

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET
DE FORMATION DOCTORALE
EN SCIENCES, TECHNOLOGIE
ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE
CHIMIE ET APPLICATIONS



REPUBLIC OF CAMEROON

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCES, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCES

RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY
AND APPLICATIONS

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY
LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES GEOPOLYMERES
COMPOSITES UTILISANT LES MATERIAUX ALUMINOSILICATES ET
LES MICROCOMPOSITES COMME ADDITIFS**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 04 Décembre 2024 par :

MOUDIO NJAWA Aimard Manfred

Matricule : 11T0271

Master en Chimie Inorganique (UY1)

En vue de l'obtention du diplôme de :

Doctorat/PhD en Chimie Inorganique

Option : Chimie des Matériaux Minéraux

Devant le jury composé de :



Président : NGAMENI Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I

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

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

Membres : TONLE KENFACK Ignas, Professeur, Université de Dschang

DJOUFAC WOUNFO Emmanuel, Professeur, Université de Yaoundé I

ACAYANKA Elie, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Année 2025

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix – Travail - Patrie
UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

BP 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROUN
Peace – Work - Fatherland
UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

P.O. Box 812 Yaoundé

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

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

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **MOUDIO NJAWA Aimard Manfred**, Matricule **11T0271**, soutenance autorisée par la correspondance N° **08773-2024/UYI/CRFD/STG/24** du 20 Juin 2024 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 04 Décembre 2024 ont été réellement effectuées et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

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

Yaoundé, **08 JAN 2025**

Président du jury

Pr. NGAMENI Emmanuel

Rapporteur

Pr. TCHAKOUTE KOUAMO
Hervé

Examineur

Pr. DJOUFAC WOU MFO
Emmanuel

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

ANNÉE ACADEMIQUE 2024/2025

(Par Département et par Grade)

DATE D'ACTUALISATION 30 septembre 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	Chargé de Cours	En poste
11.	ATOGHO 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 NGOUNOUE 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.	Chargé 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	Chargé de Cours	En poste

	J.		
37.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
38.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste
39.	BAKWU BASSOGOG Christian Bernard	Assistant	En Poste
40.	ELLA Fils Armand	Assistant	En Poste
41.	EYENGA Eliane Flore	Assistant	En Poste
42.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Assistant	En Poste
43.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Assistant	En Poste
44.	WOGUIA Alice Louise	Assistant	En Poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (50)			
1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	DAARS/FS
2.	DIMO Théophile	Professeur	En Poste
3.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En Poste
4.	DZEUFIT DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En Poste
5.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeur	CD et Vice Doyen/FMSB/UYI
6.	KEKEUNOU Sévior	Professeur	Chef de Département
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	Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste
12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	Vice Doyen/ Uté Ebwa
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 épse FOTSING	Maître de Conférences	En poste
17.	JATSA BOUKENG Hermine épse 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 épse 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	Chargée de Cours	En poste
32.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
33.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
34.	FEUGANG YOUMSSI 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 GHOU MO	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>DAAC /UDla</i>
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	<i>CT / MINRESI</i>
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA JEAN MICHEL	Maître de Conférences	En poste

17.	DJEUANI Astride Carole	Chargée de Cours	En poste
18.	GONMADGE CHRISTELLE	Chargée de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargée 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/UN ESCO MALI</i>
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHO 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 Chancelor/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 Aime	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

6- 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	Chargé 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>
	AMINOU HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</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.	AMINOU HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargé de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	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</i>
2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste

4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	<i>Chef de Division/ENSPY</i>
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	<i>Chef de Département de modélisation et applications industrielles/ENSPY</i>
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	<i>VDRC/FS/UYI</i>
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	<i>Directeur/AIMS Rwanda</i>
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste
10.	AGHOUEKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINEPAT</i>
11.	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	BITYE MVONDO Esther	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.	KOUITCHEU MABEKE 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.	LAMYE 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 épouse ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOUDA Henri Paul	Professeur	<i>Vice-Recteur. Uté</i>

			<i>Ngaoundéré</i>
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOU DA Jean sire	Professeur	En poste
7.	HONA Jacques	Professeur	En poste
8.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
9.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	En poste
10.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	<i>Chef de Département</i>
11.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
12.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
13.	SIMO Elie	Professeur	En poste
14.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FSUniv/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.	MEL'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>Directeur/ENS/UYI</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.	DJOTANG 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 épse 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.	BEKOA Etienne	Chargé de Cours	En poste
24.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Chargée de Cours	En poste
25.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
26.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
27.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
28.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
29.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Chargé de Cours	En poste

30.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
31.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
32.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste
33.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Assistant	En poste
34.	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

DEDICACE

***JE DÉDIE CE TRAVAIL À MA MAMAN **TCHATCHO**
LYSETTE MIREILLE QUI N'A MÉNAGÉ AUCUN
EFFORT POUR MON ÉDUCATION !!!***

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe de recherche d'Electrochimie Analytique et Génie des Matériaux du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée, Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I. Au travers de ces lignes, je tiens à exprimer ma plus grande reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail par leur présence, leur soutien ou leur aide.

Tout d'abord, je souhaite exprimer ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, les Professeurs NANSEU NJIKI Charles Péguy et TCHAKOUTE KOUAMO Hervé pour le suivi qu'ils m'ont apporté tout au long de mes recherches et bien sûr pour leurs aides précieuses qui m'ont permis d'avancer à différents moments clefs de mes travaux.

Mes remerciements s'adressent en second lieu :

- Aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail ;
- Au Professeur NDI Julius NSAMI, chef du Département de Chimie Inorganique pour les facilités administratives ;
- A nos partenaires des Laboratoires de Démo-Center de l'Université de Modène, Italie et de Minéralogie Leibniz de l'Université d'Hanovre, Allemagne pour avoir accepté d'analyser et de caractériser nos matériaux, particulièrement aux Professeurs Cristina LEONELLI et Claus H. RUSCHER ;
- A la Fondation Alexander Von Humboldt et The World Academy of Sciences (TWAS) qui, par leur soutien financier, ont contribué à équiper notre laboratoire ;
- Au corps enseignant du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, pour les connaissances acquises grâce aux enseignements dispensés ;
- Aux docteurs DJOBO Noël, BAENLA Jean, TOME Sylvain et mes aînés du laboratoire : BEWA Christelle, KENNE Beaudéric et POUGNONG Thierry pour leurs disponibilités et conseils ;
- A mon promotionnaire Dr RIYAP Ismaïla et mes cadets du laboratoire : TAZUNE, NGNINTEDEM, DIEUHOUE, HSEUMOU, TCHANGA et TCHAMABO pour leurs encouragements ;
- A mes frères GEORGES, ROSTAND, GHISLAIN, JUNIOR et mes sœurs IRENE et NADINE pour leurs soutiens financiers, encouragements et prières ;
- A mon ami AUBIN pour son soutien et ses encouragements ;
- A MERLINE qui a toujours été là pour moi ;

SOMMAIRE

DEDICACE.....	xiv
REMERCIEMENTS.....	xv
SOMMAIRE	xvi
LISTE DES ABREVIATIONS	xix
LISTE DES TABLEAUX	xx
LISTE DES FIGURES.....	xxi
RESUME.....	xxiv
ABSTRACT	xxvi
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE DE LA LITTERATURE	4
I.1. Matériaux géopolymères	4
I.1.1. Définition et terminologie	4
I.1.2. Mécanisme de géopolymérisation	5
I.1.3. Matières premières utilisées pour la synthèse des matériaux géopolymères.....	8
I.1.4. Composites géopolymères	13
I.2. Facteurs affectant le mécanisme de géopolymérisation	14
I.2.1. Température de calcination du kaolin.....	14
I.2.2. Les rapports molaires.....	15
I.2.3. Rapport massique solide/liquide.....	16
I.3. Formation in situ du CSH, du CASH et du CAH dans la matrice du géopolymère.....	16
I.4. Applications des matériaux géopolymères	18
I.5. Motivations de la thèse	19
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES.....	20
II.1. Matériel	20
II.1.1. Matières premières	20
II.1.2. Durcisseurs	22
II.2. Méthodes expérimentales	23

II.2.1. Synthèse des microcomposites et matériaux aluminosilicates	23
II.2.2. Préparation du durcisseur à base des cendres de balles de riz.....	24
II.2.3. Synthèse des composites géopolymères.....	24
II.2.4. Méthodes de caractérisations des matières premières, des microcomposites, des matériaux aluminosilicates et des composites géopolymères	26
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	39
III.1. Caractérisation des matières premières, des matériaux aluminosilicates et des microcomposites.....	39
III.1.1. Diffractogrammes de Rayons X.....	39
III.1.2. Spectres infrarouges	46
III.1.3. Thermogrammes (DSC/ATG).....	53
III.1.4. Micrographies couplées à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	54
III.2. Influence du rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du calcium aluminat hydraté synthétique sur les propriétés microstructurales et les résistances à la compression des composites géopolymères	56
III.2.1. Diffractogrammes de rayons X	56
III.2.2. Spectres infrarouges	57
III.2.3. Résistances à la compression	58
III.2.4. Microstructure	60
III.2.5. Conclusion	62
III.3. Influence du calcium aluminat hydraté et du mélange calcium aluminat et silicate hydratés sur les résistances à la compression et la microstructure des composites géopolymères	63
III.3.1. Diffractogrammes de rayons X	63
III.3.2. Spectres infrarouges	64
III.3.3. Résistances à la compression	66
III.3.4. Microstructures	67
III.3.5. Conclusion	76

III.4. Influence du calcium aluminat silicat hydraté sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des composites géopolymères..	77
.....	
III.4.1. Diffractogrammes de rayons X	77
III.4.2. Spectres infrarouges	78
III.4.3. Résistances à la compression	80
III.4.4. Micrographies	82
III.4.5. Conclusion	83
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	84
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	86
ANNEXE : Equipements de laboratoire utilisés	108
LISTE DES COMMUNICATIONS ET ARTICLES TIRES DE CE TRAVAIL	109

LISTE DES ABREVIATIONS

CAH	:	Calcium Aluminate Hydraté
CAS	:	Chemical Abstracts Service
CASH	:	Calcium Aluminate Silicate Hydraté
CH	:	Calcium Hydroxyde
CSH	:	Calcium Silicate Hydraté
DRX	:	Diffractométrie de Rayons X
EDS	:	Spectroscopie à Dispersion d'Energie
I.C.D.D.	:	International Centre for Diffraction Data
IRTF	:	Infrarouge à Transformée de Fourier
J.C.P.D.S	:	Joint Committee on Powder Diffraction Standard
MEB	:	Microscopie Electronique à Balayage
MIP	:	Porosimétrie à Intrusion de Mercure
MPa	:	MégaPascal
PDF	:	Powder Diffraction File

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Compositions chimiques des kaolins Dib0 et MY33.....	21
Tableau II : Compositions chimiques des cendres de balles de riz (RHA), de la bauxite (BaX), des coquilles d'oeufs de poules non calcinées (Eggshell) et de celles calcinées (Eggshell-900).	22
Tableau III : Combinaisons des différents composites géopolymères.	26
Tableau IV : Porosimétrie à intrusion de mercure des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.....	74

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure de base du réseau sialate (tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$) (Davidovits, 1994).	4
Figure 2: Structures poly(sialates) en fonction du rapport molaire Si/Al (Davidovits, 2005). ..	5
Figure 3 : Modèle simplifié de géopolymérisation en milieu alcalin (Van Deventer et al., 2007).	7
Figure 4 : Domaines d'applications des différents matériaux géopolymères (Davidovits, 2002).	18
Figure 5 : Schéma du principe de l'analyse thermogravimétrique (Rajarathnam, 1977).	28
Figure 6 : Schéma du principe de la calorimétrie différentielle à balayage (Rajarathnam, 1977).	29
Figure 7 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d (Ettorche, 2014).	31
Figure 8 : Potentiel anharmonique et niveaux d'énergie (Keirsse, 2003).....	34
Figure 9 : Schéma du principe du microscope électronique à balayage (Rajarathnam, 1977).	37
Figure 10 : Procédure de synthèse et de caractérisation des matériaux	38
Figure 11 : Diffractogramme de rayons X du metakaolin MK-Dib0 (I : Illite, Q : Quartz, A : Anatase).	39
Figure 12 : Diffractogramme de rayons X du metakaolin MK-MY33 (I : Illite, Q : Quartz, A : Anatase, Kaol : Kaolinite, H : Hématite).	40
Figure 13 : Diffractogramme de rayons X des cendres de balles de riz (RHA) (C : cristobalite, T : tridymite).	40
Figure 14 : Diffractogrammes de rayons X des poudres de coquilles d'œufs de poules (Eggshell) et coquilles d'œufs de poules calcinées à 900 °C (eggshell_900) (Ca : calcite).	41
Figure 15 : Diffractogrammes de rayons X de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée à 600 °C (CBaX) (K : Kaolinite, Gi : Gibbsite, A : Anatase, H : Hématite, Q : Quartz).	42
Figure 16 : Diffractogrammes de rayons X de la gibbsite commerciale de référence et de sa forme déshydratée calcinée à 700 °C.	43
Figure 17 : Diffractogrammes de rayons X du calcium hydroxyde, des calcium aluminate hydratés (CA04, CA12) et du calcium aluminate silicate hydraté (Ca : Calcite,	

CH : Calcium hydroxyde, C : Cristobalite, A : Anatase, Q : Quartz, CAOH : Calcium aluminium oxyde hydraté, Al_2O_3 : Alumine).	44
Figure 18 : Diffractogramme de rayons X du calcium silicate hydraté (C : Cristobalite, CSH : Calcium silicate hydraté, CH : Calcium hydroxyde, T : Tridymite).	45
Figure 19 : Spectre infrarouge du metakaolin MK-Dib0.	46
Figure 20 : Spectre infrarouge du metakaolin MK-MY33.	47
Figure 21 : Spectre infrarouge des cendres de balles de riz (RHA).	48
Figure 22 : Spectres infrarouges des coquilles d'œufs de poules non calcinées (Eggshell) et de celles calcinées (Eggshell_900).	49
Figure 23 : Spectres infrarouges de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée (CBaX).	50
Figure 24 : Spectres infrarouges du calcium hydroxyde (CH), du calcium aluminat silicate hydraté (CASH) et des calciums aluminat hydratés (CA04, CA12).	51
Figure 25 : Spectre infrarouge du calcium silicate hydraté (CSH).	52
Figure 26 : Thermogrammes d'ATG et de DSC des poudres de coquilles d'œufs.	54
Figure 27 : Micrographies couplées aux microanalyses des poudres de coquilles d'œufs de poules.	55
Figure 28 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GCA00, GCA04, GCA12 et GCH (A : Anatase, CH : Calcium hydroxyde, I : Illite, Q : Quartz).	56
Figure 29 : Spectres infrarouges des matériaux géopolymères GCA00, GCA04, GCA12 et GCH.	57
Figure 30 : Résistances à la compression des matériaux géopolymères synthétisés.	59
Figure 31 : Micrographies des matériaux géopolymères GCA00, GCA04, GCA12 et GCH aux grossissements 500x, 1200x et 5000x.	61
Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS (I, C, A, Q, et CSH représentent respectivement les pics de l'illite, de la cristobalite, de l'anatase, du quartz et du calcium silicate hydraté).	63
Figure 33 : Spectres infrarouges des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.	64
Figure 34 : Résistances à la compression des matériaux géopolymères synthétisés.	66
Figure 35 : Micrographies des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.	68
Figure 36 : Analyses d'énergie dispersive de rayons X (EDS) du matériau géopolymère GCN0.	69

Figure 37 : Analyses d'énergie dispersive de rayons X (EDS) du matériau géopolymère GNC10.	70
Figure 38 : Analyses d'énergie dispersive de rayons X (EDS) du matériau géopolymère GCN20.	71
Figure 39 : Analyses d'énergie dispersive de rayons X (EDS) du matériau géopolymère GCACS.	72
Figure 40 : Intrusion cumulative en fonction du diamètre de la taille des pores des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.	73
Figure 41 : Intrusion différentielle logarithmique en fonction du diamètre de taille des pores des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.	73
Figure 42 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40 (CAOH : Calcium aluminium oxyde hydrate, Al_2O_3 : Alumine, I : Illite, Q : Quartz, Kaol : Kaolinite).	77
Figure 43 : Spectres infrarouges des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40.	79
Figure 44 : Résistances à la compression des matériaux géopolymères synthétisés.	80
Figure 45 : Micrographies des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40 aux grossissements de 500x, 1200x, 4300x et 5000x.	82

RESUME

L'objectif principal de cette étude est d'utiliser certains déchets (coquilles d'œufs de poule et cendres de balles de riz) et un minerai (bauxite) comme matériaux respectivement riches en calcium, silicium et aluminium pour synthétiser des microcomposites et matériaux aluminosilicates comme le calcium aluminate hydraté, le calcium silicate hydraté et le calcium aluminate silicate hydraté. Ensuite, étudier leurs influences sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des géopolymères composites. Les kaolins prélevés dans les régions du Littoral et de l'Ouest-Cameroun ont été utilisés comme matières premières aluminosilicates. Les microcomposites et matériaux aluminosilicates ont été obtenus à partir des sources de calcium (coquilles d'œufs de poules), de silice (cendres de balles de riz) et d'alumine (la bauxite). Les calciums aluminates hydratés ont été synthétisés avec des rapports molaires $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égaux à 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 et 1,2. Le calcium silicate hydraté contenant un rapport molaire CaO/SiO_2 maintenu à 0,4 a été synthétisé tout comme le calcium aluminate silicate hydraté avec un rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ également maintenu à 0,4. Les solutions commerciale de sodium silicate et celle provenant des cendres de balles de riz contenant un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 1,6 ont été utilisées comme durcisseurs. Les matières premières, les microcomposites, les matériaux aluminosilicates et géopolymères ont été caractérisés par la diffractométrie de rayons X sur poudre, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, les analyses thermiques (DSC/ATG), la microscopie électronique à balayage couplée à l'énergie dispersive à rayons X, la porosimétrie à intrusion de mercure et la mesure des résistances à la compression. Les diffractogrammes de rayons X des microcomposites et des matériaux aluminosilicates présentent des phases cristallines et amorphes. L'influence du rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenu dans les calciums aluminates hydratés sur les propriétés microstructurales et les résistances à la compression des composites géopolymères a été étudiée. Il en ressort que les microstructures des composites géopolymères sont homogènes, compactes et denses. Toutefois, celle du matériau géopolymère utilisant le calcium hydroxyde comme additif possède des zones riches en calcium à aspect spongieux. Le rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du calcium aluminate hydraté permettant de produire les géopolymères composites à base de metakaolin avec les résistances à la compression optimales (63,59 MPa) est de 0,4. Ensuite, les effets du calcium aluminate hydraté et du mélange calcium aluminate hydraté et calcium silicate hydraté ont été étudiés en substituant le metakaolin par 0, 5, 10, 15 et 20 % en masse du calcium aluminate hydraté puis par 10 et 20 % en masse du mélange calcium aluminate hydraté et calcium silicate hydraté. Il

en ressort que 10 et 20% en masses respectives de calcium aluminate hydraté et du mélange calcium aluminate hydraté et calcium silicate hydraté produisent des géopolymères composites aux résistances à la compression élevées (respectivement 63,59 et 51,19 MPa) et aux diamètres des pores moyens très faibles (respectivement 10,10 et 10,80 nm). Enfin, l'influence du calcium aluminate silicate hydraté sur les propriétés microstructurales et les résistances à la compression des composites géopolymères a été examinée. Il en ressort que les microstructures des composites géopolymères sont homogènes, compactes et denses, exceptée celle du matériau géopolymère contenant 40 % en masse du calcium aluminate silicate hydraté qui est hétérogène et a un aspect spongieux. 5% en masse du calcium aluminate silicate hydraté peut être utilisé comme additif pour synthétiser les géopolymères composites à base de metakaolin avec des résistances à la compression optimales (60,84 MPa).

Mots clés : Metakaolins, Calcium aluminate hydraté, Calcium silicate hydraté, Calcium aluminate silicate hydratés, Matériaux géopolymères, Résistances à la compression.

ABSTRACT

The aim of this study is to use certain wastes (chicken eggshells and rice husk ash) and an ore (bauxite) as materials rich in calcium, silicon and aluminum respectively, to synthesize microcomposites and aluminosilicate materials such as calcium aluminate hydrate, calcium silicate hydrate and calcium aluminate silicate hydrate. Secondly, to study their influence on the compressive strengths and microstructural properties of composite geopolymers. Kaolins collected in the Littoral and West Cameroon regions were used as aluminosilicate raw materials. Microcomposites and aluminosilicate materials were obtained from sources of calcium (chicken eggshells), silica (rice husk ash) and alumina (bauxite). Calcium aluminate hydrates were synthesized with $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios equal to 0.4; 0.6; 0.8; 1.0 and 1.2. Calcium silicate hydrate containing a CaO/SiO_2 molar ratio maintained at 0.4 was synthesized, as was calcium aluminate silicate hydrate with a $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio also maintained at 0.4. Commercial solution of sodium silicate and the one from rice husk ash containing an $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio equal to 1.6 were used as hardeners. Raw materials, microcomposites, aluminosilicate materials and geopolymers were characterized by X-ray powder diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy, thermal analyses (DSC/ATG), scanning electron microscopy coupled with X-ray energy dispersive, mercury intrusion porosimetry and compressive strength measurements. X-ray diffractograms of microcomposites and aluminosilicate materials show crystalline and amorphous phases. The influence of the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio contained in calcium aluminate hydrates on the microstructural properties and compressive strengths of geopolymer composites was investigated. The results show that the microstructures of geopolymer composites are homogeneous, compact and dense. However, the one using calcium hydroxide as additive has calcium-rich zones with a sponge-like appearance. The $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of calcium aluminate hydrate used to produce metakaolin-based composite geopolymers with optimum compressive strengths (63.59 MPa) is 0.4. The effects of calcium aluminate hydrate and the calcium aluminate hydrate-calcium silicate hydrate mixture were then investigated by substituting metakaolin with 0, 5, 10, 15 and 20 wt.% of calcium aluminate hydrate, followed by 10 and 20 wt.% of the calcium aluminate hydrate-calcium silicate hydrate mixture. The results show that 10 and 20 wt.% of calcium aluminate hydrate and of calcium aluminate hydrate/calcium silicate hydrate mixture respectively, produce composite geopolymers with high compressive strengths (63.59 and 51.19 MPa, respectively) and very small average pore diameters (10.10 and 10.80 nm, respectively). Finally, the influence of calcium aluminate

silicate hydrate on the microstructural properties and compressive strengths of geopolymer composites was examined. It was found that the microstructures of geopolymer composites are homogeneous, compact and dense, except for the one containing 40 wt.% of calcium aluminate silicate hydrate, which is heterogeneous and has a sponge-like appearance. 5 wt.% by mass of calcium aluminate silicate hydrate can be used as additive to synthesize metakaolin-based geopolymer composites with optimum compressive strengths (60.84 MPa).

Keywords: Metakaolins, Calcium aluminate hydrate, Calcium silicate hydrate, Calcium aluminate silicate hydrate, Geopolymer materials, Compressive strengths.

INTRODUCTION GENERALE

Les microcomposites sont des matériaux composés d'au moins deux phases distinctes dont la taille des particules est généralement comprise entre 1 et 100 microns. La synthèse des microcomposites dépend des propriétés des matières premières utilisées. Les microcomposites possèdent une quantité élevée de sites de nucléations (**Tchakouté et al., 2020**). Le calcium silicate hydraté, le calcium aluminat hydraté et le calcium aluminat silicate hydraté désignés respectivement par CSH, CAH et CASH sont obtenus par une interaction entre les sources de silice, d'alumine et de calcium au cours d'une synthèse hydrothermale (**Siauciunas et Baltusnikas, 2003 ; Meller et al., 2005 ; 2007 ; 2009a,b ; Baltakys et al., 2015**). Le calcium aluminat hydraté et le calcium aluminat silicate hydraté se forment dans la structure du ciment Portland lors de la synthèse des pâtes, mortiers ou bétons tout comme le calcium silicate hydraté (**Abdolhosseini et al., 2012 ; Hou et al., 2015 ; Zhang et al., 2017 ; Hou et Li, 2019 ; Baltakys et al., 2019**). Ces minéraux constituent les principales phases de la structure du ciment Portland. Ils peuvent être préparés en utilisant les sources de calcium, d'alumine et de silice. Par exemple, **Doneliene et al. (2016)** ont étudié l'effet du CAH synthétique comme additif sur les propriétés d'hydratation du ciment Portland. **Qin et al. (2002)** ont préparé le CAH dans un autoclave. Le calcium aluminat obtenu a été calciné dans la gamme de température allant de 1100 à 1300 °C pour obtenir le ciment de calcium aluminat. Ces auteurs ont préparé le CAH en utilisant le calcium hydroxyde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ commercial, une solution d'aluminium chlorure et d'autres produits chimiques dans des conditions hydrothermales. **L'Hôpital et al. (2016)** ont synthétisé le CASH en utilisant le calcium oxyde (CaO), la fumée de silice (SiO_2) et le mono calcium aluminat ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) comme matières premières. De notre point de vue, ces minéraux (calcium aluminat hydraté, calcium silicate hydraté et calcium aluminat silicate hydraté) peuvent être synthétisés en évitant les conditions hydrothermales et les composés chimiques. Le Cameroun possède plusieurs gisements de bauxite qui ne sont pas valorisés. Ce minerai riche en alumine a été découvert dans la localité de Fongo-Tongo, Région de l'Ouest, Cameroun (**Nguimatsia et Yongue, 2015**). Ce gisement est le second potentiel site de bauxite dans le pays. Le premier gisement est situé à Minim-Martap dans le Département de la Vina, Région de l'Adamaoua, Cameroun (**Tchamba et al., 2008**). La compagnie Canyon Ressources a estimé à environ 900 millions de tonnes de bauxite avec environ 250 millions de tonnes de bauxite de "très grande classe" dans le gisement de Minim-Martap. Ce gisement pourrait être parmi les plus importants du monde. Quant au riz, il est l'une des principales cultures de consommation dans

le monde et sa production génère un grand nombre de balles de riz. Le riz est produit en grande quantité au Cameroun dans les régions du Nord-Ouest, de l'Ouest, du Nord et de l'Extrême-Nord (**Goufo, 2008**). La société "Upper Nyong Valley Development Association" (UNVDA) produit du riz dans la localité de Ndop, Région du Nord-Ouest, Cameroun, calcine les balles de riz et obtient environ 6000 tonnes de poudre blanche de cendres de balles de riz par an, qui sont abandonnées dans la nature. Les coquilles d'œufs de poules contribuent aussi à la pollution de l'environnement (**Amu et al., 2005**). La coquille d'œuf de poule est un sous-produit principalement constitué d'environ 94 % de calcium carbonate (**Tsai et al., 2006, Fernandes et al., 2013**). Ainsi, les calciums aluminates, silicates et aluminates silicates hydratés peuvent être préparés à partir de la bauxite, des coquilles d'œufs de poule et des cendres de balles de riz. **Tchakouté et al. (2020)** ont synthétisé le calcium silicate hydraté à base des coquilles d'œufs calcinés et la silice précipitée. Ils ont également synthétisé ce composé à base des coquilles d'œufs et des cendres de balles de riz. Ces auteurs ont montré que le calcium silicate hydraté à base des coquilles d'œufs et de la silice précipitée est un nanocomposite qui contient moins de site de nucléation. Alors que le calcium silicate hydraté à base des coquilles d'œufs et des cendres de balles de riz est un microcomposite qui contient plus de sites de nucléation favorisant ainsi la géopolymérisation.

Les matériaux géopolymères sont une alternative aux ciments Portland grâce à leurs meilleures propriétés mécaniques et physiques et également une excellente durabilité comparée à celui-ci (**Davidovits et James, 1999**). Les minéraux comme CAH, CSH et CASH peuvent aussi se former in-situ dans les matériaux géopolymères et contribuent à améliorer leurs propriétés (**Yip et al., 2005 ; Van Deventer et al., 2007 ; Temuujin et al., 2009a**). Le liant de calcium aluminates (LCA) est synthétisé à très haute température (1100-1500 °C). C'est un liant hydraulique inorganique qui a déjà été utilisé pour améliorer les propriétés des matériaux géopolymères à base des cendres volantes et des pouzzolanes naturelles (**Vafaei et Allahverdi, 2016 ; Cao et al., 2018**). **Vafaei et Allahverdi (2016)** ont étudié l'influence du LCA sur les propriétés des matériaux géopolymères à base des pouzzolanes naturelles. Ils ont rapporté que l'incorporation de celui-ci augmente l'alumine réactive dans la structure de l'échantillon, accélère la dissolution des phases réactives et conduit à la formation d'un réseau géopolymère bien condensé. **Cao et al. (2018)** ont étudié l'influence du calcium aluminates sur les propriétés des bétons géopolymères. Ils ont conclu que la substitution des cendres volantes par 10% en masse de calcium aluminates conduit à un matériau qui a une résistance à la compression très élevée. **Mélélé et al. (2018)** ont rapporté que la présence d'alumine dans le réseau tétraédrique du ciment géopolymère contribue à la formation d'un réseau géopolymère

bien condensé. Le matériau géopolymère obtenu en milieu alcalin est constitué des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ liés entre eux par des liaisons covalentes (**Davidovits, 2011**). Pour éviter l'utilisation des produits chimiques et la formation des nanocomposites dans la structure des matériaux géopolymères, la préparation des calciums aluminates, silicates et aluminates silicates hydratés à basse température pourrait se réaliser en utilisant la bauxite, les coquilles d'œufs de poule et les cendres de balles de riz. Leurs utilisations comme additifs pour la synthèse des composites géopolymères pourraient être intéressantes.

L'objectif principal de cette étude est d'utiliser certains déchets (coquilles d'œufs de poule et cendres de balles de riz) et un minerai (bauxite) comme matériaux respectivement riches en calcium, silicium et aluminium pour synthétiser des microcomposites et matériaux aluminosilicates comme le calcium aluminat hydraté, le calcium silicate hydraté et le calcium aluminat silicate hydraté ; Puis, étudier leurs influences sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des composites géopolymères. Cette thèse s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente la revue de la littérature. Il aborde les généralités sur les matériaux géopolymères, les facteurs qui affectent le mécanisme de géopolymérisation, les travaux sur les géopolymères permettant d'obtenir les calciums silicate, aluminat et aluminat silicate hydratés in situ dans leurs matrices et les différentes applications des géopolymères. Il présente également les motivations de la thèse.
- Le second chapitre présente le matériel et les méthodes expérimentales utilisées.
- Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus.

Une conclusion générale et des perspectives terminent cette étude.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE DE LA LITTÉRATURE

I.1. Matériaux géopolymères

I.1.1. Définition et terminologie

Les matériaux géopolymères sont des composés chimiques ou un mélange de composés essentiellement constitués d'unités répétitives de silico-oxyde (Si-O-Si), silico-aluminate (Si-O-Al-O-), ferro-silico-aluminate (-Fe-O-Si-O-Al-O-), ou alumino-phosphate (-Al-O-P-O-) créées au cours d'un processus de géopolymérisation (**Davidovits, 2015**). Les matériaux géopolymères résultent d'une réaction de polycondensation entre une poudre d'aluminosilicate semi-cristallin et une solution alcaline (sodium ou potassium silicate) ou acide (acide phosphorique) encore appelées durcisseurs. En se basant sur la désignation chimique des géopolymères basée sur les unités silico-aluminates, le terme poly(sialate) a été utilisé par **Davidovits et James (1999)**. Sialate est une abréviation de silico-oxo-aluminate et le réseau des géopolymères encore appelé réseau sialate. Il est constitué des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ alternativement liés entre eux par des atomes d'oxygène (**Davidovits, 2011**). Les poly(sialates) ont pour formule empirique : $\text{M}_p \{(\text{SiO}_2)_z \text{AlO}_2\}_p \cdot w\text{H}_2\text{O}$ où M désigne un cation, p le degré de polycondensation, z est le rapport molaire Si /Al et valant 1, 2, ou 3 et w décrivant la quantité d'eau chimiquement liée contenue dans le matériau. La structure sialate porte une charge négative due à la substitution d'un cation Si^{4+} par un cation Al^{3+} qui est compensée par un cation alcalin (Na^+ , K^+ , Li^+), etc. (**Davidovits, 2011**). La figure 1 présente la structure de base du réseau sialate.

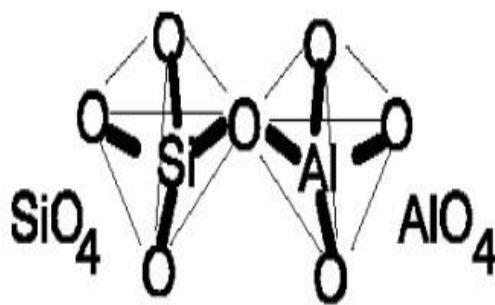


Figure 1: Structure de base du réseau sialate (tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$) (Davidovits, 1994).

En se basant sur le rapport molaire Si/Al des unités oligomériques, on peut distinguer les liants géopolymères comme suit :

- Poly(sialate) Mn-(-Si-O-Al-O-)_n M-PS Si/Al=1.
- Poly(sialate-siloxo) Mn-(Si -O-Al-O-Si-O-)_n M-PSS Si/Al=2.
- Poly(sialate-disiloxo) Mn-(Si -O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n M-PSDS Si/Al=3.
- Pour Si/Al>3, la structure polymérique résulte des chaînes polysilicates 2D/3D (-Si-O-Al-O-) et est nommée poly(sialatemultisiloxo) (**Davidovits, 2015**).

La figure 2 ci-dessous présente les différentes structures poly(sialates) en fonction du rapport molaire Si/Al :

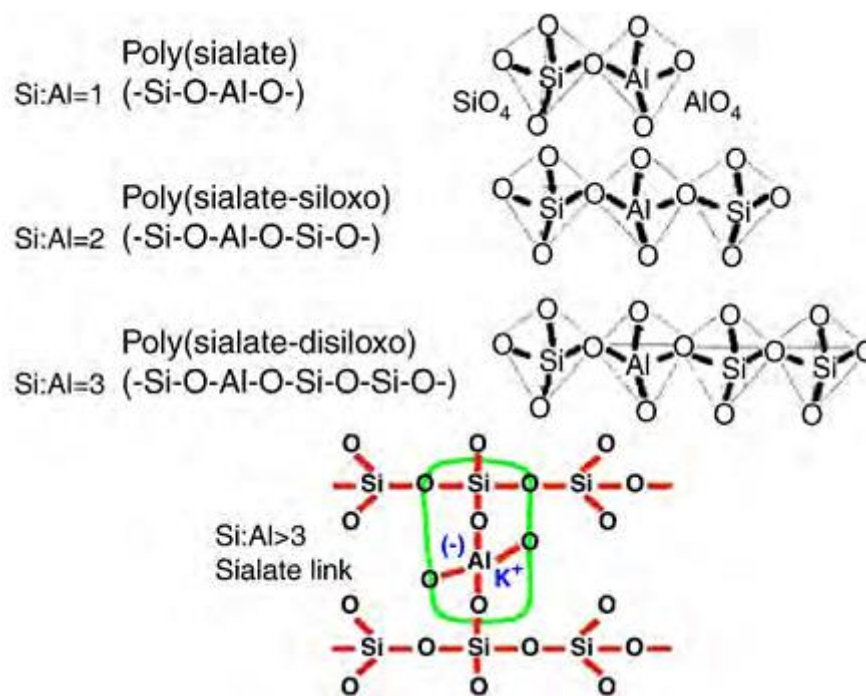


Figure 2: Structures poly(sialates) en fonction du rapport molaire Si/Al (Davidovits, 2005).

