (2019) 271–297.
- [12] A.P.F. Caetano, J. Carvalheiras, L. Senff, M. P. Seabra, R. C. Pullar, J. A. Labrincha , R.M. Novais, Unravelling the affinity of alkali-activated fly ash cubic foams towards heavy metals Sorption, *Materials.* 15 (2022) 1453.
- [13] B. Chengying, G.Franchin, High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment. *Mater. Res.* 17 (2017)1–9.
- [14] K.Okada, A. Imase, T. Isobe and A. Nakajima, Capillary rise properties of porous geopolymers prepared by an extrusion method using polylactic acid (PLA) fibers as the pore formers. *Eur. Ceram. Soc.* 31(2011) 461–467.
- [15] G. Franchin, P. Colombo, Porous geopolymer components through inverse replica of 3D printed sacrificial templates. *Ceram. Sci. Technol.* 6 (2015)105–112.
- [16] J.L. Bell, W.M Kriven, Preparation of ceramic foams from metakaolin-based geopolymer, gels. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 29 (2009) 96–111.
- [17] A.R.R. Kalaiyarrasi, P. Partheeban, Metakaolin geopolymer foam using aluminium powder. *Inter. Emerging Tech. Adv. Eng.* 7 (2017) 2250–2459.
- [18] E. Kranzlein, H. Pollmann and W. Krcmar, Metal powders as foaming agents in fly ash based geopolymer synthesis and their impact on the structure depending on the Na/Al ratio. *Cem. Concr. Compos.* 90 (2018)161–168.
- [19] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo and A. Fernández-Jiménez, in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* (2015).
- [20] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. *Mater. Sci.* 42 (2007) 729–746.
- [21] C. E. White, J. L. Provis, T.Proffen, J. S. J van Deventer, Quantitative mechanistic modeling of silica solubility and precipitation during the initial period of zeolite synthesis. *Phys. Chem. C.* 115 (2011) 9879–9888.
- [22] M. A. Katsoulakis, D. G. Vlachos, Coarse-Grained Stochastic Processes for Microscopic Lattice Systems. *Chem. Phys.* 119 (2003) 9412–9427.
- [23] C. Abhijit, G. V. Dionisios, A. K. Markos, A. Chatterjee, D. G. Vlachos, M. A. Katsoulakis, Spatially adaptive lattice coarse-grained Monte Carlo simulations for diffusion of interacting molecules. *Chem. Phys.* 121 (2004) 11420–11431.
- [24] M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V.Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT.(2009).



Contents lists available at ScienceDirect

Heliyon

journal homepage: www.cell.com/heliyon

Natural iron-aluminosilicate as potential solid precursor for supplementary cementitious materials: A comparative study with other aluminosilicates

Joelle Nadia Nouping Fekoua^{a,b,c,f,*}, Paul Venyite^{a,b}, Seunkole Bila^d,
Elie Kamseu^{b,e,**}, Gouet Bebga^f, Myriam Hanuskova^e, Giovanni Dal Poggetto^e,
Sylvie Rossignol^c, Cristina Leonelli^e

^a Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

^b Laboratory of Materials, Local Materials Promotion Authority, MINRESI/MIPROMALO, P.O. Box 2396, Yaoundé, Cameroon

^c UMR CNRS 7315, CEC, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, 12 Rue Atlantis, Limoges, France

^d Laboratory of Mechanical and Civil Engineering- Polytechnic National High School of Yaounde, Universitu of Yaounde I, P.O.Box 8390, Yaounde, Cameroon

^e Department of Engineering "Enzo Ferrari", University of Modena and Reggio Emilia, ViaP. Vicarelli 10, 41125, Modena, Italy

^f Computational Chemistry Laboratory, High Teacher Training College, University of Yaounde I, P.O. Box 47, Yaounde, Cameroon

ARTICLE INFO

Keywords:

Laterite

Climate-conditions

Supplementary cementitious materials

Géopolymer

Reactivity

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the impact of the geographic and climatic conditions on laterites properties and on geopolymerization based-laterite. Four different laterite deposits in the four geographical zones of Cameroon were studied. This included the center, north, south and west corners of Cameroon, having chemical composition of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 88.94, 87.6, 89.13$ and 78.97% , respectively. The center and south laterites from the black forest, with high pluviometry and relative humidity, show significant amounts of Fe_2O_3 . While the west laterite from grass field - mountainous areas and the north-laterite from plain arid and semi-arid climate still show lower iron concentrations. The IR absorption bands of the different laterites appear between 1007 and 1047 cm^{-1} ; characteristic bands of aluminosilicate. The BET (Brunauer-Emmett-Teller) Specific surface area values are comprised in the range of $[21.9, 24.1 \text{ m}^2/\text{g}]$ for non-calcined laterite and between $[45.6$ and $123.5 \text{ m}^2/\text{g}]$ for laterites calcined at $550 \text{ }^\circ\text{C}$ and $575 \text{ }^\circ\text{C}$. The main particle size values are $5.71, 6.37, 7.43$ and $8.45 \text{ }\mu\text{m}$ for center-laterite, west-laterite, north laterite and south-laterite, respectively. Although, they differ in the degree of laterization, all the laterites present almost total conversion to geopolymers, due to the presence of amorphous kaolinite and reactive goethite. However, the iron content has significant impact on the globular microstructure. The particle size of laterites, their high values of BET surface area and their significant reactivity make them promising substitutes to metakaolin and other supplementary cementitious materials.

* Corresponding author. Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon.

** Corresponding author. Laboratory of Materials, Local Materials Promotion Authority, MINRESI/MIPROMALO, P.O. Box 2396, Yaoundé, Cameroon.

E-mail addresses: noupiming@yahoo.fr (J.N. Nouping Fekoua), kamseuelie2001@yahoo.fr (E. Kamseu).

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17750>

Received 28 February 2023; Received in revised form 22 June 2023; Accepted 27 June 2023

Available online 5 July 2023

2405-8440/© 2023 Published by Elsevier Ltd.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

In the tropics, iron-rich aluminosilicates, generally called laterites [1] are abundantly available. Many researches have been carried out on their use as aluminosilicate solid precursor [2]. Laterite belongs to the class of clayey materials with kaolinite as principal mineral. Found in tropical and subtropical areas, laterites are formed during the alteration of kaolinitic rocks [3,4]. The process of transformation of kaolinite has been described to take place naturally through corrosion of aluminum minerals, giving birth to iron bearing minerals associated with kaolinite (goethite and hematite) [3]. The particularity of this iron-rich aluminosilicate is its amorphous or poorly crystallized structure. In fact, the kaolinite has some series of octahedral Al^{3+} and Si^{4+} replaced by Fe^{3+} and/or Fe^{2+} . The consequences of these natural chemical inclusions are reduction in crystallinity and increase in specific surface area, with the ability of the particles to flocculate in aqueous solution; indicates that, the reactivity of laterite is achieved between 250 and 800 °C of calcination [5,6] (temperature interval at which the specific surface area increases up to around 120 m²/g). Another research shows that, lateritic bauxites is formed in -situ by the intensive leaching and alteration of the basaltic parent rock, and the process of bauxitization followed the path of deferruginization and destruction of kaolinite [7].

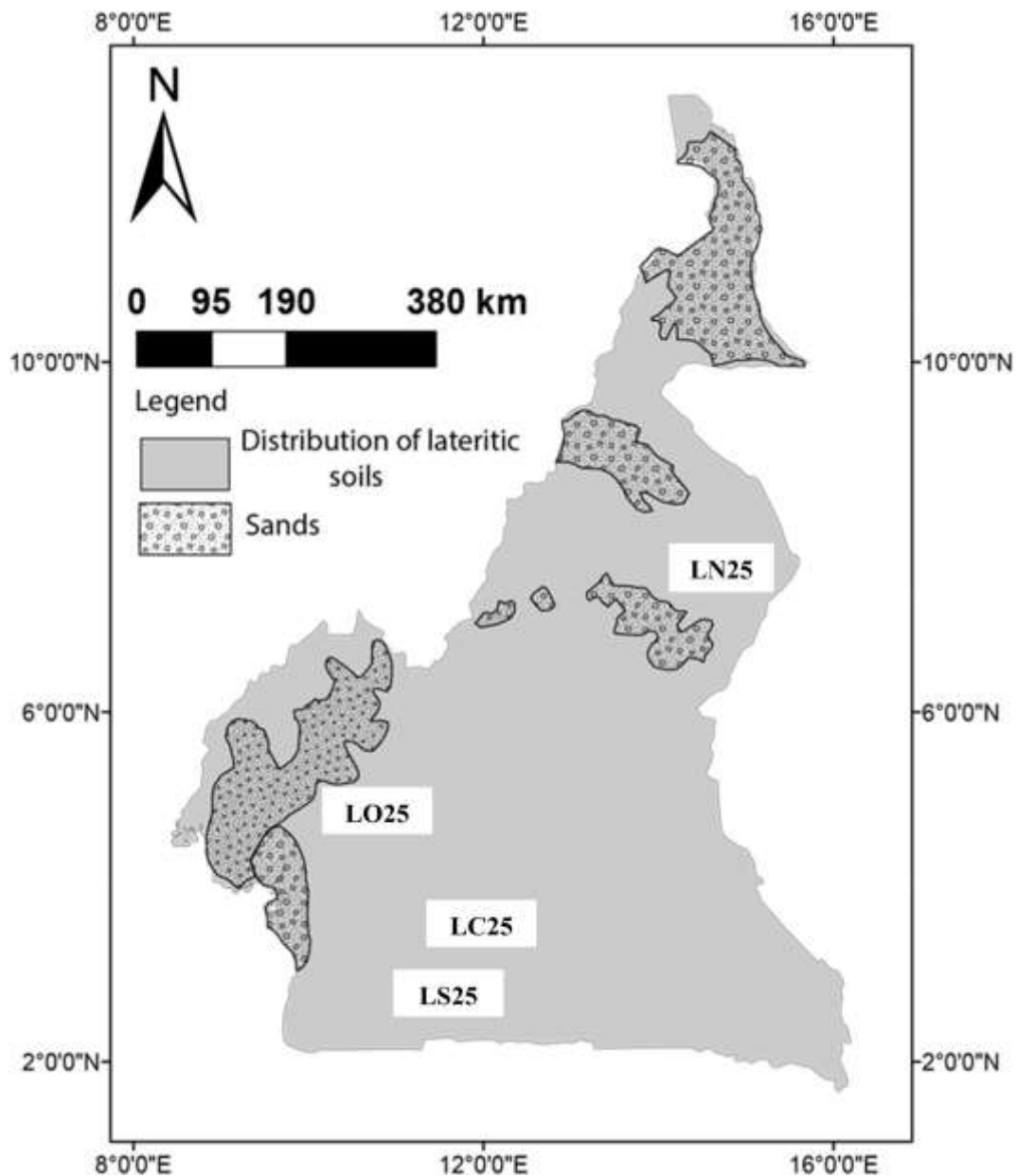


Fig. 1. Distribution of latéritic soils in Cameroon.

The parent materials of tropical soils are weathered under climatic conditions that are favorable for the development of lateritic soils. According to French pedological classification [8], three units of red tropical soils, i.e., ferruginous soils, ferrallitic soils and ferrisols are defined. The results of the analysis of these soils show similarities, as well as differences. Amongst the various soil classifications, ferruginous soils occur in more arid zones with pronounced dry seasons. Ferrisols, and ferrallitic soils occur in more humid areas with dense vegetation. Since each group of soils occurs in regions having different climatic conditions, it is likely that climate plays a major role in development of laterite. [9], in describing the factors that influence soil weathering in tropical regions, placed considerable emphasis on the part played by rainfall distribution, profile drainage, and age or exposure duration to soil forming processes. The following Fig. 1 shows the distribution of lateritic soils in Cameroon. Generally, Cameroon is located in the Central African forest zone between longitude 12.354722 (12° 00' E) and latitude 7.369722 (6° 00' N), but the areas of interest for this work are central-Yaounde region (Latitude = 03° 53' 5" N & Longitude = 11° 53' 0" E), Noth-Ngaoundere region (Latitude = 07° 19' 0" N & Longitude = 13° 34' 60" E), South-Ebolowa region (Latitude = 02° 54' 00" N &

Longitude = 11° 09' 00" E) and Ouest-Dschang region (Latitude = 5° 30' 37" N & Longitude = 10° 3' 12" E). Which Codes are LC25, LN25, LS25 and LW25 respectively.

The use of laterite has been, and is still very common in World [10]. Civil engineering studies of these materials are now in progress, with focus on their use in road and earth dam construction. The main uses of laterites in construction are the production of Compressed Earth Blocks (CEB) [11] and geopolymer [12]. However, they have received very few attentions as supplementary cementitious materials.

Cement is the most important constituent of mortar development. It is well known that the problem of CO₂ emissions into the atmosphere causes a negative effect on the environment and human health. Different human activities including fossil fuel burning, cement production, and deforestation are the main sources of CO₂-emission [13]. That is why many researchers are working on how to substitute the cement content in mortar, without reducing the properties of the final product. On the other hand, aluminosilicate precursors have been identified as corrective additives to mitigate and prevent deteriorative alkali aggregate reactivities (AAR) in Portland cement concretes. AAR is a major durability issue of concretes, often referred to as "Concrete cancer". Thus, Metakaolin (MK) and fly ash have been used in many cases as supplementary cementitious materials [14,15]. It has been shown that the substitution of cement by MK in the range of 5–20% can ameliorate concrete properties, including its durability. MK is extensively described in the literature as a solid precursor for the production of geopolymer [16]. As the amorphous Al₂O₃ and SiO₂ contents grow higher than 70%, the capacity to fix chemical ions like Ca²⁺, Na⁺, K⁺, etc, and their high effectiveness in enhancing concrete properties have captured the attention of researchers. Their potential in producing more cohesive and dense concrete also allow their use as supplementary cementitious materials (SCMs) [14,15]. In the case of fly ash (FA), its utilization in mortar/concrete as partial replacement of cement is commonly around 30 wt% and globally, most of the FA is disposed of in landfills which possess environmental problem [17]. For A ground blast-furnace granulated slag their use in the production of construction materials is also to substitute cement in mortar formulation, due to its pozzolanic property. It interacts with calcium hydroxide to form an additional amount of a low-basic hydrated calcium silicate in a hardened cement paste structure [18]. The strength of the blended cement with increasing dosages of slag varies in different ways. Small amounts of slag in cement increase slightly the compressive and flexural strengths in comparison with the blended cement without an additional CEM I. Furthermore, many tests, including thermogravimetric, X-ray fluorescence and X-ray diffractometric analyses have been done on other aluminosilicates (slag, fly ash and pozzolan) and the results show that they can be used for SCMs to reduce CO₂ emissions and mitigate AAR in concrete structures [13,19].