Les géopolymères composés d'unités ferro-silico-aluminate correspondent à des liants poly(sialate) dans lesquels les atomes Al sont substitués par les atomes Fe. Leur formule empirique est basée sur $[Ca, Na, K]_{-x}[-Fe-O-]_x[-Si-O-Al-O-]_{1-x}[-Si-O-]_y$ avec "x" étant inférieur ou égal à 0,5 et "y" une valeur comprise entre 0 et 25 (**Davidovits et al., 2013**).

I.1.2. Mécanisme de géopolymérisation

Il existe deux voies de synthèse des matériaux géopolymères à savoir : en milieu alcalin et en milieu acide (**Davidovits, 2015**).

I.1.2.1. Synthèse en milieu alcalin

Le mécanisme de géopolymérisation est divisé en quatre grandes étapes (**Fig. 3**) (**Van Deventer et al., 2007 ; Provis et Van Deventer, 2009**). La première étape est un processus où le matériau aluminosilicate réagit avec un durcisseur pour libérer les espèces silicates et aluminates (**Van Deventer et al., 2007 ; Provis et Van Deventer, 2009**). La deuxième étape est un processus où les espèces précédemment libérées réagissent avec les silicates des durcisseurs alcalins pour libérer les oligomères d'aluminosilicate (**Van Deventer et al., 2007 ; Provis et Van Deventer, 2009**). La troisième étape est un processus où ces oligomères d'aluminosilicate sont transformés en gel d'aluminosilicate par polymérisation et gélification (**Van Deventer et al., 2007 ; Provis et Van Deventer, 2009**). La dernière étape est un processus de durcissement. Le temps de prise est déterminé en fonction de la proportion du mélange, des conditions de durcissement et de la présence des impuretés (**Van Deventer et al., 2007 ; Provis et Van Deventer, 2009**). Cependant, les matériaux géopolymères à base du metakaolin peuvent se transformer en une phase zéolithique qui a une structure plus simple en fonction du rapport Si/Al et aussi des conditions de durcissement (**Van Deventer et al., 2007 ; Duxson et al., 2007 ; Provis et Van Deventer, 2009**). S'ils sont scellés ou stockés à des températures chaudes, les matériaux géopolymères ayant des faibles rapports molaires Si/Al peuvent se transformer en sodalite, faujasite, gismondine, etc. (**Van Deventer et al., 2007 ; Duxson et al., 2007 ; Provis et Van Deventer, 2009**). Le modèle simplifié du mécanisme de géopolymérisation en milieu alcalin est présenté sur la figure 3 ci-dessous :

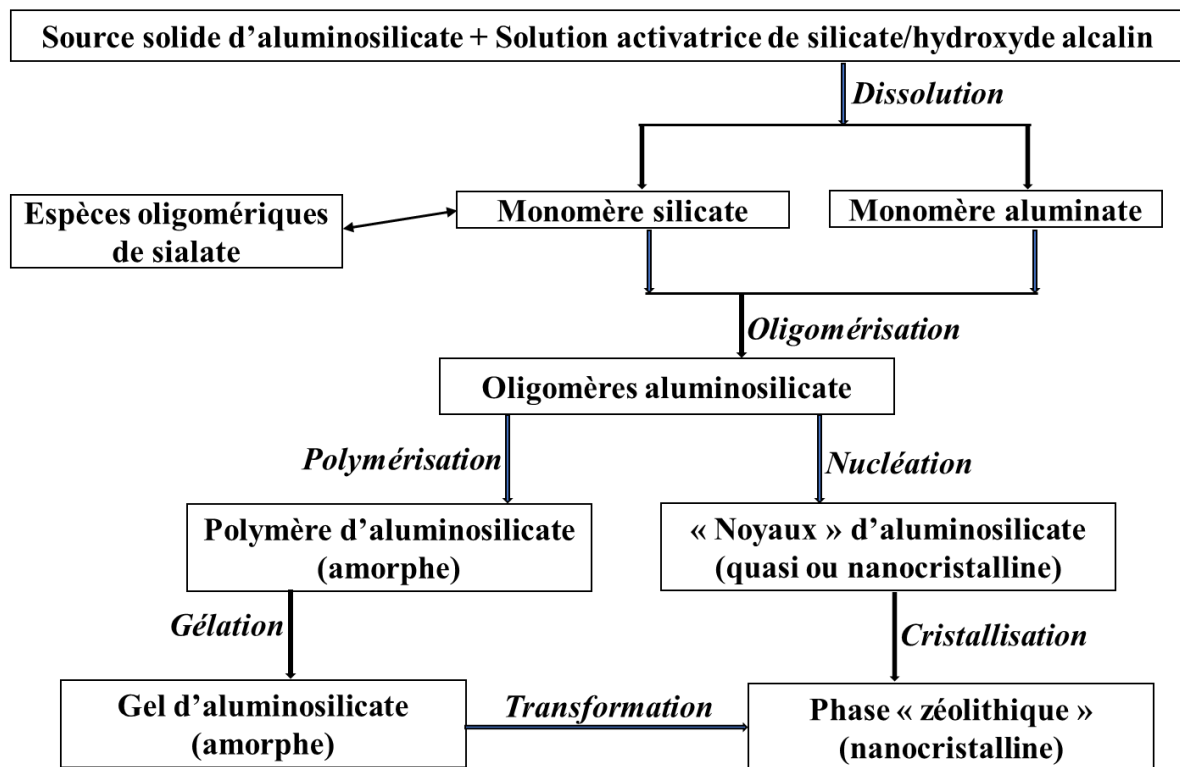
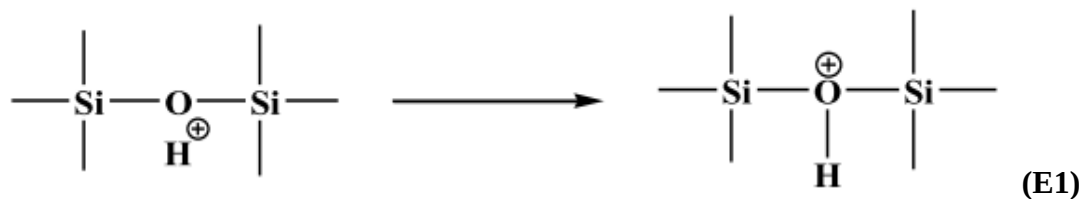


Figure 3 : Modèle simplifié de géopolymérisation en milieu alcalin (Van Deventer et al., 2007).

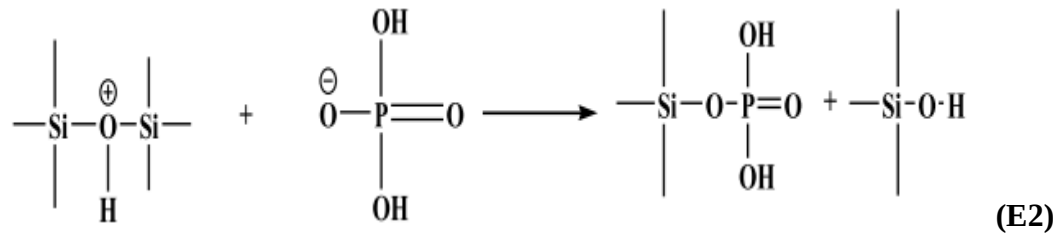
I.1.2.2. Synthèse en milieu acide

Le mécanisme de géopolymérisation en milieu acide se fait avec de l'acide phosphorique. En utilisant la solution d'acide phosphorique comme durcisseur, **Davidovits (2011)** a clairement décrit la géopolymérisation en trois étapes :

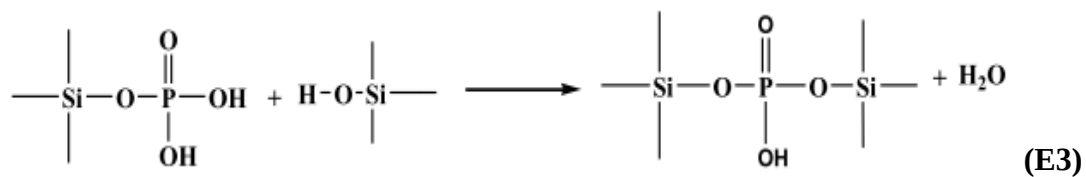
- (i) Fixation du proton à la paire d'électrons libres de l'oxygène du siloxane ;



- (ii) Réactions subséquentes, conduisant à la rupture et à la reformation des liaisons siloxanes ; la décomposition du complexe oxonium avec la formation de l'unité silanol (Si-OH) et des liaisons [Si-O-PO(OH)₂];



- (iii) Dans un milieu acide, il existe un gradient d'énergie favorisant la formation d'une chaîne poly (siloxo), suivie de la réaction de condensation qui inverse la coupure de la chaîne de silicate linéaire en formant de nouveaux réseaux de poly (phospho-siloxo) Si-O-P-O-Si 2D et/ou 3D ;



I.1.3. Matières premières utilisées pour la synthèse des matériaux géopolymères

Les matériaux géopolymères sont obtenus à partir de deux types de matières premières telles que : les matériaux aluminosilicates et les durcisseurs (**Davidovits, 2011**).

I.1.3.1. Matériaux aluminosilicates

Les matériaux aluminosilicates riches à la fois en alumine (Al_2O_3) et en silice (SiO_2) amorphes peuvent être utilisés pour la synthèse des matériaux géopolymères. Ces matériaux peuvent être naturels (kaolin, latérites, scories volcaniques) ou synthétiques (metakaolin, cendres volantes, laitiers granulés des hauts fourneaux, les déchets de briques). Parmi les matériaux aluminosilicates les plus utilisés, nous avons :

I.1.3.1.1. Les cendres volantes

Les cendres volantes sont des sous-produits de la combustion du charbon pulvérisé dans les centrales électriques, généralement des centrales thermiques. La combustion du charbon a lieu à environ 1500 °C. Lors de la combustion, les impuretés minérales du charbon (argile, quartz, schiste et feldspath) fondent et se dispersent avec les gaz d'échappement. Au fur et à mesure que le matériau fondu monte avec le flux de gaz, il se refroidit et se solidifie en particules sphériques. Ce matériau à graine fine est collecté à l'aide des filtres spéciaux (**Marinkovic et Draga, 2018**). Les cendres volantes sont principalement constituées de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et CaO . Leur composition chimique varie en fonction des impuretés présentes dans le charbon (**Fernandez-Jiménez, 2000**). Les cendres volantes contiennent des particules de tailles sphériques inhomogènes (**Fernandez-Jiménez et Palomo, 2003**). Les cendres

volantes peuvent être classées en deux catégories. Celles dont la somme des pourcentages des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 est supérieure à 50% et inférieure à 70% sont dénommées les cendres volantes de type C (riches en calcium) (Hooton et al., 1996 ; Fernandez-Jiménez et Palomo, 2005) et elles sont rarement utilisées comme précurseur à cause de leur temps de prise rapide (ASTM C 1073). Par contre, lorsque cette somme des pourcentages des mêmes oxydes est supérieure à 70%, les cendres volantes sont de type F (faibles en calcium) et ont une quantité élevée d'alumine et de silice amorphes (Provis, 2009). Glukhovsky, en 1950, fût le premier à utiliser les cendres volantes de type F comme précurseur pour la géopolymérisation. Plus tard, plusieurs études ont confirmé leur application potentielle dans la géopolymérisation (Diaz-Loya et al., 2011 ; Zhuang et al., 2016 ; Gharzouni et al., 2018 ; Palacios et al., 2019).

I.1.3.1.2. Laitiers granulés de hauts fourneaux

Les laitiers granulés de hauts fourneaux sont produits à partir de la fonte brute. Ils se forment lorsque des agents de scorification (minerai de fer, calcaire, etc.) sont ajoutés au minerai de fer pour éliminer les impuretés. Lors du processus de réduction du minerai de fer en fer, un laitier fondu se forme comme un liquide non métallique (constitué principalement de silicates et d'aluminosilicates de calcium et d'autres bases) qui flotte sur le fer fondu. Le laitier fondu est ensuite séparé du métal liquide et refroidi. Selon la méthode de refroidissement, trois types de laitiers sont produits ("*granulated slag, air-cooled slag, and expanded slag*") (Balon et al., 1973). Les laitiers granulés de hauts fourneaux sont essentiellement constitués d'un réseau d'aluminosilicate de calcium à surcharge équilibrée. Chimiquement, ils sont principalement constitués du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ et sont décrits comme un mélange de phases ressemblant à la gehlenite ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) et à l'akermanite ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), ainsi qu'à un aluminosilicate de calcium dépolymérisé. Ils ont des propriétés pouzzolanniques et cimentaires homogènes (Li et al., 2010) et une forme irrégulière. Cependant, pour que les laitiers granulés de hauts fourneaux soient utilisés comme matériaux aluminosilicates dans la géopolymérisation, ceux-ci doivent répondre aux exigences d'une composition chimique spécifique. C'est ainsi qu'une variété de descriptions considérant la relation entre la composition chimique des laitiers granulés de hauts fourneaux et leur réactivité dans différentes circonstances d'application sont proposées (Shkolnick, 1986). Parmi elles, les indexes hydrauliques les plus utilisés sont le coefficient de basicité (K_b) et le coefficient de qualité (K_q) basés sur la composition des oxydes (voir équations 4 et 5) (Talling et Brandstetr, 1989 ; Wang et al., 1994). De plus, Duxson et Provis (2008)

proposent un indice incluant l'importance de la phase de séparation dans les phases vitreuses pour calculer la réactivité des laitiers (voir équation 6). Le degré de dépolymérisation (**DP**) du réseau vitreux est défini comme le rapport molaire du calcium libre par le silicium libre. Plus la valeur de DP est élevée (entre 1,3 et 1,5), plus la réactivité du réseau silicate est élevée.

$$K_b = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (E4)$$

$$K_q = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + TiO_2} \quad (E5)$$

$$DP = \frac{n(CaO) + 2n(MgO) + n(Al_2O_3) - n(SO_3)}{n(SiO_2) - 2n(MgO) - 0.5n(Al_2O_3)} \quad (E6)$$

Plusieurs études ont utilisé les cendres volantes comme matériau aluminosilicate pour la synthèse des géopolymères (**Chen-Tan et al., 2009 ; Chancey et al., 2010 ; Zhang et al., 2012**).

I.1.3.1.3. Scories volcaniques

Les scories volcaniques sont des fragments de roches pulvérisées et de minéraux produits lors d'une éruption volcanique et dont les particules ont un diamètre inférieur à 2 mm (**Rose et Durant, 2009**). La taille des particules des scories diminue de façon exponentielle avec la distance du volcan (**Siddique, 2011**). Ces scories peuvent se déplacer très loin et atteindre une distance allant jusqu'à 600 km du point d'éruption en fonction de la vitesse du vent et de la hauteur/volume d'éruption du volcan (**Cai et al., 2016**). La particularité des scories volcaniques est qu'elles sont issues d'un refroidissement lent des magmas basaltiques. On les reconnaît par leurs larges vésicules élevées. Leur pourcentage en silice est compris entre 45 et 55%. Quant aux pourcentages en fer, magnésium et calcium, ils sont élevés tandis que ceux en potassium et sodium sont faibles. La coloration des scories volcaniques est généralement noire ou grise foncée (**Djobo et al., 2017**). Les scories volcaniques sont plus utilisées dans le domaine de la construction. Elles y sont utilisées comme agrégats légers dans le béton ou comme pouzzolanne pour la fabrication des ciments composites. Les principaux avantages d'utiliser les scories volcaniques dans le ciment composite sont : **(i)** la réduction de l'émission du CO₂ liée à la fabrication du ciment ; **(ii)** la réduction du coût du ciment car elles remplacent le clinker qui est coûteux ; **(iii)** l'amélioration de la structure du béton. D'après **Desarnaud et al. (2006)**, le degré de réduction du CO₂ est proportionnel au pourcentage des scories ajoutées. Dans cette même lancée sur la réduction de l'émission du CO₂ dans

l'atmosphère, plusieurs chercheurs ont utilisé les scories comme matériau aluminosilicate pour la production des matériaux géopolymères (**Tchakouté et al., 2013a,b,c ; Djobo et al., 2016a,b,c ; Tiffo et al., 2021 ; Djobo et Dietmar, 2022**).

I.1.3.1.4. Latérites

Les latérites sont des sols rougeâtres ou jaunâtres formés à la surface ou près de la surface de la terre dans les régions tropicales (Afrique) et sous-tropicales (Australie et Amérique du Nord). Le terme « latérite » est apparu dans la littérature scientifique il y a plus de 200 ans (**Buchanan, 1807**) et semble avoir été utilisé pour la première fois par **Francis Buchanan-Hamilton** pour désigner un matériau de construction utilisé en Inde, dans le district de Malabar. La latérite durcit rapidement après exposition à de nombreux cycles d'humidité et de sécheresse. Ce qui lui confère une grande résistance aux intempéries (**Paton et Williams, 1972**). Cette caractéristique d'auto-cimentation a conduit à l'adoption de la latérite comme brique de construction (**Maignien, 1966**). Ils forment facilement un bloc solide grâce à leurs propriétés chimiques (particulièrement leur activité en tant que liant). Cette propriété de liant a permis que les latérites trouvent leur application dans le domaine du génie civil. C'est dans ce sens qu'ils sont utilisés dans la production de blocs de terre comprimée stabilisés avec du ciment Portland et d'autres réactifs pour la construction des maisons. Ils jouent également un rôle important dans le remblayage des barrages, des sous-sols et des couches de base (dans le cas des routes pavées) ou des couches de roulement (dans le cas des routes enterrées, les petits barrages en terre, les blocs de béton de sable et les digues) dans certaines régions du Cameroun et dans toute l'Afrique, l'Inde, le Moyen-Orient et l'Amérique (**Kasthurba et al., 2007 ; Abhilash et al., 2016 ; Jayalekshmi et al., 2022**). Les latérites sont principalement constituées d'oxydes d'aluminium, de silicium et de fer (leur somme est supérieure ou égale à 90%). Ils peuvent contenir des phases cristallines telles que le quartz, la kaolinite, l'halloysite, la goethite, l'hématite et l'ilménite (**Mimboe et al., 2020 ; Yanou et al., 2021 ; Bewa et al., 2022**). Ce pourcentage élevé en oxydes d'aluminium, de silicium ou de fer a depuis plus d'une décennie, poussé les chercheurs à utiliser les latérites comme matériaux aluminosilicates pour la synthèse des matériaux géopolymères (**Bewa et al., 2019 ; Valentini et al., 2020 ; Kaze et al., 2020**).

I.1.3.1.5. Metakaolin

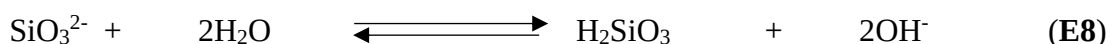
L'argile est une roche sédimentaire clastique, issue de l'accumulation mécanique des fragments de roches composés de minéraux argileux et du quartz. Les minéraux argileux sont des éléments cristallins qui appartiennent au groupe des phyllosilicates en raison de leur

forme foliacée. Le metakaolin est formé de silice et d'alumine. Selon le pourcentage de ces composés, il peut présenter plusieurs couleurs telles que : blanche, grise, brune, orange ou rouge. Les minéraux les plus présents dans l'argile sont la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, la vermiculite, le talc et la pyrophyllite (**Fernandes, 2019**). La kaolinite, de formule brute $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est le principal minéral présent dans l'argile et est structurellement constitué de lamelles d'alumine octaédriques et de silice tétraédriques empilées sous forme intercalée (**Wang et al., 2018**). Lorsque la kaolinite est traitée à une température comprise entre 650 et 900 °C pendant une durée contrôlée, sa structure devient désordonnée. Ceci est dû au départ des molécules d'eau présentes dans la structure de la kaolinite. Le désordre qui en résulte entre les couches de silice et d'alumine produit un matériau appelé metakaolin (**Frias et al., 2015**). Le metakaolin, de formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, est amorphe et a une réactivité pouzzolanique et hydraulique très élevée (**Ramezaniapour, 2014**). Bien que la calcination soit effectuée dans des fours, la consommation d'énergie de la production du metakaolin est beaucoup plus faible comparée à celle de la production du ciment (**Jafari et Rajabipour, 2021**). Le metakaolin a une teneur élevée en oxydes de silicium (50-55%) et d'aluminium (40-45%) et des petites quantités d'autres composés. Le metakaolin est généralement constitué de quartz, d'anatase, de feldspath, de mica, d'hématite et d'illite (**Ramezaniapour, 2014 ; Ngintedem et al., 2022 ; Riyap et al., 2022**). La présence majoritaire des oxydes de silicium et d'aluminium dans la structure du metakaolin et sa grande réactivité ont permis à plusieurs chercheurs de beaucoup l'utiliser comme matériau aluminosilicate pour la production des matériaux géopolymères (**Mélélé et al., 2021 ; Banenzoué et al., 2021 ; Ngintedem et al., 2022 ; Riyap et al., 2022**).

I.1.3.2. Durcisseurs

Un durcisseur est un composé, qui, ajouté à un solide, permet son durcissement. La synthèse des matériaux géopolymères nécessite deux types de durcisseurs à savoir les solutions alcalines et l'acide phosphorique. Les solutions alcalines sont principalement constituées des composés OH^- , SiO_3^{2-} et CO_3^{2-} et des éléments du premier et du deuxième groupe du tableau de classification périodique (Na^+ , K^+ , etc.). Parmi les solutions alcalines, le sodium hydroxyde (NaOH) et le sodium silicate (Na_2SiO_3) sont les plus couramment utilisés en raison de leur grande efficacité, de leur prix relativement bas et de leur facilité de production. Le NaOH peut créer un environnement à pH élevé pour la dissolution de l'aluminosilicate lors de la géopolymérisation. Sa viscosité augmente avec l'accroissement de la concentration et diminue lentement avec l'augmentation de la température (**Sidhunata et al., 2006**). Par rapport au sodium silicate, le sodium hydroxyde a un prix relativement plus

élevé en raison de la grande consommation d'électricité pendant le processus de fabrication. Le sodium silicate fournit à la fois un environnement alcalin et des espèces solubles de silicium au cours de la géopolymérisation. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (encore appelé modulus) de la solution de sodium silicate est généralement compris entre 1,6 et 3,85. Cependant, si ce rapport continue d'augmenter, le processus d'hydrolyse réversible pourrait être favorisé avec plus d'acide métasilicique (H_2SiO_3) généré (Equations 7 et 8). Si le rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est supérieur à 2, le sodium silicate peut être non uniforme et avoir une mauvaise dissolubilité (**Shi et al., 2003**). L'acide métasilicique sursaturé a tendance à cristalliser suivant un agencement de petites espèces (sodium métasilicate hydratés). Ce qui entraîne progressivement la précipitation sous forme de colloïde ou de gel (en lieu et place d'un matériau stable ayant durci chimiquement). La viscosité du sodium silicate est plus élevée que celle du sodium hydroxyde mais elle diminue avec des températures élevées (**Yang et al., 2008**). Certains chercheurs ont pu synthétiser le sodium silicate et les utiliser comme durcisseur lors de la géopolymérisation. Les balles de riz, les déchets de bouteilles en verre, les bagasses de cannes ont servi de sources de silice. Ce qui permet de réduire la demande en énergie requise par la synthèse du sodium silicate commerciale et aussi de valoriser les déchets agricoles et environnementaux (**Tchakouté et al., 2016 a,b,c ; Tchakouté et al., 2017a**).



Au début des années 2000, l'acide phosphorique a été utilisé comme alternative aux solutions alcalines (**Wagh, 2004**). La solution d'acide phosphorique est constituée des espèces chimiques H^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} . La géopolymérisation en milieu acide a besoin des espèces H^+ et $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ respectivement pour la première et la deuxième étape du processus de synthèse. **Tchakouté et al. (2017b)** ont montré que l'un des paramètres importants pour la synthèse des matériaux géopolymères en milieu acide est la concentration de l'acide phosphorique. Ainsi, ils ont rapporté que la concentration de l'acide phosphorique qui permet d'obtenir des matériaux géopolymères à base de métakaolin avec des résistances à la compression optimales est 10 M.

I.1.4. Composites géopolymères

Les composites géopolymères sont des matériaux issus de la combinaison d'au moins deux matières premières (l'une étant un matériau aluminosilicate et l'autre, soit un autre matériau aluminosilicate ou pas) de classes différentes. La combinaison de ces matières

premières a pour but majeur d'améliorer certaines propriétés des matériaux géopolymères qui en résultent. Ce qui montre que le choix de la deuxième matière première doit être très méticuleux. C'est dans ce sens que, certains chercheurs, dans le but de réduire l'efflorescence observée sur les matériaux géopolymères à base de scories volcaniques, ajoutent aux scories volcaniques, des matériaux riches en aluminium tels que : le metakaolin, la bauxite, l'alumine amorphe, les laitiers granulés de hauts fourneaux (**Tchakouté et al., 2012 ; Najafi et al. 2012 ; Djobo et al., 2014 ; 2016b**). Pour réduire le temps de prise des matériaux géopolymères, on associe au matériau aluminosilicate, des composés riches en calcium (Ca(OH)_2 , CaO , CaCO_3 , CaCl_2) ou en magnésium (MgCl_2 , $\text{Mg(NO}_3)_2$, MgO) (**Lee et Van Deventer, 2002 ; Surareni et al., 2014 ; Chen et al., 2018 ; Kim et al., 2018**). Les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères ont également été améliorées grâce à la synthèse des composites géopolymères. Il en est de même pour la microstructure des composites géopolymères qui sont plus compactes que celles des géopolymères de référence (géopolymère n'utilisant que le matériau aluminosilicate comme solide). C'est dans cet ordre d'idée qu'en plus du matériau aluminosilicate, l'alumine (**Tchakouté et al., 2012 ; Riyap et al., 2022**), le calcium hydroxyde (**Ma et al., 2022**), les laitiers (**Parthiban et al., 2013 ; Deb et al., 2014 ; Bellum et al., 2020 ; Zhao et al., 2021**), le ciment Portland (**Phoo-Ngernkham et al., 2013 ; 2016**), le calcium carbonate (**Assaedi et al., 2020**), le ciment de calcium aluminat (**Cao et al., 2018**) ont permis d'améliorer les propriétés mécaniques et la microstructure des composites géopolymères.

I.2. Facteurs affectant le mécanisme de géopolymérisation

Plusieurs facteurs peuvent influencer les propriétés des matériaux géopolymères. On peut citer :

I.2.1. Température de calcination du kaolin

La dépolymérisation des matières premières joue un rôle important dans la géopolymérisation car elle forme les précurseurs de la géopolymérisation. Généralement, la calcination dans le prétraitement ou le choix des sous-produits après calcination est employée pour obtenir des matières premières à haute réactivité. Dans la littérature, la synthèse des matériaux géopolymères s'est faite en calcinant le metakaolin à différentes températures. Par exemple, **Xu et van Deventer (2002)** ont synthétisé des matériaux géopolymères avec des matériaux aluminosilicates (y compris la kaolinite) calcinés et non calcinés. Ils ont constaté que le matériau géopolymère obtenu à partir des matériaux calcinés ont les résistances à la compression les plus élevées et une probabilité plus faible de se fissurer. **Lecomte et al. (2003)** ont rapporté que les valeurs des duretés de Vickers s'améliorent avec les températures

de calcination du kaolin (700–800 °C). Celles-ci augmentent de (191 ± 6) à (217 ± 5) MPa. En 2006, **Chareerat** et son équipe ont calciné une argile kaolinitique à des températures dans la gamme de 400, 500, 600, 700 et 800 °C pendant 2, 4 and 6 h pour la synthèse des matériaux géopolymères. Ils ont conclu que la meilleure température de calcination est de 600 °C. Toutefois, les matériaux géopolymères obtenus provenaient de 20% de metakaolin et de 80% de cendres volantes. **Wang et al. (2010)** ont conclu que la température de calcination a un petit et un grand effet respectivement sur les environnements des atomes de silicium et d'aluminium. Dans leur étude, ils ont calciné deux types de kaolin à 800 et à 900 °C. Cependant, les travaux d'**Elimbi et al. (2011)** ont rapporté que la température idéale de la calcination du kaolin permettant d'obtenir des matériaux géopolymères aux propriétés microstructurales et mécaniques meilleures était de 700 °C.

I.2.2. Les rapports molaires

Le metakaolin, source de silice et d'alumine montre une grande réactivité avec les durcisseurs alcalins. Ce qui accélère par conséquent le processus de géopolymérisation. La résistance à la compression et la microstructure des matériaux géopolymères à base du metakaolin dépendent largement des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (**Rowles et O'Connor, 2003 ; Duxson et al., 2005 ; Stevenson et Sagoe-Crentsil, 2005 ; Zhang et al., 2010**). Plusieurs chercheurs ont obtenu des résistances à la compression élevées avec des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ spécifiques. En 1982, au terme de ses travaux, **Davidovits** a recommandé que les rapports idéaux de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui permettaient d'obtenir des matériaux géopolymères aux durabilités et résistances élevées étaient respectivement de 1 et de 4. **Rowles et Connor (2003)** ont rapporté que les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères dépendent considérablement des rapports molaires Si/Al et Na/Al. Ils ont obtenu des géopolymères aux résistances à la compression faibles, moyennes et élevées avec les rapports Si/Al/Na respectivement égaux à 1,50/1,00/0,72 ; 1,50/1,00/1,50 et 2,50/1,00/1,29. Les échantillons aux faibles et moyennes résistances à la compression étaient très inhomogènes dû à la présence de larges grains qui favorise une dissolution incomplète. Or, les matériaux aux résistances élevées présentaient une structure homogène. **Duxson et al. (2005)** ont également conclu que les résistances à la compression des matériaux géopolymères croissent avec le rapport molaire Si/Al entre 1,15 et 1,90. Cependant, un changement significatif de la microstructure des matériaux géopolymères est observé entre 1,40 et 1,65. Les échantillons aux faibles résistances à la compression ont été obtenus avec des rapports molaires $\text{Si/Al} \leq 1,40$. Ceci est dû aux gros pores présents dans leurs microstructures et du matériau qui n'a pas réagi. Or, ceux avec les rapports molaires

$\text{Si}/\text{Al} \geq 1,65$ ont montré une microstructure plus homogène. Dans une matrice géopolymère, lorsque la quantité de silice ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) est comprise entre 0,5 et 1,0, celle-ci change de structure. C'est-à-dire qu'elle passe de cristalline à amorphe. Ce qui améliore conséquemment les propriétés mécaniques des produits finaux (**Fletcher et al., 2005**). Une matrice géopolymère riche en silice permet également d'augmenter la dissolution du matériau aluminosilicate pendant la géopolymérisation (**Dimas et al., 2009 ; Yunsheng et al., 2010 ; Liu et al., 2014**). La microstructure des géopolymères est plus compacte lorsque le rapport Si/Al varie de 1,75 à 2,00 et celle-ci devient fragile au-delà de 2,00 (**Yuan et al., 2017**).

I.2.3. Rapport massique solide/liquide

Le rapport massique solide/liquide contrôle la teneur en solide et en liquide dans le matériau géopolymère. Ce qui régit directement la maniabilité et la réaction de géopolymérisation et influe finalement sur les propriétés des géopolymères (**Palomo et al., 1999a,b ; Van Jaarsveld et al., 2002**).

Le rapport massique solide/liquide affecte extrêmement les résistances à la compression des matériaux géopolymères. Lorsque celui-ci est de 0,80, on obtient des matériaux géopolymères à base du metakaolin aux résistances optimales et une maniabilité désirable (**Kong et al., 2007 a,b ; Liew et al., 2012**). Ensuite, certains auteurs ont observé une baisse de la maniabilité pour un rapport massique solide/liquide élevé de 1,25 et 2,00 (**Zuhua et al., 2009 ; Yao et al., 2009**). Le rapport massique solide/liquide influe grandement sur la porosité de la pâte géopolymère dans son état de durcissement. A un rapport plus faible de 0,60, de nombreuses bulles d'air sont incrustées dans la structure du matériau, contribuant à augmenter la porosité et finalement, à diminuer les résistances (**Kong et Sanjayan, 2008**). **Cheng et al. (2015 a,b)** dans leurs études ont synthétisé des matériaux géopolymères avec différents rapports massiques solide/liquide variant de 0,66 à 0,81. Ils ont rapporté que les valeurs de la porosité diminuent lorsque le ratio augmente. La plus faible valeur de la porosité était obtenue pour un ratio de 0,81.

I.3. Formation in situ du CSH, du CASH et du CAH dans la matrice du géopolymère

La synthèse des matériaux géopolymères à base du metakaolin utilisant un matériau riche en calcium comme additif donne la possibilité à la formation du calcium silicate hydraté (CSH) et/ou du calcium aluminat silicate hydraté (CASH) comme produits secondaires de la réaction. L'apparition de ces produits secondaires dépend de la nature de l'additif utilisé et aussi de son pourcentage de substitution. Toutefois, ces produits secondaires peuvent se former dans la matrice des matériaux géopolymères sans avoir recours à l'additif si à la place du metakaolin, on utilise plutôt les scories volcaniques, les cendres volantes ou les laitiers de

hauts fourneaux comme matériaux aluminosilicates. Le CSH se forme comme produit secondaire dans les matériaux géopolymères à base de scories volcaniques (**Moon et al., 2014**), des cendres volantes (**Temuujin et Van Riessen, 2009 ; Wijaya et Ekaputri, 2017**) et des laitiers de hauts fourneaux (**Haha et al., 2011 ; Gebregziabiher et al., 2015 ; Phoo-Ngernkham et al., 2015**). Cependant, le CSH et le CASH peuvent se former dans la matrice des composites géopolymères utilisant en plus des matériaux aluminosilicates précédents, des matériaux riches en calcium (Ca(OH)_2 , coquilles d’huîtres, ciment Portland), en alumine ou une association de ces matériaux aluminosilicates. C’est ainsi que nous pouvons citer les travaux de **Phoo-ngernkham et al. (2013)** qui ont synthétisé des pâtes géopolymères composites en utilisant des cendres volantes très riches en calcium et le ciment Portland respectivement comme matériau aluminosilicate et additif. Ils ont obtenu la formation du CSH et du CASH dans le réseau des géopolymères synthétisés. Ces minéraux riches en calcium (CSH et CASH) se sont également formés dans le réseau des matériaux géopolymères composites utilisant les laitiers de hauts fourneaux et les cendres volantes (**Hardjito et al., 2004 ; Wang et al., 2015 ; Venu et Gunneswara, 2017 ; Qiu et al., 2019 ; Bellum et al., 2022**), les scories volcaniques et les coquilles d’huître (**Djobo et al., 2016b**), les cendres volantes, la nano-silice et la nano-alumine (**Phoo-Ngernkham et al., 2014**), la pouzzolane naturelle et le ciment de calcium aluminat (**Vafaei et Allahverdi, 2016**) comme matériaux solides.

La formation du CSH et du CASH dans les réseaux des matériaux géopolymères utilisant le metakaolin comme matériau aluminosilicate nécessite l’ajout des additifs riches en calcium. Parmi les travaux ayant obtenu l’apparition du CSH et du CASH dans la structure des matériaux géopolymères à base du metakaolin, on a ceux qui ont utilisé le calcaire (**Perez-Cortes et Escalante-Garcia, 2020a,b ; Perez-Cortes et al., 2021**), le calcium hydroxyde (**MacKenzie et al., 2007 ; Chen et al., 2018 ; Si et al., 2019**), le ciment Portland (**Gao et al., 2022 ; Miao et al., 2023**) comme additifs. En dehors des recherches précédentes, **Yip et al. (2005 ; 2007 ; 2008)** ont consacré une grande partie de leurs travaux sur le rôle du calcium dans la géopolymérisation à base du metakaolin. C’est ainsi qu’ils ont utilisé d’autres sources de calcium comme additifs. Le CSH s’est formé dans la structure des matériaux géopolymères synthétisés à partir des laitiers granulés de hauts fourneaux (**Yip et van Deventer, 2003 ; Yip et al., 2007**) et du ciment Portland (**Yip et al., 2007**) comme additifs. Certains chercheurs ont plutôt synthétisé le CSH (**Mabah et al., 2019a,b ; Tchuente et al., 2019 ; Tchakouté et al., 2020**) pour l’utiliser comme additif afin d’étudier ses effets sur les propriétés des matériaux géopolymères à base du metakaolin. Il est important de mentionner

que pour synthétiser ces CSH, ils se sont tous servis des déchets avicoles à l'instar des coquilles d'œufs de poules comme source de CaO. En plus de cela, ils ont également utilisé les cendres de balles de riz (Mabah et al., 2019a,b ; Tchakouté et al., 2020) et la silice précipitée (Tchuate et al., 2019 ; Tchakouté et al., 2020) comme sources de SiO₂.

De tous les travaux effectués, il ressort que tout comme la réaction d'hydratation du ciment Portland, la génération d'une quantité modérée de CSH dans la structure du géopolymère, permet qu'il agisse comme micro agrégat, densifiant sa matrice tout en accroissant ses performances mécaniques (Yip et al., 2008 ; Mabah et al., 2019a,b). Tout comme le CSH, la génération du CASH au sein du matériau géopolymère améliore ses performances mécaniques (Puligilla et Mondal, 2013 ; Phoo-Ngernkham et al., 2015) et il réagit aussi comme sites de nucléation (Yip et al., 2008 ; Puligilla et Mondal, 2013 ; Si et al., 2019).

I.4. Applications des matériaux géopolymères

Les matériaux géopolymères obtenus à partir d'un durcisseur alcalin dépendent de leurs propriétés inhérentes qui sont liées au type de chaîne ou de réseau alcali-aluminosilicate formé après la réaction (Davidovits, 2002). Davidovits a résumé les différentes applications de ces matériaux géopolymères (Fig. 4) en fonction de leur rapport molaire Si/Al (Davidovits, 2002).

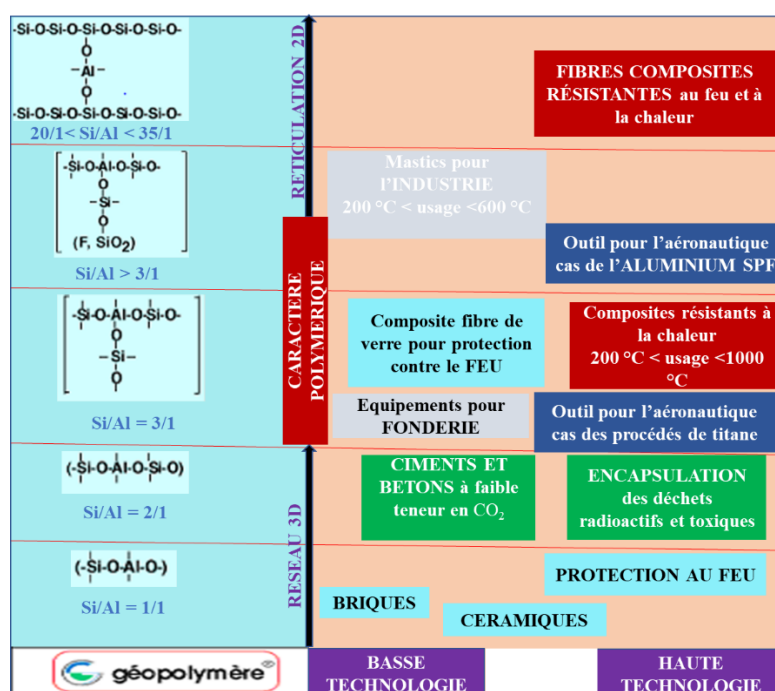


Figure 4 : Domaines d'applications des différents matériaux géopolymères (Davidovits, 2002).

I.5. Motivations de la thèse

Dans le domaine de la construction, jusqu'au XX^e siècle, il en ressort que :

- Le CSH et le CASH ont été synthétisés au moyen des sources chimiques de calcium, d'aluminium et de silicium. Il se pose donc un problème d'ordre économique ;
- Ces minéraux (CSH et CASH) se formaient toujours in situ dans les matériaux cimentaires synthétisés (Portland ou géopolymères) ;
- Le ciment de calcium aluminat (un autre type de ciment) est également commercialisé. Cependant, la production de ce dernier est très énergivore (1100-1300 °C).

Tchakouté et son équipe, depuis 2019, ont commencé à pallier à ces problèmes susmentionnés (**Mabah et al., 2019a,b ; Tchakouté et al., 2020**). Ils ont valorisé les déchets agricoles (balles de riz) et d'aviculture (coquilles d'œufs de poule) en synthétisant le CSH à l'aide de ces déchets et à température ambiante. Une fois synthétisé, celui-ci a été utilisé comme additif dans la géopolymérisation. Ils ont montré que les microcomposites (calcium silicate hydraté à base des coquilles d'œufs et des cendres de balles de riz) ont plus de sites de nucléations comparés aux nanocomposites (calcium silicate hydraté à base des coquilles d'œufs et de la silice précipitée). C'est dans ce même ordre d'idée de valorisation des déchets permettant de pallier aux problèmes liés à l'utilisation des produits chimiques et à la grande consommation d'énergie que cette thèse s'inspirera pour synthétiser le CSH. En plus de cela, dans cette thèse, nous valoriserons aussi nos ressources naturelles (la bauxite) qui, combinées aux coquilles d'œufs de poule et/ou aux balles de riz, nous permettront de synthétiser également les autres sources de calcium à savoir : le calcium aluminat silicate hydraté (CASH) et le calcium aluminat hydraté (CAH) qui, jusqu'à présent, se forment in situ dans les matériaux cimentaires (Portland ou géopolymères). Enfin, ils (CSH, CAH et CASH) serviront d'additifs dans la géopolymérisation et permettront de mieux connaître leurs influences sur les propriétés des composites géopolymères.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente de façon détaillée les matières premières et les méthodes expérimentales utilisées pour la réalisation de nos travaux. On présentera d'abord le matériel et les méthodes expérimentales suivront.

II.1. Matériel

II.1.1. Matières premières

Les matériaux aluminosilicates utilisés dans ce travail sont deux kaolins qui proviennent des localités de la Dibamba dans la région du Littoral et de Mayouom dans la région de l'Ouest, au Cameroun. Ces matériaux ont été respectivement utilisés par **Mabah et al. (2019a;b)** pour la synthèse des matériaux géopolymères et **Njoya et al. (2006)** pour la synthèse des céramiques traditionnelles. La bauxite et les cendres de balles de riz ont été respectivement utilisées comme sources d'alumine et de silice. Elles ont été respectivement récoltées dans les localités de Minim Martap (Région de l'Adamaoua, Cameroun) et de Ndop (Région du Nord-Ouest, Cameroun). Les compositions chimiques de la bauxite, des cendres de balles de riz, des kaolins Dib0 et MY33 ont respectivement été caractérisées par **Tchamba et al. (2008)**, **Mélélé et al. (2019)**, **Mabah et al. (2019a;b)** et **Njoya et al. (2006)**. Les coquilles d'œufs de poules ont été collectionnées dans un restaurant de l'Université de Yaoundé I (Cameroun). Elles servent de sources de calcium et ont été lavées avec de l'eau du robinet et séchées à l'air libre pendant 24h. Les échantillons obtenus sont concassés en petits morceaux à l'aide des doigts. Les fragments de kaolins, de coquilles d'œufs de poules et de bauxite obtenus ont été séparément broyés pendant 1h dans un broyeur à boulets (MGS Srl, Lenton, Royaume Uni) et les poudres obtenues ont été séparément tamisées à l'aide d'un tamis (Ceramic Instruments srl) d'ouverture de maille 100 μm . Les poudres fines de kaolins obtenues ont été dénommées Dib0 et MY33 respectivement pour les matériaux provenant de Dibamba et de Mayouom. Celles de la bauxite et des coquilles d'œufs de poules ont été désignées respectivement BaX et Eggshell. Les poudres de kaolins ont été séparément calcinées à 700 °C pendant 4h avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5 °C/min dans un four électrique programmable (MGS Srl). Celles de bauxite et des coquilles d'œufs de poules ont également subi le même processus de calcination et avec le même appareil mais respectivement calcinées à 600 et à 900 °C pendant 2h. Les poudres de kaolins issues de la calcination sont les metakaolins et ont été dénommées MK-Dib0 et MK-MY33 respectivement pour les kaolins provenant de la Dibamba et de Mayouom. Celles résultant des

poudres de coquilles d'œufs de poules et de la bauxite ont été désignées respectivement eggshell-900 et CBaX. Les compositions chimiques des kaolins et celles de la bauxite, des cendres de balles de riz, des coquilles d'œufs de poules calcinées et non calcinées sont présentées respectivement dans les tableaux I et II ci-dessous.

Tableau I : Compositions chimiques des kaolins Dib0 et MY33.

Echantillons	Dib0	MY33
Oxydes	Mabah et al. (2019a;b)	Njoya et al., 2006
Al ₂ O ₃	33,90	34,46
SiO ₂	47,10	46,59
TiO ₂	0,83	4,05
Fe ₂ O ₃	0,99	1,05
Na ₂ O	<0,10	/
MgO	0,20	/
P ₂ O ₅	0,034	/
SO ₂	/	0,07
SO ₃	<0,02	/
K ₂ O	0,42	0,92
CaO	0,21	/
PF	14,75	12,53
Indéterminés	1,266	0,33
Total	100	100

PF : Perte au feu ;

Tableau II : Compositions chimiques des cendres de balles de riz (RHA), de la bauxite (BaX), des coquilles d'oeufs de poules non calcinées (Eggshell) et de celles calcinées (Eggshell-900).

Echantillons	RHA	Eggshell	Eggshell-900	BaX
Oxydes	Mélélé et al., 2019	Mabah et al. (2019a;b)	Mabah et al. (2019a;b)	Tchamba et al., 2008
CaCO ₃	/	93,166	/	/
CaO	0,57	/	96,355	0,08
MgO	0,28	0,855	0,961	/
Al ₂ O ₃	0,58	0,233	0,24	58,10
SiO ₂	93,20	0,243	0,373	1,00
P ₂ O ₅	/	0,476	0,491	0,17
Fe ₂ O ₃	2,20	0,085	0,11	5,54
TiO ₂	0,03	/	/	2,40
SO ₃	/	0,206	0,326	0,07
K ₂ O	2,05	0,071	/	/
Cr ₂ O ₃	/	/	/	0,06
Na ₂ O		0,136	/	/
ZnO	/	/	/	0,03
SrO	/	0,288	/	0,05
ZrO ₂	/	/	/	0,08
Autres	/	/	/	0,75
PF	1,09	4,241	1,144	31,67

PF : Perte au feu ;

La gibbsite commerciale (Merck, F1148393 306) utilisée comme référence, a été déshydratée pendant 4h à 700 °C dans le but de comparer les pics de réflexion de la gibbsite provenant de la bauxite et de l'alumine amorphe dans la structure de la bauxite calcinée.

II.1.2. Durcisseurs

Les durcisseurs utilisés dans ce travail sont deux solutions de sodium silicate dont l'une est commerciale et l'autre a été préparée en utilisant les cendres de balles de riz. La

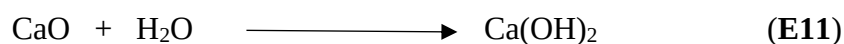
solution commerciale de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égale à 1,6 a été fournie par la société Ingessil (Vérone, Italie).

II.2. Méthodes expérimentales

II.2.1. Synthèse des microcomposites et matériaux aluminosilicates

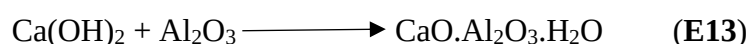
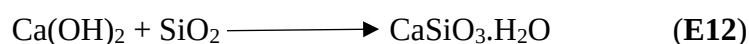
II.2.1.1. Calcium hydroxyde

Le calcium hydroxyde a été synthétisé en ajoutant de l'eau distillée à la poudre de coquilles d'œufs de poule calcinées dans un mortier en porcelaine. L'ensemble est mélangé mécaniquement pendant 5 min pour obtenir le gel de calcium hydroxyde ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (équation 11). Ce gel est ensuite séché à 80 °C pendant 24h à l'aide d'une étuve (GenLabPrime). Le calcium hydroxyde aggloméré obtenu est broyé pendant 30 min dans un broyeur à boulets (MGS SRL) pour l'obtention des poudres de calcium hydroxyde désigné CH.



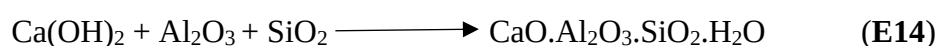
II.2.1.2. Calcium aluminate hydraté et calcium silicate hydraté

Une fois le gel de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenu, celui-ci est séparément mélangé avec les poudres de cendres de balles de riz (RHA) et de bauxite calcinée (CBaX) pendant 30 min à l'aide du même broyeur à boulets précédent pour obtenir respectivement les gels homogènes de calcium silicate hydraté (équation 12) et de calcium aluminate hydraté (équation 13). Le rapport molaire CaO/SiO_2 est de 0,4 tandis que les rapports molaires $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont égales à 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 et 1,2. Le rapport molaire CaO/SiO_2 égale à 0,4 a été choisi d'après les travaux de **Mabah et al. (2019b)**. Ces gels homogènes ont été étuvés avec la même étuve pendant 24h à 80 °C. Puis, le calcium silicate hydraté et le calcium aluminate hydraté agglomérés obtenus ont été broyés séparément dans le broyeur à boulets pendant 30 min pour l'obtention des poudres de calcium silicate hydraté et de calcium aluminate hydraté. Les calciums aluminate hydratés ont pour désignations CA04, CA06, CA08, CA10 et CA12 respectivement pour les rapports molaires $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égales à 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 et 1,2. Le calcium silicate hydraté quant à lui est dénommé CSH.



II.2.1.3. Calcium aluminate silicate hydraté

Le processus de synthèse du calcium aluminat silicate hydraté est le même que celui ayant permis d'obtenir le calcium aluminat hydraté et le calcium silicate hydraté. La seule différence est juste qu'après l'obtention du gel de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, celui-ci est mélangé avec les poudres de cendres de balles de riz (RHA) et de bauxite calcinée (CBaX), préalablement mélangées pendant 30 min à l'aide du même broyeur à boulets précédent pour obtenir le gel homogène de calcium aluminat silicate hydraté (équation 14). Les rapports molaires CaO/SiO_2 et $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont égaux à 0,4. Les poudres de calcium aluminat silicate résultant sont désignées CASH.



II.2.2. Préparation du durcisseur à base des cendres de balles de riz

Le durcisseur est obtenu en mélangeant graduellement les pastilles de sodium hydroxyde (NaOH) aux cendres de balles de riz (RHA). L'ensemble est mélangé avec de l'eau distillée de manière à avoir des rapports molaires $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ respectivement égaux à 1,6 et 10. Le choix de ces rapports molaires découle des travaux de **Gao et al. (2014)** qui ont montré que le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 1,6 dans le durcisseur est idéal pour la synthèse des matériaux géopolymères avec des résistances à la compression élevées. La solution ainsi obtenue est portée sous agitation thermique pendant 1 h à 100 °C à l'aide d'un agitateur magnétique afin de faciliter la dissolution de la silice amorphe. Afin de permettre une dissolution complète de la silice amorphe, le durcisseur ainsi préparé, est laissé fermé dans un récipient pendant au moins 24 h avant utilisation.

II.2.3. Synthèse des composites géopolymères

L'influence du rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du calcium aluminat hydraté synthétique sur les propriétés microstructurales et les résistances à la compression des matériaux géopolymères a été d'abord étudiée. Ensuite, l'influence du calcium aluminat hydraté (CAH) synthétique et du mélange calcium aluminat et silicate hydratés synthétiques sur les résistances à la compression et la microstructure des matériaux géopolymères ont fait l'objet d'une étude. Enfin, l'influence du calcium aluminat silicate hydraté synthétique sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des matériaux géopolymères vient clore cette étude.

L'influence du rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du calcium aluminat hydraté sur les propriétés microstructurales et les résistances à la compression des matériaux géopolymères a été étudiée en synthétisant les matériaux géopolymères par substitution du metakaolin MK-

Dib0 de 0 à 10% en masse des différents calciums aluminates hydratés (CA04, CA06, CA08, CA10 et CA12) et du calcium hydroxyde (CH). Chaque poudre a graduellement été mélangée avec le durcisseur (solution de sodium silicate à base des cendres de balles de riz) dont le rapport massique liquide/solide est égal à 0,83 et chaque composition a été malaxée pendant 5 minutes dans un mortier en porcelaine pour obtenir les différentes pâtes de matériaux géopolymères. Les pâtes fraîches obtenues ont été moulées dans des moules cubiques de 40 mm puis couvertes avec des plastiques et conservées à la température ambiante du laboratoire pendant 24 heures. Après 24 heures, chaque composition a été démoulée puis conservée dans des plastiques pendant 28 jours à (27 ± 2) °C avec un taux d'humidité de 67 %. Les matériaux géopolymères obtenus sont désignés GCA00 pour le matériau géopolymère témoin ou sans additif, GCH pour celui utilisant le calcium hydroxyde comme additif. Ceux utilisant CA04, CA06, CA08, CA10 et CA12 comme additifs sont dénommés respectivement GCA04, GCA06, GCA08, GCA10 et GCA12.

L'influence du calcium aluminat hydraté (CA04) et du mélange calcium aluminat et silicate hydratés sur les résistances à la compression et la microstructure des matériaux géopolymères a été investiguée en synthétisant les matériaux géopolymères par substitution du metakaolin MK-Dib0 par 0, 5, 10, 15, et 20 % en masse de calcium aluminat hydraté. Le même metakaolin a aussi été substitué par 0, 10 et 20 % en masse du mélange calcium (aluminat + silicate) hydratés. Le reste du processus est le même que celui basé sur l'influence du rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du calcium aluminat hydraté synthétique sur les propriétés microstructurales et les résistances à la compression des matériaux géopolymères. La seule différence est que le durcisseur est une solution de sodium silicate commerciale. Les matériaux géopolymères utilisant 0, 5, 10, 15 et 20 % de calcium aluminat hydraté comme additifs sont dénommés respectivement GCN0, GCN5, GCN10, GCN15 et GCN20. Ceux utilisant 10 et 20 % du mélange calcium (aluminat + silicate) hydratés sont dénommés respectivement GCA5CS5 et GCACS.

L'influence du calcium aluminat silicate hydraté sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des matériaux géopolymères a été étudiée en suivant le même processus de synthèse de l'étude précédente. Cependant, à la place du metakaolin MK-Dib0, c'est plutôt le metakaolin MK-MY33 qui a été utilisé. Les matériaux géopolymères ont été obtenus en substituant MK-MY33 par 0, 5, 10, 20, 30 et 40 % en masse de calcium aluminat silicate hydraté (CASH). L'autre différence est que le rapport massique liquide/solide est constant et égale à 0,9. Les matériaux géopolymères obtenus sont désignés GP0, GP5, GP10, GP20, GP30 et GP40 respectivement pour les géopolymères utilisant 0, 5,

10, 20, 30 et 40% en masse de CASH comme additifs. Le tableau II ci-dessous présente les combinaisons des différents matériaux géopolymères.

Tableau III : Combinaisons des différents composites géopolymères.

MK (g)	CS04 (g)	CA04 (g)	CA06 (g)	CA08 (g)	CA10 (g)	CA12 (g)	CH (g)	CASH (g)	D (g)	l/s	Noms
300	/	0	/	/	/	/	/	/	249	0,83	GCN0
285	/	15	/	/	/	/	/	/	249	0,83	GCN5
270	/	30	/	/	/	/	/	/	249	0,83	GCN10
255	/	45	/	/	/	/	/	/	249	0,83	GCN15
240	/	60	/	/	/	/	/	/	249	0,83	GCN20
252	24	24	/	/	/	/	/	/	249	0,83	GCA5CS5
240	30	30	/	/	/	/	/	/	249	0,83	GCACS
300	/	/	/	/	/	/	/	/	249	0,83	GCA00
270	/	30	/	/	/	/	/	/	249	0,83	GCA04
270	/	/	30	/	/	/	/	/	249	0,83	GCA06
270	/	/	/	30	/	/	/	/	249	0,83	GCA08
270	/	/	/	/	30	/	/	/	249	0,83	GCA10
270	/	/	/	/	/	30	/	/	249	0,83	GCA12
270	/	/	/	/	/	/	30	/	249	0,83	GCH
300	/	/	/	/	/	/	/	/	270	0,9	GP0
285	/	/	/	/	/	/	/	15	270	0,9	GP5
270	/	/	/	/	/	/	/	30	270	0,9	GP10
240	/	/	/	/	/	/	/	60	270	0,9	GP20
210	/	/	/	/	/	/	/	90	270	0,9	GP30
180	/	/	/	/	/	/	/	120	270	0,9	GP40

MK : Metakaolins ; l/s : Rapports massiques liquide/solide ; D : Durcisseurs

II.2.4. Méthodes de caractérisations des matières premières, des microcomposites, des matériaux aluminosilicates et des composites géopolymères

Les matières premières, les microcomposites, les matériaux aluminosilicates et les composites géopolymères obtenus ont été caractérisés à l'aide d'un ensemble d'analyses : diffractométrie de rayons X sur poudre (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), analyses thermiques (ATG/DSC), microscopie électronique à balayage

(MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), résistance à la compression et porosimétrie à intrusion de mercure (MIP).

II.2.4.1. Analyses thermiques

II.2.4.1.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

a) Définition

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donnée (**Bottom, 2008**). Elle permet ainsi d'identifier au sein d'un matériau des processus susceptibles d'affecter sa masse. Il s'agit entre autres de la déshydratation, la déshydroxylation, l'oxydation, etc.

b) Principe

L'ATG est définie par la propriété d'un échantillon de répondre à certains phénomènes physico-chimiques par des variations de masse lorsque cet échantillon est soumis à un changement de température avec une vitesse constante (**Bottom, 2008**). Il s'agit donc d'une analyse quantitative qui consiste dans son principe à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un programme de température (dynamique ou isotherme) et maintenu sous une atmosphère donnée (oxydante, inerte hydratante). Cette technique est principalement utilisée dans l'étude de la dégradation des matériaux.

Le dispositif expérimental est constitué d'un porte échantillon, d'un four et d'une thermo-balance. L'ensemble est connecté à un système d'acquisition automatique de données. Pour réaliser les mesures, les échantillons sont placés dans le porte échantillon et un système d'acquisition automatique de données enregistre la masse de l'échantillon en fonction de la température. En dehors de la vitesse de chauffe qui est généralement réglée, on contrôle aussi le plus souvent l'atmosphère du four pour éviter les dégradations oxydatives.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique sont souvent reportées avec leurs dérivées pour faciliter l'exploitation des résultats. Les courbes dérivées présentent l'avantage d'avoir une meilleure résolution et permet d'obtenir avec plus de précision les températures de début et de fin des pertes de masses (**Nguelo, 2019**).

La figure 5 ci-dessous présente le principe de l'analyse thermogravimétrique.

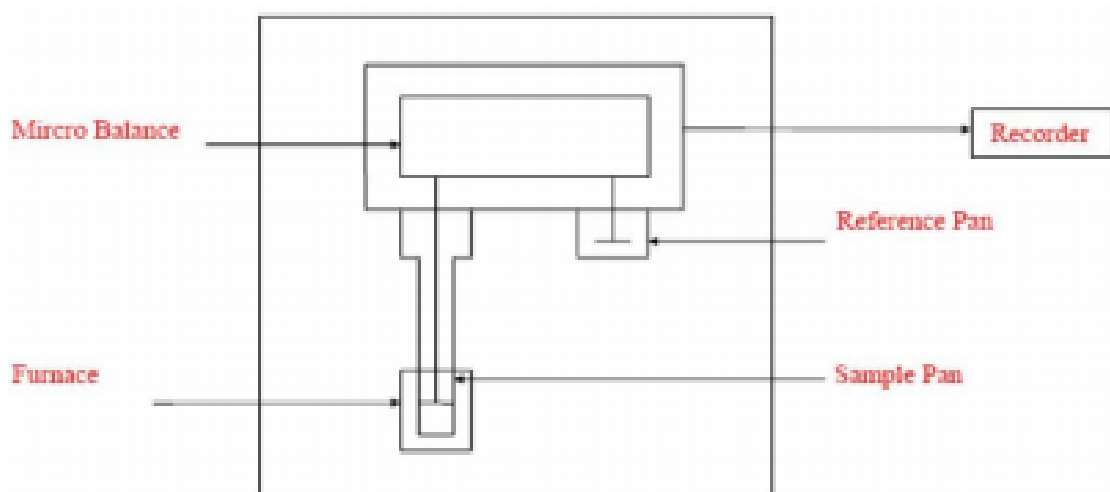


Figure 5 : Schéma du principe de l'analyse thermogravimétrique (Rajarathnam, 1977).

II.2.4.1.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique qui permet de mesurer la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un échantillon lorsqu'il est soit chauffé, soit refroidi ou conservé à température constante (**Tchakouté, 2013**). Ici, l'échantillon et le matériau de référence sont simultanément chauffés ou refroidis à une vitesse constante. La différence de température entre les deux matériaux est proportionnelle à la différence du flux de chaleur, de la source de chaleur (four) entre les deux matériaux (**Rajarathnam, 1977**). Cette technique est appliquée à la plupart des polymères pour évaluer le processus de durcissement des matériaux thermodurcissables, ainsi que pour déterminer la chaleur et le point de fusion des polymères plastiques, la température de la transition vitreuse (T_g), les comportements endothermiques et exothermiques. Grâce au processus complémentaire de la cristallisation isotherme, il fournit des informations sur le poids moléculaire et les différences structurales entre des matériaux très similaires. La figure 6 ci-dessous présente le principe de la calorimétrie différentielle à balayage.

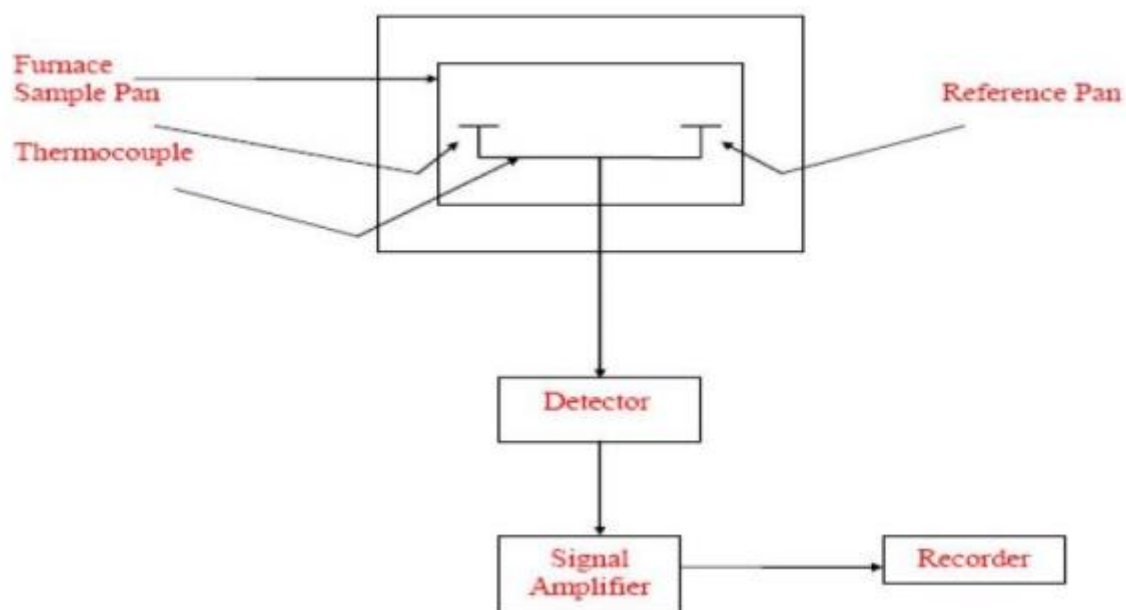


Figure 6 : Schéma du principe de la calorimétrie différentielle à balayage (Rajarithnam, 1977).

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*, en anglais) et l'analyse thermogravimétrie (ATG) ont été effectuées sur les poudres de coquilles d'œufs de poule (Eggshell). Elles ont été réalisées sur un appareil de marque Setaram Setsys Evolution 1650 utilisant un creuset en alumine qui mesure les températures de l'ambient à 1000 °C (air technique écoulement 20 mL/min) avec une vitesse de chauffe/refroidissement de 10 °C/min. Ces analyses ont été réalisées dans le Laboratoire de Minéralogie de Leibniz Université de Hanovre, Allemagne.

II.2.4.2. Diffractométrie de rayons X sur poudre (DRX)

II.2.4.2.1. Historique

Découverts en 1895 par le physicien Allemand Röntgen, les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique, au même titre que la lumière visible, l'ultra-violet, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radio ou les rayons gamma (Mahroug, 2019). A la suite de cette découverte, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules. (Ettorche, 2014).

En 1912, le physicien Laüe détermine la longueur d'onde des rayons X grâce à un réseau cristallin. Il devint donc possible de faire l'inverse c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes connaissant la longueur d'onde des rayons X. La plupart des scientifiques du début du XX^e siècle dont Pasteur, utilisèrent les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent pour la première fois, le rayonnement X pour déterminer la structure cristalline du NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent à cet effet, le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ». Ce qui fut le précurseur à l'utilisation de la diffractométrie de rayons X.

Depuis, la diffractométrie de rayons X révolutionna les débuts de la physique du solide. D'énormes progrès ont été réalisés permettant ainsi d'étudier des matériaux à structures très complexes, non seulement dans des conditions de température et de pression ambiantes, mais aussi jusqu'à des pressions de plusieurs millions d'atmosphères et à des températures variant de quelques kelvins à plusieurs milliers de degrés. Les recherches dans ce domaine se sont accentuées pendant les trois dernières décennies. Les perfectionnements importants apportés aux diffractomètres et le développement des techniques d'utilisation du profil global des diffractogrammes sont à l'origine d'un renouveau des caractérisations sur poudres. Aujourd'hui, la diffractométrie de rayons X intervient dans des domaines scientifiques variés : sciences des matériaux, physique du solide, chimie, biochimie, minéralogie, géologie, pharmacie, archéologie (Ettorche, 2014).

II.2.4.2.2. Principe

La diffractométrie de rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux (Stanjek et Häusler, 2004). Elle permet l'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des cristallites. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou les groupes d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace du réseau cristallin observé. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg (équation 15) est vérifiée. Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ pour lesquelles le matériau diffracte.

II.2.4.2.3. Loi de Bragg

La loi de Bragg est une loi empirique qui interprète le processus de la diffraction des radiations sur un cristal et par conséquent, elle permet de déterminer la nature du cristal et ses propriétés cristallines. La Figure 7 représente une coupe de plans réticulaires passant par les

centres des éléments (atomes ou molécules) espacés d'une distance d . La répétition périodique tridimensionnelle de ces éléments appelés nœuds y est symbolisée par les disques noirs. L'angle (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2d\sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg (Stanjek et Häusler, 2004) :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{E15})$$

Avec :

n : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée ;

λ : longueur d'onde du rayon X ;

d : distance entre plans réticulaires ;

θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

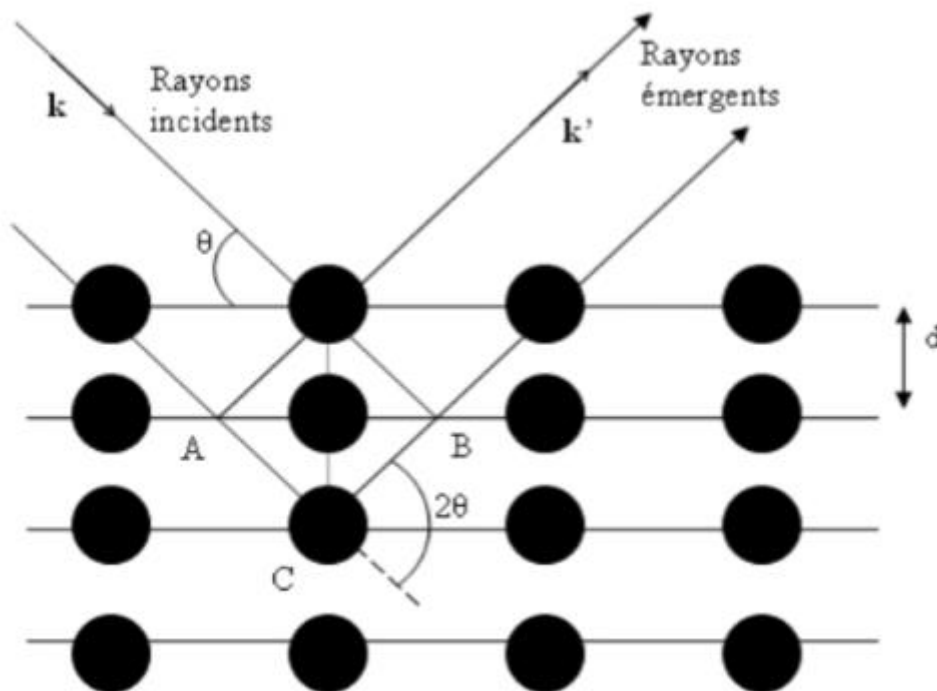


Figure 7 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d (Ettorche, 2014).

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions. Chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indices (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (cartes ICDD pour International Centre for Diffraction Data). Ces informations peuvent être utilisées pour estimer la taille des cristallites grâce à la méthode de Scherrer (équation 16) basée sur l'évaluation de l'élargissement des pics de diffraction (**Ivarov et Popov, 2013**) :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{E16})$$

D est le diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl), k est un facteur de forme (il vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope), λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur de la raie (hkl) considérée et θ est l'angle de diffraction de la raie (hkl).

Les diffractogrammes des matières premières, microcomposites, matériaux aluminosilicates et composites géopolymères ont été obtenus à l'aide d'un Bruker D4 opérant à 40 mA et 40 kV pendant 7h par réflexion du rayonnement $K\alpha$ du cuivre permettant une acquisition simultanée suivant les valeurs de 2θ comprises entre 5 et 80° (2θ) avec un pas de 0,03° (2θ). Les phases cristallines contenues dans la structure de chaque échantillon ont été identifiées à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus et comparées avec les standards PDF (Powder Diffraction File, en anglais) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data, en anglais). Ces analyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Minéralogie de Leibniz Université de Hanovre, Allemagne.