As cementitious materials are the most essential ingredients for concrete, the objective of this study is to investigate the properties of this abundantly available raw material formed in tropical zone (laterite) and exhibit its applicability as industrial supplementary cementitious material. This investigation will stem from the role of climate on the lateritization process to the characteristics of the different lateritic materials as SCMs compared to other SCMs.

2. Experimentation and characterization methods

2.1. Raw materials and preparation of alkaline activated laterite

The lateritic soils used in this work were collected in four regions of Cameroon. The first one was collected from Awae - center region of Cameroon (LC25), the second was collected from Ngaoundere, in the northern part of Cameroon (LN25), the third one was collected from Ebolowa - South of Cameroon (LS25) and the fourth was collected from Dschang - West of Cameroon (LW25). After the collection, all the samples were dried in an oven at 105 °C for 24 h, in order to remove residual water and facilitate the grinding process. In fact, according to previous work, the TGA of laterites show that Physisorbed water is generally evaporated between 45 and 100 °C [20] Then, they were ground up separately to total particles passing through a 75 µm sieve. After which they were calcined at three temperatures (550, 575 and 600 °C) for 4 h at a heating rate of 5 °C/min in a programmable electric furnace. Variation in temperature was done to best activation temperature for each of the soils. The four groups of laterites: non-calcined (LC25, LN25, LS25 and LW25); 550°C-calcined (LC550, LN550, LS550 and LW550); 575°C-calcined (LC575, LN575, LS575 and LW575) and 600°C-calcined (LC600, LN600, LS600 and LW600) were submitted to different analysis. First, to evaluate the effect of the calcination temperature on laterites properties. Secondly, the properties of these calcined laterites were compared to those of MK, FA, pozzolan and slag, with the aim to justify the use of laterites as supplementary cementitious material. Then, 8 M NaOH solution add to each of the non-calcined laterites to study the effect of NaOH attack on the dissolution and reactivity of these raw laterites. Finally, the ability of the raw laterite to develop geopolymerization was evaluated by adding a quantity of rice husk ash (RHA) to different laterites. RHA is a potential source of amorphous silica. The alkaline activated laterite samples were formulated by mixing separately, the non-calcined

laterites with 20 wt% RHA and the 8 M NaOH solution at a constant liquid/solid ratio of 0.6 [21]. The different viscous pastes obtained were poured into cylindrical molds with dimensions 20 (diameter), 40 (height) cm and sealed in plastic bags in order to prevent water evaporation during the setting and hardening, then, stored at room temperature ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) for 24 h before demolding. The cylindrical specimens were labeled GC, GN, GS and GW from the laterites LC25, LN25, LS25 and LW25 respectively, were used to evaluate structural and microstructural properties after 28 days.

2.1.1. Characterization methods

The chemical composition of the lateritic soil samples was determined by X-ray fluorescence (XRF). For this purpose, a good preparation of the material was done. This included the preparation of the pellets by vitrification and the calculation of the loss on ignition. The pellets were made in a furnace at 1600°C and then X-rayed in the PANATICAL Zetium apparatus at a power of 1 KW.

The particle size distribution was evaluated with HORIBA LA-950 laser granulometer apparatus. The suspension made with water was introduced in the system using Fraunhofer theory. The S_{BET} values were obtained with a Micrometric Tristar II 3020 instrument. The sample was first degassed for 4 h at 110°C .

To determine the specific surface area, the solids were cooled under vacuum to cryogenic temperature (using liquid nitrogen). Nitrogen gas was dosed to the solid in controlled increments. After each dosage of adsorbent gas, the pressure was allowed to equilibrate and the amount of adsorbed gas was determined. The surface area was then calculated from the amount of gas required to form a monolayer, using the Brunauer Emmett and Teller (BET) equation.

Thermal behaviour was measured using the "SDT Q600 from TA instruments". The analysis of the materials was carried out under the following conditions: from 30 to 900°C at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ for 15 min. A quantity of approximately 30 mg was introduced into a platinum crucible under a sweep of air. The sample and reference were placed in two identical platinum crucibles.

The chemical bond structures were monitored using Fourier transform infrared spectroscopic measurements, carried out in transmittance mode before being processed in absorbance mode by a "Thermo Fisher Scientific Nicolet 380" spectrometer two operating modes are possible on the instrument: ATR (Attenuated Total Reflection) mode and pellet mode. In the case of ATR, the mixture in the form of liquid to be studied is deposited directly on the diamond and the apparatus is switched on to obtain the acquisitions. The acquisitions are obtained between 500 cm^{-1} and 4000 cm^{-1} . The number of scans is 64 and the resolution is 4 cm^{-1} . In the case of pellets, which have been used in this work, a well ground mixture containing 0.1 g of KBr and a fine quantity of material to be analysed was introduced into a cell and pressed to 10 tons. The resulting pellet was placed in the instrument for characterisation. The OMNIC software was then used for data acquisition and processing in both cases. In order to eliminate the CO_2 contributions from the air present in each spectrum, a straight line between 2400 and 2800 cm^{-1}

The different diffractograms of the powders were obtained on a D8 DAVINCI apparatus using $\text{CuK}\alpha$ radiation such that $\lambda\text{K}\alpha = 1.54186\text{ \AA}$ and a graphite back monochromator. The range of analysis is in the angular range from 5° to 70° with a step size of 0.02° and an acquisition time of 2s. The crystalline phases present in the material were identified using the EVA software.

The microstructure was uncovered with the aid of using a JEOL JSM-6500 F Scanning Electron Microscope (SEM) with an acceleration voltage of 10.0 kV. It is a technical method for surface analysis that permits observations up to nanometric scale. Before being observed, a thin layer of palladium (Au/Pd) was deposited on samples. This metallization avoids the accumulation of charges on the sample surface and reduces the penetration depth of the beam, thus improving the SEM image quality.

3. Results and discussion

3.1. Chemical composition, mineralogy, thermal behavior, particles size distribution and specific surface area of raw laterites

Table 1 highlights the chemical compositions of the four raw laterite samples used in this work. The most dominant oxide in the dark forest laterite of the Centre Region of Cameroon (LC25) is Fe_2O_3 (53%). Even though, SiO_2 (42% and 34%) is most significant in the laterites of the south (LS25) and the west (LW25) zones, Fe_2O_3 is closely followed with 32% and 30%, respectively. The high iron content of the lateritic soils of these zones can be justified by their proximity to the Mbalam and the Nkout iron ore deposits in the South Region of Cameroon. This is equally associated to the high precipitations in these zones, enabling the transportation of leached iron minerals. The hot humid climate could also be a contributing factor, by accelerating the laterization processes. The laterites of the semi-arid zone of the north is significantly dominated by Al_2O_3 , due to the proximity of the three bauxite deposits (Mini-Martap, Ngaoundal and Makan) in the Adamawa Region of Cameroon [22]. The Si/Al molar ratios of 1.1, 0.72, 2.8 and 1.9 for LC25, LN25, LS25 and LW25, respectively, are comparable to good aluminosilicate precursors like MK, fly ash and granulated blast furnace slack, suitable for geopolymerization and SCMs [23,24]. Also, despite the differences in the Si/Al and Si/Fe molar ratios of laterites of the four zones, their $\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 > 90$. This is close with that of highly reactive aluminosilicates like metakaolin and fly

Table 1
Chemical compositions of the raw laterites from XRF.

Samples	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	K_2O (%)	LiO	Si/Al	Si/Fe
LC25	21	16	53	1	1	8	1.1	0.53
LN25	29	34	24	1	-	12	0.72	1.6
LS25	42	16	32	1	1	8	2.8	1.75
LW25	34	15	30	1	-	20	1.9	1.5

ash.

Fig. 2A presents the X-ray diffractograms of LC25, LN25, LS25 and LW25. All the samples have, in varying amounts, the following mineralogical phases: kaolinite, hematite, goethite, quartz and gibbsite. Except for LC25, anatase is equally contained in all the laterites. As shown by the chemical composition (Table 1), the lower of quartz and kaolinite peaks associated with LC25 and LW25 tie with the low SiO₂ content. However, quartz peaks visualized as sand grains are more intense on LW25, which translate that the SiO₂ here is mostly present. In LW25, all the mineral phases are present, suggesting an intermediate stage of laterization. Contrarily, LC25 of the forest zone is composed mostly of goethite and hematite, suggesting an advance stage of corrosion (laterization). The extensive degree of laterization is probably aided by the warm moist environment of the tropical rainforest. Kaolinite peaks are more intense on LN25 and LS25, indicating a more semicrystallized kaolinite phase, different to the quasi amorphous kaolinite phase in LC25 and LW25. The higher levels of kaolinite and gibbsite in LN25 and LS25 are associated to their Al₂O₃ compositions (Table 1). Based on the conspicuous nature of mineral phases in the south forest zone and semiarid northern zone, it is probable that the soils are highly laterized. The advanced corrosive nature of the soils can be associated to the heavy precipitations accompanied by intense sunshine (see Fig. 2).

Fig. 2B evidences the FTIR spectra of different laterites under study. The bands at 3696 cm⁻¹ and 3625 cm⁻¹ are characteristic of the hydroxyl group (OH) of kaolinite goethite and gibbsite [21,25]; confirming their presence in all the four samples. The absorption bands at 3319, 3433, and 3363 cm⁻¹, typical to (d) LW25 correspond to OH stretching of water molecules and organic matter content. This stalemates with the high loss on ignition recorded by LW25 (Table 1). The absorption band at 1027 cm⁻¹ is characteristic of Si-O bonds of crystalized quartz. The absorption band at 1007 cm⁻¹ is the principal band that demonstrates the aluminosilicate: Si-O-M (M = Si, Fe and Al) [26], typical of the laterites under study. The absorption band at 905 cm⁻¹ is linked to Si-O of stretched kaolinite. This band is less intense in LW25, elucidating quite low content of semi-amorphous kaolinite. The bands at 785 and 744 cm⁻¹ are linked to

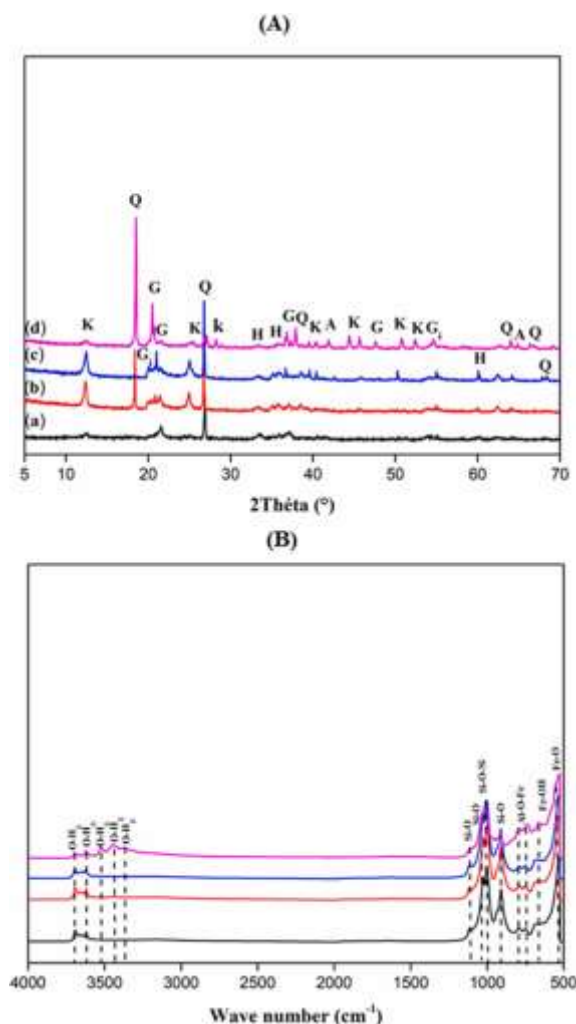


Fig. 2. (A)XRD patterns and (B) FTIR spectra of (a) LC25, (b) LN25, (c) LS25 and (d) LW25 samples. PDF Files: kaolinite (K: 00-005-0143), quartz (Q: 04-006-1757), hematite (H: 04-015-9569), goethite (G: 04-015-8212), anatase (A: 04-014-0490), gypsite (Gi: 00-33-0018).

the Al-OH of gibbsite. The absorption band at 674 cm⁻¹ is responsible for Fe-OH bond of goethite. The last band at 532 cm⁻¹ is characteristic of Fe-O of hematite.

Fig. 3 highlights the thermal behavior (mass loss and heat flow curves) of the four raw laterites. According to Fig. 3A, each curve presents three thermal phenomena corresponding to the mass loss when physico-chemical reactions happen as laterite are placed in temperature. The mass loss that occurs below 200 °C is due to the loss of physically adsorbed water. This is represented on the heat flow curves (Fig. 3B) of LS25 and LW25 by an endothermic peak. The presence of exothermic peaks on LC25 and LN25 curves can be due to the background during manipulation. Between 250 °C and 350 °C, the significant water loss from both samples LN25 and LW25 are 5% and 20%, respectively. The samples LC25 and LS25 seem to have most of their ions in the form of oxides and less hydrated. At around 500 °C, the endothermic peaks in Fig. 3B correspond to the decomposition of the mineral kaolinite [27,28]. This decomposition usually takes place at around 575 °C [29]. The relatively low temperature of the decomposition of kaolinite in the laterite is linked to the intensive octahedral substitution of Al³⁺/by Fe³⁺/Fe²⁺, a substitution that significantly reduces the crystallinity of kaolinite and by the way, their anticipates their decomposition. After 500 °C no further mass loss is observed. It can be said that the only difference between these curves and those of kaolin is the mass loss due to goethite decomposition, between 250 and 350 °C. Comparing the TGA profile of the four laterite samples, they all have three mass losses. The first corresponds to physisorbed water, the second and the third are associated to OH hydroxyl which is due to the removal of the octahedral Al or Fe ions alongside the concurrent removal of structural hydroxyl groups. This behavior is closely related to those of other aluminosilicates [30]. In fact, according to literature [30], TGA of kaolin shows a weight loss below 200 °C and another one above 450 °C, which are represented by two endothermic pics on the corresponding heat flow curves [31]. Concerning Fly Ash (FA), the TGA curve shows three mass loss regions, corresponding respectively to loss of humidity (below 100 °C), dehydration (100-340 °C) and the decomposition of CaCO₃ [32]. According to Ref. [33], slag TGA presents also three mass losses; the one below 200 °C is related to the removal of moisture. To conclude, the thermal behavior of laterite is closely related to that of MK, FA and slag, as the conventional supplementary cementous material. The main deviations is pointed to the replacement of Al³⁺ with Fe³⁺ and Fe²⁺ ions through the laterization process.

Fig. 4 provides the physical aspects of laterites before and after calcination. Laterites have generally red color due to the high quantities of iron oxide compared to kaolin. The results evidence that when laterites are calcined, the color becomes darker; in

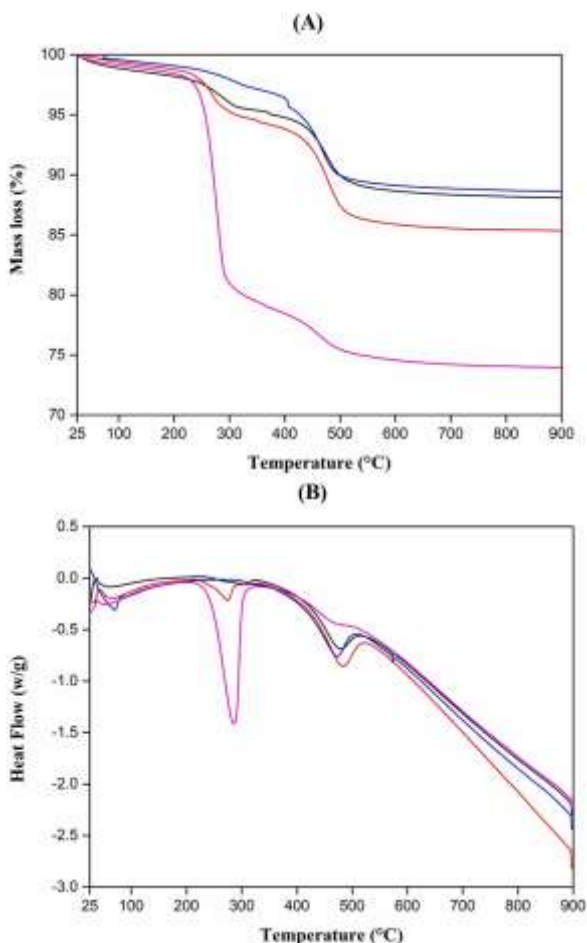


Fig. 3. (A) Thermal behavior and (B) Heat flow of () LC25, () LN25, () LS25 and () LW25 samples.

consequence of the transformation of goethite into hematite, as it has been seen in TGA and DTA curves (Fig. 3A and B). The different colors observed from one sample to another before calcination is due to the quantity of hematite in each sample, based on climatic conditions.

Fig. 5 (5A, 5B and 5C) presents the particle size of laterites samples under this study. From the results, the phenomenon of laterization involves particles coarsening resulting from the iron inclusion and substitution in the kaolinitic framework. The coarse particles of LW25 is obviously affected by the amount of silica with significant fractures. By the way, the volume of fine particles (D_{10}) are around 5.7, 6.4, 7.4 and 8.5 μm for LC25, LW25, LN25 and LS25, respectively. When laterites are calcined at 550 °C, the values are 1.4, 1.6, 2.5 and 1.7 μm , respectively. The result shows that the calcination reduces the fineness of powder. When considering D_{50} ; MK and laterite have almost similar particles sizes. The laterite from the Northern zone, with high content of alumina (gibbsite) is a little bit coarse. Surely, due to the coarsening of the alumina and silica (quartz). Further sintering seems to impact the coarsening of the alumina particles. Similar observation is made at 575 °C.

However, the cumulative curve of the four laterites is not far from that of metakaolin; (supplementary file). Instead, MK presents more coarse particles ($>50 \mu\text{m}$), compared to laterite. The coarser particles in MK can be associated to the agglomeration of alumina around silica (quartz) grains. This phenomenon is parallel confirmed by comparing the particle sizes of laterites rich in alumina with those pores in alumina. In addition, this phenomenon justifies the absence of particles of more than 364 μm in laterite, compared to MK with particles of more than 470 μm . The calcination of laterites significantly reduces the gap of particles size between MK and laterites.

Table 2 presents the surface area of laterites under study at three different temperatures. At ambient temperature (25 °C), the laterites have SBET values from 20 μm to 25 m^2/g . This is in agreement with those of standard Kaolin (11–25 m^2/g) [34]. When calcined at 550 °C, the values are 46, 29, 34 and 123 m^2/g for LC25, LN25, LS25 and LW25, respectively. The values are 49, 32, 34 and 123 m^2/g at 575 °C. This elucidates that the calcination increase of SBET. Amongst the four laterites, LW presents 123 m^2/g at 550 °C and 575 °C, predicting the presence of the most disordered (amorphous) species in the said sample. It is also the sample with the maximum mass loss after calcination. Fig. 6 evidences the comparative values of chemical composition, PSD and BET of different laterites under study with metakaolin, fly ash, Slag and pozzolan. The values show some similarities and differences, as discussed above, per parameter.

3.1.1. Calcined laterite

The decomposition of the kaolinite mineral and the dihydroxylation of laterite as described by XRD, DTA/TG and SBET (Figs. 2, 3 and 6, respectively) of the raw laterites agree with the evolution of the FTIR spectra of calcined laterites in Fig. 7. In fact, looking at Fig. 7A, B and 7C, when the laterites (LC25, LN25, LS25 and LW25) are calcined at 550, 575 and 600 °C, the absorption bands responsible for O–H water (3519, 3433 and 3363 cm^{-1}) completely disappeared. On the other hand, the absorption bands situated between 905 and 1118 cm^{-1} , corresponding to the Si–O–Si bond are refined to a single and broader band, appearing at 1047 cm^{-1} . This is justified by the increase in the amorphous aluminosilicate content, particularly in silica (Q2 and Q3). Those at 674 and 785 cm^{-1} characteristics of Si–O–Al are distinguished into a unique band at 785 cm^{-1} . Evidence of transformation of crystalline alluminosilicate phases into amorphous alluminosilicate, required for the three dimensional polysialate.

The evidence of the metastability of laterite under study is shown in Fig. 8. Here, all the four laterite samples exhibit significant drops in the intensities of hydroxyl groups (Fig. 8A). This is in accord with the disappearance of kaolinite and goethite peaks on XRD diffractograms in consequence of calcination (Fig. 8B). The absence of Fe–OH, initially present in all the raw materials, at 650 cm^{-1} confirms the transformation of goethite after calcination as, evidenced in Fig. 8A. The shift of the principal aluminosilicate bands to



Fig. 4. Physical aspect of four laterite before and after calcination.

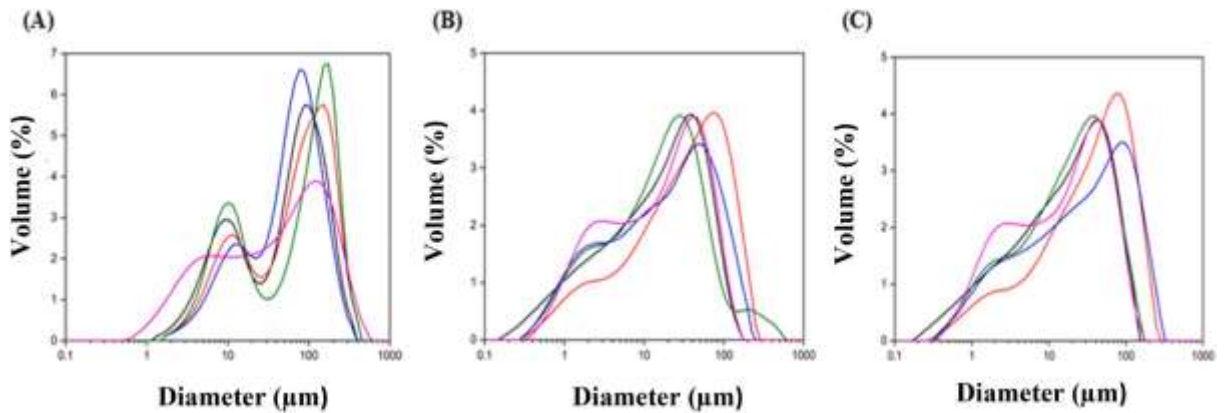


Fig. 5. Volume particles sizes' curves at (A) 25, (B) 550 and (C) 575 °C of () LC25, () LN25, () LS25, () LW25 samples and () MK.

Table 2
Specific surface area values of samples before and after calcination.

Materials	S _{Bet} (m ² /g)		
	T = 25 °C	T = 550 °C	575 °C
LC25	25	46	49
LN25	23	29	32
LS25	27	34	34
LW25	20	123	123

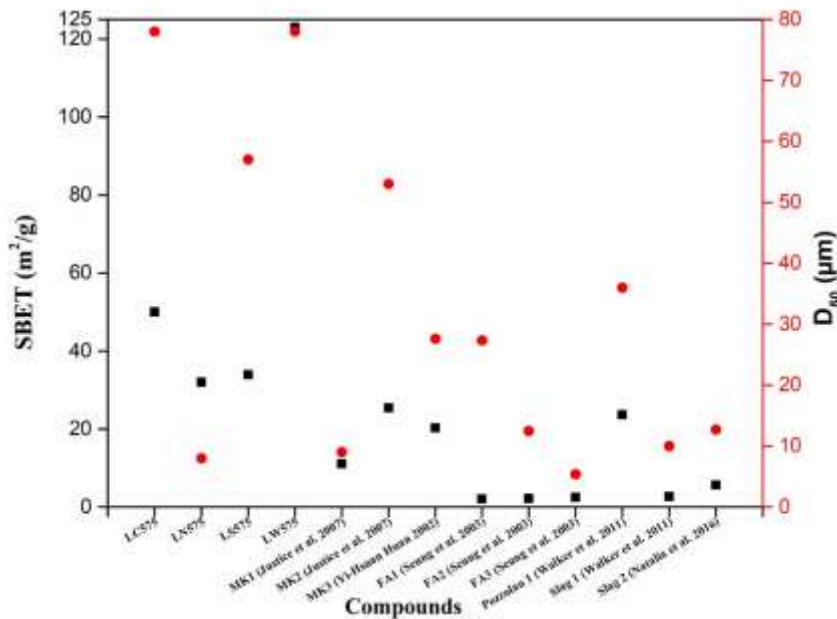


Fig. 6. (■) SBET and (●) D₅₀ of LC575, LN575, LS575, LW575, some metakolin, pozzolan, fly ash and slag collected in literature.

lower wave number (1000 cm⁻¹) also backs the formation of amorphous phase, upon calcination.

3.1.2. Alkaline activated laterites

Fig. 9 presents the FTIR spectra of the raw laterites after attack with sodium hydroxide solution. The bands at 3696, 3319, 3433, and 3363 cm⁻¹, initially observed on the raw laterites' spectra are present on those of the calcined laterites, but, with reduced intensities. The new bands at 1395 and 1468 cm⁻¹ are respectively attributed to water and carbonates (C-O) from Na⁺ ion (of alkaline solution) interaction with the atmospheric CO₂. These bands are more represented in samples synthesized with LC25, LS25 and LW25.

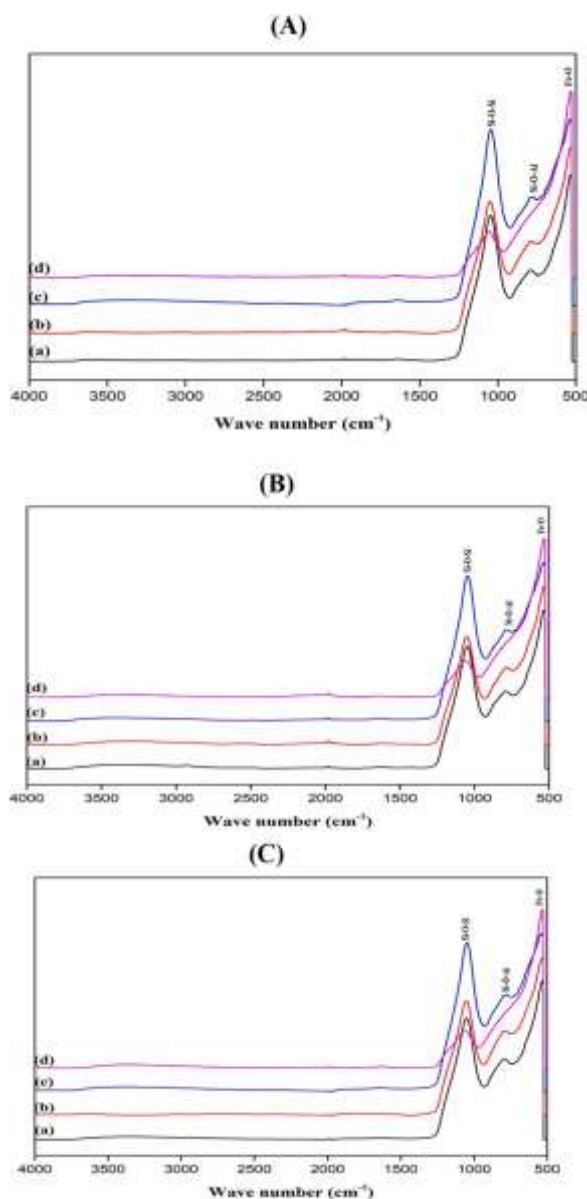


Fig. 7. FTIR spectra (A) 550, (B) 575 and (C) 600 °C of (a) LC, (b) LN, (c) LS and (d) LW samples.