II.2.4.3. Mesure des résistances à la compression

La résistance à la compression fait partie des analyses mécaniques des matériaux. Elle définit l'aptitude d'un matériau à résister à la pression appliquée verticalement sans déformations longitudinale et transversale excessives. Les essais de compression ont été effectués sur des échantillons de matériaux géopolymères durcis. L'essai consistait à soumettre l'éprouvette cubique (40 mm) à deux forces axiales opposées, situées entre les plateaux d'une presse électrohydraulique Impact Test Equipment Limited, 250 kN. La vitesse de descente du plateau supérieur a été fixée à 0,500 MPa/s. Pour chaque type de matériau, trois échantillons ont été testés et la valeur de la résistance à la compression est la moyenne

des trois valeurs obtenues. L'essai a été réalisé sur des échantillons âgés de 28 jours dans le Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Génie des Matériaux de l'Université de Yaoundé I.

II.2.4.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

II.2.4.4.1. Historique

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel (**Keirsse, 2003 ; Mahroug, 2019**). Ces radiations situées au-delà de celle du rouge, sont comprises entre la région du spectre visible (400 à 900 nm) et des ondes hertziennes (10^{10} à 10^{11} nm), assurant ainsi la continuité du spectre des radiations électromagnétiques. Très tôt, on s'est aperçu que les fréquences du rayonnement infrarouge coïncidaient avec celles des vibrations entre atomes à l'intérieur d'une molécule. Dès 1924, l'interaction entre le rayonnement IR et les mouvements internes de la molécule est mise en évidence (**Keirsse, 2003**). Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm de longueur d'onde (λ), soit de 12500 cm^{-1} à 10 cm^{-1} de nombre d'onde (ν). Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- **Le proche infrarouge** qui va de 12500 à 4000 cm^{-1} de nombre d'onde ν ;
- **Le moyen infrarouge** qui va de 4000 à 400 cm^{-1} de nombre d'onde ν ;
- **Le lointain infrarouge** qui va de 400 à 10 cm^{-1} de nombre d'onde ν .

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques dont la plus commune est un type de spectroscopie d'absorption. Dans ce cas, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge et permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques et son environnement dans un matériau. C'est ainsi qu'elle permet de mettre en évidence les liaisons entre différents atomes présents dans un matériau ou dans un composé. Elle est très utilisée en raison de sa facilité, sa reproductibilité et surtout sa rapidité et simplicité mécanique (**Keirsse, 2003 ; Mahroug, 2019**).

II.2.4.4.2. Principe

Le rayonnement infrarouge est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre 12800 et 10 cm^{-1} (**Bertrand et Dufour, 2000 ; Keirsse, 2003**). Des trois catégories du domaine infrarouge, seule la région du moyen infrarouge qui s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} de nombre d'onde (soit de 2,5 à 25 μm de longueur d'onde) est généralement exploitée. Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduisent à des absorptions (**Bertrand et Dufour, 2000**). Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber

partiellement et sélectivement ce rayonnement. Les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques (Figure 8), car une liaison n'est pas parfaitement élastique.

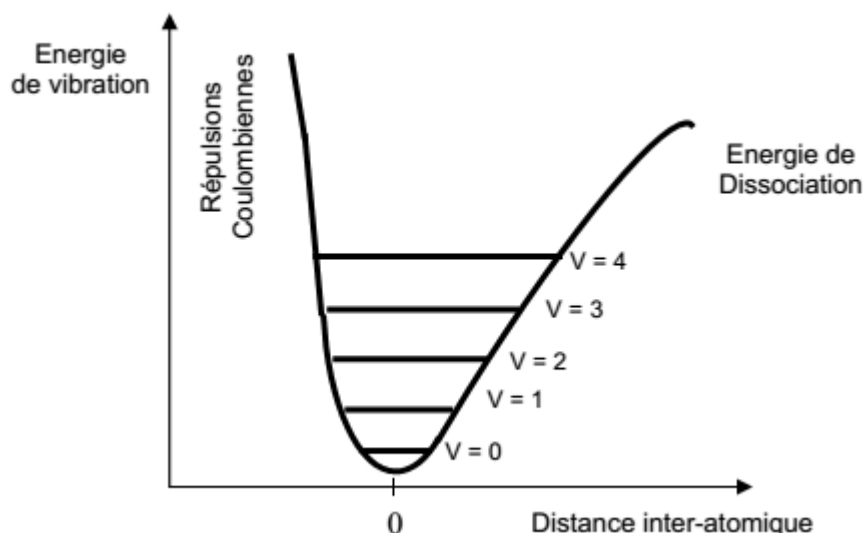


Figure 8 : Potentiel anharmonique et niveaux d'énergie (Keirsse, 2003).

Si une liaison oscille à la même fréquence que la composante électrique de l'onde lumineuse IR, celle-ci pourra transmettre son énergie à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée pourra être absorbé. Ce qui conduira à l'état excité caractérisé par une amplitude de vibration plus élevée. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée (ν_0) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques de la molécule analysée. Notons que s'il n'y a pas de dipôle permanent, c'est-à-dire si les charges électriques sont parfaitement symétriques, il n'y aura pas de couplage possible avec l'onde électromagnétique. Il n'y aura donc aucune absorption d'énergie. Les molécules non polaires sont « transparentes » dans l'IR, on parle de transition inactive. Une transition active possède donc nécessairement un dipôle dont le module fluctue avec la distance interatomique.

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. La fréquence de l'onde électromagnétique qui induit la vibration entre deux atomes A et B est donnée par la loi de Hooke (équation 17) : k_{AB}

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{k_{AB} / \mu_{AB}} \quad (\text{E17})$$

$$\text{Avec } \mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{E18})$$

Où ν est la fréquence de vibration (cm^{-1}), C est la vitesse de la lumière (cm/s), k_{AB} représente une constante de force de la liaison AB et μ_{AB} , est la masse réduite du couple d'atome AB.

Le spectre IR ainsi obtenu est alors exploité pour déterminer les différents groupements fonctionnels et liaisons interatomiques présents dans l'échantillon analysé. La position des bandes d'absorption sur le spectre va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

- **Informations qualitatives** : les liaisons chimiques absorbent à une longueur d'onde caractéristique. Des tables IR permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques en présence et d'identifier donc, la ou les molécules présentes.
- **Informations quantitatives** : l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption (loi de Beer-Lambert).

Les analyses de l'IRTF de cette étude ont été effectuées sur les poudres des matières premières, des microcomposites, des matériaux aluminosilicates et géopolymères grâce à un spectromètre Bruker Vertex 80 v, 2 cm^{-1} , 32 scans en utilisant la méthode KBr. Cette méthode consiste à mélanger environ 200 mg de KBr et 1 mg de poudre de matériau. L'ensemble est ensuite pressé à 100 kN utilisant une presse hydraulique (ENERPAC P392, USA) afin d'obtenir des pastilles. Le nombre d'onde varie entre 400 et 4000 cm^{-1} . Ces analyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Minéralogie de Leibniz Université de Hanovre, Allemagne.

II.2.4.5. Porosimétrie à intrusion de mercure

La porosimétrie à intrusion de mercure (MIP, *Mercury Intrusion Porosimetry*, en anglais) est la méthode utilisée pour déterminer la distribution des tailles des pores et du volume des pores total dans les solides. La technique est basée sur l'intrusion en fonction de la pression, du mercure sous forme de liquide non mouillant dans un matériau poreux. Les pièces collectées au terme de l'essai mécanique (fragments des matériaux géopolymères) ont été utilisées pour préparer des échantillons d'environ 1 cm^3 pour les tests de la MIP. Chaque échantillon a été placé dans un pénétromètre ayant une boîte d'échantillon de 15 mL et un volume de vapeur de 1,1 mL. La distribution de la taille des pores des matériaux géopolymères est donc enregistrée en utilisant Autopore IV MIP 9500, 10 s, 33,000 psia (345

kPa à 228 MPa) couvrant la plage de diamètre des pores d'environ 0,006 à 350 μm ayant deux orifices à basse pression et une chambre de haute pression. Ces mesures ont été effectuées dans le Laboratoire d'Analyses des Matériaux de Demo-Center de l'Université de Modène et Reggio Emilia, Italie.

II.2.4.6. La microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à énergie dispersive de rayons X (EDS)

II.2.4.6.1. Historique

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir les images de la surface des matériaux avec une haute résolution (**Mahroug, 2019**). Elle permet d'observer la topographie des surfaces, apportant des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. La conception du microscope électronique à balayage date de 1929 (par **Stintzing**) et la première réalisation de 1938 (par **Von Ardenne**) (**Bernard, 2007**). Il a fallu attendre le début des années 1960 pour voir la première commercialisation. Mais, la technique s'est considérablement développée grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique et le microscope électronique à balayage est maintenant considéré comme un outil standard d'imagerie.

II.2.4.6.2. Principe de fonctionnement

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux solides à des échelles allant de celle de la loupe (10x) à celle du microscope électronique à transmission (500.000x ou plus). Son principe est basé sur le bombardement de l'échantillon à analyser par un faisceau d'électrons accélérés. A la suite de ce bombardement, l'échantillon émet des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des rayons X et des rayonnements visibles. Différents détecteurs placés dans la chambre de l'échantillon captent les signaux ainsi émis et les transmettent à un écran. La détection étant synchronisée avec le faisceau incident, l'écran génère une image traduisant la morphologie du matériau analysé. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. Parmi les faisceaux émis à la suite du bombardement de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont les plus exploités en microscopie électronique à balayage (**Nguelo, 2019**). Le microscope électronique à balayage conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar). Les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques $1\mu\text{m}$ (particules) à une dizaine de cm de

diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs (**Ourad et Ouazar, 2017**). Le microscope électronique à balayage à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (échantillons biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide. Equipé de détecteurs appropriés, ce microscope permet de faire entre autres, de la microanalyse X et l'analyse élémentaire locale (**Ourad et Ouazar, 2017**). Il faut noter que le microscope électronique à balayage n'est pas proprement dit un microscope conventionnel dans le sens optique du terme. En effet, il n'y a pas formation d'une image par une lentille objective comme le cas de la microscopie optique et de la microscopie électronique en transmission. Ici, l'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises. Suivant le type de particules détectées, le microscope électronique à balayage fournit des images différentes dont les informations peuvent être complémentaires. La Figure 9 décrit le principe de fonctionnement général du microscope électronique à balayage, avec les différents éléments de l'appareil.

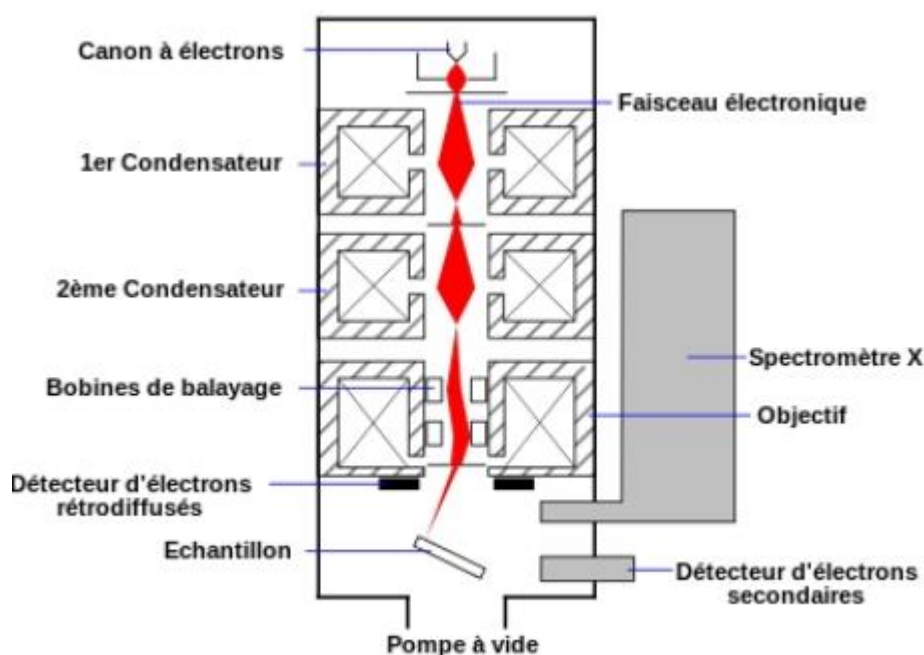


Figure 9 : Schéma du principe du microscope électronique à balayage (Rajaratnam, 1977).

La MEB couplée à l'EDS (MEB/EDS) peuvent être utilisées pour analyser la composition élémentaire de chaque micro phase présente dans la structure des matériaux. Les fragments issus des essais à la compression des matériaux géopolymères après être polis avec

de l'or, ont été utilisés pour les observations des images micrographiques couplées à la microanalyse en utilisant l'EDS. Ceci s'est fait à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM-6390A ayant un voltage de 30 kV. Ces analyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Minéralogie de Leibniz Université de Hanovre, Allemagne.

La procédure de synthèse et de caractérisation des matériaux géopolymères est représentée sur la figure 10 ci-dessous :

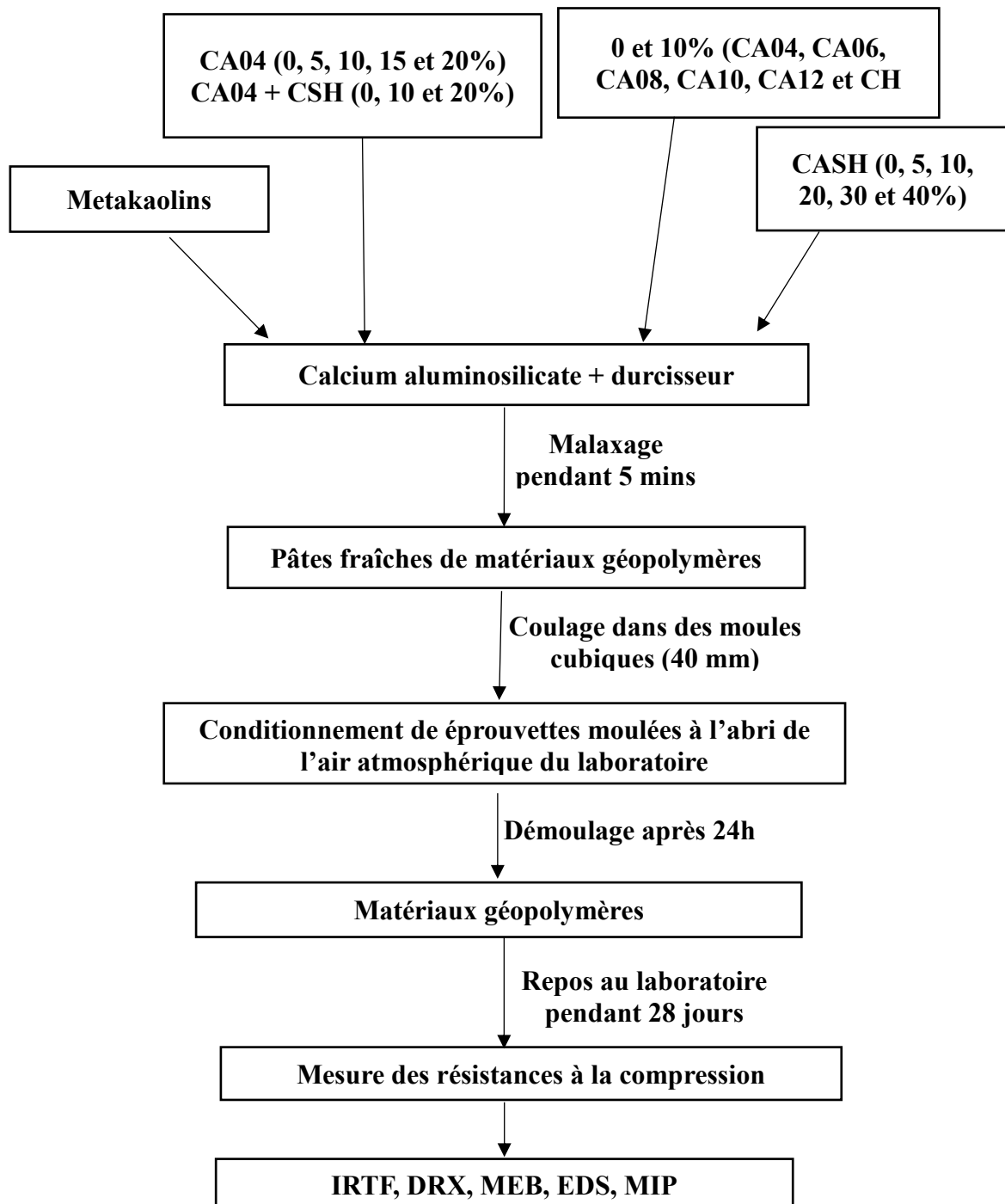


Figure 10 : Procédure de synthèse et de caractérisation des matériaux

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Le présent chapitre présente les résultats et les discussions détaillées des investigations décrites au chapitre II. La caractérisation des matières premières, des microcomposites et des matériaux aluminosilicates est d'abord présentée. Ensuite, l'influence du rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du calcium aluminate hydraté synthétique sur les propriétés microstructurales et les résistances à la compression des matériaux géopolymères a été présentée. Puis, l'influence du calcium aluminate hydraté synthétique et du mélange calcium aluminate et silicate hydratés synthétiques sur les résistances à la compression et la microstructure des matériaux géopolymères est estimée. Enfin, l'influence du calcium aluminate silicate hydraté synthétique sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des matériaux géopolymères a été étudiée.

III.1. Caractérisation des matières premières, des matériaux aluminosilicates et des microcomposites

III.1.1. Diffractogrammes de Rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des metakaolins MK-Dib0 et MK MY-33 et des cendres de balles de riz (RHA) sont présentés respectivement sur les figures 11, 12 et 13.

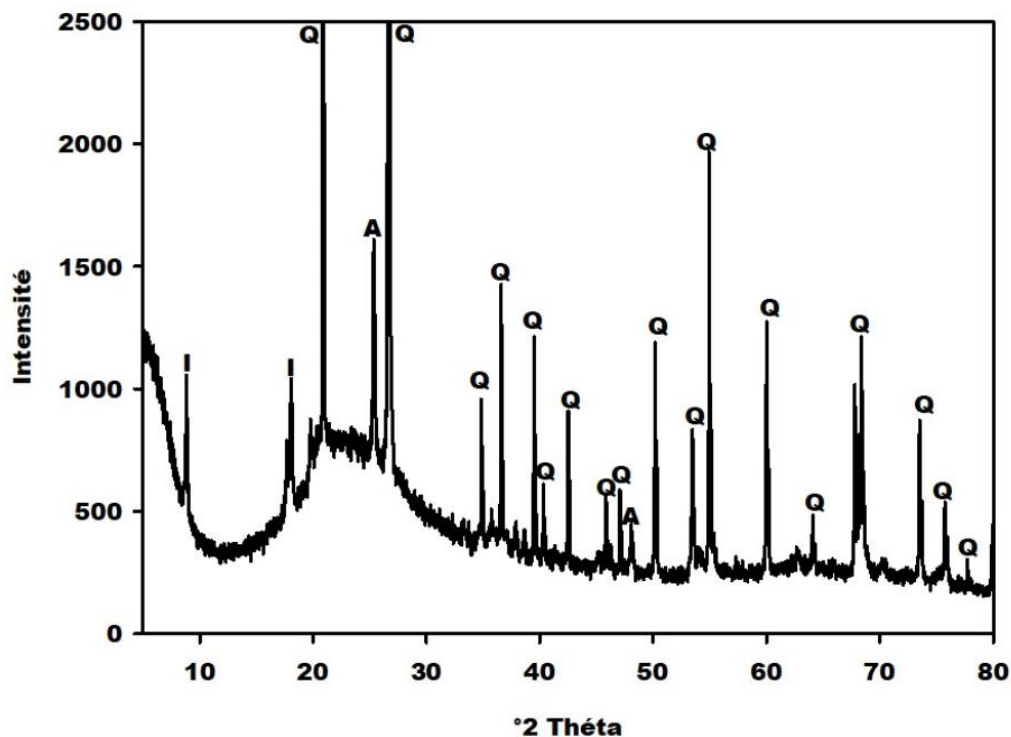


Figure 11 : Diffractogramme de rayons X du metakaolin MK-Dib0 (I : Illite, Q : Quartz, A : Anatase).

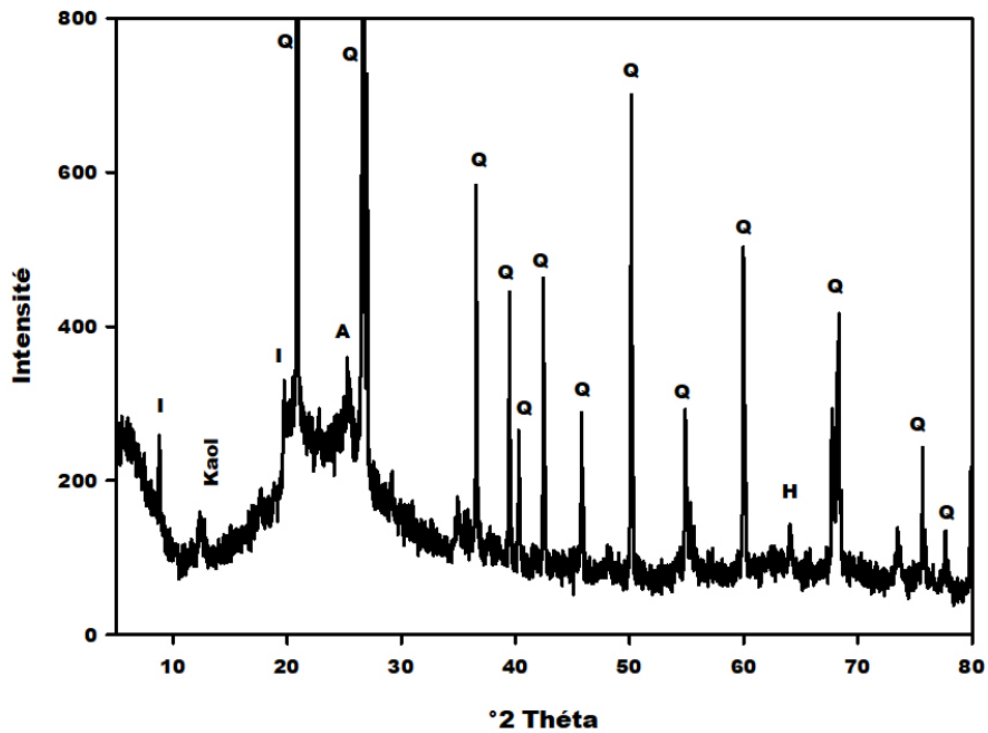


Figure 12 : Diffractogramme de rayons X du metakaolin MK-MY33 (I : Illite, Q : Quartz, A : Anatase, Kaol : Kaolinite, H : Hématite).

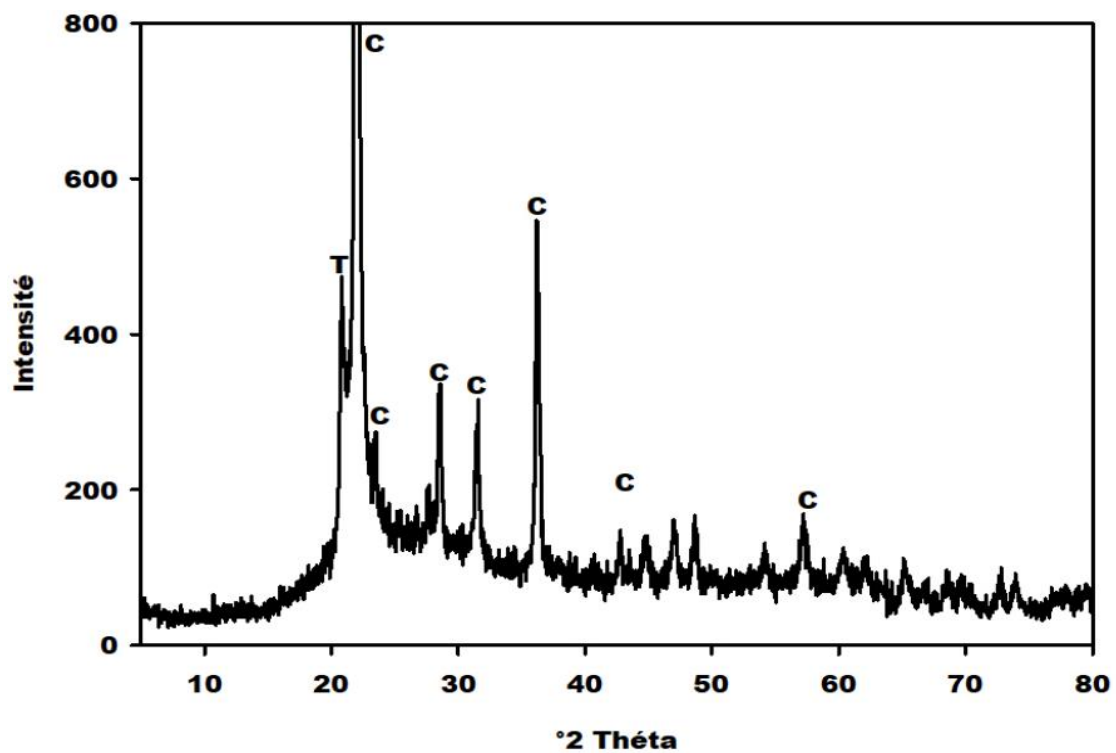


Figure 13 : Diffractogramme de rayons X des cendres de balles de riz (RHA) (C : cristobalite, T : tridymite).

On y observe des halos de diffractions entre 14 et 42° (2θ), 15 et 36° (2θ) et entre 15 et 35° (2θ) respectivement sur les diffractogrammes de rayons X de RHA, MK-MY33 et de MK-Dib0. Ces halos de diffraction correspondent à la présence de la silice amorphe sur le diffractogramme de rayons X de RHA et à la metakaolinite sur ceux de MK-MY33 et de MK-Dib0. Les diffractogrammes des metakaolins indiquent également la présence des pics de l'illite ((K, H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂, (H₂O)]), PDF N° : 04-012-1906), de l'anatase (TiO₂, PDF N° : 01-071-11-67) et du quartz (SiO₂, PDF N° : 04-016-2085). En plus de ces minéraux, le diffractogramme de rayons X de MK-MY33 présente les pics de l'hématite (Fe₂O₃, PDF N° : 01-072-0469) et de la kaolinite résiduelle (Al₂Si₂O₅(OH)₄, PDF N° : 14-164) tandis que celui des cendres de balles de riz (RHA) montre ceux de la cristobalite (SiO₂, ICDD N° : 11-695) et le pic principal de la tridymite (SiO₂, CAS N° : 15468-32-3).

La figure 14 ci-dessous présente les diffractogrammes de rayons X des poudres de coquilles d'œufs de poules (Eggshell) et de coquilles d'œufs de poules calcinées à 900 °C (eggshell_900).

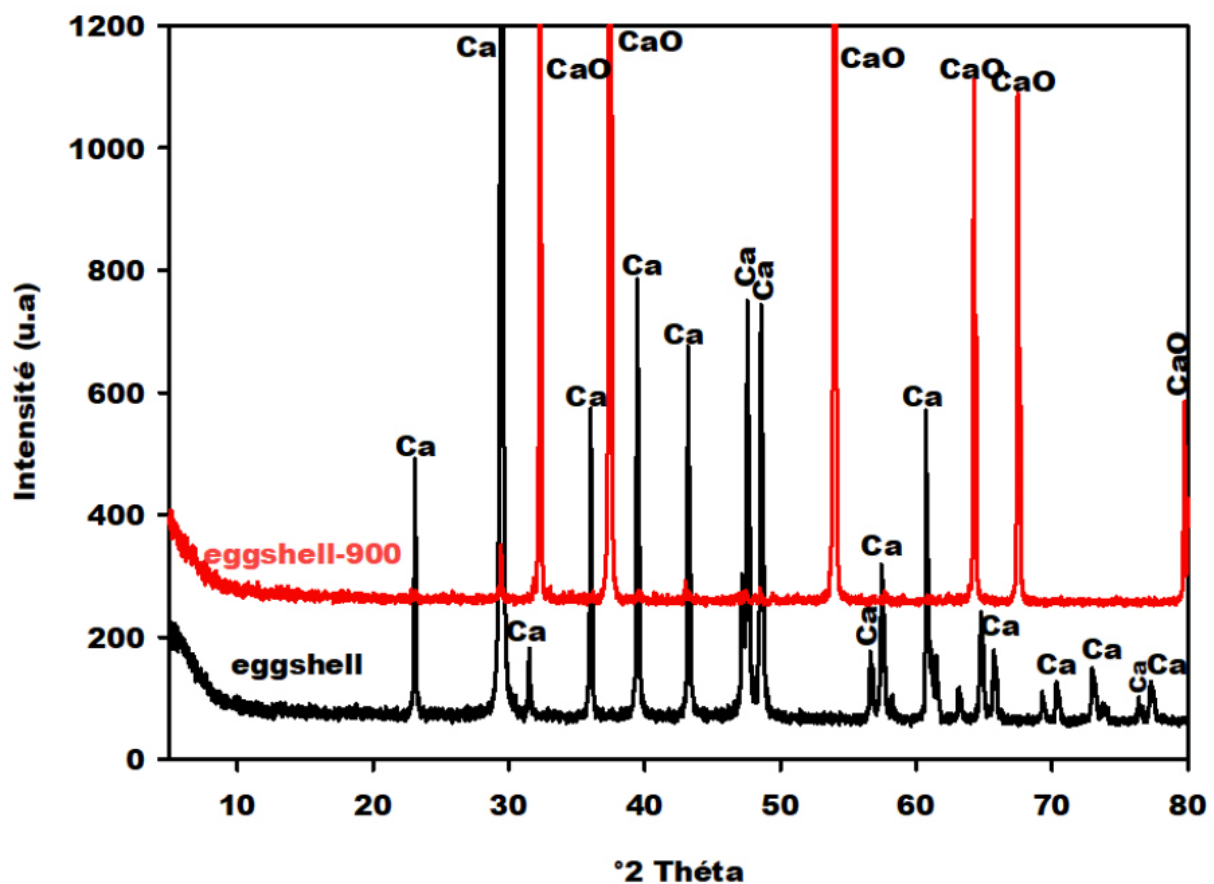


Figure 14 : Diffractogrammes de rayons X des poudres de coquilles d'œufs de poules (Eggshell) et coquilles d'œufs de poules calcinées à 900 °C (eggshell_900) (Ca : calcite).

On observe sur le diffractogramme de rayons X de Eggshell, les pics de la calcite (CaCO_3 , PDF N° : 01-083-1762) alors que le spectre de Eggshell_900 nous présente les pics caractéristiques du calcium oxyde (CaO , PDF N° : 37-1497) mais aussi quelques pics résiduels de la calcite indiquant une décomposition incomplète de celle-ci pendant le processus de calcination.

Les diffractogrammes de rayons X de la bauxite calcinée (CBaX) et de celle non calcinée (BaX) sont illustrés sur la figure 15. Ceux de la gibbsite commerciale de référence et de sa forme déshydratée (Al(OH)_3 _700) sont présentés sur la figure 16. Elle permet de comparer les pics de réflexion de la gibbsite (Al(OH)_3 , PDF N° : 33-18) et de l'alumine amorphe respectivement dans les structures de la bauxite non calcinée et celle calcinée.

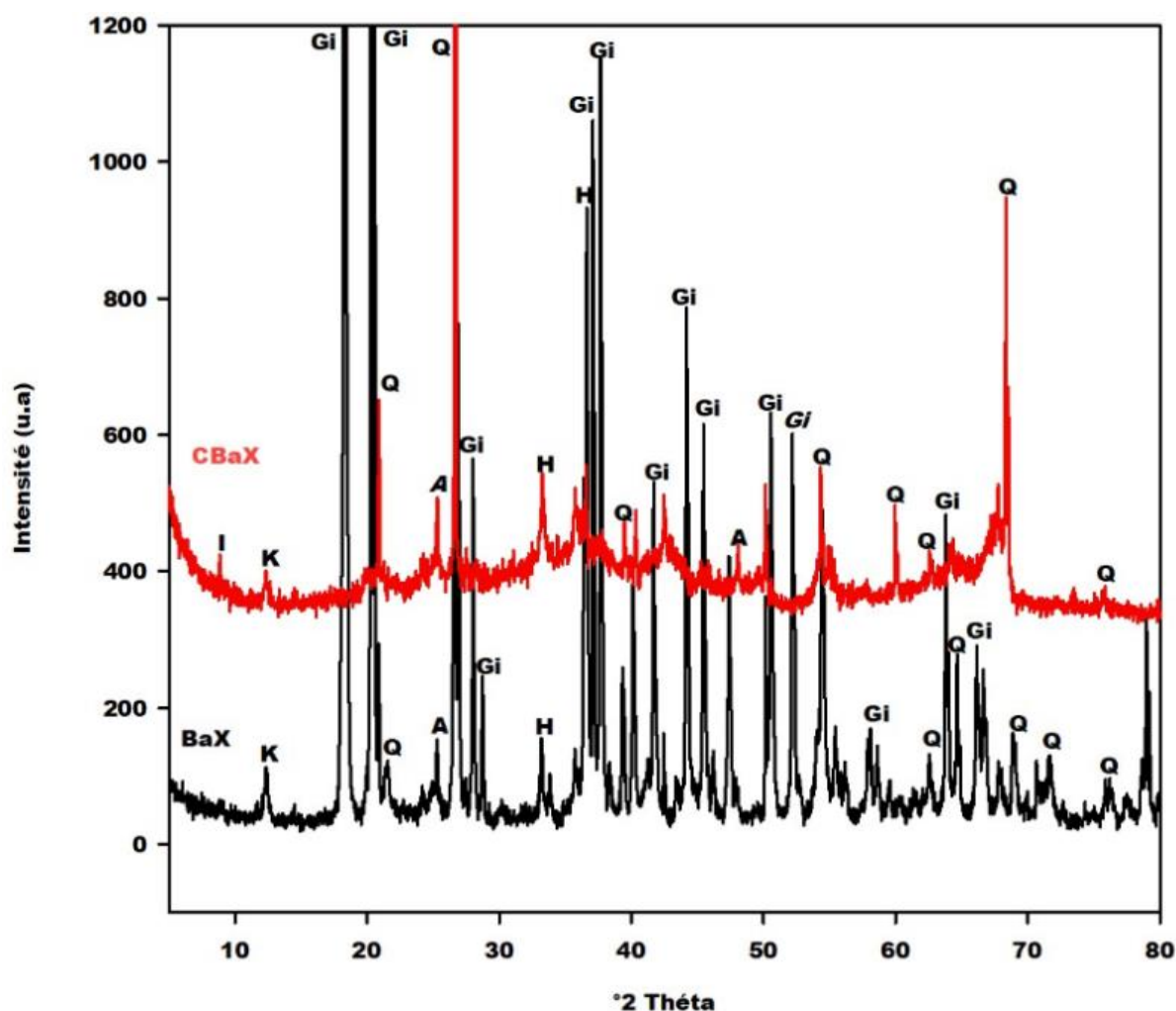


Figure 15 : Diffractogrammes de rayons X de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée à 600 °C (CBaX) (K : Kaolinite, Gi : Gibbsite, A : Anatase, H : Hématite, Q : Quartz).