The shift of Si-O-Si band from 1027 to 950 cm^{-1} can be justified by the formation of three dimensional polysialate network by the polycondensation of the free aluminosilicate units in the alkaline medium [35]. Therefore, in a strong alkaline medium, raw laterites of the four studied zones polycondense to form a three dimensional network consolidate.

Fig. 10 presents the XRD pattern of the study laterites after alkaline activation of raw laterite. The result shows that the raw laterites contain quasi amorphous (stretched) phases with loose bonds that can easily be dissociated in an alkaline solution to form aluminosilicate/ferrosilicate gels. The strong alkaline medium facilitates the dissociation of hydroxyl group linksto the most corroded minerals (kaolinite, goethite and other iron-bearing hydroxides and oxyhydroxides). The most important peaks present on the alkaline activated laterite diffractograms are those of quartz, inherited from the raw laterite. The quartz peak at $2\theta = 20^\circ$ on the northern zone laterite (LN25) diffractogram disappears after alkaline activation (GN), while that of in the west Cameroon (LW25) decreased in intensity. On GS and GN diffractograms, the residual intensities of kaolinite are observed. Reduced hematite intensity is also observed, as a result of the partial dissociation of goethite. Goethite can be dissolved completely in high alkaline solution. In the presence of free silica or aluminosilica, in such alkaline medium, there is formation of ferrosialate, ferrosilicate and/or ferrisilicate, by association with the released iron. The kaolinite present in the laterites has high degree of substitution [36] and insertion of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, resulting in a meta stable to amorphous structure, prompt to easily dissociate in strong alkaline solution. The products of the dissolution will polycondense/polymerize to polysialate (-Al-O-Si-O-Al-O) and polyferrosialate (-Fe-O-Si-O-Al-O).

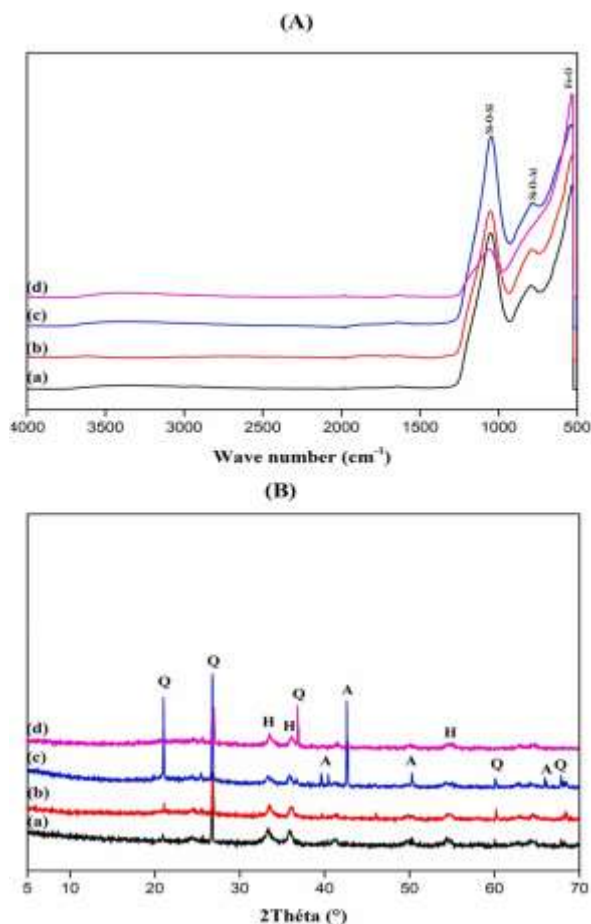


Fig. 8. (A) FTIR spectra and (B) XRD patterns of (a) LC600, (b) LN600, (c) LS600 and LW600 samples. PDF Files: quartz (Q: 04-006-1757), hematite (H: 04-015-9569), anathase (A: 04-014-0490).

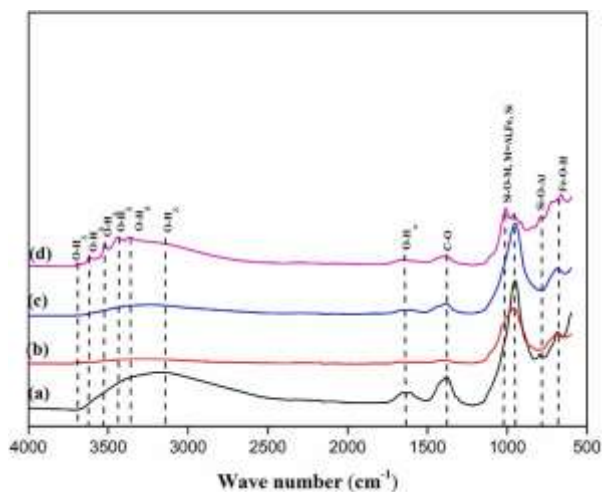


Fig. 9. FTIR spectra (a) LC25, (b) LN25 and (c) LS25 and (d) LW25 after alkaline attack in 8 M sodium hydroxide solution.

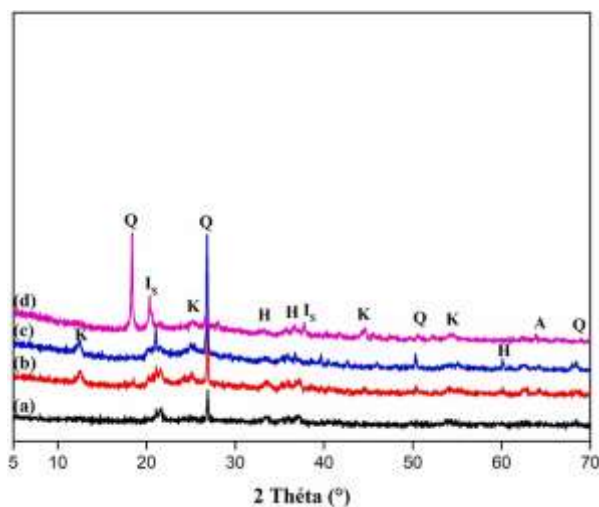


Fig. 10. XRD patterns of (a) GC, (b) GN, (c) GS and (d) GW geopolymer based non-calcined laterites samples. PDF Files: kaolinite (K: 00-005-0143), quartz (Q: 04-006-1757), hematite (H: 04-015-9569), goethite (G: 04-015-8212), anatase (A: 04-014-0490), gibbsite (Gi: 00-33-0018).

The complete transformation of kaolinite minerals in the case of LC25 and LW25 is justified by the climatic conditions (humidity and temperature) that favor the process of laterization in contrast to LS25 that has the required humidity, but not temperature and LN25 that has the required temperature but not humidity.

Fig. 11 presents the micrographs of the different laterites after alkaline stabilization. The micrographs display continuous compact mass; with no visible porosity. GN, GS and GW show the most densified matrices with finer particles, compared to GC that shows some microcracks (Fig. 11A). In fact LC25 presents the lowest silica content (20.51w %) and the highest concentration of iron (52.2%) as it has been seen previously. These effectively modify the Si/Al and Si/Fe ratios with consequence modification of the final volume of gel forming. While all the matrixes still present good densification and compactness, there appear a slight difference on the globular character of the r gels formed. In fact, the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ is 1 for LC25 and LN25, and 2 for LS25 and LW25. This difference explains why the macrostructure of gel of GS and GW are very closed to that of metakaolin-based geopolymer. In GC and GN more ferrosialate is formed, explaining the slight difference between the matrixes. The reactive silica from the corroded phases provides sufficient colloids to the cement matrix and avoids porosity. This is evidenced in Fig. 11B. While the major part of the reactive silica present in GN, GS and GW seems to be orientated to the formation of N-A-S-H and N-Fe-A-S-H, more colloidal silica is observed in the GC micrograph. It can be noted that, the additional reactive silica conducts mostly to the formation of ferrisilicate. Otherwise, a careful mix design is needed including reactive silica addition. Although there is a difference in the laterization observed, all the laterites present almost total conversion to cementitious polymer phases, due to the presence of amorphous kaolinite and reactive goethite and the globular types of gels are similar to that of MK-based alkaline activated matrixes. The gel formed is likely to be a mixture of N-A-S-H and N-Fe-A-S-H (GN, GS and GW). In addition, the content of iron has significant impact on the globular microstructure.

4. General discussion

In the northern temperate zones of Cameroon, the most used binder and cementitious materials are metakaolin and clinker, which are raw materials that are widely available in this area. In the tropical zone where most countries are in the process of developing research and do not have enough of these materials, researchers are obliged to look at the available resources to develop substitutes to conventional materials. Thus, laterite, a very abundant raw material, available in the tropical zone, has been explored for many years. It should also be noted that in construction, mortar is generally made from cement, which constitutes the main cementitious component. However, cement poses two fundamental problems for the tropical zone: the unavailability of clinker, which implies a high-cost price of the final material and the pollution of the environment by the release of a large quantity of CO_2 into the atmosphere during clinkerization. Faced with these problems, this work aimed to characterize the laterites from different regions of Cameroon, to compare their properties with those of metakaolin, fly ash, slag and pozzolan, which are generally used as supplementary cementitious materials. The results obtained according to chemical composition and FTIR show that the four laterites have oxides $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$ and absorption bands between 1007 and 1027 cm^{-1} . This is in accord with ASTM standard (C618, C125, C989 and C1240), which indicates that a supplementary cementitious material is defined as an inorganic material that contributes to the properties of the cementitious mixture with true hydraulic or/and pozzolanic activities. These properties generally come from.

- (i) Chemical composition: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$;
- (ii) The disorder structure (XRD semi crystalline or quasi amorphous phases);
- (iii) The particles size distribution (PSD); high content of particles below $10 \mu\text{m}$;
- (iv) High BET values of specific surface area.

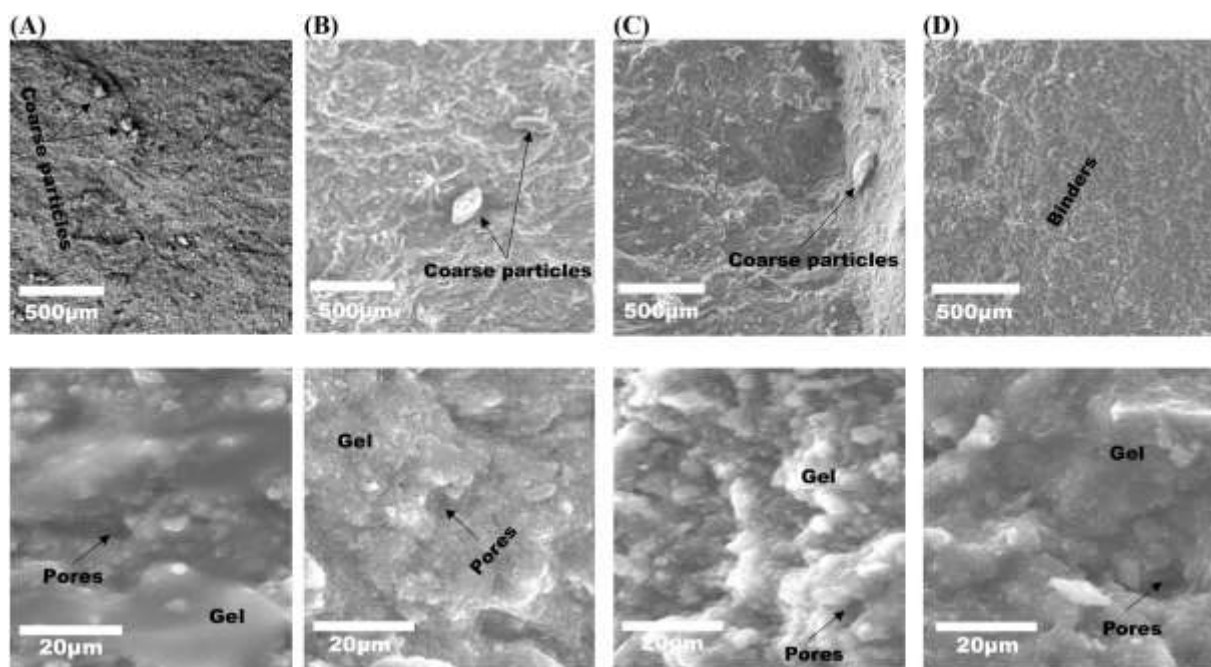


Fig. 11. Microstructure of (A) GC, (B) GN, (C) GS and (D) GW geopolymer based non-calcined laterites samples at different magnifications.

However, the climate plays an important role in the formation of disordered phases, through the laterization process. In rainy areas, the leaching is accentuated and this has an impact on the silica content, which decreases, thus requiring an external contribution of amorphous silica to further activate the laterite. This is the case of LC and LS. In addition, when considering LC and LS from the rain forest, having high pluviometry and relative humidity, they show significant amount of Fe_2O_3 . While LW from mountainous area and LN from the plateau with semi-arid climate show lower iron concentrations. Concerning the mineralogical analysis, the results revealed the presence of pseudo amorphous phases in all the raw laterites (kaolinite, goethite), which play an important role in the reactivity of laterites and justifies the fact that they can play the same role as MK. By agreeing on the BET values, the specific surface values of non-calcined laterites are close to those of metakaolin (Close to $25 \text{ m}^2/\text{g}$) so in terms of reactivity, raw laterites are similar to those of some metakaolin; when laterites are calcined the specific surface area increases, which further improves the properties. In conclusion, it appears from these observations that laterites have properties close to those of metakaolin, and could therefore be used for cement substitution, as supplementary cementitious material.

5. Conclusion

At the end of this work, of which the aim was to evaluate the properties of laterites, to see if they can be used as supplementary cementitious materials, four laterites' types were studied: LC25, LN25, LS25 and LW25. LC25 and LS25 from the tropical rain forest; LN25 from semi-arid plateau and LW25 from mountainous region. Chemical composition, mineralogy, particles size and BET were investigated. The alkaline activation of the raw laterite was also investigated. From the results, the following conclusions can be done.

- 1) Study laterite, are essentially composed of pseudo amorphous kaolinite and goethite, with some of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$, as in agreement with ASTM standard CM618-19.
- 2) In the natural form, laterites are aggregations of particles that can flocculate at room temperature, justifying the 39.5, 35, 34.5 and 39.4% of passing and 77.85, 57.75, 79.74 and 69.52% for raw and 550°C calcined, respectively. Laterite fulfills the requirements of the ASTM C618-19 for cementitious materials.
- 3) The BET values of the different laterites are between 21.9- and $24.1 \text{ m}^2/\text{g}$] and 45 and $123.5 \text{ m}^2/\text{g}$] when calcined, showing that the calcination increases the reactivity.
- 4) The mineralogy of LC, LN, LS and LW shows the presence of quasi-amorphous kaolinite and reactive goethite, which are responsible for the transformation of laterite to cementitious polymer structure, when attack with alkaline solution.

The particles size, the BET surface area and their significant reactivity make them promising candidates for the replacement of MK and other supplementary cementitious materials.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was supported by Agence Universitaire de la Francophonie (AUF): Grant No 0950740/DRACGL2018 It also received the contribution of the Royal Society and the African Academy of Science through the funding FLAIR to Dr. Elie Kamseu. Grant; FLR\R1\201402. The contribution of the European Union and OEACP R&I through financial contribution No. PRICNAC-EPPER: MD2022 is greatly fully acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17750>.

References

- [1] P.K. Banerjee, *Basic Research on Laterites in Tropical Countries*, School of Oceanography, Jadavpur University, Calcutta, India, 1998.
- [2] E.A. Obonyo, E. Kamseu, P.N. Lemougna, A.B. Tchamba, U.C. Melo, C. Leonelli, A sustainable approach for the geopolymerization of natural iron-rich aluminosilicate materials, *Journal of Sustainability* (2014) 5535–5553.
- [3] E. Balan, E. Fritsch, T. Allard, G. Calas, V.S. Inheritance, Neoformation of kaolinite during lateritic soil formation : a case study in the middle amazon basin, *Journal of Clays and clay Minerals* 55 (2007) 253–259.
- [4] M. Widdowson, in: *Book: Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments* Edition: *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, Springer, 2009, https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4411-3_127. Chapter: *Laterite* Publisher.
- [5] E. Keskinilic, S. Pournaderi, A. Geveci, Y.A. Topkaya, Calcination Characteristics of Laterite Ores from the Central Region of Anatolia, *Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2012, p. V112 877.
- [6] A. Garces-Grand, G.T. Lapidus, O.J. Restrepo-Baena, The effect of calcination as pre treatment to enhance the nickel extraction from low-grade laterites, *Journal of Minerals Engineering* 120 (2018) 127–131.
- [7] B.P. Singh, V.K. Srivastava, Petrographical, mineralogical, and geochemical characteristics of the palaeocene lateritic bauxite deposits of kachchh basin, western India July, *Geol. J.* (2018), <https://doi.org/10.1002/gj.3313>.
- [8] G.D. Sherman, Factors Influencing the Development of Lateritic and Laterite Soils in the Hawaiian Islands, 1949, pp. 307–314.
- [9] E.J.C. Mohr, *Soils of Equatorial Regions*, 1944. Edwards Ann Arbor Michigan.
- [10] P.N. Lemougna, U.C. Melo, E. Kamseu, A.B. Tchamba, Laterite based stabilized products for sustainable building applications in tropical countries. Review and prospects for the case of Cameroon, *Journal of Sustainability* 3 (2011) 293–305.
- [11] N. Billong, U.C. Melo, F. Louvet, D. Njopwouo, Properties of compressed lateritic soil stabilized with a burnt clay-lime binder: effect of mixture components, *Journal of Construction and Building Materials* 23 (2009) 2457–2460.
- [12] C.R. Kaze, P. Venyite, A. Nana, N.J. Deutou, H.K. Tchakoute, H. Rahier, E. Kamseu, C.U. Melo, L. Cristina, Meta-halloysite to improve compactness in iron-rich laterite-based alkali activated materials, *Journal of Materials Chemistry and Physics* 19 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122268>.
- [13] H.A. Abdel-Gawwad, K.A. Metwally, T.A. Tawfik, M.S. Mohammed, S.H. Hassan, M. Heikal, I.M. El- Kattan, Evaluating the performance of high volume fly ash-blended-cement mortar individually containing nano- and ultrafine micro-magnesia, *J. Build. Eng.* 36 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.102129>.
- [14] A.T. Bakera, G.A. Mark, Use of metakaolin as a supplementary cementitious material in concrete , with a focus on durability properties, *RILEM Technical Letters* 4 (2019) 89–102.
- [15] E. Badogiannis, G. Kakali, S. Tsvilis, Metakaolin as supplementary cementitious material : optimization of kaolin to metakaolin conversion, *J. Therm. Anal. Calorim.* 81 (2005) 457–462, <https://doi.org/10.2298/HEMIND1003220141>.
- [16] A. Albidah, M. Alghannam, H. Abbas, T. Almusallam, Y. Al-Salloum, Characteristics of metakaolin-based geopolymer concrete for different mix design parameters, *J. Mater. Res. Technol.* 10 (2021) 84–98.
- [17] F.K. Alqahtani, K. Rashid, I. Zafar, M.I. Khan, A.A. Ababtain, Production of sustainable green mortar by ultrahigh utilization of fly ash. Technical, economic and environmental assessment, *Journal of Construction and Building Materials* 281 (2021), 122617.
- [18] Y. Wang, P. Suraneni, Experimental methods to determine the feasibility of steel slags as supplementary cementitious materials, *Journal of Construction and Building Materials* 204 (2019) 458–467.
- [19] M.C.G. Juenger, R. Snellings, S.A. Bernal, Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights, *Cement Concr. Res.* 122 (2019) 257–273.
- [20] J.N. Nouping Fekoua, C.R. Kaze, L. Duna, A. Ghazouni, I.M. Ndassa, E. Kamseu, S. Rossignol, C. Leonelli, Effects of curing cycles on developing strength and microstructure of goethite-rich aluminosilicate (corroded laterite) based geopolymer composites, *Journal of Materials Chemistry and Physics* 270 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124864>.
- [21] R.Y. Nkwaju, J.N.Y. Djobo, J.N.F. Nouping, P.W.M. Huisken, J.G.N. Deutou, L. Courard, Iron-rich laterite-bagasse fibers based geopolymer composite: mechanical, durability and insulating properties, *Journal of Applied Clay Science* 183 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105333>.
- [22] A.B. Tchamba, R. Yongue, U.C. Melo, E. Kamseu, D. Njoya, *DJOPWOUO* Caractérisation de la bauxite de Haléo - danielle (Minim - martap, Cameroun) en vue de son utilisation industrielle dans les matériaux à haute teneur en alumine, *Journal of silicate industriel* 73 (2008) 5–6.
- [23] A.L. Velosa, F. Rocha, R. Veiga, Influence of chemical and mineralogical composition of metakaolin on mortar characteristics, *Acta Geodyn. Geomater.* 6 (2009) 121–126.
- [24] S.C. Devi, R.A. Khan, B.S. Rautela, Influence of metakaolin on chemical resistance of low calcium fly ash based geopolymer, *Journal of Concrete. Materials Science and Engineering* 431 (2018), <https://doi.org/10.1088/1757-899X/431/9/092008>.
- [25] A. Haris Subaer, A. Irhamsyah, A.D. Permatasari, Pervaporation membrane based on laterite zeolite-geopolymer for Ethanol/Water separation, *J. Clean. Prod.* 19 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119413>.
- [26] F.J.N. Nouping, C.R. Kaze, L.D. Linda, A. Ghazouni, I.N. Mboumbouo, E. Kamseu, S. Rossignol, C. Leonelli, Effects of curing cycles on developing strength and microstructure of goethite-rich aluminosilicate (corroded laterite) based geopolymer composites, *Journal of Materials Chemistry and Physics* 270 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124864>.
- [27] A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, Colloids and surfaces A : physicochemical and engineering aspects effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay, *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 363 (2010) 98–104.

- [28] P. Venyite, E.C. Makone, R.C. Kaze, A. Nana, J.G.N. Deutou, E. Kamseu, U.C. Melo, C. Leonelli, Effect of Combined Metakaolin and Basalt Powder Additions to Laterite-Based Geopolymers Activated by Rice Husk Ash (RHA) /NaOH Solution, Check for Updates, 2021, <https://doi.org/10.1007/s12633-021-00950-7>.
- [29] P. Ptacek, F. Frajkorova, F. Soukal, T. Opravil, Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinit, Journal of Powder Technology 264 (2014) 439–445, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.04>.
- [30] R.I. Biljana, M. Aleksandra, M. Ljiljana, Thermal Treatment of kaolin clay to obtain metakaolin, Hem. Ind. 64 (2010) 351–356.
- [31] C. Li Wang, Z. Peng, S. Zhang, Characterization and Thermal Behavior of Kaolin Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 105 (2011) 157–160.
- [32] R.P. Dos Santos, J. Martins, C. Gadelha, B. Cavada, A.V. Albertini, F. Arruda, M. Vasconcelos, E. Teixeira, F. Alves, J.L. Filho, V. Freire, Coal fly ash ceramics: preparation, characterization, and use in the hydrolysis of sucrose, Sci. World J. (2014) 1–7.
- [33] A. Kielé, D. Vaičiukymienė, G. Tamošaitis, R. Bistrickaitė, Thermal properties of alkali activated slag plaster for wooden structures, Sci. Rep. (2020), <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57515-8>.
- [34] E. Kamseu, V. Alzari, D. Nuvoli, D. Sanna, I. Lancellotti, A. Mariani, C. Leonelli, Dependence of the geopolymerization process and end-products to the nature of solid precursors: challenge of the sustainability, J. Clean. Prod. 278 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123587>.
- [35] C. Panagiotopoulou, E. Kontori, T. Perraki, G. Kakali, Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, J. Mater. Sci. 42 (2007) 2967–2973.
- [36] E. Kamseu, C.R. Kaze, J.N. Nouping Fekoua, U.C. Melo, S. Rossignol, C. Leonelli, Ferrisilicates formation during the geopolymerization of natural Fe-rich aluminosilicate precursors, journal of Materials Chemistry and Physics 240 (2020).



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay

Research Paper

Comparative study of laterite and metakaolin/hematite-based geopolymers: Effect of iron source and alkalization

Nouping Fekoua Joelle Nadia ^{a,b}, Ameni Gharzouni ^a, B. Nait-Ali ^a, Lila Ouamara ^a, Ibrahim Mboumbouo Ndassa ^{c,d}, Gouet Bebga ^{c,d}, Kamseu Elie ^{a,b}, Sylvie Rossignol ^{a,*}

^a Institut de Recherche sur les Céramiques, Université de Limoges, IRCER-UMR 7315 CNRS, 14 rue Atlantis, Limoges Cedex 87068, France

^b Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

^c Laboratory of Materials, Local Materials Promotion Authority, MINRESI/MIPROMALO, Yaoundé, Cameroon, Po. Box 2396, Yaoundé, Cameroon

^d Computational Chemistry Laboratory, High Teacher Training College, University of Yaoundé I, P.O. Box 47, Yaoundé, Cameroon MIPROMALO, Yaoundé 2396, Cameroon

ARTICLE INFO

Keywords:

Laterite
Metakaolin
Hematite
Cation
Geopolymer
Thermal conductivity
X-ray mapping

ABSTRACT

The objective of this study is to investigate and characterize geopolymers based on laterite or metakaolin-hematite mixture model. The model has been used to reproduce laterite in areas where laterite is not available. The geopolymers were synthesized using (i) calcined laterite and (ii) a mixture of metakaolin and hematite as solid precursors and two alkaline solutions of SiO₂/Na₂O and SiO₂/K₂O equal to 1.3. The obtained results reveal that both laterite and metakaolin/hematite-based geopolymers display efficient mechanical properties, regardless of the alkaline activating solution used. Thermal conductivity and compressive strength vary almost linearly, from 0.7 to 1 W/(m.K) and from 20 to 70 MPa, respectively: Na-activated laterite (NaLc) > Na-activated metakaolin + hematite (NaMF) > K-activated metakaolin + hematite (KMF) > K-activated laterite (KLc). This order can be explained by structural modifications after thermal treatment at 1175 °C. In the case of NaLc and NaMF, the samples display weak porosity due to higher crystallinity of the powder. In contrast, KMF and KLc are more heterogeneous with higher porosity.

1. Introduction

Cameroon has a large quantity of laterite material, which has little-known valorization. Laterite or lateritic soil is formed during the weathering of rocks, enriched with iron and aluminium elements followed by the reduction of silica content and enhancement of its solubility in alkaline solution (Eisazadeh et al., 2012). The color of laterite ranged from brownish to reddish, indicating the presence of iron oxide and the main oxides of laterite are (Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂). According to the chemical composition (Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-H₂O) of laterite (Obonyo et al., 2014), some of Al³⁺ replaced Fe²⁺ or Fe³⁺ from the matrix of kaolinite clay. These materials (more available in the tropical zone according to (Mbumbia et al., 2000; Kaze et al., 2019) could potentially be achieved through their geopolymerization, yielding geopolymer binder for the stabilization of compressed earth bricks (CEBs) (Sore et al., 2018). This approach limited the environmental damage linked to the production of commonly used cementitious binders such as cement and

lime (Davidovits, 1991). Hence, it is important to use laterite in the synthesis of geopolymers.