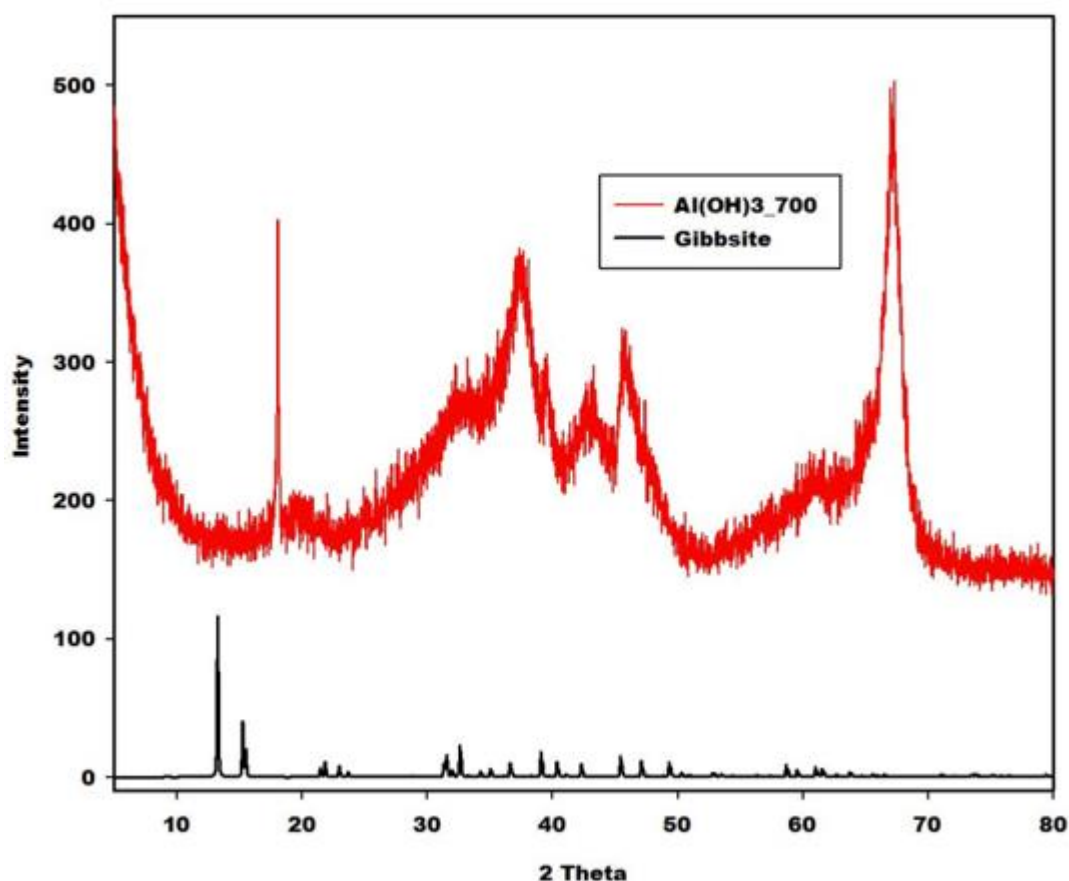
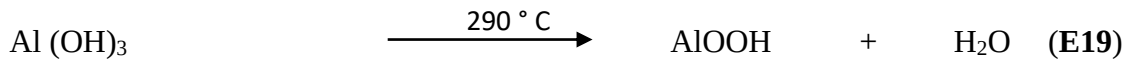


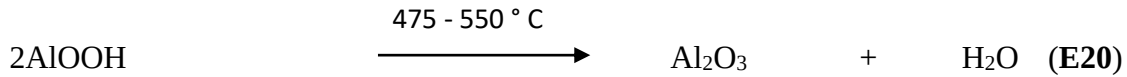
Figure 16 : Diffractogrammes de rayons X de la gibbsite commerciale de référence et de sa forme déshydratée calcinée à 700 °C.

Les diffractogrammes de rayons X de la bauxite et de la bauxite calcinée (Fig. 15) présentent les pics du quartz, de l'anatase, de l'hématite et ainsi qu'un pic de faible intensité correspondant à la kaolinite. En plus de ces phases, le diffractogramme de la bauxite non calcinée indique les pics de la gibbsite. Sur celui de la bauxite calcinée (CBaX), on observe un faible dôme situé entre 18 et 53° (2θ) appartenant à l'alumine amorphe et à la metakaolinite. Le dôme plus prononcé autour de 67 ° (2θ) est attribué à l'alumine amorphe. En plus, la présence de l'alumine amorphe dans la structure de CBaX entre 18 et 53° (2θ) est clairement observée sur le diffractogramme de Al(OH)_3_{700} mais entre 23 et 50° (2θ). Cette différence serait due à la présence d'une faible quantité de metakaolinite dans la structure de la bauxite calcinée (CBaX). Les étapes de la formation de l'alumine amorphe dans la structure de CBaX sont décrites par les équations 19 et 20 ci-dessous :



Gibbsite

Boehmite



Alumine amorphe

La figure 17 ci-dessous présente les diffractogrammes de rayons X du calcium hydroxyde (CH), calcium aluminate hydratés CA04 et CA12 de rapports molaires $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ respectifs 0,4 et 1,2 et du calcium aluminate silicate hydraté (CASH), tandis que celui du calcium silicate hydraté est présenté à la figure 18.

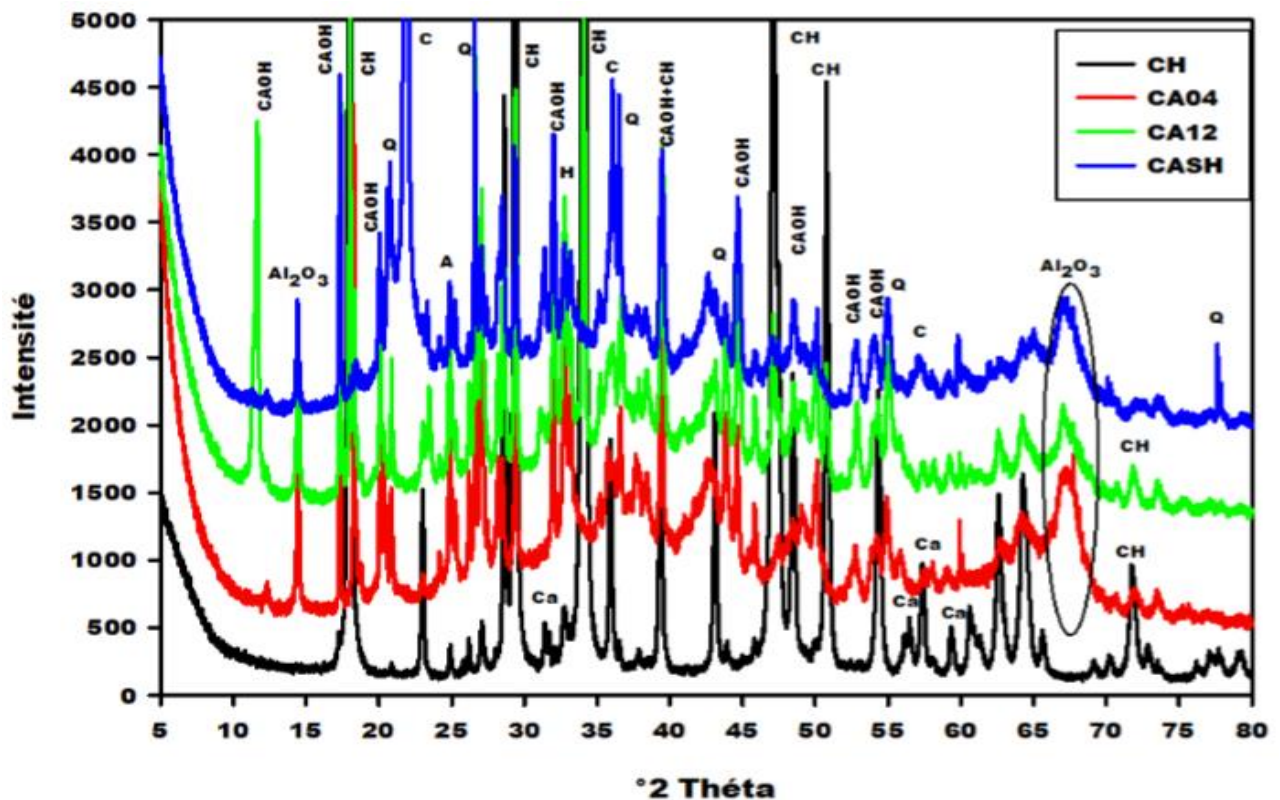


Figure 17 : Diffractogrammes de rayons X du calcium hydroxyde, des calcium aluminate hydratés (CA04, CA12) et du calcium aluminate silicate hydraté (Ca : Calcite, CH : Calcium hydroxyde, C : Cristobalite, A : Anatase, Q : Quartz, CAOH : Calcium aluminium oxyde hydraté, Al_2O_3 : Alumine).

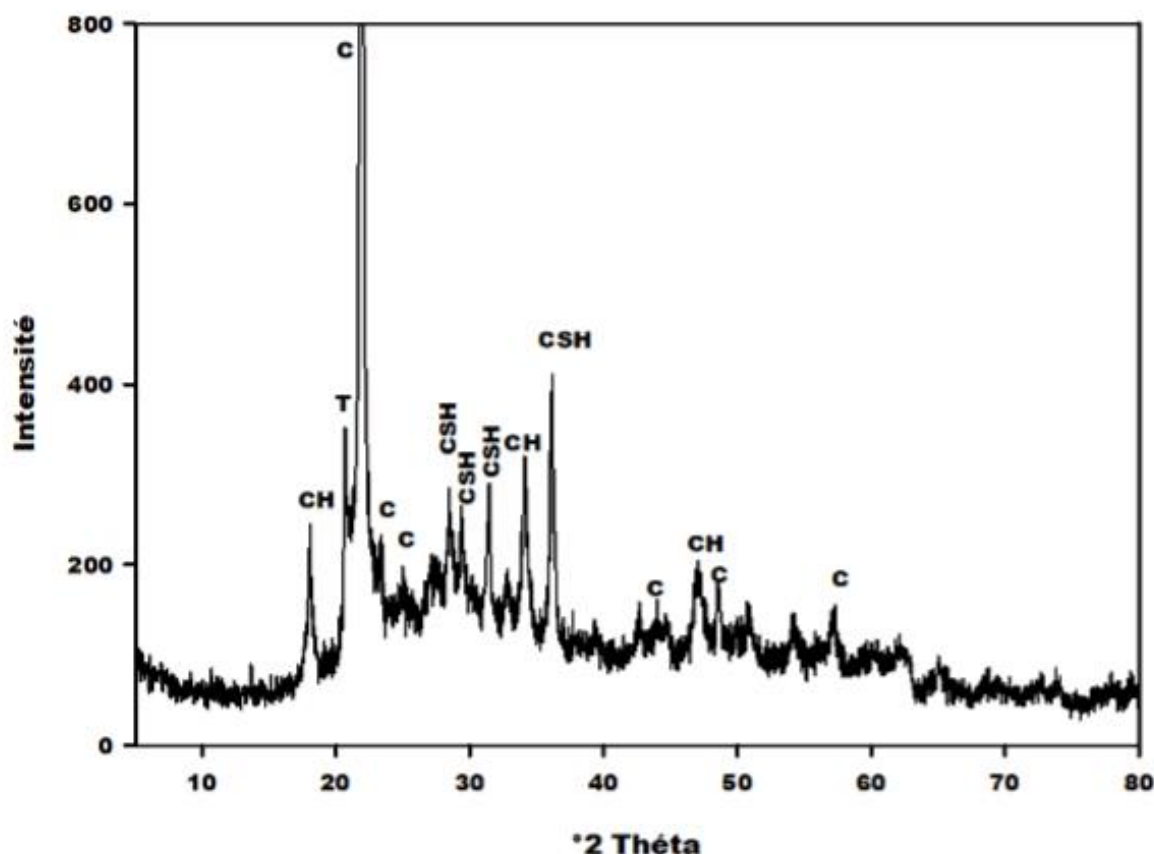


Figure 18 : Diffractogramme de rayons X du calcium silicate hydraté (C : Cristobalite, CSH : Calcium silicate hydraté, CH : Calcium hydroxyde, T : Tridymite).

Sur les diffractogrammes de toutes les sources de calcium, on observe les pics de réflexion du calcium hydroxyde (portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Fiche J.C.P.D.S :44-1481). La présence de la portlandite dans leur structure montre que le calcium hydroxyde ne réagit pas complètement au cours de la synthèse de ces sources de calcium. Cependant, il faut noter que ce minéral est moins abondant sur le diffractogramme de rayons X de CA04 et de CSH comparé à ceux de CH, de CA12 et de CASH. Le diffractogramme de rayons X de CH indique aussi les pics résiduels de la calcite alors que celui de CSH présente les pics de la cristobalite, de la tridymite et du calcium silicate hydraté (CSH). La cristobalite est également présente sur le diffractogramme de rayons X de CASH. Cette présence montre que la tridymite et la cristobalite ne réagissent pas complètement lors de la synthèse du CASH et du CSH. Sur les diffractogrammes de rayons X de CA04, de CA12 et de CASH, on observe les pics de l'alumine, du quartz, de l'anatase et de l'hématite. Ils présentent aussi les pics du calcium aluminium oxyde hydraté (CAOH, Fiche J.C.P.D.S : 16-0339) qui est formé durant la préparation des calciums aluminates hydratés et du calcium aluminat silicate hydraté. Le

CAOH formé est plus abondant sur le diffractogramme de rayons X de CA12 car il possède une quantité élevée de calcium dans sa structure comparée aux autres : ce qui contribue à favoriser la formation du CAOH dans la structure de CA12. En plus de toutes ces phases cristallines, les diffractogrammes de rayons X de CSH, des calciums aluminates hydratés (CA04 et CA12) et de CASH montrent respectivement des dômes entre 17 et 40° (2 θ), de 19 à 48° (2 θ) et de 17 à 48° (2 θ). Ces halos de diffraction correspondent respectivement à la formation du calcium silicate hydraté, du calcium aluminate hydraté et du calcium aluminate silicate hydraté amorphes. Les diffractogrammes de CA04, CA12 et de CASH présentent aussi un dôme autour de 67° (2 θ) appartenant à l'alumine amorphe. Ce dôme est plus prononcé sur le diffractogramme de rayons X de CA04 : ce qui pourrait affecter positivement les propriétés mécaniques des matériaux géopolymères qui en résultent.

III.1.2. Spectres infrarouges

Les figures 19 et 20 ci-dessous présentent respectivement les spectres infrarouges des metakaolins MK-Dib0 et MK-MY33.

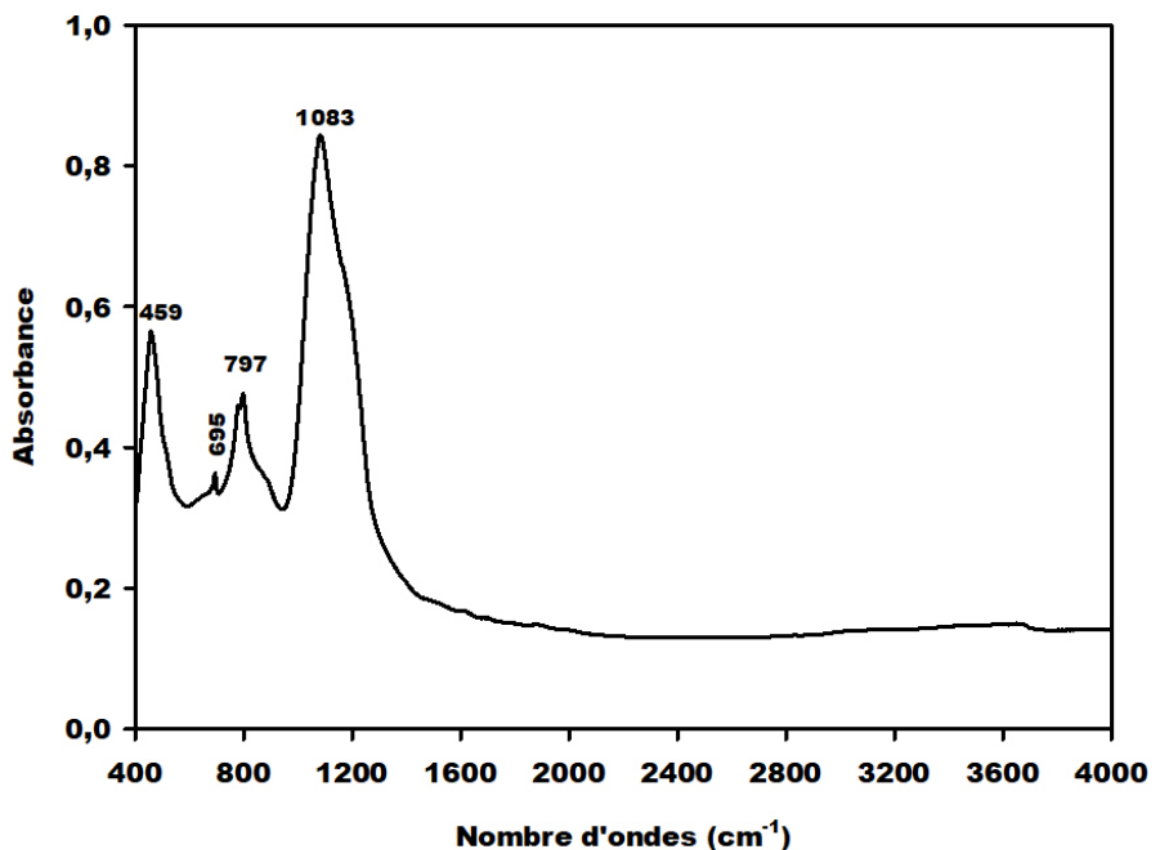


Figure 19 : Spectre infrarouge du metakaolin MK-Dib0.

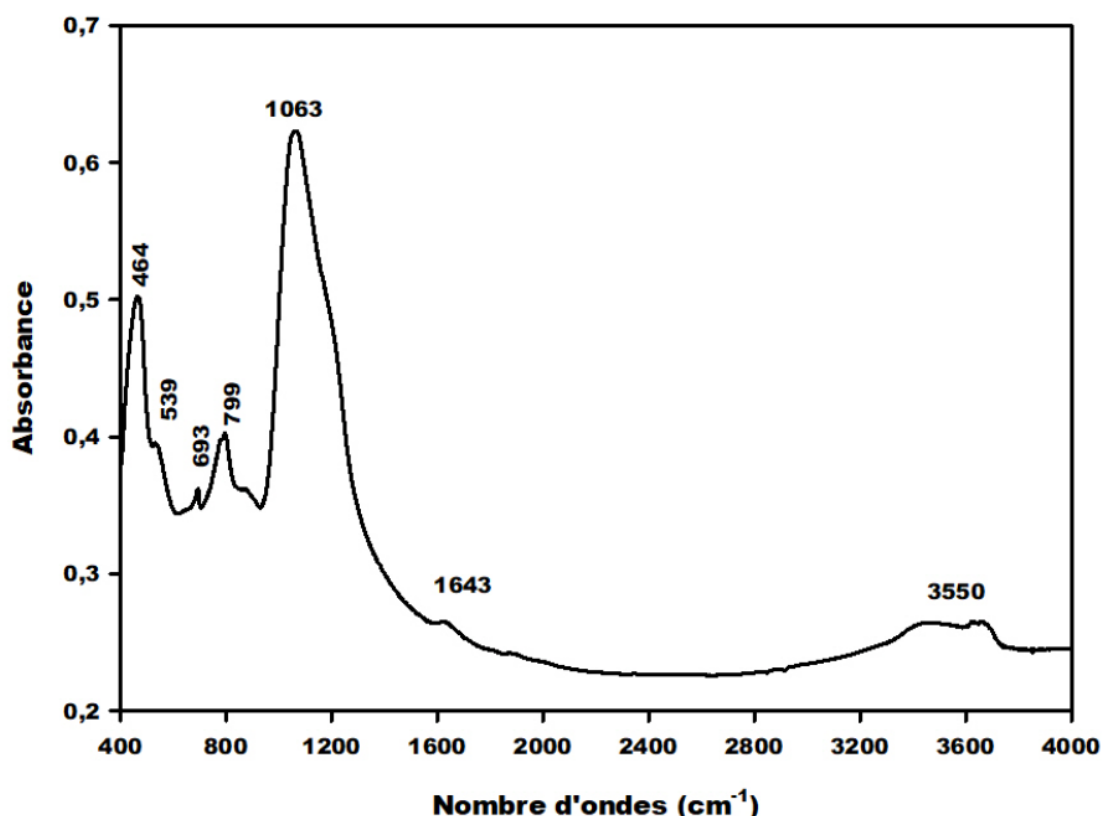


Figure 20 : Spectre infrarouge du metakaolin MK-MY33.

Ces spectres indiquent les bandes d'absorptions à 459 et 464 cm^{-1} correspondant aux vibrations de flexion des liaisons Si-O. Celle à 539 cm^{-1} est attribuable aux vibrations de flexion des liaisons $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O-Si}$. Les bandes à 695 et 693 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons Si-O-Si du quartz : ce qui est confirmé sur les diffractogrammes de rayons X des metakaolins (Fig. 10 et 11) par la présence des pics du quartz. Les bandes d'absorption à 797 et à 799 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations de flexion des liaisons Si-O-Si de la silice amorphe (Tchakouté et al., 2015 ; 2016a,b). Les bandes à 1083 et 1063 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al (Tchakouté et al., 2015 ; 2016a,b). Les bandes à 1643 et à 3550 cm^{-1} présentes uniquement sur le spectre infrarouge de MK-MY33 sont respectivement attribuables aux modes de vibrations d'étirement des liaisons H-O-H et O-H des molécules d'eau.

Le spectre infrarouge des cendres de balles riz (RHA) est indiqué sur la figure 21. Sur ce spectre, la bande à 470 cm^{-1} est assignée aux liaisons Si-O-Si. La bande d'absorption à 618 cm^{-1} et celle épaulée à 1198 cm^{-1} sont attribuées à l' α -cristobalite (Prasetyoko et al., 2006 ; Tang et al., 2015). Cette observation est confirmée par le diffractogramme de rayons X des cendres de balles de riz, RHA, (Fig. 13) qui présente les pics de la cristobalite. Les bandes à 792 et 1098

cm^{-1} correspondent à la silice amorphe (Rees et al., 2007 ; Tang et al., 2015). Ce résultat est confirmé par la DRX (Fig. 13) qui présente un dôme situé entre 17 et 42° (2θ) caractéristique de la silice amorphe. La bande à 1643 cm^{-1} est attribuée aux modes de vibrations d'étirement des liaisons H-O-H des molécules d'eau.

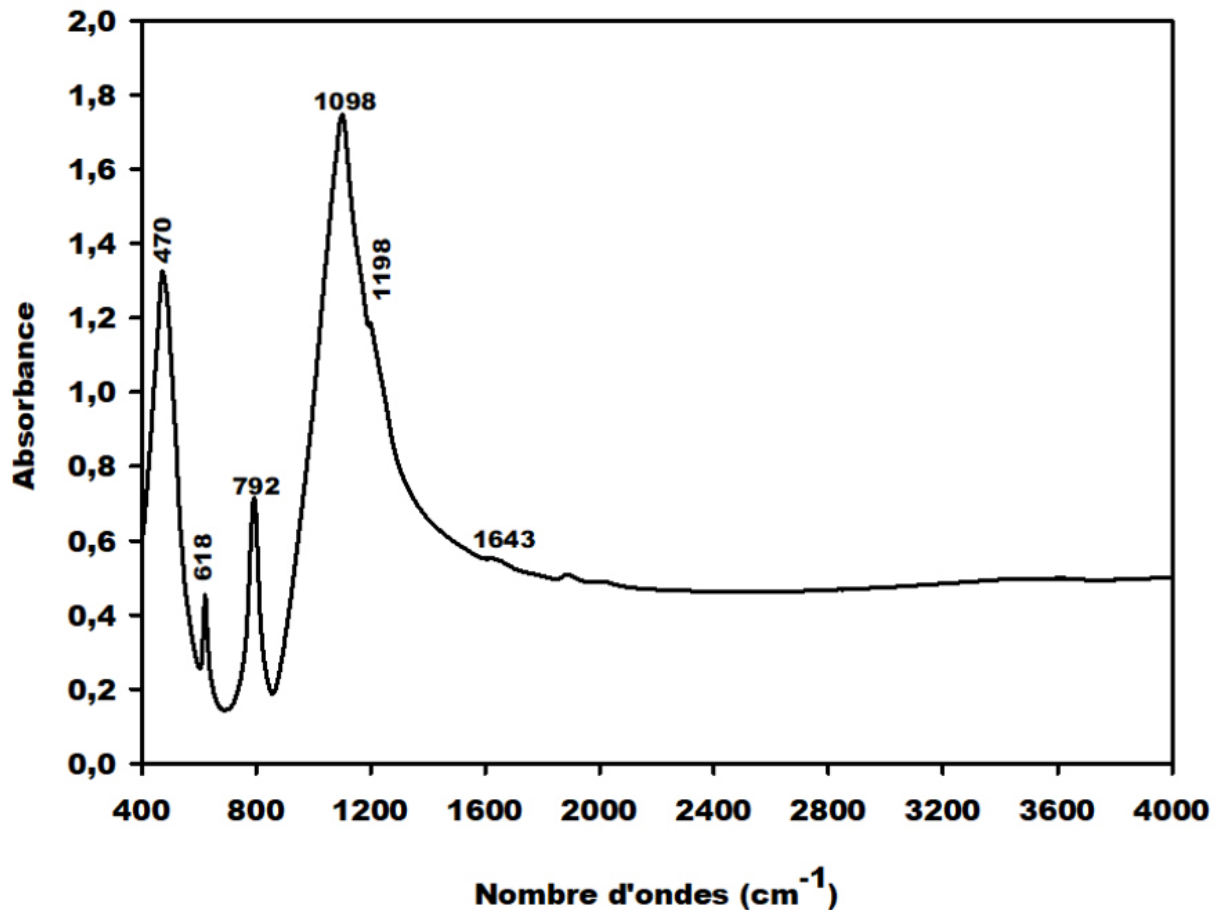


Figure 21 : Spectre infrarouge des cendres de balles de riz (RHA).

La figure 22 ci-dessous présente les spectres infrarouges des coquilles d'œufs de poules (Eggshell) et coquilles d'œufs de poules calcinées à 900°C (Eggshell-900).

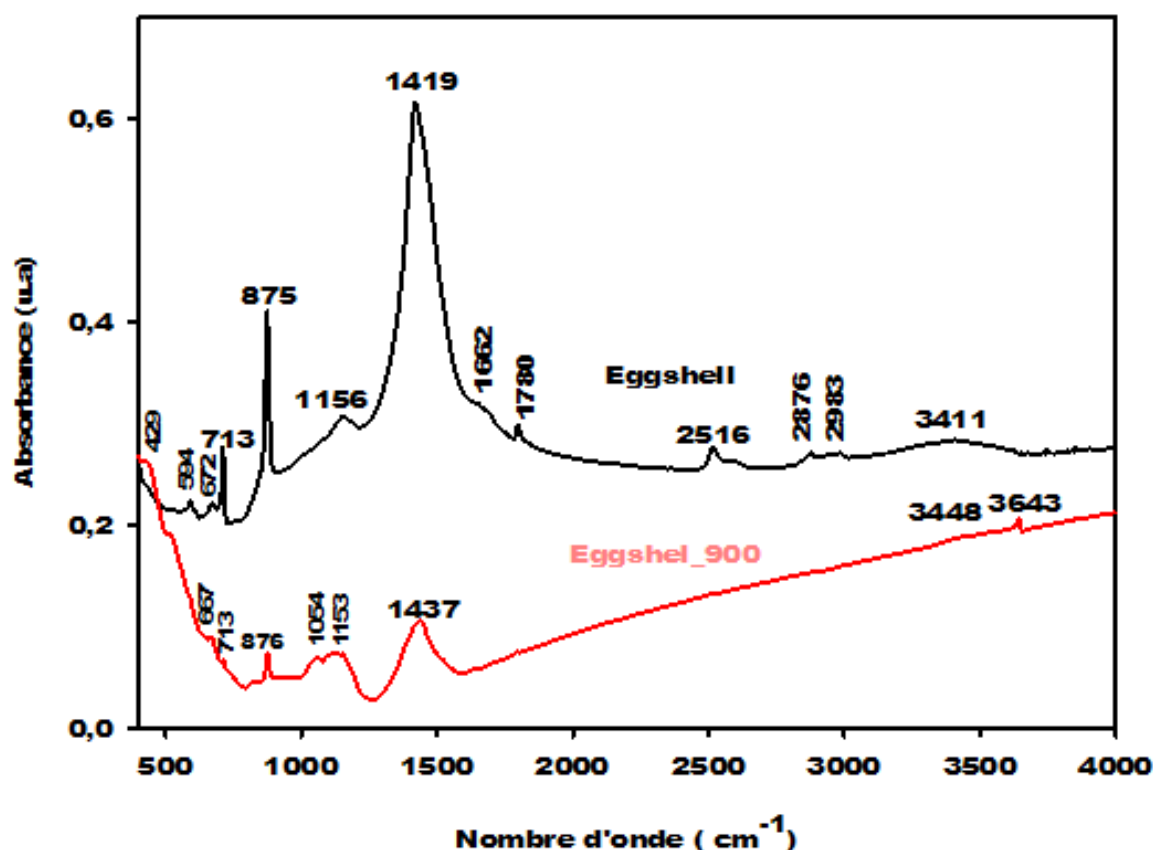


Figure 22 : Spectres infrarouges des coquilles d'œufs de poules non calcinées (Eggshell) et de celles calcinées (Eggshell_900).

On observe des bandes d'absorptions à 429 et 594 cm^{-1} uniquement sur le spectre IR de Eggshell correspondant respectivement aux liaisons O-Ca-O et Ca-O du calcium carbonate (Anjaneyulu et Sasikumar, 2014 ; Choudhary et al., 2015). Les bandes d'absorptions à 667 et 672 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration de flexion du CO_2 (Echigo et al., 2005). Les bandes d'absorption à 713, 875, 876, 1419 et 1437 cm^{-1} observées sur les deux spectres correspondent aux modes de vibrations de flexion des liaisons C-O de la calcite. L'intensité de ces bandes est plus faible sur le spectre IR de Eggshell-900. Cette observation suggère la décomposition incomplète de la calcite au cours du processus de calcination. Les bandes d'absorptions à 672, 1054, 1153 et 1156 cm^{-1} sont attribuées aux ions CO_3^{2-} de la calcite (Hongxia et al., 2011). La bande à 1780 cm^{-1} observée sur le spectre IR de Eggshell avec une faible intensité sur le spectre IR de Eggshell-900 est associée aux liaisons C=O des carbonates (Tangboriboon et al., 2012). Les bandes à 2516, 2876 et 2983 cm^{-1} observées uniquement sur le spectre IR de Eggshell sont attribuées aux modes de vibrations d'élongation des liaisons C-O (Anjaneyulu et al., 2014). Les bandes d'absorption à 3411 et 3448 puis à 1662 cm^{-1}

correspondent respectivement aux liaisons O-H et H-O-H des molécules d'eaux. La bande à 3643 cm^{-1} correspond au groupement O-H.

Les spectres infrarouges de la bauxite (BaX) non calcinée et de celle, calcinée (CBaX) sont illustrés sur la figure 23.

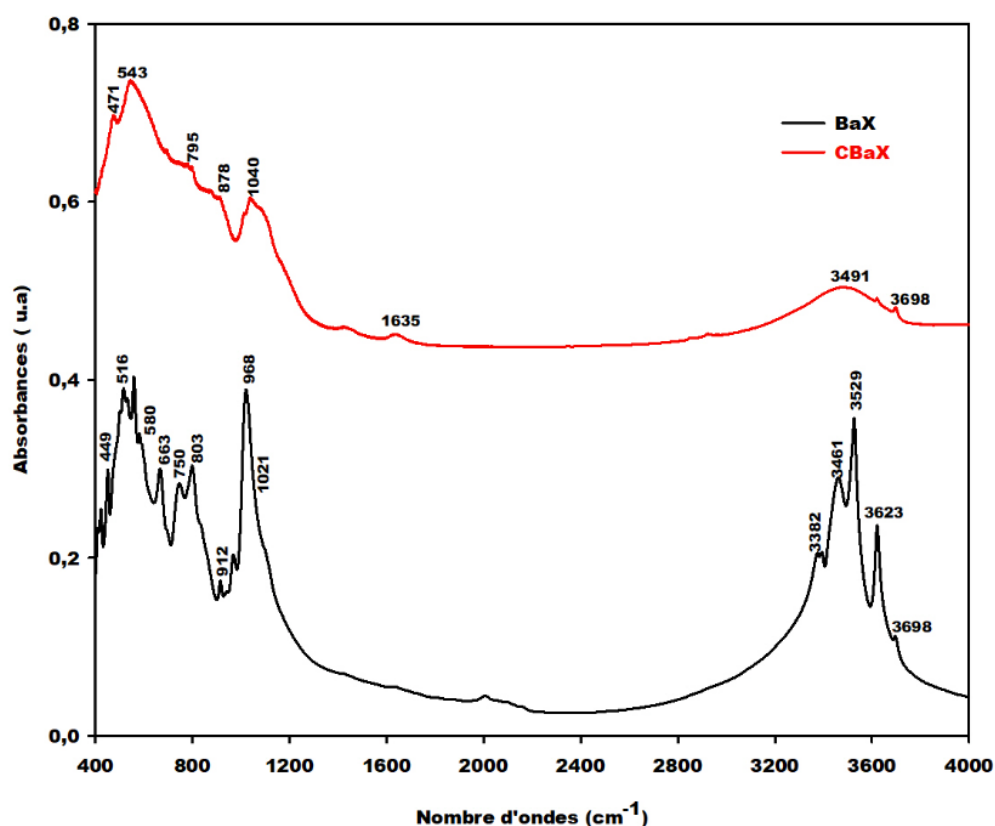


Figure 23 : Spectres infrarouges de la bauxite (BaX) et de la bauxite calcinée (CBaX).