The geopolymer binder was obtained by a consolidation process through the activation of amorphous aluminosilicate materials with alkaline solution. The most commonly used alkaline activators were sodium or potassium hydroxide (Na⁺/K⁺) with sodium or potassium silicate (Fernandez-Jimenez et al., 1999; Shankar and Khadiranaikar, 2013). Previous studies based on alkaline solution with sodium/potassium solution silicate and NaOH or KOH showed that the highest level of dissolution of alumina and silica precursors was achieved in the presence of Na⁺ rather than K⁺ cations (Gharzouni et al., 2015a, 2015b). On the other hand, the degree of gel formation was more important in potassium-based rather than sodium-based geopolymers (Duxson et al., 2005; Sore et al., 2020). Therefore, the concentration of the alkaline solution appeared to play a fundamental role in geopolymer synthesis and could influence the properties of the final materials. (Alonso and Palomo, 2001; Sore et al., 2020) additionally showed that Na-based

* Corresponding author at: Institut de Recherche sur les Céramiques, Université de Limoges, IRCER-UMR 7315 CNRS, IMPEO, 14 rue Atlantis, Limoges Cedex 87068, France.

E-mail address: sylvie.rossignol@unilim.fr (S. Rossignol).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106824>

Received 5 July 2022; Received in revised form 15 December 2022; Accepted 12 January 2023

Available online 1 February 2023

0169-1317/© 2023 Published by Elsevier B.V.

geopolymers can yield a higher compressive strength than K-based geopolymers. These results could be related to the fact that the initial Na-based activating solution was more concentrated than the K-based solution and polymerized much faster, thus prohibiting long mixing, good homogenization and degassing of the Na-based activating solution. In addition, it was suggested that smaller Na cations were also responsible for the obtained results, whereas K cations favor ion pairing with larger silicate oligomers (Provis and Deventer, 2007). Gharzouni et al. (2015a, 2015b) showed that, for a given aluminosilicate source, the nature and quantity of silica species in the activation solution induce a difference in reactivity and consequently lead to the formation of different networks that control the kinetics of geopolymer formation and their mechanical properties (Gharzouni et al., 2015a, 2015b). According to (Hua and Van Deventer, 2000; Nadoushan and Ramezani-pour, 2016), the concentration and water content in the solution controlled the properties of the geopolymer paste.

Since approximately fifteen years ago, many studies performed on geopolymer-based laterite. According to (Obonyo et al., 2014), the disordered structure of calcined laterites permitted their dissolution in a highly alkaline solution and the geopolymerization reaction. Products of the laterite and laterite soils in alkali-activated media provided mechanical properties comparable to those of hardened hydrated composites but with a significant reduction in the greenhouse footprint (Duxon et al., 2007). It was noteworthy that the reactivity and behavior of laterite during polycondensation were linked to the degree of iron accumulation. Considering the goethite and hematite profiles, the substitution of Al^{3+} in goethite (Al-goethite) and hematite (Al-hematite) were additional parameters that make the particularity of laterites aluminosilicates (Trolard and Tardy, 1989; Kasthurba et al., 2007) disturbing the mechanism of geopolymerization (Ngon Ngon et al., 2009). It was found that geopolymer-based laterite with sodium silicate and sodium hydroxide exhibited good and high mechanical strength, which made them suitable for various structural applications (Subaer et al., 2019). Because iron was the most important element in laterite, many studies focused on iron silicate formation. Various papers stated that ferric and ferrous ions (Fe^{3+} and Fe^{2+}) could react with silicate at low temperature to form iron silicate (Gallup, 1989). According to previous studies, many compounds were formed such as fayalite, laihunite, and iron silicate. In fact, the silicate species react with free Fe^{2+} presented in calcined laterite to form fayalite ($Fe_2(SiO_4)$) and with the mixture of free iron species (Fe^{3+} and Fe^{2+}) to form laihunite ($Fe_3(SiO_4)_2$). (Hui-fang et al., 2014) found that combining Laihunite-1 M and fayalite involved a new iron silicate phase ($Fe_3(SiO_4)_4$) (Xu et al., 2014).

In this study, calcined laterite and a model based on a mixture of metakaolin-hematite were used as aluminosilicates. The model was used to reproduce the laterite compound, which was not available worldwide. In fact, laterite was mainly found in tropical area. In this area laterites have been explored since around fifteen years. The particularity of calcined laterite compared to metakaolin was the presence of iron species, since laterite is not available worldwide, the research queries are: it will be possible to use available materials to reproduce a model similar to that of laterite and see if the geopolymers synthesized with the two types of raw material are similar? The purpose of the work is to investigate and characterize the geopolymers based calcined laterite or based metakaolin-hematite mixture model using two types of solutions. Because potassium- and laterite-based geopolymers have never been prepared, two alkaline solution-based Na and K have also been used in this work. This was done to investigate the influence of the raw materials and alkaline solution geopolymer binder properties. This work focused on the chemical composition to evaluate the raw material reactivities. Structural analysis and working properties were compared to porosity to classify the samples as a function of the geopolymer matrix.

2. Experimental work

2.1. Raw materials and experimental protocol

Two aluminosilicate powders, calcined laterite (Lc) and a mixture of 51.68% metakaolin - 48.32% hematite (MF), were used as basic materials for the formulation of geopolymer binders. The model based on hematite and metakaolin was established to formulate a compound identical to laterite available only in tropical areas (Eisazadeh et al., 2012). Metakaolin (MK) was obtained from AGS-Minerals, and hematite (98%) was provided by Alfa Aesar. The detail of different materials used are presented in Table 1. Calcined laterite (Lc) was obtained from raw laterite collected in the Yaounde, central region of Cameroon. In fact, raw laterite was collected, crushed, dried, ground and sifted at 200 μ m before calcination in a furnace at 700 °C for 4 h with a ramp rate of 5°/min. Two alkaline solutions (9 M of Na and 4 of M K) were used. The solutions were firstly prepared by mixing a quantity of sodium or potassium hydroxide with a quantity of sodium or potassium silicate respectively. The mixtures were made so that the molar ratio of SiO_2/Na_2O and SiO_2/K_2O are equal to 1.3. In the sodium alkaline solution, the percentages of SiO_2 and Na_2O are 23.3 and 18.5% respectively and water content is 58.2%. In the potassium alkaline solution, the percentages of SiO_2 and K_2O are 12.5 and 15% respectively with a water content of 72.5%. Geopolymers were synthesized by mixing the aluminosilicate precursor and the activating solution (Fig. 1) as described previously in other works (Gharzouni et al., 2016) according to the composition given in Table 2. Then, the mixture was cast into cylindrical polystyrene molds and left at room temperature (20 °C) for 24 h. The samples were labeled NaLc, KLc, NaMF and KMF, Na and K corresponding to the nature of alkali.

2.2. Characterization methods

The particle size distribution was evaluated with a HORIBA LA-950 laser granulometer apparatus. The suspension made with water was introduced into the system using Fraunhofer theory. The Specific surface area (S_{BET}) values were obtained with a Micromeritics Tristar II 3020 instrument based on Brunauer-Emmet and Teller theory. The sample was first degassed for 4 h at 110 °C. The wettability was evaluated as follows: 1 g of powder was weighed and placed on a glass slide. Then, using a micropipette, water was added to the powder (1 μ L at a time) until visual saturation of the surface. The open porosity, bulk density and water absorption were determined by the buoyancy method, which consists of drying the samples in an oven at 95 °C to remove all residual water. The samples were then weighed (m_1) before being introduced into a desiccator; with a vacuum created, the water was introduced into the crystallizer carrying the samples, and the assembly was pumped for approximately 45 min. After this, the slurry (m_2) and wet masses (m_3) are weighed. The open porosity rate, water absorption and bulk density were evaluated according to the Archimedes method.

The diffractograms were obtained on a D8 DAVINCI apparatus using $CuK\alpha$ radiation ($\lambda_{K\alpha} = 1.54186 \text{ \AA}$) and a graphite monochromator. The range of analysis was in the angular range from 5° to 50° with a step size of 0.02 and an acquisition time of 2 s. The crystalline phases present in

Table 1
Characteristics of raw materials.

Solid and liquid precursors	Code	Purity (%)	Supplier
Calcined Laterite	Lc	//	Center Region-Cameroon
Metakaolin	M	//	AGS-Min'eraux
Iron Hydroxide	F	98	Alfa Aesar
Aluminium Powder	Al	//	//
Sodium Hydroxide	Na	97	AGROS ORGANICS
Potassium Hydroxide	K	85	
Potassium silicate	S ₁	//	Woellner
Sodium silicate	S ₂	//	

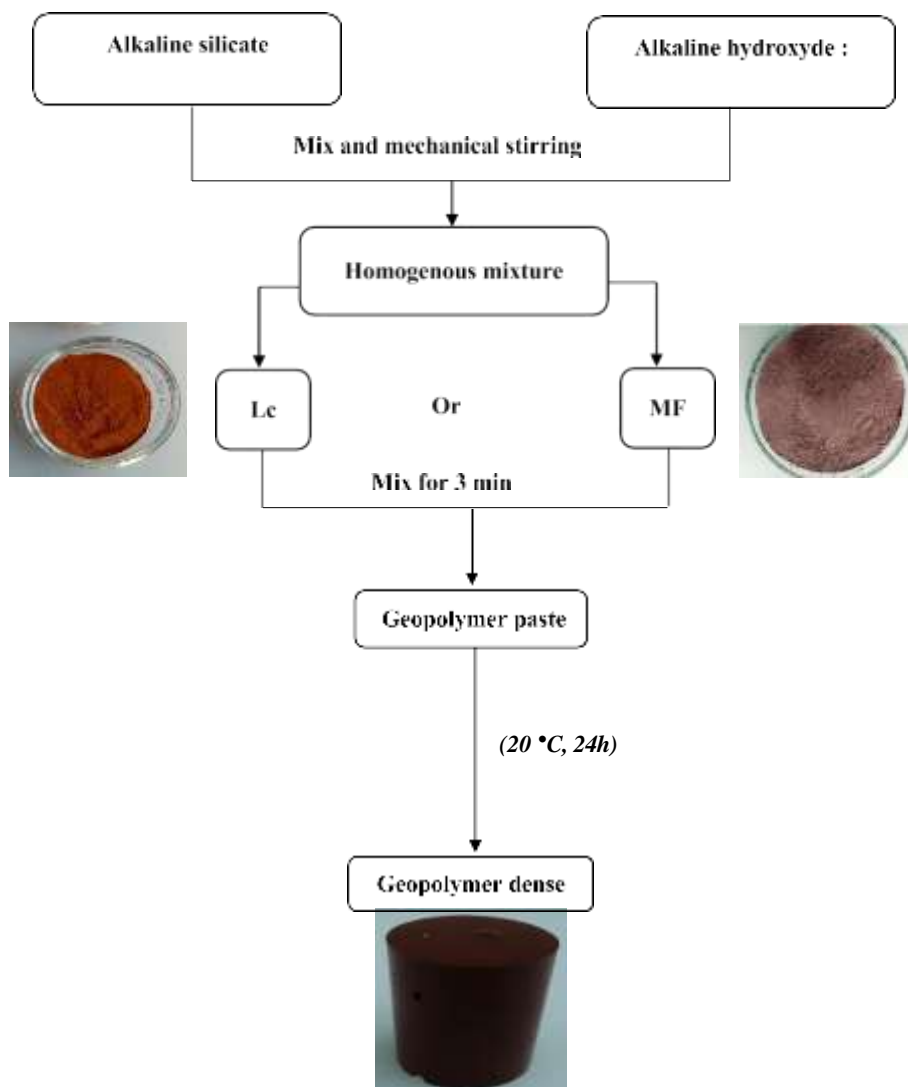


Fig. 1. Synthesis of geopolymer samples.

Table 2
Composition of geopolymer samples.

Samples	NaLc	KLc	NaMF	KMF
Si/Na	1.94	//	1.95	//
Si/K	//	3.65	//	3.66
Si/Fe	1.81	1.47	1.76	1.42
Si/Al	1.26	1.02	1.2	0.98

the material were identified using the EVA software. Infrared spectroscopy measurements are performed in transmittance mode before being processed in absorbance mode by a spectrometer such as the Thermo Fisher Scientific Nicolet 380. The acquisitions were obtained between 4000 and 500 cm⁻¹. The number of scans was 64, and the resolution was 4 cm⁻¹. This analysis allows the monitoring of the materials studied during their formation. In the case of pellets, a well-ground mixture containing 0.1 g of KBr and a fine quantity of material to be analyzed was introduced into a cell and pressed at 10 tons. OMNIC software was then used for data acquisition and processing in both cases. To eliminate the CO₂ contributions from the air present in each spectrum, the spectra were corrected by a straight line between 2400 and 2800 cm⁻¹. The morphology of the final materials was observed using Crossbeam Zeiss scanning electron microscopy (SEM) and X-ray mapping at 15 kV with λ_K rays. The Au/Pd fine layer was deposited on the samples before

observation.

Thermal analysis was performed using the SDT Q600 from TA Instruments. The measurement was performed on powder under the following conditions: from 30 to 900 °C with a ramp rate of 5 °C/min for 15 min. The obtained curves allowed us to evaluate the potential transformations that can occur in samples when calcined and to quantify the phases contained in the raw material.

Uniaxial compression tests were performed on cylindrical samples with an aspect ratio of 2 (Ø = 15 mm, h = 30 mm) at room temperature. Instron 5969 with a load cell of 50 kN and a crosshead speed of 0.5 mm/min was used. The maximum compression strength σ_{max} was calculated by means of seven samples for each composition. Thermal conductivity was measured using the transient plane source technique with the Hotdisk TPS 1500 supplied by Hot Disk AB (Sweden).

3. Results

3.1. Raw materials

The particle size distribution in the calcined laterite 'Lc' and meta-kaolin-iron 'MF' samples is displayed in Fig. 2. The Lc sample displays a major contribution centered at approximately 1 μm with a broadening at approximately 6 μm. For MF, the curve is composed of three contributions centered at 0.4, 1.5 and 4 μm, which are attributed to muscovite,

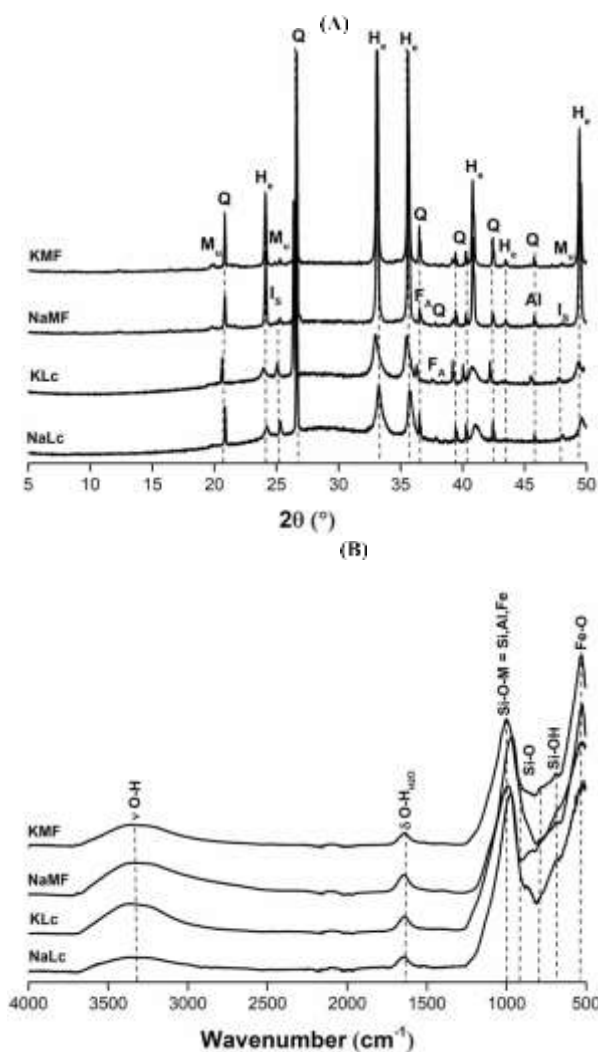


Fig. 4. (A) XRD patterns and (B) FTIR spectra of geopolymer samples (Quartz (Q: 00–005-0490), Hematite (He: 01–072-6225, 04–003-2900), Albite (Al: 04–007-5466), Iron silicate (Is: 04–022-0713), Fayalite (Fa: 01–079-6938) and Muscovite (Mu: 04–017-7272)).

bands 849, 815 and 685 cm^{-1} are relative to Si-O(Q1), Si-O(Q0) and Si-OH, respectively (Autef, 2013; Kljajević et al., 2017). The last absorption band located at 535 cm^{-1} is link to Fe–O bond. When Lc is replaced by the MF mixture, NaMF presents the same bands as NaLc and KMF, as in KLc. According to Table 3, the alkaline solution does not affect the structure of geopolymers, while the aluminosilicate source has the major effect. Generally according to FTIR, the geopolymerisation is characterized by the shift to lower wavenumber of the band around 1080 cm^{-1} from the raw material to final product (Giovanni Dal et al., 2021). In this work, this band appears in the raw materials at 1050 cm^{-1} and in the final product at 1000 cm^{-1} .

To corroborate these data, X-ray mapping was performed on the four samples (Fig. 5). SEM images of these samples are characteristic of laterite-based geopolymers (Kaze et al., 2021). The images are related to Fe, Al, Si, Na and K under 15 kV and λ_K irradiation. According to the results the NaLc present a more homogenous geopolymer gel binder with increasing silica availability compare to KLc sample and the same observation is done from NaMF to KMF samples. It can be supposed that the raw materials do not affect the gel formation during this synthesis. For NaLc, Fe and Si peaks are more intense, which indicates Fe–O–Si bonds. The presence of Fe dispersed in the matrix in the solid-state

comes from calcined laterite. For the KLc samples, there is no difference compared to NaLc. When laterite is replaced by the MF mixture, Fe is homogeneously distributed due to the nature of hematite. There are also intense areas of silica reflecting the formation of albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) during geopolymerization. No difference is observed in the case of KMF. Thus, the distribution of Fe in the matrix depends on the nature of aluminosilicate involving some difference in the local network of geopolymer.

3.2.2. Mechanical and thermal properties

Fig. 6 highlights the compressive strength, bulk density and thermal conductivity as a function of porosity. NaLc exhibits the lowest porosity (29%) and the highest compressive strength (70 MPa). This value is very higher than that of the work of Kaze et al., 2021 and Metekong et al., 2022 due to the calcination method more efficient to improve the powder reactivity and consequently the mechanical performance. When Na is replaced by K, the porosity increases to 43%, and the compressive strength decreases to 20 MPa. The same observation is made when Lc is replaced by MF samples. NaMF sample displays a porosity of approximately 31% and a compressive strength of 61 MPa. Changing the solution, the results are 41% and 37 MPa, respectively for KMF sample. The lowest value of porosity in the case of Na samples agrees with the work of (Gharzouni, 2016) who found that the geopolymer samples synthesized with Na show lower porosity than those obtained with K. Indeed, the depolymerized silica species in the case of Na induce the formation of small colloids that are homogeneously distributed, leading to a high polycondensation rate and resulting in low porosity. The decrease in mechanical strength from the Na to K samples is associated with the difference in reactivity of the solution, as shown by the work of (Gharzouni et al., 2014). It can also be observed that, considering the same solution, the compressive strength decreased from NaLc to NaMF but increased from KLc to KMF. This can be explained by the difference in the aluminosilicate species available to react, leading to different polycondensation reaction and consequently various local networks. Moreover, using K solution allow to reach the same properties that others works based on Na solution to synthesize geopolymer. It can be also supposed that the behavior of the new model is close of that of laterite. Regarding the bulk density, the value of NaLc is 1.90 g/cm^3 . When Na is replaced by K, a value of 1.68 g/cm^3 is obtained. When Lc is replaced by MF, the same observation is made. In fact, the bulk density of the NaMF samples is 1.84 g/cm^3 . Changing the solution, the value decreases to 1.76 g/cm^3 for KMF. The different behavior means that the compounds have different networks. Thermal conductivity varies in the range 0.7 to 1 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Values plotted in Fig. 6 reveal a clear decrease of thermal conductivity when the amount of porosity increase. This decrease is obviously due to the low value of the porous phase thermal conductivity (0.026 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ for air, depending on pore size) compared to the value for solid phase (> 0.7 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) (Vincent et al., 2012). According to microstructure data, the more gel is present in the structure the compound is resistance. In fact, the gel is more represented in sodium samples which display the higher values of compressive strength (70 and 61 MPa for NaLc and NaMF, respectively) compare to potassium-based samples (20 and 37 MPa for KLc and KMF, respectively). It seems that the lower values of compressive strength with K-solutions are linked to the low value of K concentration compared to Na solutions. In addition, it can be noted that, the mineralogical phases at room temperature do not affect the mechanical strength. In fact, in NaLc and KLc samples, the same mineralogical phases are evidence with different compressive strength in relation with the alkaline cation (Alireza et al., 2020). Indeed, regardless of the properties, for the behavior as a function of porosity, the order observed is as follows: NaLc > NaMF > KMF > KLc. This indicates that the networks are different within the compounds. To understand this behavior, thermal treatment tests (1175 $^\circ\text{C}$) are performed to simulate the evolution of the crystallinity of the samples. The XRD results are reported in Fig. 7. For NaLc sample, the presence of hematite and two phases are evidenced; (i) one phase formed in the

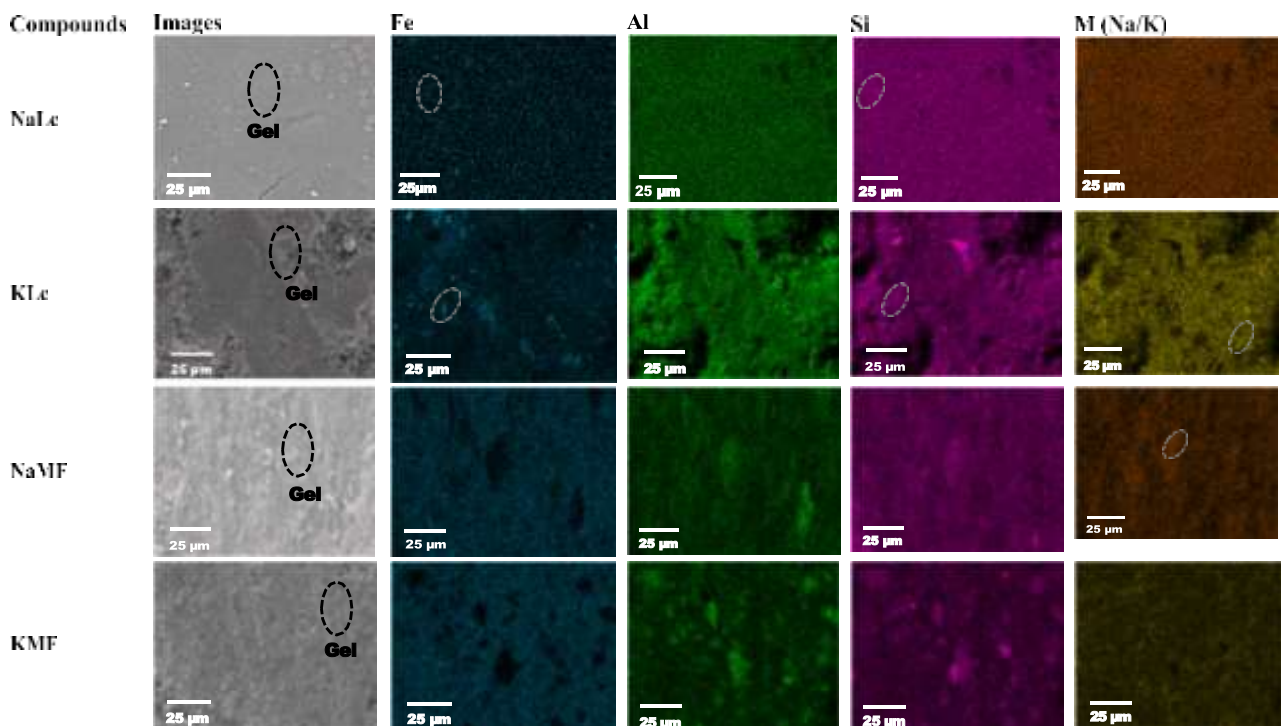


Fig. 5. X-Ray mapping of NaLc, KLc, NaMF and KMF geopolymer samples with the energy of 15Kv under K ray.

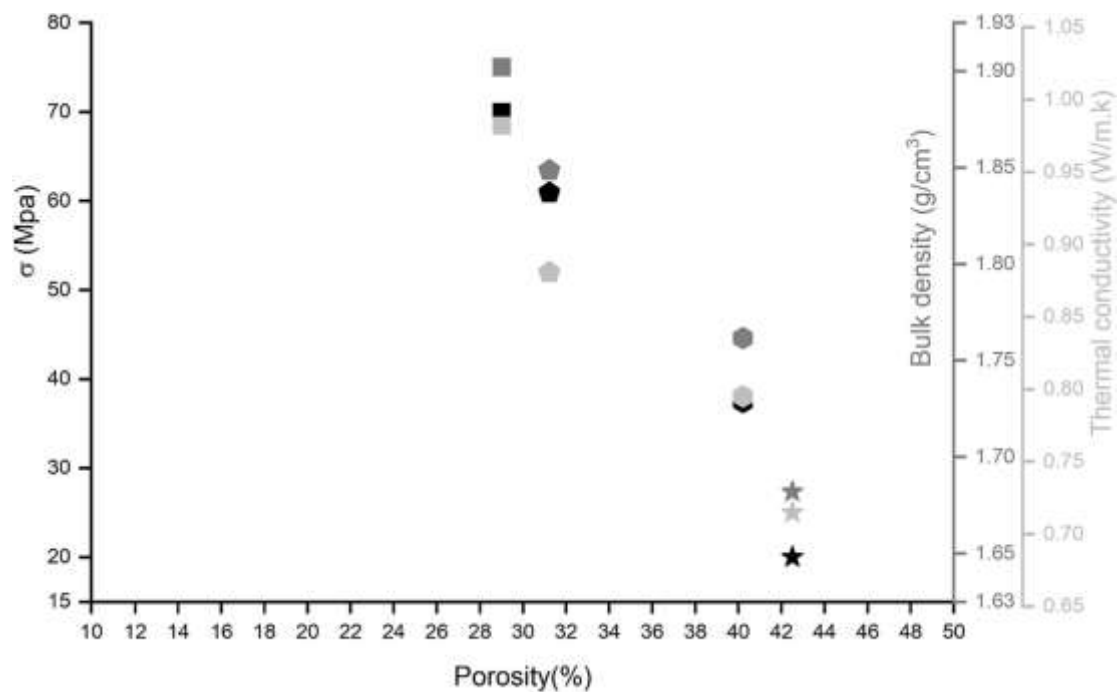


Fig. 6. Variation of mechanical strength (black), bulk density (dark grey) and thermal conductivity (light grey) in function of porosity. NaLc (■), KLc (★), NaMF (●) and KMF (●) geopolymer samples.