Le spectre infrarouge de BaX montre des bandes d'absorption à 3623, 3698, 3529, 3461 et à 3382 cm^{-1} qui sont attribuées aux modes de vibrations d'étirements des hydroxyles de la gibbsite (**Frost et al., 1999a**). La bande de faible intensité à 3623 cm^{-1} et celle à 3698 cm^{-1} sur les spectres de BaX et CBaX sont attribuables aux groupements -OH de la kaolinite. Ce résultat est en accord avec les diffractogrammes de rayons X de BaX et de CBaX (Fig. 14) qui ont montré le pic principal de la kaolinite. La bande de faible intensité à 1635 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de BaX et de CBaX est affectée aux vibrations d'élongation des molécules d'eau liées à la matrice d'alumine. Il apparaît que les bandes d'absorptions à 3382, 3461 et 3529 cm^{-1} observées sur le spectre infrarouge de la bauxite (BaX) disparaît sur celui de la bauxite calcinée (CBaX) conduisant à la formation d'une bande bien prononcée à 3491 cm^{-1} qui appartient aux groupements -OH des molécules d'eau. La disparition de ces trois bandes est attribuée à la

transformation de la gibbsite en alumine amorphe comme indiquée aux équations 19 et 20 précédentes. Les bandes à 1021, 968 et 912 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des hydroxyles (Frost et al., 1999a,b). Les bandes à 803, 750, 663, 558, et 516 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'étirement et d'élongation des groupes d'atomes de AlO_6 (Boumaza et al., 2009). La bande d'absorption à 471 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de CBaX correspond aux modes de vibrations d'étirement des liaisons Al-O-Si (Pan et al., 2018). Celle à 543 cm^{-1} appartient à la vibration d'étirement des liaisons Al-O de AlO_6 or les bandes d'absorption à 795 et 1040 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux vibrations d'étirement des liaisons Al-O de AlO_6 tétraédrique et des liaisons Al-OH (Zidi et al., 2019).

Les spectres infrarouges du calcium hydroxyde (CH), des calciums aluminate hydratés (CA04 et CA12) et du calcium aluminate silicate hydraté (CASH) sont représentés sur la figure 24 alors que celui du calcium silicate hydraté (CSH) est sur la figure 25.

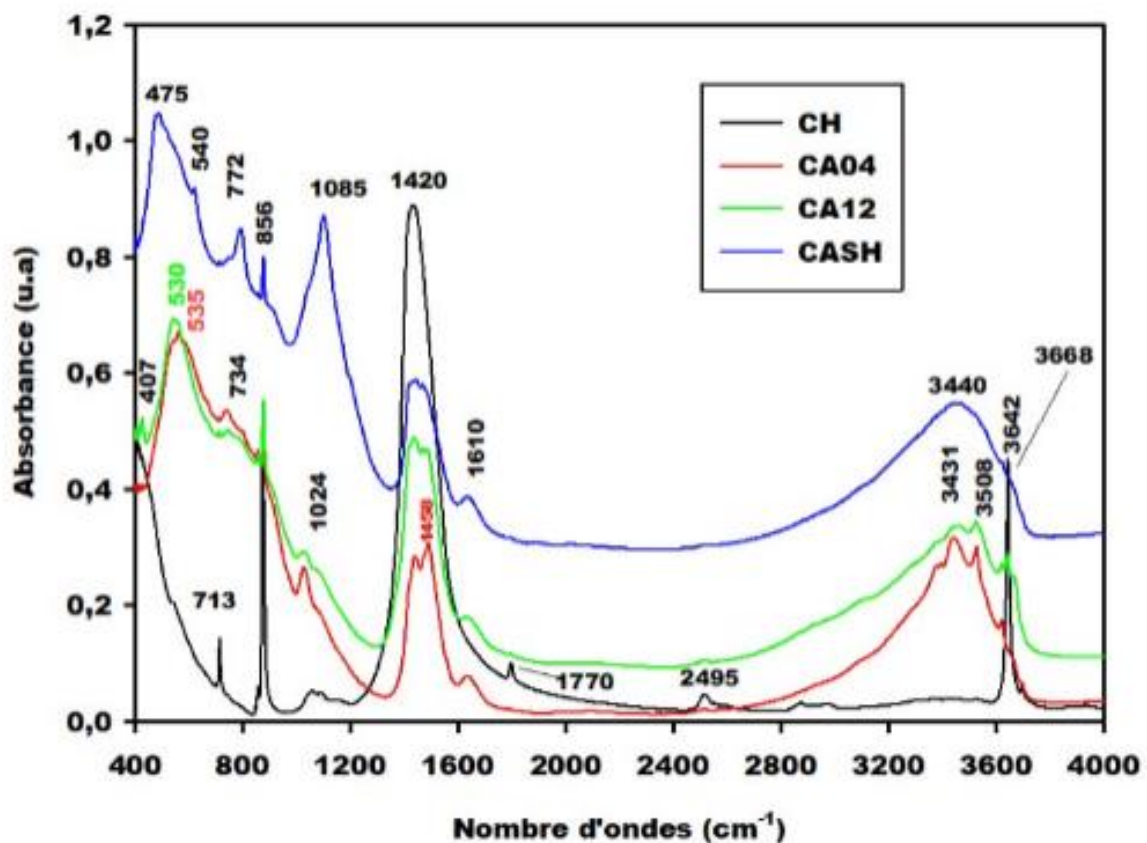


Figure 24 : Spectres infrarouges du calcium hydroxyde (CH), du calcium aluminate silicate hydraté (CASH) et des calciums aluminate hydratés (CA04, CA12).

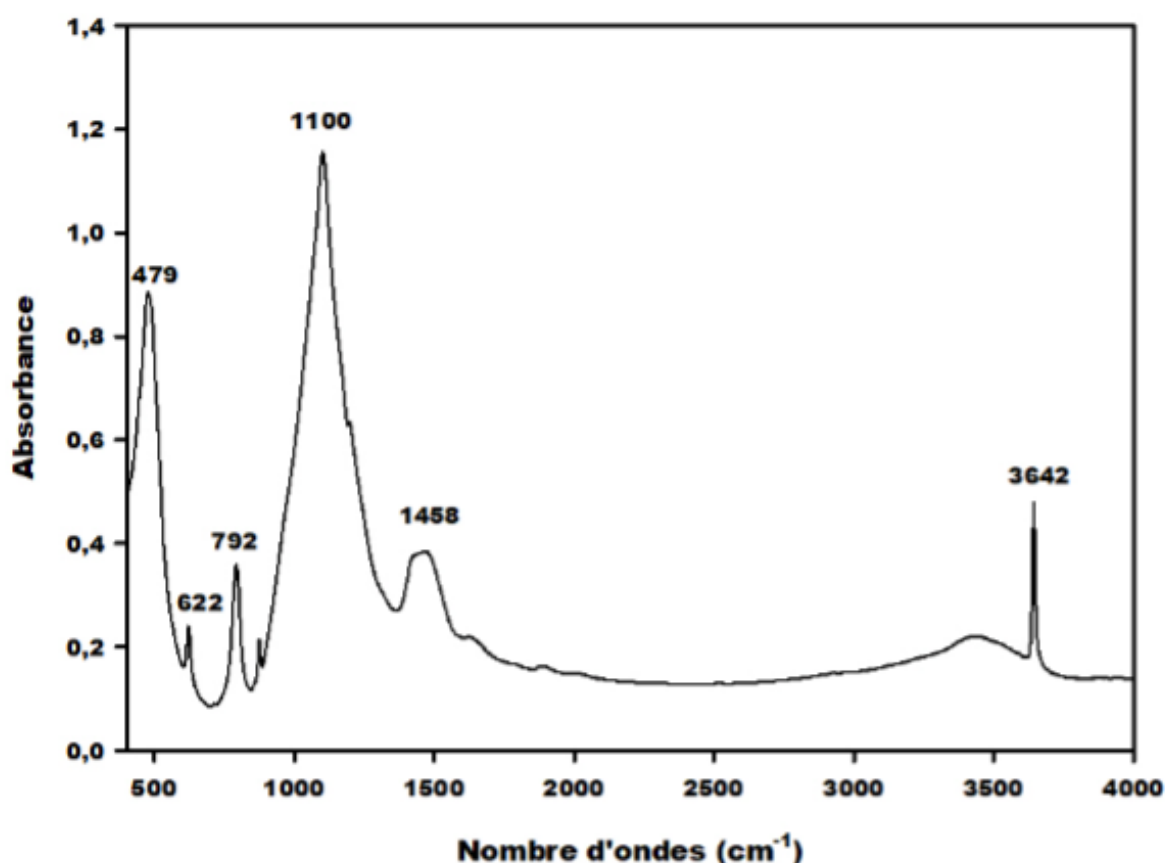


Figure 25 : Spectre infrarouge du calcium silicate hydraté (CSH).

Sur les spectres IR de toutes les sources de calcium, la bande d'absorption à 3642 cm^{-1} est attribuée aux modes de vibrations d'élongation de OH de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**Baltakys et al., 2007**). Cette observation corrobore les pics observés sur le diffractogramme de rayons X de CH sur leurs diffractogrammes (Figs. 17 et 18). La bande à 3668 cm^{-1} observée uniquement sur les spectres IR de CA04, CA12 et CASH est attribuée aux modes de vibrations d'étirement de OH des liaisons Ca-OH et Al-OH (**Chang et al., 2015**). Les bandes d'absorptions à 713, 1770 et 2495 cm^{-1} présentent uniquement sur le spectre IR de CH sont attribuables respectivement aux modes de vibrations de la calcite, des liaisons C=O des carbonates et des liaisons C-O (**Tangboriboon et al., 2012 ; Anjaneyulu et Sasikumar, 2014**). Ce résultat corrobore bien les pics résiduels de la calcite observés sur le diffractogramme de rayons X de CH (Fig. 17). Celles à 856, 1420 et 1458 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations de flexion des liaisons C-O des groupes carbonates (**Khachani et al., 2014**). La diminution de l'intensité de ces bandes sur les spectres de CA04, CA12, CASH et CSH par rapport à celui de CH peut s'expliquer par la diminution de la quantité de calcium oxyde (CaO) au cours de la synthèse du CA04, du CA12, du CASH et du CSH. Les bandes à 540, 535 et 530 cm^{-1} respectivement sur les spectres IR du

CASH, du CA04 et du CA12 appartiennent aux vibrations de flexion des liaisons Al-O de AlO_6 octaédrique. Cette bande est plus prononcée sur les spectres IR du CA04 et du CA12, suggérant ainsi l'incorporation d'une plus grande quantité d'aluminium dans leurs structures comparée à celle du CASH. Les bandes à 1024 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations de flexion des liaisons Al-OH dans la structure des calcium aluminate hydratés CA04 et CA12 (Zidi et al., 2019). La présence des molécules d'eau est observable grâce aux bandes à 3442 , 3440 et 3431 cm^{-1} puis à 1610 cm^{-1} qui sont respectivement attribuables aux liaisons O-H et H-O-H des molécules d'eau (Tchakouté et al., 2020). Les bandes d'absorption à 479 et 475 cm^{-1} respectivement sur les spectres IR du CASH et du CSH appartiennent respectivement aux liaisons Si-O des vibrations planes (Mabah et al., 2019) et aux vibrations de flexion des liaisons Al-O-Si (Zidi et al., 2019). La bande d'absorption à 622 cm^{-1} sur le spectre IR du calcium silicate hydraté correspond à la α -cristobalite (Prasetyoko et al., 2006 ; Kunther et al., 2017). Ce résultat est en accord avec le diffractogramme de rayons X du calcium silicate hydraté qui présente les pics de la cristobalite. Les bandes d'absorption à 792 et à 1100 cm^{-1} puis à 772 et à 1085 cm^{-1} respectivement sur les spectres IR du CSH et du CASH correspondent aux modes de vibration des liaisons Si-O-Si de la silice amorphe (Prasetyoko et al., 2006 ; Rees et al., 2007). La présence de cette silice amorphe est confirmée sur le diffractogramme de rayons X du CSH (Fig. 18) qui présente un dôme entre 17 et 40° (2θ) qui est absente sur celui du CASH. Cette absence serait due au fait que cette silice amorphe s'est combinée avec l'alumine amorphe pour conduire à la formation du calcium aluminate silicate hydraté amorphe dans la structure du CASH.

III.1.3. Thermogrammes (DSC/ATG)

La figure 26 ci-dessous présente les courbes de DSC et d'ATG des poudres de coquilles d'œufs de poules.

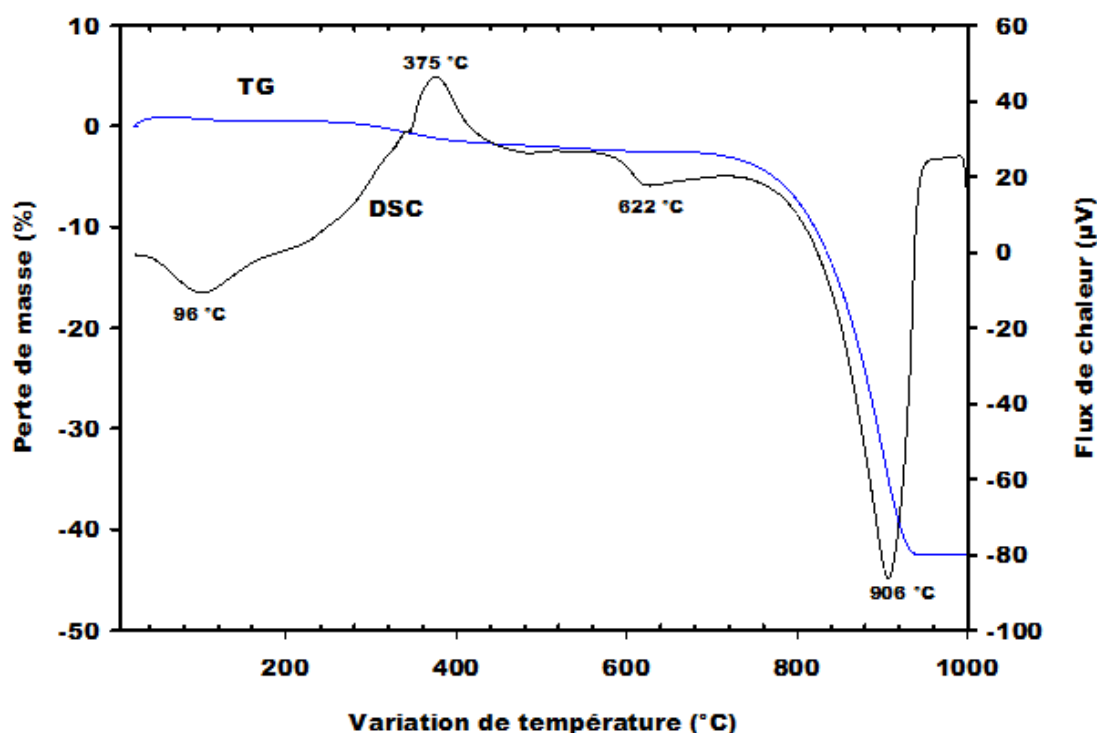


Figure 26 : Thermogrammes d'ATG et de DSC des poudres de coquilles d'œufs.

On observe sur la courbe de DSC, un pic endothermique autour de 96 °C accompagné d'une perte de masse sur la courbe d'ATG correspondant à l'évaporation d'eau adsorbée (**Bashir et Munusamy, 2016**). La courbe de DSC présente un pic exothermique autour de 375 °C accompagnée d'une faible perte de masse. Ce pic est attribuable à la décomposition de la matière organique (**Freire et Holanda, 2006 ; Bashir et Munusamy, 2016**). Le pic endothermique autour de 622 °C sur la courbe de DSC mais ne s'accompagnant d'aucune perte de masse sur la courbe d'ATG suggère que cet accident n'est pas dû à une déshydroxylation mais plutôt à la décomposition de l'aragonite en une phase amorphe intermédiaire (**Bashir et Munusamy, 2016**). Le pic endothermique sur la courbe de DSC à environ 906 °C est accompagné d'une perte de masse sur la courbe d'ATG. Ce phénomène est attribué à la décomposition du calcium carbonate suivant l'équation :



III.1.4. Micrographies couplées à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La figure 27 présente les micrographies couplées aux microanalyses des poudres de coquilles d'œufs de poules. La morphologie des coquilles d'œufs observée avec des

grossissements de 1000x et 5000x montre que les cristaux de la calcite sont agglomérés. La microanalyse de la zone sélectionnée indique une forte concentration en Ca, confirmant la teneur élevée en CaO dans les poudres de coquilles d'œufs de poules comme l'a montré sa composition chimique (Tableau II).

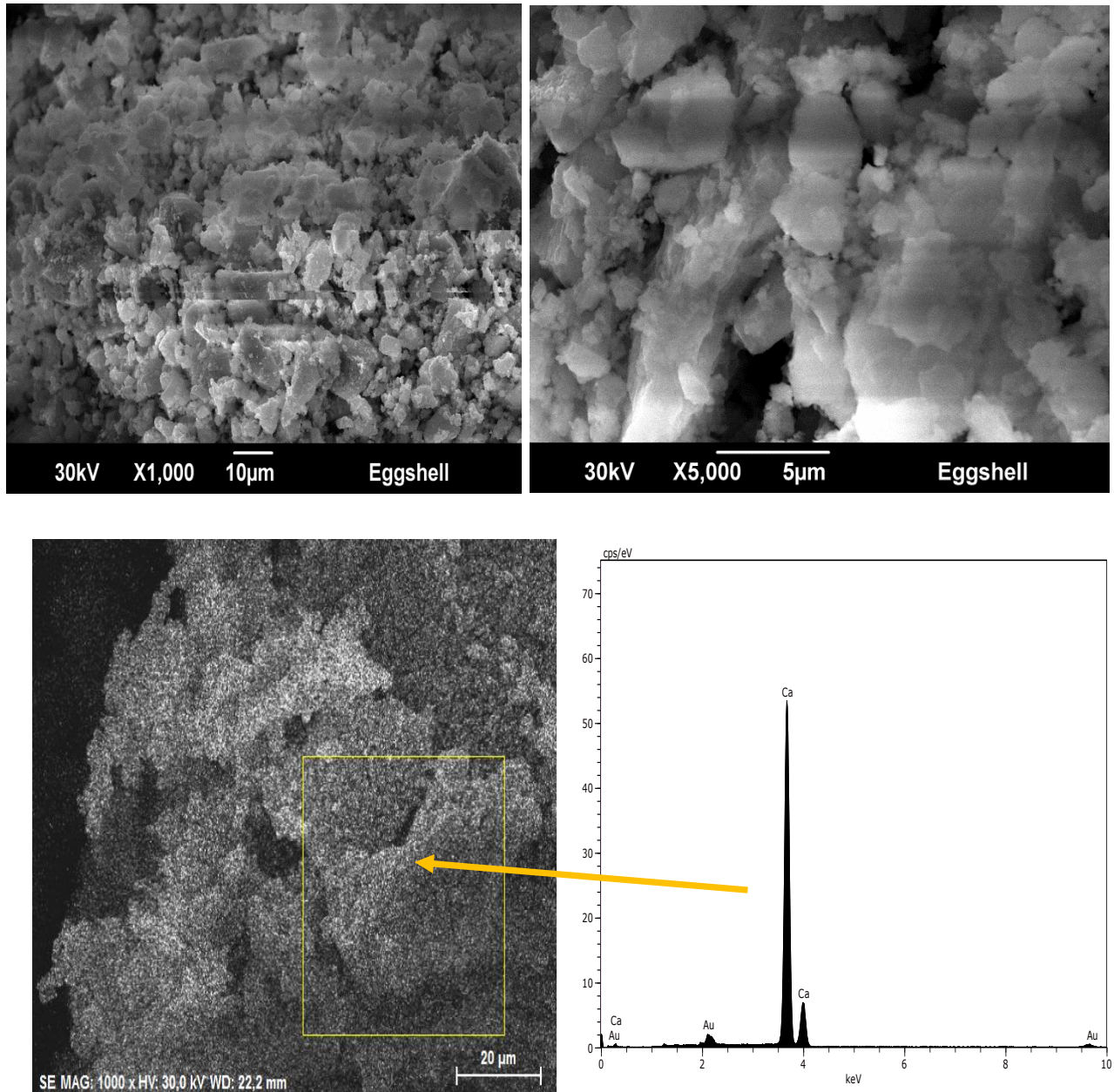


Figure 27 : Microphotographies couplées aux microanalyses des poudres de coquilles d'œufs de poules.

III.2. Influence du rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du calcium aluminate hydraté synthétique sur les propriétés microstructurales et les résistances à la compression des composites géopolymères

III.2.1. Diffractogrammes de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des composites géopolymères GCA00, GCA04, GCA12 et GCH sont présentés sur la figure 28.

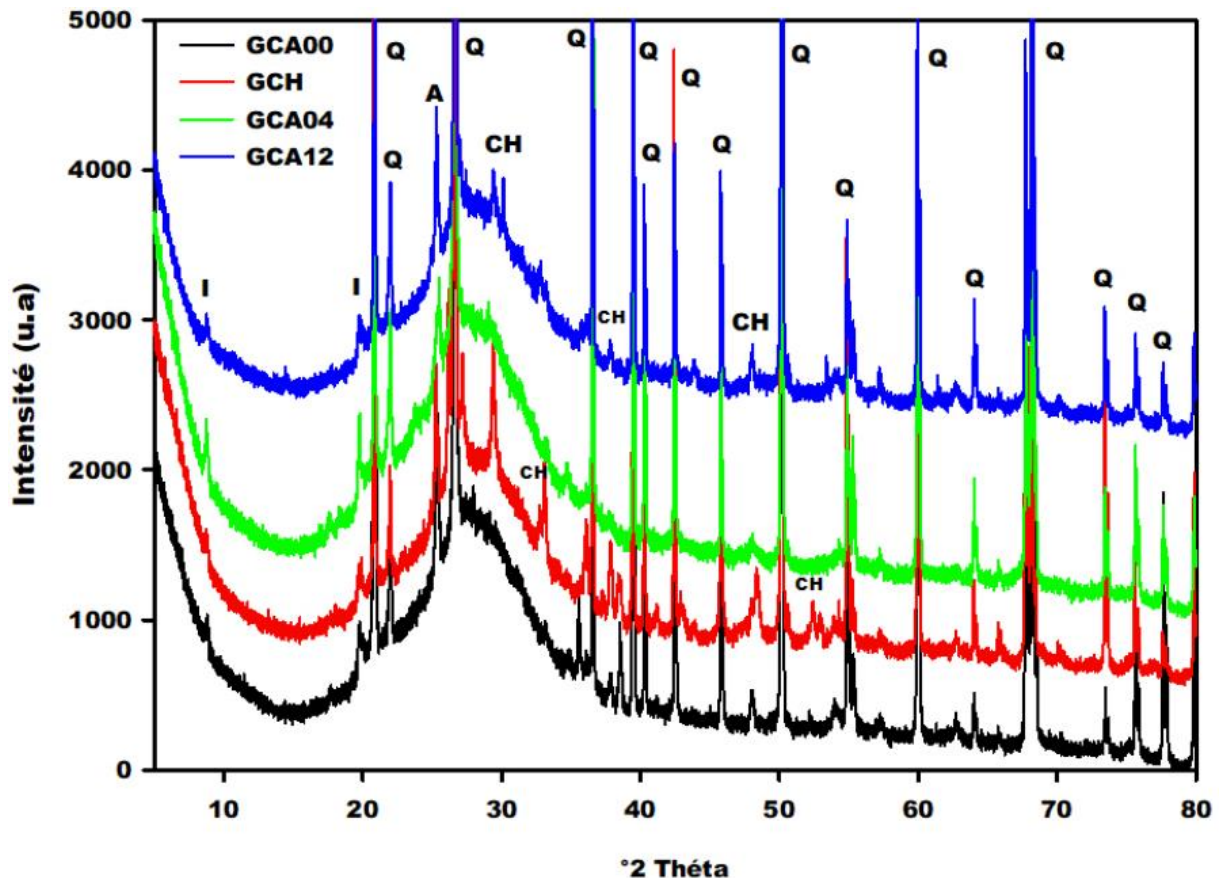


Figure 28 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GCA00, GCA04, GCA12 et GCH (A : Anatase, CH : Calcium hydroxyde, I : Illite, Q : Quartz).

On observe sur tous les diffractogrammes, les pics de l'illite, de l'anatase et du quartz. Ce qui montre que ces phases cristallines restent inertes pendant le processus de géopolymérisation. Les diffractogrammes de rayons X des composites géopolymères utilisant le CH et le CA12 comme additifs montrent les pics du calcium hydroxyde. Cette observation suggère qu'il réagit partiellement pendant le processus de géopolymérisation. Il est important de mentionner que les pics du calcium hydroxyde sont plus nombreux sur le diffractogramme de rayons X de GCH. Ce qui montre que cet échantillon est plus concentré en Ca et en ions

OH⁻. L'excès de calcium et d'ions hydroxyde affecteraient négativement les résistances à la compression de GCH comme discuté ci-dessous. On observe aussi que le calcium aluminium oxyde hydraté (CAOH), les aluminés amorphe et cristalline observés sur les diffractogrammes de rayons X de CA04 et de CA12 (Fig. 17) sont absentes sur ceux des matériaux géopolymères GCA04 et GCA12. Ce qui traduit le fait que ces minéraux ont réagi pendant le processus de géopolymérisation. En plus de ces phases cristallines, tous les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères présentent un dôme entre 18 et 38° (2 θ). Ce dôme apparaît entre 15 et 35° (2 θ) sur le diffractogramme de rayons X du metakaolin (Fig. 11). Le déplacement de ce dôme vers des valeurs élevées de 2 θ correspond à la formation d'un liant amorphe dénommé (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) (Fernandez-Jiménez et Palomo, 2005 ; Tchakouté et al., 2013a). Ce dôme est plus et moins prononcé respectivement sur les diffractogrammes de rayons X de GCA04 et de GCH. Cette observation pourrait être attribuée à une longue et petite chaîne respectivement des réseaux poly(sialate-siloxo) des échantillons GCA04 et GCH. Ce qui pourrait affecter positivement et négativement les résistances à la compression respectives des matériaux géopolymères GCA04 et GCH comme discuté ci-dessous.

III.2.2. Spectres infrarouges

La figure 29 ci-dessous présente les spectres infrarouges des matériaux géopolymères GCA00, GCA04, GCA12 et GCH.

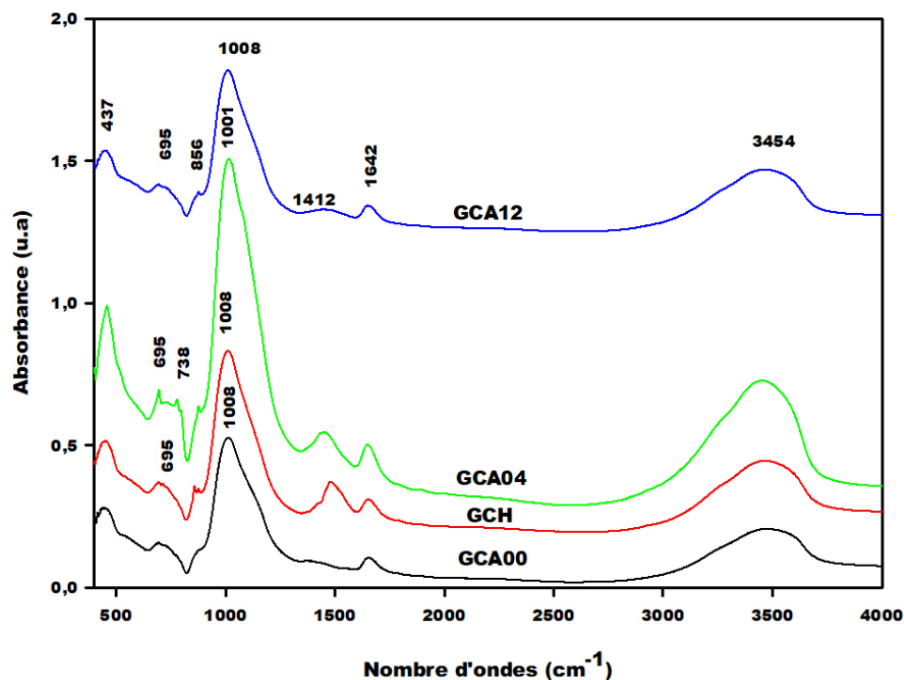


Figure 29 : Spectres infrarouges des matériaux géopolymères GCA00, GCA04, GCA12 et GCH.

Les bandes d'absorption à 437 et à 856 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux modes de vibrations des liaisons Si-O et Si-OH (Elimbi et al., 2014). Celles à 695 cm^{-1} correspondent aux liaisons Si-O-Si du quartz (Tchakouté et al., 2020). Cette observation corrobore les résultats de la DRX (Fig. 28) qui ont montré les pics du quartz sur les diffractogrammes de tous les matériaux géopolymères. Les bandes à 1412 cm^{-1} sont affectables aux modes de vibration des carbonates CO_3^{2-} provenant de la réaction entre le sodium et le CO_2 de l'atmosphère (Kaze et al., 2018 ; Assaedi et al., 2020). Quant aux bandes à 1642 et à 3454 cm^{-1} , elles correspondent respectivement aux vibrations d'élongations et d'étirements des liaisons H-O-H et -OH des molécules d'eaux. Celle à 738 cm^{-1} présente uniquement sur le spectre IR de GCA04 est assignable aux liaisons Si-O-Al^{IV}. Les bandes principales à 1001 cm^{-1} sur le spectre IR de GCA04 et à 1008 cm^{-1} sur les spectres IR de GCA00, GCA12 et GCH sont attribuables aux modes de vibrations symétriques et asymétriques des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. Cette bande apparaît à 1083 cm^{-1} sur le spectre IR du metakaolin (Fig. 19). Le déplacement de cette bande vers de faibles valeurs de nombres d'ondes sur les spectres IR des matériaux géopolymères corrobore le décalage observé précédemment sur leurs diffractogrammes de rayons X (Fig. 28). Cette bande décale de 82 cm^{-1} pour GCA04 et de 75 cm^{-1} pour GCA00, GCA12 et GCH. Ce décalage élevé de la bande principale de 82 cm^{-1} pour GCA04 comparé aux autres et la bande à 738 cm^{-1} présente uniquement sur le spectre IR de GCA04 seraient dus à l'inclusion d'une quantité élevée d'aluminium provenant du metakaolin et du calcium aluminate hydraté CA04 dans les réseaux de GCA04. Cet aluminium en coordinence IV permet de contenir plus d'eau chimiquement liée dans la structure de GCA04 et contribue à stabiliser son réseau (Mélélé et al., 2018). La grande quantité d'eau chimiquement liée dans la structure de GCA04 est confirmée par la bande à 3454 cm^{-1} qui est plus prononcée sur son spectre IR. Ce grand décalage de la bande principale de GCA04 comparé aux autres serait également lié à l'augmentation de la phase amorphe provenant de l'alumine amorphe dans la structure de GCA04. Ce qui implique l'augmentation du degré de géopolymérisation de GCA04 et qui permet d'avoir plus de sites de nucléation.

III.2.3. Résistances à la compression

Les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères sont présentées sur la figure 30.

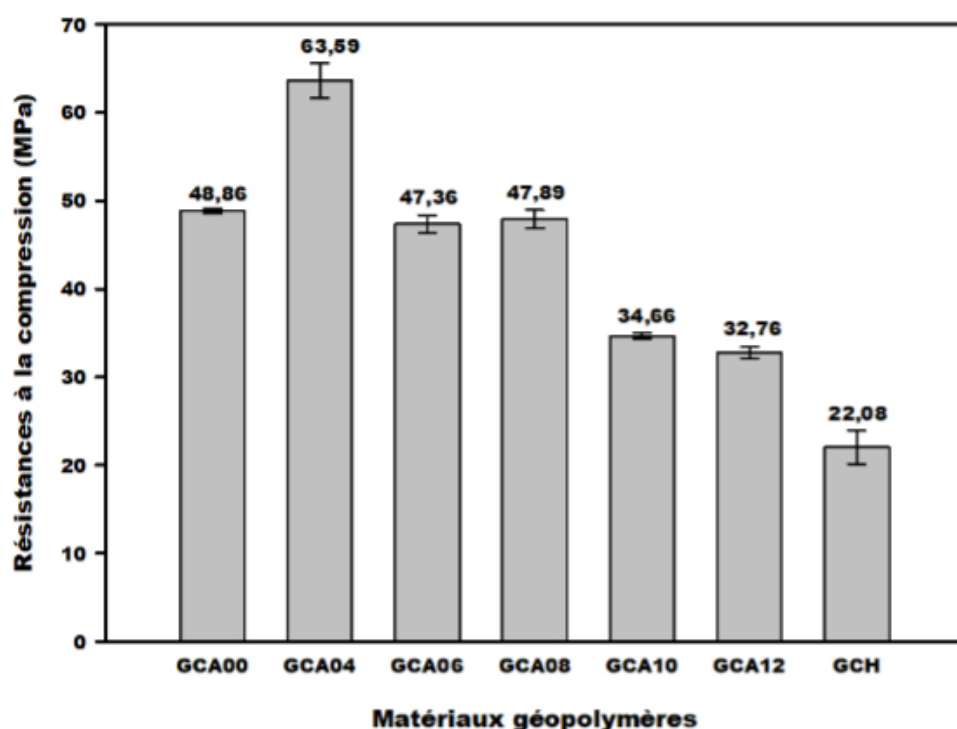


Figure 30 : Résistances à la compression des matériaux géopolymères synthétisés.

Il en ressort que les matériaux géopolymères GCA00, GCA04, GCA06, GCA08, GCA10, GCA12 et GCH ont respectivement 48,86 ; 63,59 ; 47,36 ; 47,89 ; 34,66 ; 32,76 et 22,08 MPa comme résistances à la compression. La résistance à la compression augmente de 30% lorsqu'on quitte du matériau géopolymère sans additif (GCA00) à celui utilisant le calcium aluminate hydraté de rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale à 0,4 (CA04) comme additif. Cette augmentation de la résistance à la compression serait due à l'incorporation d'une quantité suffisante d'alumine dans le réseau de GCA04. Celui-ci accélère la dissolution du liant et facilite la progression des réactions de polycondensation (Vafaei et Allahverdi, 2016). Ce qui contribue par conséquent à stabiliser le réseau de GCA04. Cette incorporation d'une quantité suffisante d'alumine dans la structure de GCA04 est confirmée par la faible valeur du nombre d'onde de la bande principale et aussi de la bande à 738 cm^{-1} présente uniquement sur le spectre IR de GCA04 (Fig. 29). La valeur élevée de la résistance à la compression des matériaux géopolymères GCA04 pourrait également être attribuée à la faible concentration de calcium dissoute dans le liant du matériau géopolymère GCA04 car dans cette étude, c'est CA04 qui a la concentration en calcium dissoute la plus faible. Ce qui conduit conséquemment à la libération des espèces silicium et aluminium qui pourront s'insérer dans le réseau du matériau géopolymère GCA04 (Rakhimova et Rakhimov, 2019). Cette insertion pourrait conduire à une chaîne (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) plus longue et augmenter par conséquent

les valeurs des résistances à la compression de l'échantillon GCA04. Ce résultat est en accord avec les résultats de la DRX (Fig. 28) qui ont montré que le dôme observé sur le diffractogramme du matériau géopolymère GCA04 est plus prononcé par rapport aux autres. La diminution des valeurs de la résistance à la compression (48,5%) des matériaux géopolymères lorsqu'on passe de CA04 à CA12 comme additifs serait due à un excès de calcium dans le réseau du matériau géopolymère GCA12. Cet excès de calcium empêche la réaction de polycondensation en favorisant plutôt un durcissement rapide et/ou une réaction incomplète du système. Cette observation permet d'obtenir des matériaux géopolymères aux faibles résistances à la compression (Allali et al., 2016). Ceci est en accord avec la DRX qui a montré la présence des pics du calcium hydroxyde sur le diffractogramme de rayons X de GCA12 (Fig. 28). La chute drastique de la résistance à la compression de 54,8% des matériaux géopolymères utilisant le calcium hydroxyde comme additif par rapport au matériau sans additif serait également due à un excès de calcium dans le réseau de GCH. En plus de cet excès de calcium dans la structure du matériau géopolymère GCH, cette diminution drastique de la résistance à la compression pourrait aussi être attribuée à un excès de concentration en ions OH^- . Cet excès de concentration en ions OH^- entraîne une précipitation rapide des gels aluminosilicates permettant d'obtenir des matériaux géopolymères dont les résistances à la compression sont faibles. Ce résultat est en accord avec ceux de la DRX qui ont montré des pics du calcium hydroxyde sur le diffractogramme de GCH (Fig. 28). En plus, la faible valeur de la résistance à la compression de GCH serait liée à sa chaîne (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) qui est moins dense car l'excès de Ca et d'ions OH^- dans sa structure empêcherait la réaction de polycondensation mais favoriserait plutôt un durcissement rapide et une réaction incomplète. Ceci est en accord avec le dôme observé sur le diffractogramme de rayons X de GCH qui est le moins prononcée et aussi par la présence importante des pics du calcium hydroxyde comparée à ceux de GCA12 sur leurs diffractogrammes de rayons X (Fig. 28).