geopolymer network from iron silicates ($Fe_7(SiO_4)_4$) that are initially existing (as determined by XRD and SEM), and the sodium solution leads to naujakasite ($Na_6FeAl_4Si_8O_{26}$), and (ii) another phase, nepheline is linked to the crystallinity of the network. These two phases indicate the presence of stable nuclei, leading to densification of the matrix and therefore reducing the porosity rate. For NaMF sample, the obtained results show only nepheline and hematite leading to a more heterogeneous system, thus increasing the porosity. Consequently, the order is as

follows: NaMF > NaLc. When Na is replaced by K, KMF presents iron potassium aluminosilicates, mullite and hematite, inducing an increase in disorder and porosity. Finally, KLc has a more pronounced amorphous behavior, potassium aluminosilicates and potassium iron aluminosilicates, which leads to a homogeneous system and thus to an increase in the porosity: KLc > KMF. In summary, the use of a laterite or metakaolin-hematite mixture with various alkaline solutions results in a panel of materials with close mechanical and thermal conductivity. With

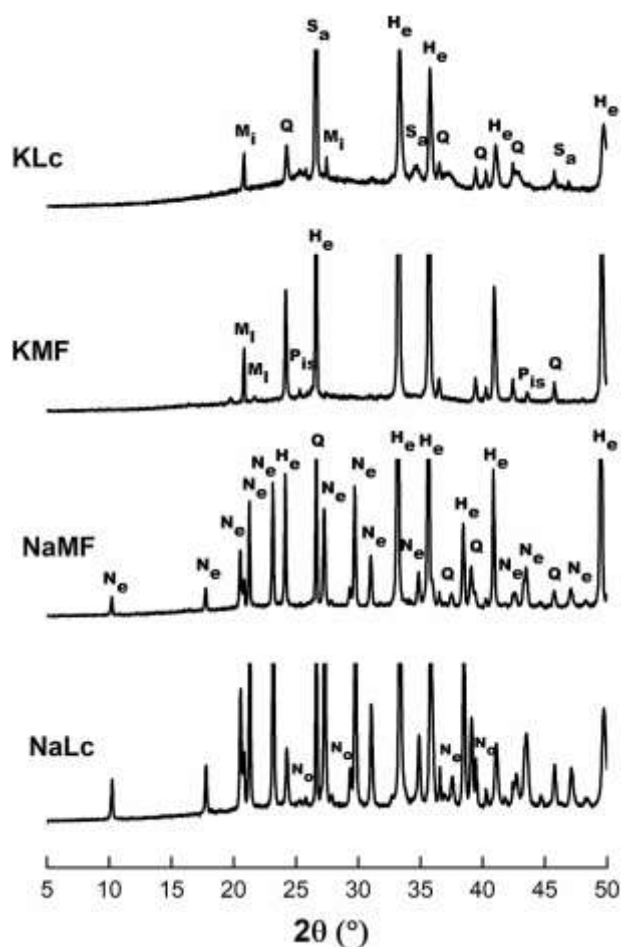


Fig. 7. XRD patterns after fire resistance of geopolymer samples treated at 1175 °C (Quartz (Q: 00–005–0490), Hematite (He: 01–072–6225, 04–003–2900), Nepheline (Ne: 04–016–1739), Naujakasite (No: 00–014–0461), Mullite (Ml: 05–001–0824) and Potassium iron silicate (Pis: 04–014–0617) Sanidine (Sa: 06–098–4712)).

a same solution, the values of the samples can be supposed to be similar (70 and 61 MPa for NaLc and NaMF / 20 and 37 MPa for KLC and KMF samples). It seems that the lower values of compressive strength with K-solutions are linked to dissolution kinetic of aluminosilicate species in solution (Gharzouni, 2016). The compressive values obtained with calcined laterite and with the model metakaolin-hematite in Na-Solution are higher compared the other geopolymers. The values with the K-solutions are close to work on aluminosilicate sources without laterite (Hajjaji et al., 2013; Tippayasam et al., 2016).

4. Conclusion

This study emphasizes on the comparison of geopolymers based on calcined laterite or metakaolin-hematite mixtures using two alkaline solutions. To achieve this, geopolymers are synthesized and consolidated at room temperature for 24 h. Then, the samples are characterized. The obtained results show the following:

- The synthesis of calcined laterite- and metakaolin-hematite-based geopolymers is successful.
- The mechanical properties vary from 20 to 70 MPa, and the thermal conductivity varies from 0.7 to 1 W/(m.K) in relation to the variation in porosity from 29 to 42%.
- The performance of sample variation can be explained by the crystalline behavior depending on temperature.

Future work will focus on the application of the samples synthesized in this work.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgments

This work was supported by Agence Universitaire de la Francophonie (AUF): Grant N° 0950740/DRACGL2018 through the project entitled “Synthèse à froid et caractérisation des matrices structurales et fonctionnelles de haute résistance mécanique à base de latérites: Application aux matériaux de construction, de traitement de l’air et eaux polluées”.

References

- Alireza, E., Amir, B.M., Mohammad, J.A., 2020. Effect of various alkaline activator solutions on compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete. *J. Civil Eng. Mater. App.* 115–123.
- Alonso, S., Palomo, A., 2001. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *J. Mater. Lett.* 4755–4762.
- Autef, A., 2013. Formulation Géopolymère: Influence des Rapports Molaires Si/K et Si/Al sur les Réactions de Polycondensation au Sein des Gels Aluminosilicatés. Thèse de doctorat Université de Limoges. Matériaux Céramiques et traitement de Surface.
- Davidovits, J., 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 37, 1633–1656.
- Duxon, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Van Devante, J.S.J., 2007. The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete. *J. Cem. Concr. Res.* 37, 1950–1957.
- Duxon, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., Van Deventer, J.S.J., 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *J. Colloids Surf. A.* 269, 47–58.
- Eisazadeh, A., Kassim, K.A., Dan, H.N., 2012. Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays. *J. Appl. Clay Sci.* 67, 5–10.
- Fernandez-Jimenez, A., Palomo, J., Puertas, F., 1999. Alkali activated slag mortars, mechanical strength behavior. *J. Cem. Concr. Res.* 29, 1323–1329.
- Gallup, D.L., 1989. Iron silicate scale formation and inhibition at the saltionsea geothermal field. *J. Geothermics.* 18, 97–103.
- Ghani, U., Hussain, S., Noor-ul, A., Imtiaz, M., Khan, S.A., 2020. Laterite clay-based geopolymer as a potential adsorbent for the heavy metal’s removal from aqueous solutions. *J. Saudi Chem. Soc.* 24, 874–884.
- Gharzouni, A., 2016. Contrôle de l’attaque des sources aluminosilicatées par la compréhension des solutions alcalines. Thèse soutenue à l’université de Limoges-Science des procédés céramiques et de traitement de surface- Laboratoire de chimie industrielle LR01ES26, p. 78.
- Gharzouni, A., Joussein, E., Baklouti, S., Rossignol, S., 2014. *Adv. Sci. Technol.* 92, 20–25.
- Gharzouni, A., Joussein, E., Baklouti, S., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J., Rossignol, S., 2015a. The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 73, 250–259.
- Gharzouni, A., Joussein, E., Baklouti, S., Rossignol, S., 2015b. Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation. *J. Non-Cryst. Solids* 410, 127–134.
- Gharzouni, A., Sobrados, I., Joussein, E., Baklouti, S., Rossignol, S., 2016. Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials. *J. Colloids Surf. A.* 511, 212–221.
- Giovanni Dal, P., Antonio, D’A., Ignazio, B., Simona, P., Cristina, L., Michelina, C., 2021. FT-IR study, thermal analysis, and evaluation of the antibacterial activity of a MK-geopolymer mortar using glass waste as fine aggregate. *J. Polym.* 17.
- Hajjaji, W., Andrejkovic’ov’a, S., Zanelli, C., Alshaaer, M., Dondi, M., Labrincha, J.A., Rocha, F., 2013. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. *J. Mater. Des.* 1980–2015.
- Hua, X., Van Deventer, J.S.J., 2000. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* 59, 247–266.
- Huifang, X., Zhizhang, S., Hiromi, K., Pingqiu, F., Izabela, S., 2014. Crystal structures of laihunite and intermediate phases between laihunite-1M and fayalite: Z-contrast imaging and ab initio study. *J. Amer. Mineralogist.* 99, 881–889.
- Kasthurba, A.K., Santhanam, M., Mathews, M.S., 2007. Investigation of laterite stones for building purpose from Malabar region, Kerala state, SW India-Part 1: field studies and profile characterization. *J. Constr. Build. Mater.* 21, 73–82.

- Kaze, C.R., Djobo, J.N.Y., Nana, A., Tchakoute, H.K., Kamseu, E., Melo, U.C., Leonelli, C., Rahier, H., 2018. Effect of silicate modulus on the setting, mechanical strength and microstructure of iron-rich aluminosilicate (laterite) based-geopolymer cured at room temperature. *J. Ceram. Int.* 44, 21442–21450.
- Kaze, R.C., Beleuk-aMoungam, L.M., Maria, C., Roberto, R., Kamseu, E., Uphie, C.M., Cristina, L., 2019. Microstructure and engineering properties of Fe₂O₃ (FeO)-Al₂O₃-SiO₂ based geopolymer composites. *J. Clean. Prod.* 199, 849–859.
- Kaze, C.R., Lemougna, P.N., Thamer, A., Hasan, A., Adeyemi, A., Shaswat, K.D., Nana, G. L.L., Kamseu, E., Melo, U.C., Cristina, L., 2021. Characterization and performance evaluation of laterite based geopolymer binder cured at different temperatures. *J. Constr. Build. Mater.* 270, 121443.
- Kljajević, L.M., Nenadović, S.S., Nenadović, M.T., Bundaleski, N.K., Todorović, B.Z., Pavlović, V.B., Rakoćević, Z.L., 2017. Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples. *J. Ceram. Int.* 43, 6700–6708.
- Mbumbia, L., Mertens De Wilmarsa, A., Tirlopcp, J., 2000. Performance of Lateritic soils bricks fired at low temperature: a case study of Cameroon. *J. Build Mater.* 14, 121–131.
- Metekong, S.J.V., Kaze, C.R., Adesina, A., Nemaleu, D.J.G., Djobo, J.N.Y., Lemougna, P. N., Alomayri, T., Kamseu, E., Melo, U.C., Tatietsé, T.T., 2022. Influence of thermal activation and silica modulus on the properties of clayey-lateritic based geopolymer binders cured at room temperature. *J. Silicon.* 7399-7416.
- Nadoushan, M.J., Ramezaniapour, A.A., 2016. The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers. *J. Constr. Build. Mater.* 11, 337–347.
- Ngon Ngon, G.F., Yongue-Fouateu, R.F., Bitom, D.L., Bilong, P.A., 2009. Geological study of clayey laterite and clayey hydromorphic material of the region of Yaoundé (Cameroon): a prerequisite for local material promotion. *J. Afr. Earth Sci.* 55, 69–78.
- Nkwaju, R.Y., Djobo, J.N.Y., Nouping, J.N.F., Huisken, P.W.M., Deutou, J.G.N., Courard, L., 2019. Iron-rich laterite-bagasse fibers based geopolymer composite: Mechanical, durability and insulating properties. *J. Appl. Clay Sci.* 183, 105333.
- Obonyo, E., Kamseu, E., Lemougna, P., Tchamba, A., Melo, U., Leonelli, C., 2014. A sustainable approach for the geopolymerization of natural iron-rich aluminosilicate materials. *J. Sustain. For.* 6, 5535–5553.
- Provis, L., Deventer, V., 2007. Chemical and biomolecular engineering, *Journal of chemistry and Engineering. Science* 62.
- Shankar, H.S., Khadiranaikar, R.B., 2013. Performance of alkaline solutions on grades of geopolymer concrete. *Int. J. Res. Eng. Technol.* 2321–7308.
- Sore, S.O., Messan, A., Prud'homme, E., Escadeillas, G., Tsobnang, F., 2018. Stabilization of compressed Earth Blocks (CEBs) by Geopolymer Binder based on local materials from Burkina Faso. *J. Constr. Build. Mater.* 165, 333–345.
- Sore, S.O., Messan, A., Prud'Homme, E., Escadeillas, G., Tsobnang, F., 2020. Comparative study on geopolymer binders based on two alkaline solutions (NaOH and KOH). *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 8, 407–420.
- Subaer, S., Nursyamsih, A., Nurfadilla, N., Andi, R., 2017. The potential of laterite soils deposit South Sulawesi as a precursor for Na-Poly (Ferro-Sialate) geopolymers. In: MATEC Web of Conferences, 97, p. 01014.
- Subaer, A.H., Irhamsyah, A., Akifah, N., Amalia, N.S., 2019. Physico-mechanical properties of geopolymer based on laterite deposit Sidrap, South Sulawesi. *J. Phys. Conf. Ser.* 1244, 012037.
- Tippayasam, C., Balyore, P., Thavorniti, P., Kamseu, E., Leonelli, C., Chindaprasirt, P., Duangrudee, C., 2016. Potassium alkali concentration and heat treatment affected metakaolin-based geopolymer. *J. Constr. Build. Mater.* 293–297.
- Tong, S., Chun-hua, S., Guo-li, Z., Xiao-jun, M., Chao-chao, W., Shan-bin, L., Wen-juan, L., 2011. Preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from fly ash. *J. Desalination.* 270–275.
- Trolard, F., Tardy, Y., 1989. Model of Fe₃+—Kaolinite, Al₃+—Goethite, Al₃+—Hematite equilibria in laterites. *J. Clay Mineral.* 24, 1–21.
- Vidal, L., Gharzouni, A., Joussein, E., Rossignol, S., 2016. Alkaline solutions: an overview of structure, reactivity and applications. *Handbook of Sol-Gel Sci. Technol.* 1–24.
- Vincent, C., Silvain, J.F., Heintz, J.M., Chandra, N., 2012. Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy. *J. Phys. Chem. Solids* 499–504.
- Xu, H., Shen, Z., Konisshi, H., Fu, P., Szlufarska, I., 2014. Crystal structure of laihunite and intermediate phases between laihunite-1M and fayalite: Z-contrast imaging and an initio study. *J. Am. Mineral.* 99, 881–889.
- Ziegler, D., Formia, A., Tulliani, J., Palmero, P., 2016. Environmentally-friendly dense and porous geopolymers using fly ash and rice husk ash as raw materials. *Materials.* 466, 1–21.