III.2.4. Microstructure

La figure 31 présente les micrographies des matériaux géopolymères GCA00, GCA04, GCA12 et GCH.

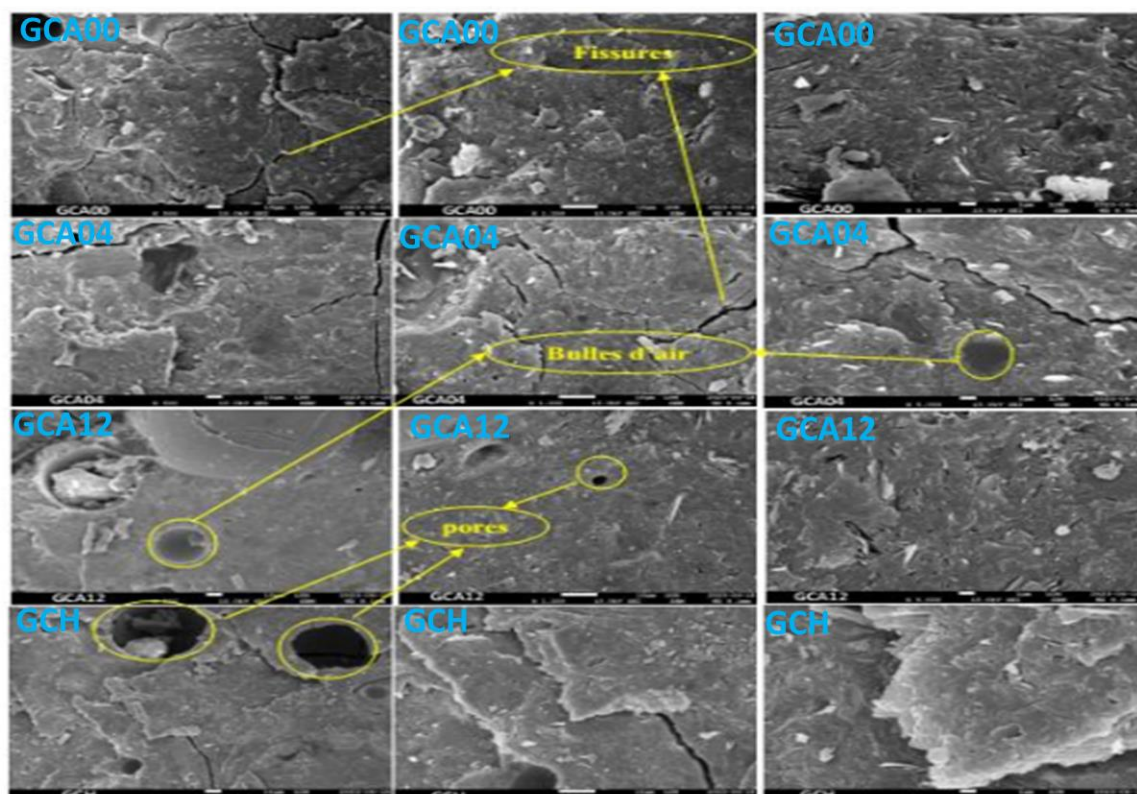


Figure 31 : Micrographies des matériaux géopolymères GCA00, GCA04, GCA12 et GCH aux grossissements 500x, 1200x et 5000x.

Sur ces micrographies, on observe des bulles d'air qui sont dues au départ de l'eau encastrée dans le réseau des matériaux géopolymères. On y observe également des fissures. Elles résultent de la résistance des matériaux géopolymères lors des mesures mécaniques. Toutefois, sur les micrographies des matériaux géopolymères GCA12 et GCH, on remarque la présence des pores. Ils constituent les vides contenus dans la matrice de ces matériaux et contribuent à fragiliser leurs réseaux. Ce qui corrobore les résultats des résistances à la compression (Fig. 29) qui ont montré que GCA12 et GCH avaient les plus faibles valeurs. En plus de ces pores, on a la présence d'une zone blanche ayant un aspect spongieux sur les micrographies des matériaux géopolymères utilisant le calcium hydroxyde comme additif (GCH) qui serait due à un excès de calcium. Ceci est également en accord avec les résultats des résistances à la compression et de la diffractométrie de rayons X qui ont respectivement révélé que la valeur de GCH était la plus faible (Fig. 30) et la présence d'une quantité élevée des pics de réflexion du calcium hydroxyde sur le diffractogramme de GCH (Fig. 28).

III.2.5. Conclusion

Les calciums aluminates hydratés synthétisés avec les rapports molaires $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égaux à 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 et 1,2 et le calcium hydroxyde ont été synthétisés en utilisant les coquilles d'œufs de poules et la bauxite calcinée. Ils ont ensuite été utilisés comme additifs en substituant le metakaolin par 10% en masse afin de produire des matériaux géopolymères. Le durcisseur utilisé a été une solution de sodium silicate à base des cendres de balles de riz ayant pour rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,6. Il en ressort que les microstructures des matériaux géopolymères sont homogènes, compactes et denses. Toutefois, celle du matériau géopolymère utilisant le calcium hydroxyde (GCH) possède des zones qui ont des aspects spongieux riches en calcium. En plus, de la microstructure de GCH, celle du matériau géopolymère utilisant le calcium aluminate hydraté de rapport molaire 1,2 (GCA12) comme additif possède des pores. Les résistances à la compression des matériaux géopolymères augmentent de 48,86 à 63,59 MPa (soit 30%) lorsqu'on passe du matériau géopolymère sans additif (GCA00) à celui utilisant le calcium aluminate hydraté de rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale à 0,4 comme additif (GCA04). Ensuite, elle chute de 63,59 à 32,76 MPa (soit 48,5%) lorsque le rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de l'additif passe de 0,4 à 1,2. La chute la plus élevée de la résistance à la compression (54,8%) s'observe lorsque le calcium hydroxyde est utilisé comme additif. Ce résultat montre que le rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du calcium aluminate hydraté permettant de produire les matériaux géopolymères à base de metakaolin avec les résistances à la compression optimales est de 0,4.

III.3. Influence du calcium aluminat hydraté et du mélange calcium aluminat et silicate hydratés sur les résistances à la compression et la microstructure des composites géopolymères

III.3.1. Diffractogrammes de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères utilisant le calcium aluminat hydraté (GCN0, GCN10 et GCN20) et le mélange de calcium (aluminat + silicate) hydratés (GCACS) comme additifs sont présentés sur la figure 32.

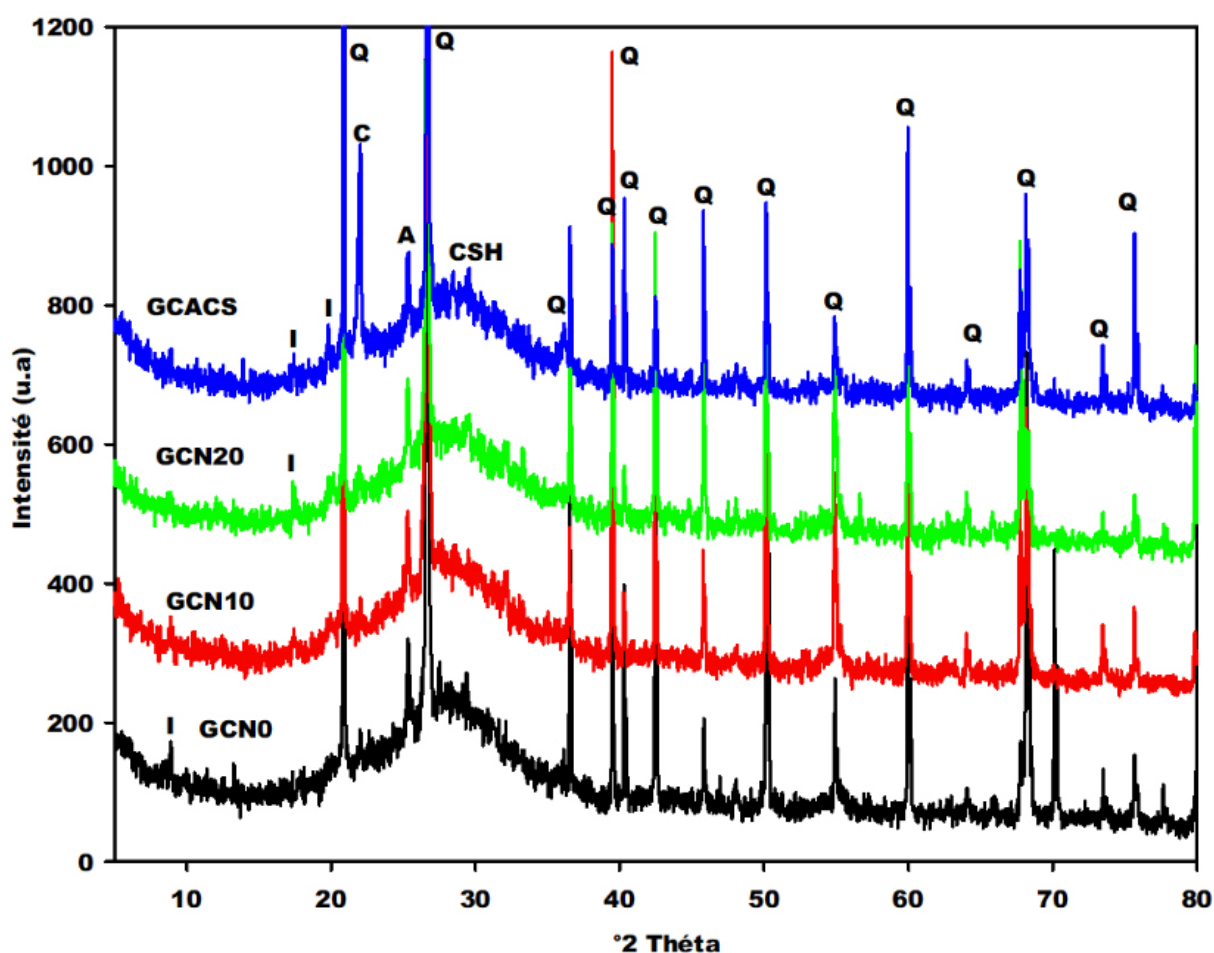


Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS (I, C, A, Q, et CSH représentent respectivement les pics de l'illite, de la cristobalite, de l'anatase, du quartz et du calcium silicate hydraté).

Ces diffractogrammes indiquent un halo de diffraction entre 19 et 40° (2θ). Ce halo de diffraction apparaît entre 15 et 35° (2θ) sur le diffractogramme du metakaolin (Fig. 11). Le déplacement de ce dôme vers des valeurs élevées de 2θ correspond à la formation d'un liant amorphe appelé réseau poly(sialate-siloxo). En plus du liant amorphe, ces diffractogrammes

indiquent les pics de l'illite, de l'anatase et du quartz. Le diffractogramme de rayons X de GCACS montre le pic principal de la cristobalite à environ 4,05 Å. Ce minéral était présent sur le diffractogramme de rayons X du calcium silicate hydraté (CSH) (Fig. 18) suggérant que ce minéral ne réagit pas ou réagit partiellement pendant le processus de géopolymérisation. D'autres minéraux tels que le calcium silicate hydraté (CSH) et le calcium hydroxyde (CH) observés sur le diffractogramme de rayons X de CSH (Fig. 18), les aluminés amorphe et cristalline, le calcium aluminium oxyde hydraté (CAOH) détectés sur le diffractogramme de rayons X de CA04 (Fig. 17) sont absents sur ceux des matériaux géopolymères : ce qui implique que ces minéraux ont réagi pendant le processus de géopolymérisation.

III.3.2. Spectres infrarouges

La figure 33 ci-dessous présente les spectres infrarouges des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et de GCACS.

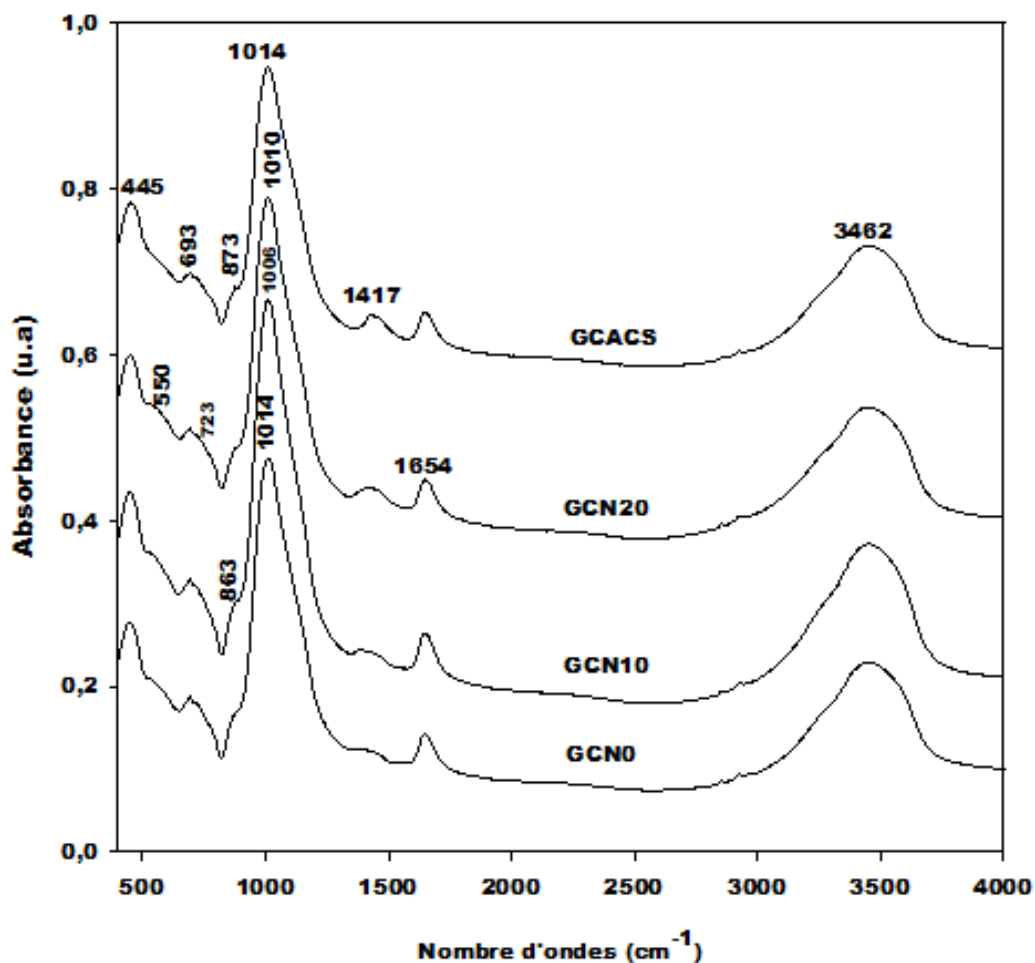


Figure 33 : Spectres infrarouges des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.

Les bandes d'absorptions à 445 et à 550 cm^{-1} sur les spectres infrarouges des matériaux géopolymères sont attribuables respectivement aux modes de vibrations des liaisons Si-O et Si-O-Al^{VI}. Celles à 693 et 723 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux liaisons Si-O-Si du quartz et Si-O-Al^{IV}. La bande à 863 cm^{-1} sur les spectres infrarouges de GCN0, GCN10 et GCN20 est assignée aux modes de vibrations des liaisons des groupements silanol (Si-OH). Les bandes à 873 et 1417 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de GCACS sont les bandes caractéristiques de la calcite et sont attribuées aux modes de vibrations des liaisons C-O. Les bandes d'absorptions à 1654 et à 3462 cm^{-1} sur les spectres infrarouges de tous les matériaux géopolymères correspondent respectivement aux vibrations d'élongations et d'étirements des liaisons H-O-H et -OH des molécules d'eaux. Les bandes d'absorptions à 1014 cm^{-1} sur les spectres infrarouges de GCN0 et de GCACS puis à 1006 et 1010 cm^{-1} respectivement sur les spectres infrarouges de GCN10 et GCN20 appartiennent aux modes de vibrations symétriques et asymétriques des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al. Cette bande apparaît sur le spectre infrarouge du metakaolin à 1083 cm^{-1} (Fig. 19). Le déplacement de cette bande vers de faibles valeurs de nombre d'onde sur le spectre des matériaux géopolymères corrobore bien le décalage des halos de diffraction précédemment observés sur les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères (Fig. 31). Cette bande se déplace de 69 cm^{-1} pour GCN0 et GCACS puis de 77 et 73 cm^{-1} respectivement pour GCN10 et GCN20. Le plus grand déplacement de la bande principale de tous les matériaux est observé sur GCN10. Ceci pourrait être attribué à l'incorporation d'une grande quantité d'aluminium provenant du metakaolin et du calcium aluminate hydraté dans les réseaux tétraédriques des matériaux géopolymères. D'après les travaux de **Mélélé et al. (2018)**, une quantité importante d'aluminium en coordinence IV dans la structure du matériau géopolymère conduit à plus d'eau chimiquement liée dans sa structure. Cette eau contribue à stabiliser la structure du géopolymère. On observe que la substitution du metakaolin par 10% de calcium aluminate hydraté diminue plus la valeur du nombre d'onde de la bande principale de GCN10 par rapport à GCN0 et GCN20. Ceci pourrait être lié à l'augmentation de la phase amorphe dans la structure du matériau géopolymère et conduit à l'accroissement du degré de géopolymérisation. Ceci est responsable du déplacement important de cette bande vers les faibles valeurs du nombre d'ondes (1006 cm^{-1}) et correspond à la substitution de Si-O-Si par Si-O-Al dans les sites tétraédriques. En outre, l'augmentation du pourcentage de CA04 de 10 à 20% conduit à l'accroissement de la valeur du nombre d'onde de la bande principale de 1006 à 1010 cm^{-1} . Cette augmentation de 1006 à 1010 cm^{-1} quand le metakaolin est substitué par 20% de CA04 pourrait être attribuée à une faible incorporation de l'aluminium en coordinence IV dans le réseau du matériau géopolymère.

III.3.3. Résistances à la compression

Les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères GCN0, GCN5, GCN10, GCN15 et GCN20 obtenus après substitution du metakaolin respectivement par 0, 5, 10, 15 et 20% en masse de calcium aluminate hydraté comme additif et ceux de GCA5CS5 et GCACS obtenus après substitution du metakaolin respectivement par 10 et 20% de calcium (aluminate + silicate) hydratés comme additif sont présentées sur la figure 34.

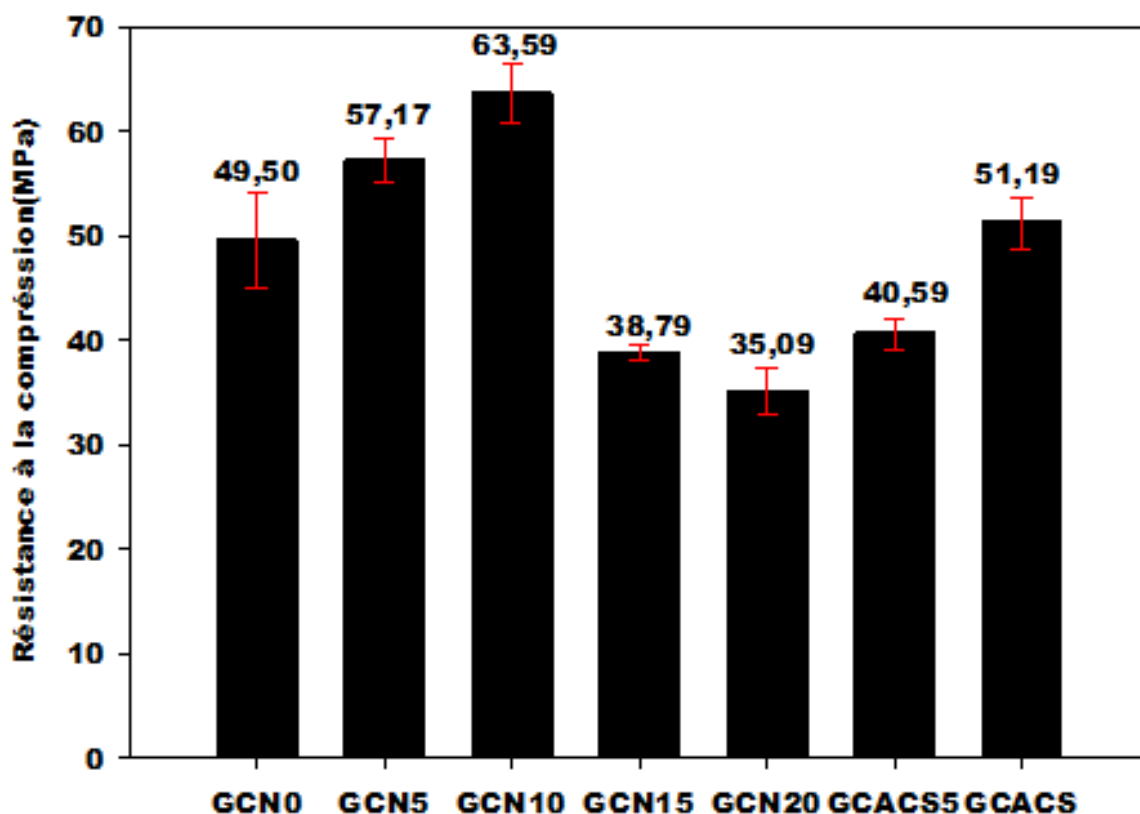


Figure 34 : Résistances à la compression des matériaux géopolymères synthétisés.

On observe que les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères augmentent de 49,50 à 63,59 MPa lorsque la substitution du metakaolin par le calcium aluminate hydraté croît de 0 jusqu'à 10%. Cependant, lorsque la substitution du metakaolin par le calcium aluminate hydraté est supérieure à 10%, la résistance à la compression décroît de 63,59 à 35,09 MPa. Cette figure indique aussi que les valeurs des résistances à la compression des matériaux géopolymères utilisant 10 et 20% en masse de calcium (aluminate + silicate) hydratés comme additif croient de 40,59 à 51,19 MPa. La valeur élevée de la résistance à la compression de GCN10 serait due à l'incorporation d'une quantité importante d'alumine dans son réseau qui contribue à le stabiliser. L'incorporation de plus d'alumine dans la structure de GCN10 est confirmée par la valeur de sa bande principale

observée sur le spectre infrarouge des matériaux géopolymères (Fig. 33). La chute de la résistance à la compression de 63,59 à 35,09 MPa lorsque le metakaolin est substitué par 15 et 20% de calcium aluminat hydraté pourrait être attribuée à un excès de CA04 dans les réseaux. L'excès de calcium aluminat hydraté dans la structure des matériaux géopolymères peut empêcher la réaction de polycondensation, favorisant la formation d'une structure fragile riche en aluminium qui diminue les valeurs des résistances à la compression. Ceci corrobore les résultats obtenus par **Fernandez-Jiménez et al. (2006)** qui ont rapporté qu'un réseau riche en aluminium produit des matériaux géopolymères avec des faibles valeurs de résistance à la compression. L'augmentation des résistances à la compression de 40,59 à 51,19 MPa lorsque 10 et 20% du mélange de calcium (aluminat + silicate) hydratés sont utilisés comme additifs serait liée à l'augmentation de l'aluminium, du silicium et du calcium dans le réseau géopolymère car la présence du calcium (aluminat + silicate) hydratés peut coexister avec les chaînes poly(sialate-siloxo) et conduire par conséquent à des valeurs de résistances à la compression élevées (**Khale et Chaudhary, 2007 ; Li et al., 2010 ; Phoo-Ngernkham et al., 2015**). La présence de la silice amorphe dans le mélange de calcium (aluminat + silicate) hydratés incorporé, peut augmenter des zones riches en silicium dans les réseaux des matériaux géopolymères. Ce qui contribue à accroître ces zones riches en silicium et par conséquent, leurs valeurs des résistances à la compression aussi.

III.3.4. Microstructures

a) Micrographies

La figure 35 présente les micrographies des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS. Les images ont été observées avec des grossissements de 100x, 1000x et 5000x afin de mieux apprécier la morphologie des matériaux géopolymères. Les micrographies des matériaux géopolymères ont des matrices compactes, homogènes et denses. Il apparaît sur les micrographies des matériaux géopolymères utilisant 20% de calcium aluminat hydraté comme additif (GCN20), des zones ayant un aspect spongieux qui pourraient être attribuées à un excès d'aluminium. Ce résultat est en accord avec la valeur de la résistance à la compression (Fig. 34) qui est la plus faible.

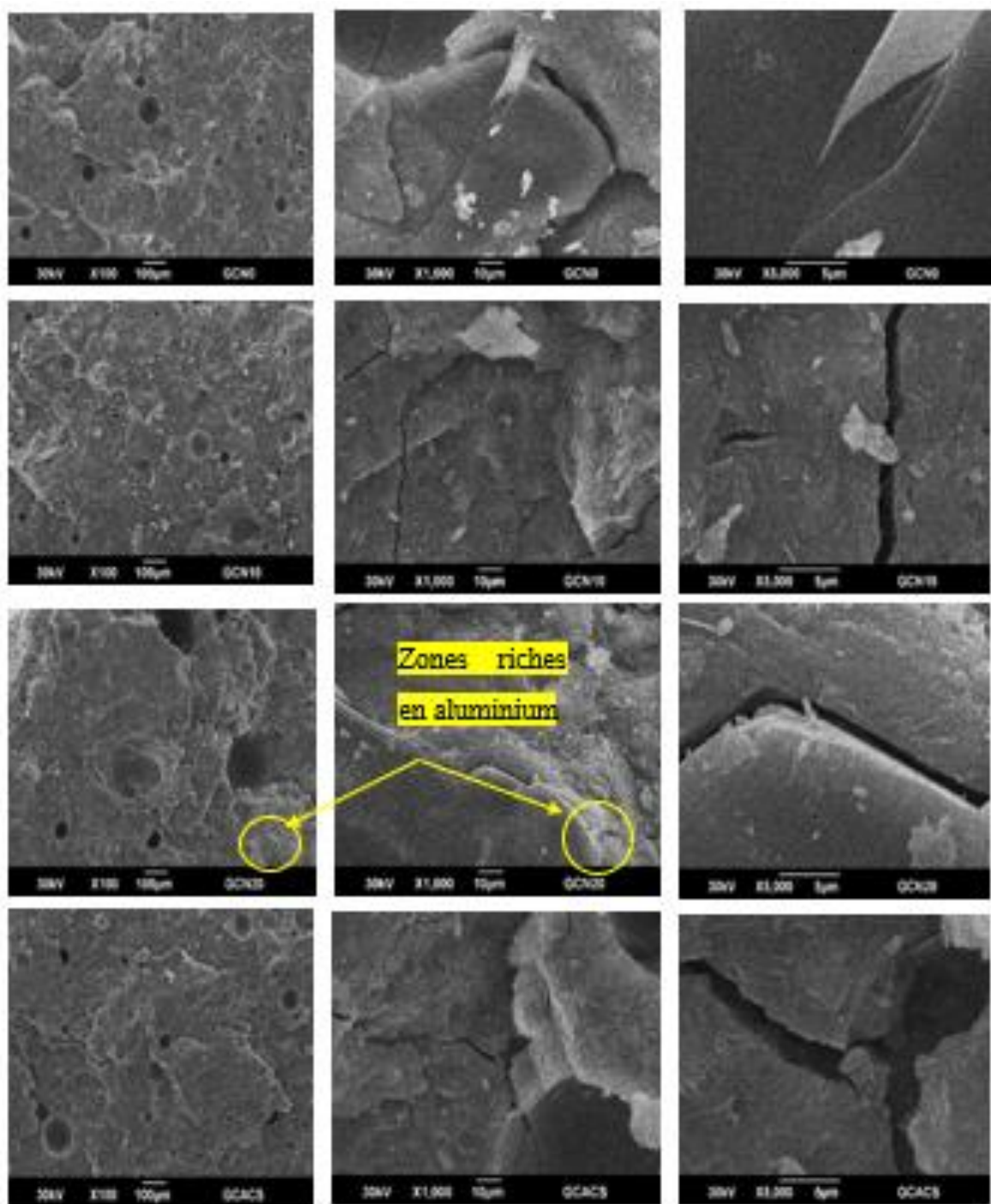


Figure 35 : Micrographies des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.

Les analyses de l'énergie dispersive à rayons X (EDS) des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS sont présentées respectivement sur les figures 35, 36, 37 et 38 ci-dessous. Les résultats de l'EDS de tous les matériaux géopolymères révèlent la présence des grains de quartz qui est confirmée sur leurs diffractogrammes de rayons X (Fig. 32). Ils

montrent aussi la présence d'une zone de silicium, d'aluminium et de sodium qui est attribuable aux réseaux poly (sialate-siloxo). Les images EDS des échantillons GCN10, GCN20 et GCACS indiquent la présence du calcium due à l'inclusion de cet élément dans leurs réseaux. En plus de la présence des grains de quartz, du calcium et de la phase géopolymère, les matériaux géopolymères obtenus en substituant le metakaolin par 20% de calcium aluminat hydraté (GCN20) présentent des zones riches en aluminium. Cette zone contribue à affaiblir la structure de ce matériau géopolymère. Ceci corrobore les plus faibles valeurs des résistances à la compression de cet échantillon (Fig. 33).

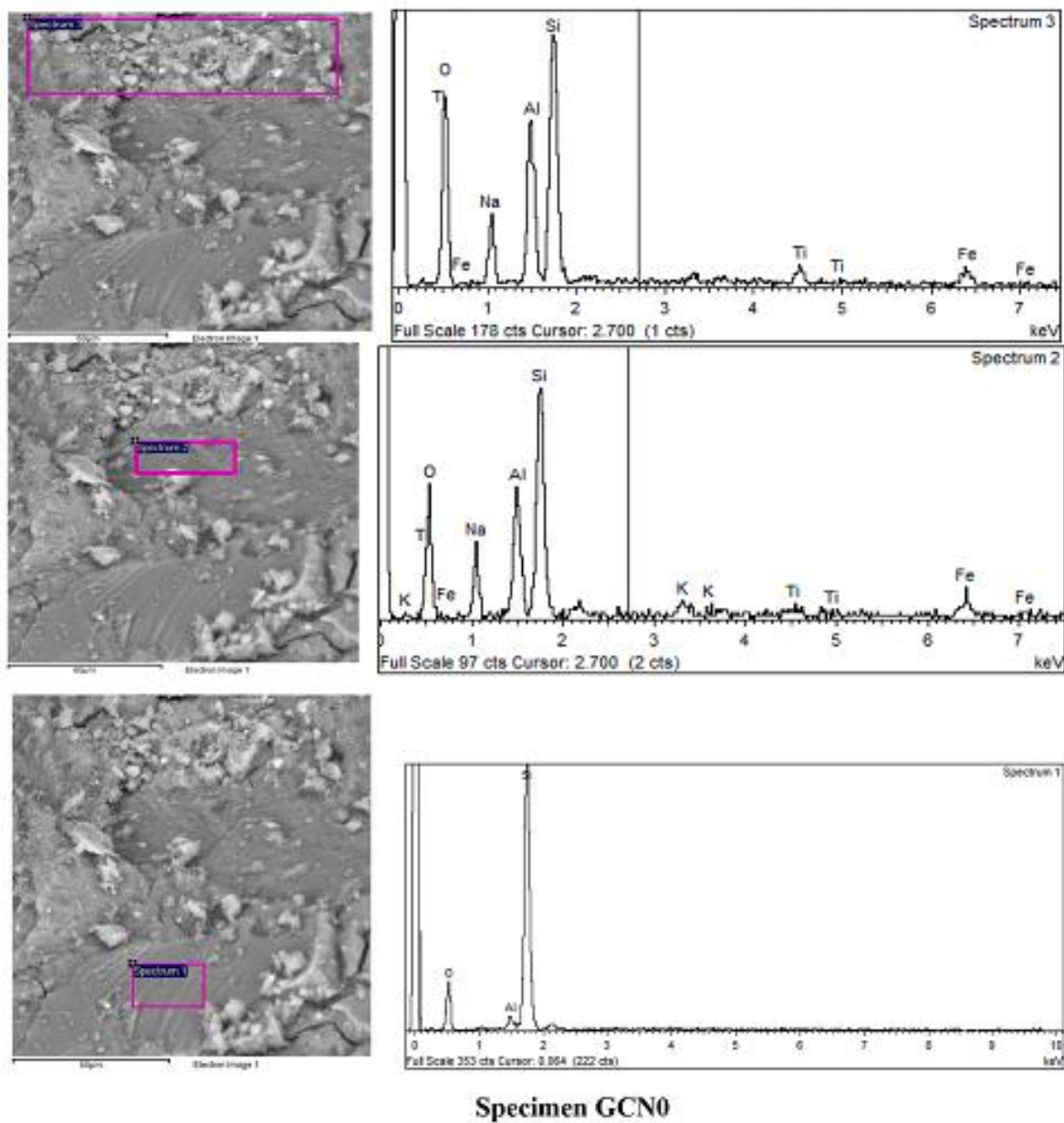


Figure 36 : Analyses d'énergie dispersive de rayons X (EDS) du matériau géopolymère GCN0.

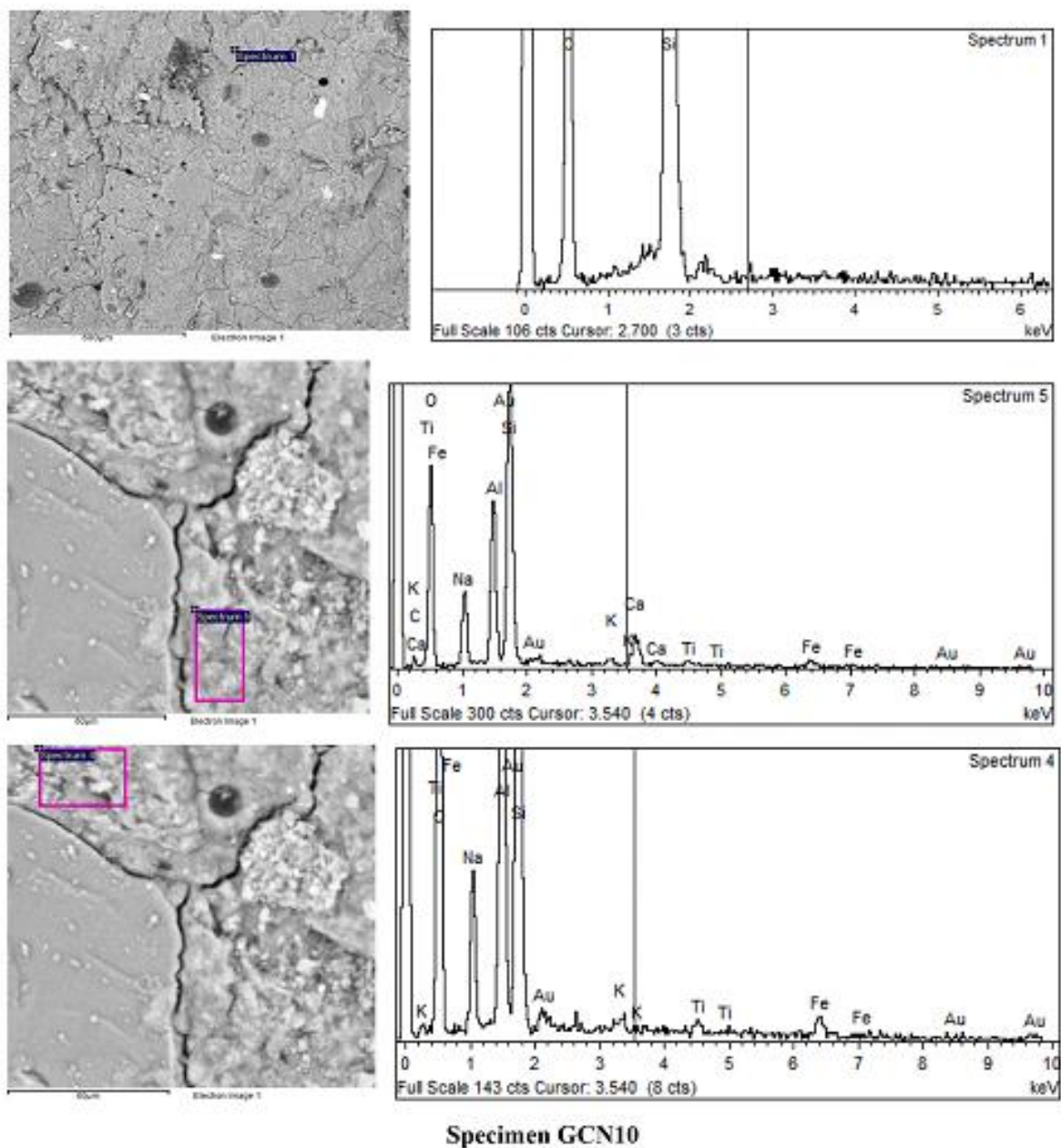


Figure 37 : Analyses d'énergie dispersive de rayons X (EDS) du matériau géopolymère GNC10.

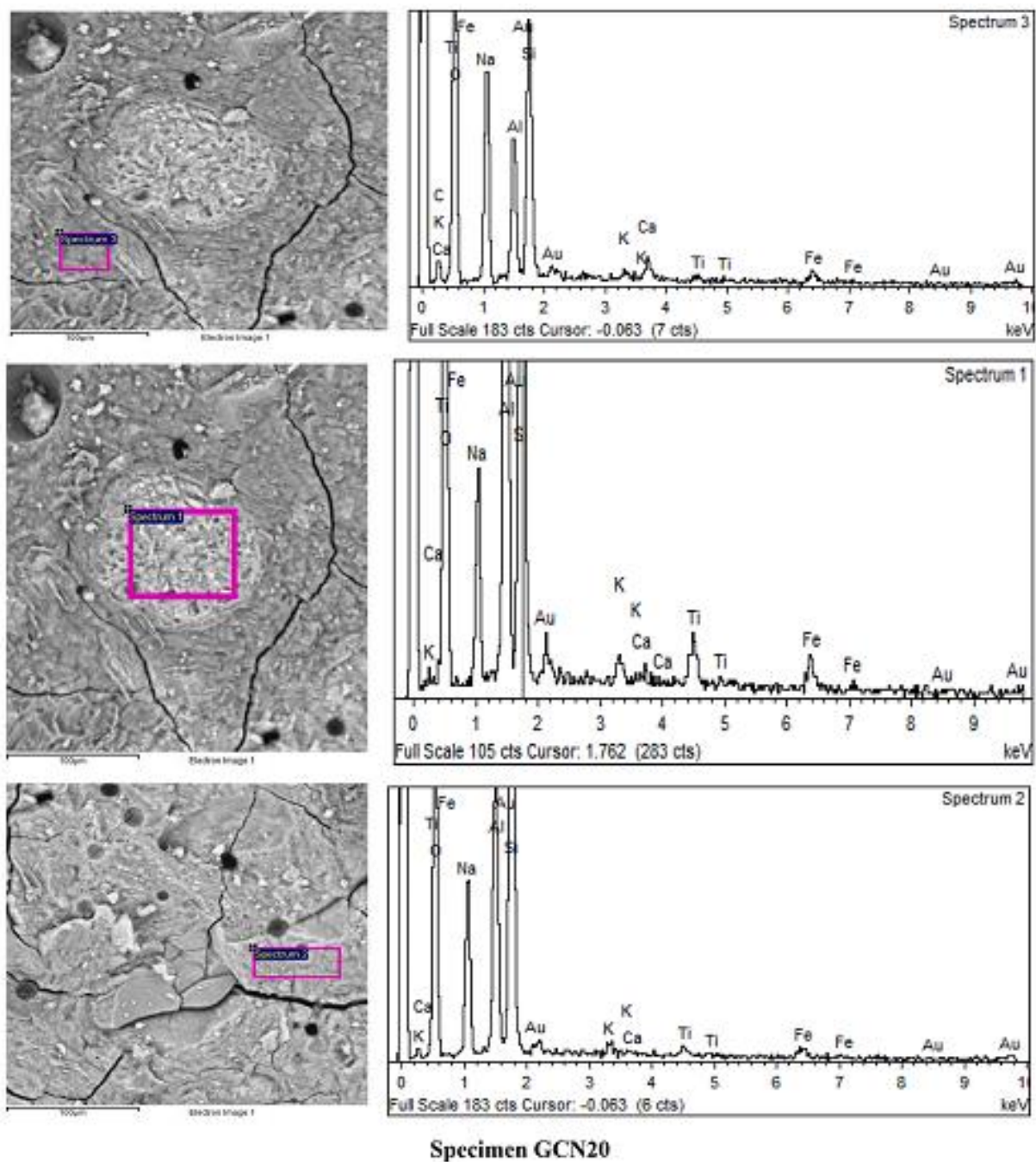


Figure 38 : Analyses d'énergie dispersive de rayons X (EDS) du matériau géopolymère GCN20.

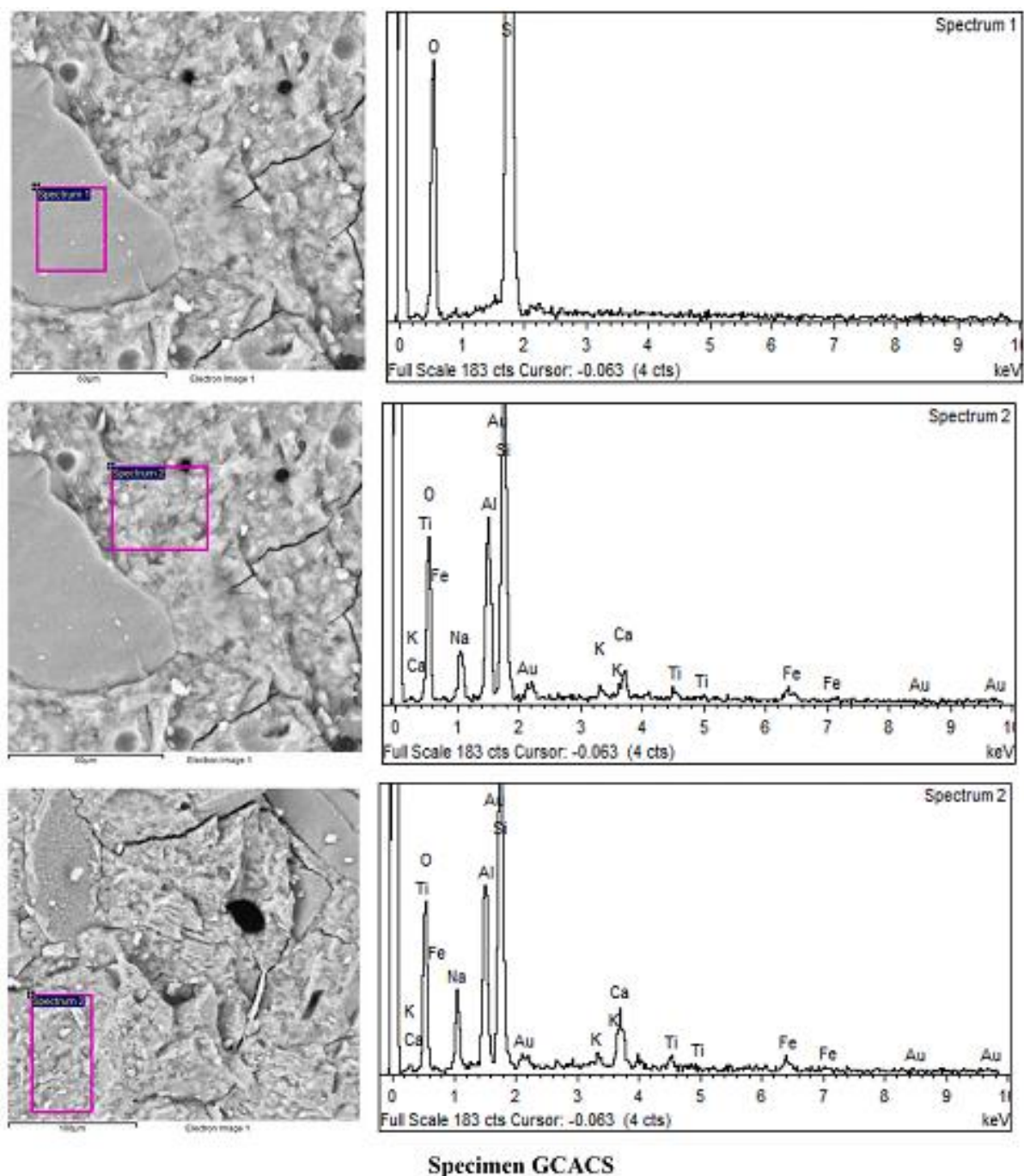


Figure 39 : Analyses d'énergie dispersive de rayons X (EDS) du matériau géopolymère GCACS.

b) Porosimétrie à intrusion de mercure (MIP)

Les volumes des pores cumulés et le logarithme différentiel en fonction des diamètres de la taille des pores mesurés par MIP des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS sont respectivement illustrés sur les figures 40 et 41. En plus, d'autres données de la porosité relative sont présentées dans le tableau IV.

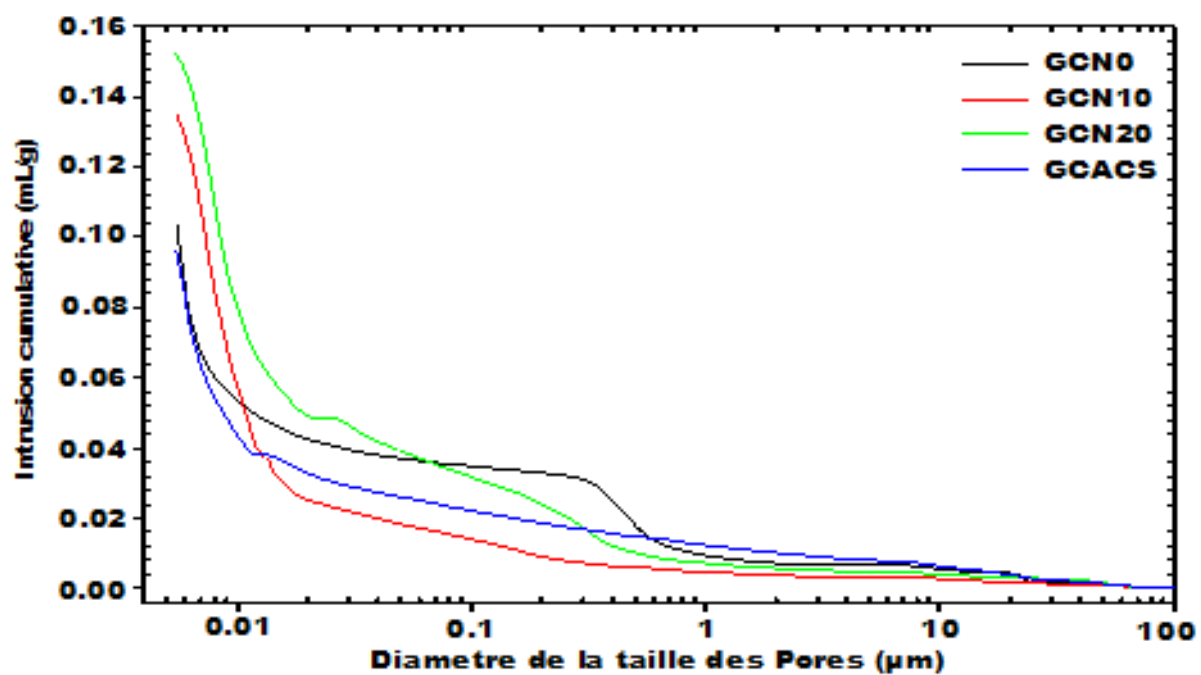


Figure 40 : Intrusion cumulative en fonction du diamètre de la taille des pores des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.

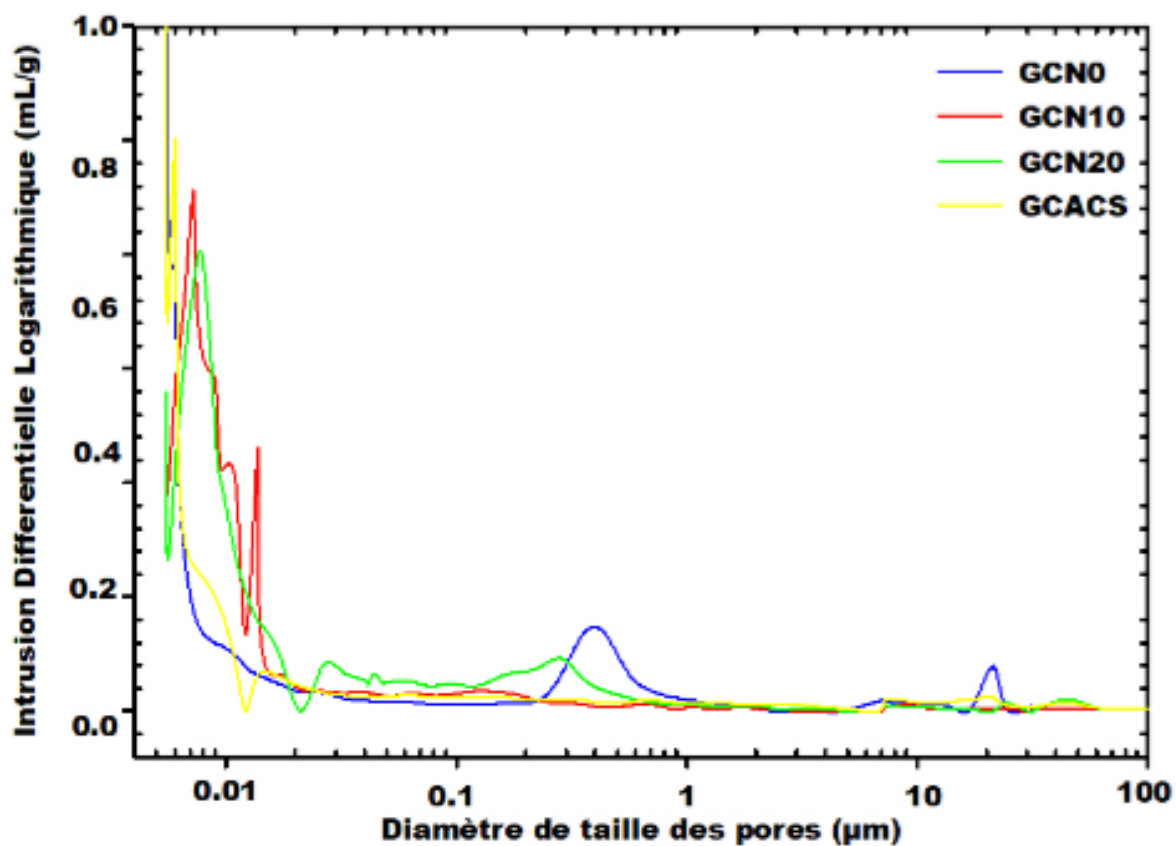


Figure 41 : Intrusion différentielle logarithmique en fonction du diamètre de taille des pores des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.

Tableau IV : Porosimétrie à intrusion de mercure des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS.

Spécimens	Volume total des pores (mm ³ /g)	Diamètre médian (nm)	Diamètre moyen des pores (nm)	Tailles des Diamètres des pores concentré (nm)	Quantité de pores capillaires (%)	Quantité de pores très fins (%)
GCN0	103,5	10,80	11,80	250-1000	34,94	65,06
GCN10	135,2	9,10	10,10	10-20	6,20	93,80
GCN20	152,4	10,40	12,20	100-800	28,80	71,20
GCACS	96,6	9,00	10,80	10-15	16,98	83,02

Les volumes des pores cumulés des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, et GCN20 sont respectivement 103,5 ; 135,2 ; et 152,4 mm³/g alors que celui de GCACS est 96,6 mm³/g. On observe que les valeurs des volumes des pores cumulés des matériaux géopolymères GCN0, GCN10 et GCN20 augmentent avec le pourcentage de substitution du metakaolin par le calcium aluminat hydraté. La valeur élevée du volume des pores cumulés de GCN20 correspondrait à un grand nombre de pores qui pourrait être attribué à la présence des zones fragiles (zones riches en aluminium) observées sur les micrographies de GCN20 (Fig. 38). La valeur du volume des pores cumulés de GCN10 est élevée par rapport à celle de GCN0 pourtant GCN10 a la plus grande valeur de résistance à la compression. Ceci pourrait être attribué à la présence d'une quantité importante de pores très fins dans la structure de GCN10. C'est fort de ce constat que la quantité de pores larges ou capillaires et des pores très fins contenue dans chaque échantillon a été estimée en utilisant les courbes des volumes des pores cumulés présentées sur la figure 40. Il apparaît que les pourcentages des pores capillaires contenus dans GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS sont respectivement de 34,94 ; 6,20 ; 28,80 et 16,98% (Tableau IV) alors que les pourcentages des pores fins présents dans ces échantillons sont respectivement à 65,06 ; 93,80 ; 71,20 et 83,02% (Tableau IV). Les quantités élevées des

pores capillaires et les quantités faibles de pores fins dans les matériaux géopolymères GCN0 et GCN20 sont en accord avec leurs valeurs des résistances à la compression comparées à celles de GCN10 et GCACS (Fig. 34). Les courbes des volumes des pores cumulés des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS indiquent que les diamètres moyens des pores sont respectivement de 11,80 ; 10,10 ; 12,20 et 10,80 nm (Tableau IV). Les diamètres moyens des pores des échantillons GCN10 et GCACS sont faibles par rapport à ceux de GCN0 et de GCN20. Ceci confirme que les matériaux géopolymères GCN10 et GCACS ont des pores ayant les diamètres moyens les plus faibles. Ce résultat corrobore bien ceux des résistances à la compression (Fig. 34) et les quantités de pores très fins dans la structure des échantillons GCN10 (93,80%) et GCACS (83,02%). La valeur élevée du diamètre moyen des pores de GCN20 comparée aux autres pourrait être liée à la présence des zones riches en aluminium qui contribuent à affaiblir le réseau et diminue par conséquent sa résistance à la compression. Sur la base de ce résultat, il ressort que les matériaux géopolymères de cette étude ont des mésopores dont la gamme varie de 10,10 à 12,20 nm dans leurs structures. Les valeurs des diamètres médians des pores des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS ont été estimées en utilisant 50% des volumes cumulés de chaque échantillon. Ceci signifie que la valeur du diamètre médian des pores de chaque spécimen correspond au point pour lequel la moitié des volumes des pores est large et l'autre moitié correspond à des petits pores. Ceci indique que les matériaux géopolymères synthétisés ont deux classes de pores à savoir : les pores fins et les pores capillaires. Il a été observé que le diamètre des pores capillaires de GCN0 est supérieur à 11 nm et celui de GCACS est supérieur à 10 nm. Cependant, ceux de GCN10 et GCN20 sont supérieurs à 10 nm. Les valeurs des diamètres médians des pores des échantillons GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS sont respectivement de 10,80 ; 9,10 ; 10,40 et 9,00 nm. Il en ressort que les diamètres médians des pores contenant 10% de calcium aluminat hydraté et 20% de calcium (aluminat + silicate) hydratés sont faibles par rapport à celui du matériau géopolymère sans additif (GCN0) et celui contenant 20% de calcium aluminat hydraté (GCN20). Ce résultat est en accord avec celui des pores capillaires et des pores fins contenus dans les matériaux géopolymères GCN10 et GCACS qui indique une faible quantité de pores capillaires et une quantité élevée des pores fins. Les logarithmes différentiels en fonction des diamètres des pores des matériaux géopolymères GCN0, GCN10, GCN20 et GCACS illustrés à la figure 41 indiquent une plage de diamètres de pores allant respectivement de 250 à 1000 ; 10 à 20 ; 100 à 800 et de 10 à 15 nm. On y observe que les matériaux géopolymères GCN10 et GCACS ont les faibles valeurs de diamètres de

pores. Ceci est en accord avec les valeurs élevées des résistances à la compression (Fig. 34) et aussi les faibles valeurs des diamètres moyens et médians des pores et des quantités élevées de pores fins dans la structure des matériaux géopolymères GCN10 et GCACS (Tableau IV).

III.3.5. Conclusion

Le calcium aluminate hydraté de rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale à 0,4 et le mélange calcium aluminate hydraté et calcium silicate hydraté avec pour rapports molaires CaO/SiO_2 et $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égaux à 0,4 ont été préparés à partir de la bauxite, des coquilles d'œufs de poules calcinées et des cendres de balles de riz. 0, 5, 10, 15 et 20% en masse de calcium aluminate hydraté, 10 et 20% en masse du mélange calcium aluminate et silicate hydratés ont été utilisés comme additifs au metakaolin dans le but d'étudier leur influence sur les résistances à la compression et la microstructure des matériaux géopolymères. Une solution de sodium silicate commerciale ayant pour rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, 1,6 a été utilisée comme durcisseur. Les matériaux géopolymères utilisant le calcium aluminate hydraté comme additif ont des résistances à la compression qui augmentent de 49,50 et 63,59 MPa lorsque le pourcentage de substitution du metakaolin par le calcium aluminate hydraté passe de 0 à 10% en masse. Elles décroissent de 63,59 à 35,05 MPa lorsque ce pourcentage de substitution est supérieur à 10% en masse. Les résistances à la compression des matériaux géopolymères augmentent de 40,59 à 51,19 MPa lorsque la quantité du mélange calcium aluminate et silicate hydratés croît de 10 à 20% en masse. Le volume cumulé des pores des matériaux géopolymères contenant le calcium aluminate hydraté varie de 103,5 à 152,4 mm^3/g . Quant à leurs diamètres de pores moyens, ils varient de 10,10 à 12,20 nm. Le matériau géopolymère contenant 20% en masse du mélange calcium aluminate et silicate hydratés a 96,6 mm^3/g comme volume cumulé et 10,80 nm comme diamètre des pores moyens. Ce travail indique que 10 et 20% en masse respectives de calcium aluminate hydraté et du mélange calcium aluminate hydraté et calcium silicate hydraté peuvent être utilisés comme additifs pour la production des matériaux géopolymères avec des résistances à la compression élevées et des diamètres des pores moyens très faibles.

III.4. Influence du calcium aluminat silicate hydraté sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des composites géopolymères

III.4.1. Diffractogrammes de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40 sont présentés sur la figure 42.

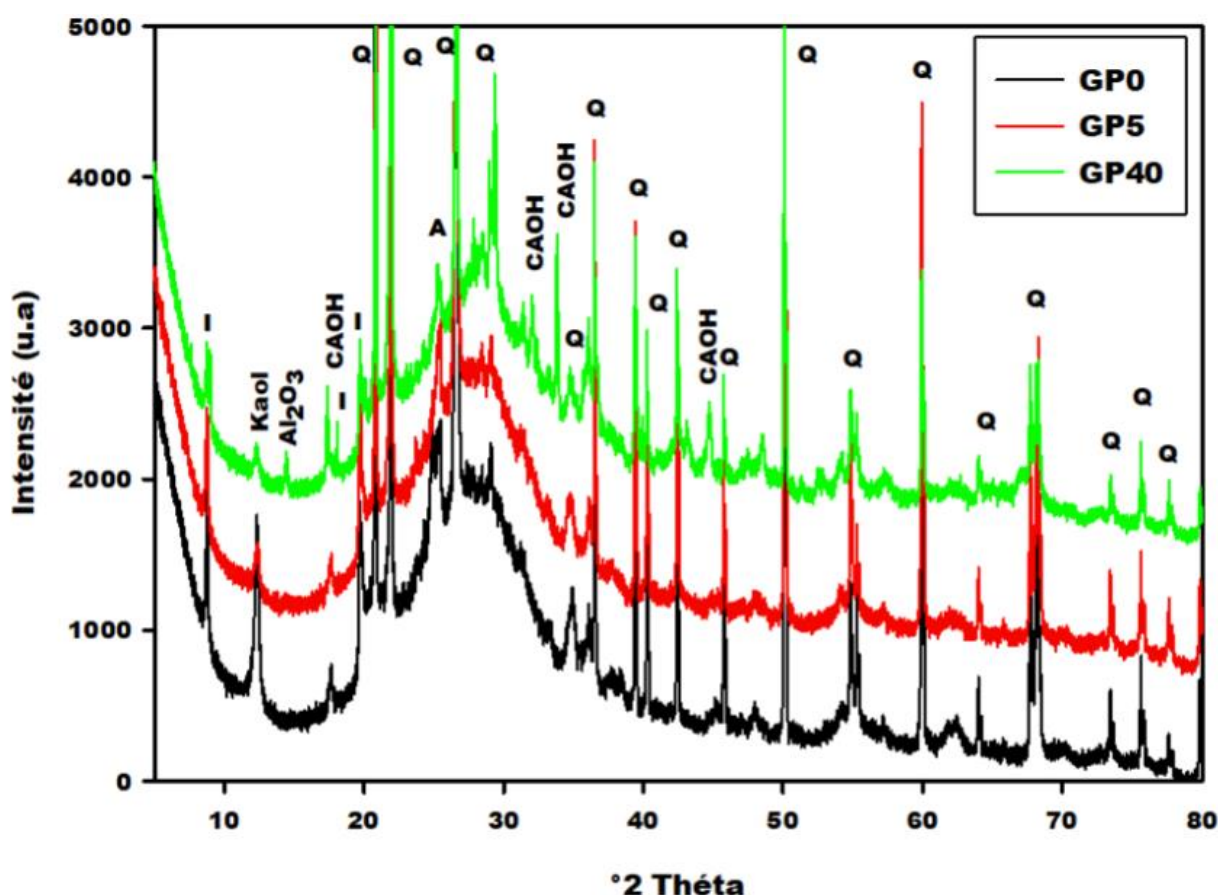


Figure 42 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40 (CAOH : Calcium aluminium oxyde hydrate, Al_2O_3 : Alumine, I : Illite, Q : Quartz, Kaol : Kaolinite).

Sur tous les diffractogrammes, on observe les pics de la kaolinite, de l'illite, de l'anatase et du quartz. Ce qui montre que ces phases cristallines ne participent pas au processus de géopolymérisation. Sur tous les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères, on observe la disparition des pics du calcium hydroxyde, de la cristoballite et de l'hématite qui étaient présents sur le diffractogramme de l'additif (CASH). Ce qui montre que ces minéraux ont participé à la géopolymérisation. L'alumine amorphe centrée à 68° (2θ) présent sur le

diffractogramme de rayons X du CASH a également disparu sur les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères. Ce qui confirme également qu'elle a participé au processus de géopolymérisation. Le diffractogramme de rayons X de GP40 présente les pics de l'alumine et du calcium aluminium oxyde hydrate (CAOH) or ceux-ci sont absents sur le diffractogramme de rayons X de GP5. Ce qui montre que le CAOH réagit totalement et partiellement pendant la géopolymérisation, respectivement dans les matériaux géopolymères GP5 et GP40. La présence de l'alumine sur le diffractogramme de rayons X de GP40 est due à la présence d'un excès de CASH dans sa structure. En plus, la présence de ces minéraux sur le diffractogramme de rayons X de GP40 indique que son réseau est très riche en aluminium et en calcium. Ce qui pourrait affecter négativement ses résistances à la compression comme discuté ci-dessous. On observe également un dôme entre 18 et 40° (2θ) sur les diffractogrammes de tous les matériaux géopolymères. Ce dôme apparaît entre 15 et 36° (2θ) sur le diffractogramme de rayons X du metakaolin (Fig. 12). Le déplacement de ce dôme vers des valeurs élevées de $^\circ$ (2θ) correspond à la formation d'un liant amorphe dénommé (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) (**Fernandez-Jiménez et Palomo, 2005 ; Tchakouté et al., 2013a**). Ce dôme est moins prononcé sur le diffractogramme de rayons X de GP40 comparé aux autres. Ceci pourrait être attribué à une plus petite chaîne du réseau poly(sialate-siloxo) de GP40. Ce qui pourrait également affecter négativement les résistances à la compression de GP40 comme discuté ci-dessous.

III.4.2. Spectres infrarouges

La figure 43 ci-dessous présente les spectres infrarouges des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40.

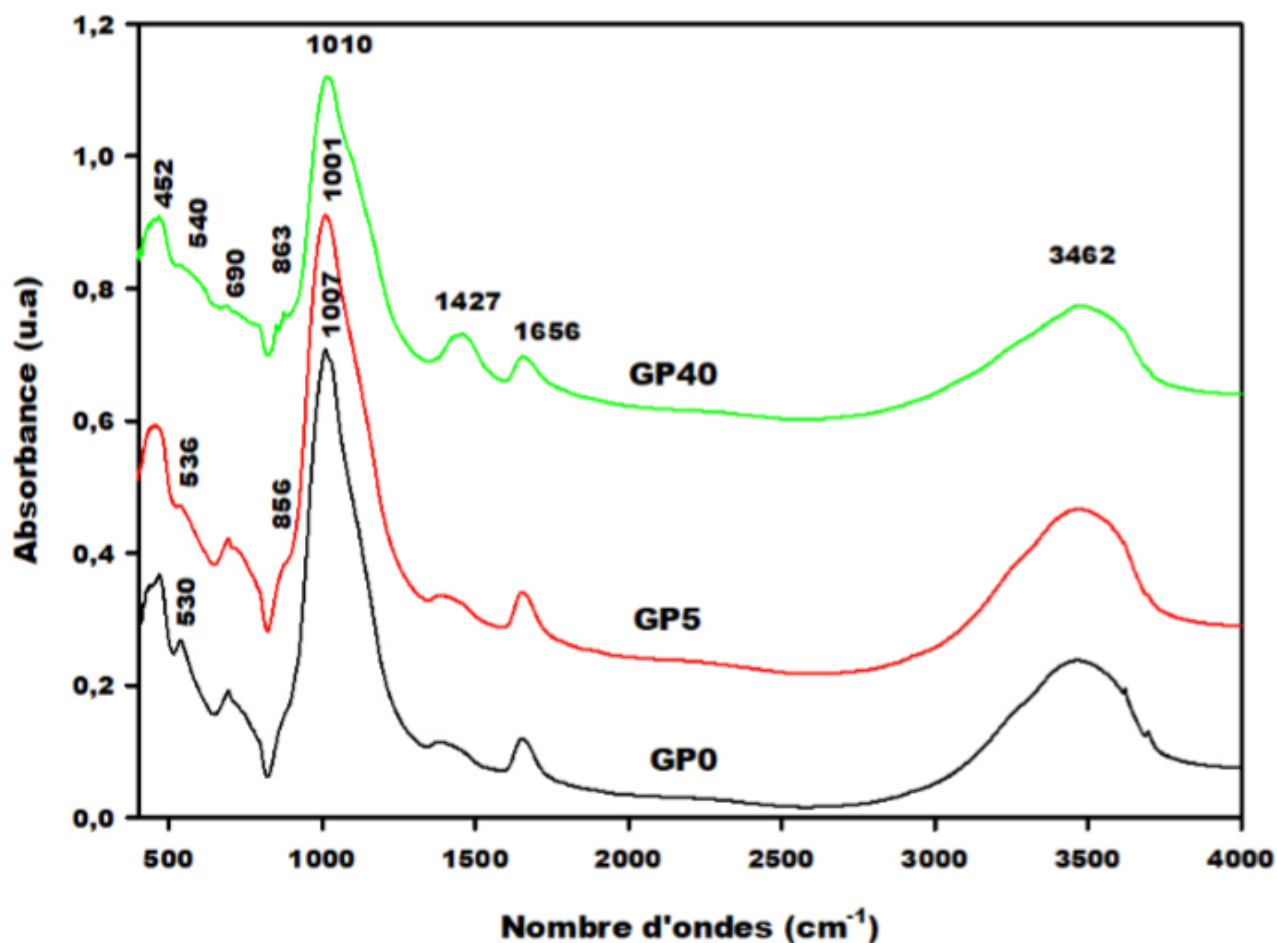


Figure 43 : Spectres infrarouges des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40.

La bande d'absorption à 452 cm^{-1} est attribuée aux modes de vibrations de flexion des liaisons Si-O. Les bandes à 530 , 536 et 540 cm^{-1} respectivement sur les spectres IR de GP0, GP5 et GP40 sont assignées aux modes de vibrations des liaisons Si-O-Al^{VI}. Celles à 690 cm^{-1} correspondent aux liaisons Si-O-Si du quartz. Ceci est en accord avec les résultats de la diffractométrie de rayons X qui ont montré les pics du quartz sur les diffractogrammes de tous les matériaux géopolymères (Fig. 42). Les bandes à 1427 cm^{-1} correspondent aux modes de vibrations des ions CO_3^{2-} issus de la réaction entre le sodium et le CO_2 de l'atmosphère. Quant aux bandes à 3462 et à 1656 cm^{-1} , elles sont attribuées respectivement aux liaisons O-H et H-O-H des molécules d'eaux. Les bandes à 856 cm^{-1} sur les spectres IR de GP0 et GP5 et à 863 cm^{-1} sur celui de GP40 sont affectées aux modes de vibrations des liaisons Si-OH. Les bandes principales à 1007 , 1001 et 1010 cm^{-1} respectivement sur les spectres IR des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40 correspondent aux modes de vibrations symétriques et asymétriques des liaisons Si-O-T (avec T=Si/Al). Cette bande apparaît à 1063 cm^{-1} sur le spectre IR du metakaolin (Fig. 19). Le déplacement de cette bande vers les faibles valeurs de

nombre d'ondes sur les spectres IR des matériaux géopolymères est en accord avec le décalage du dôme observé sur les diffractogrammes de rayons X des matériaux géopolymères (Fig. 38). Cette bande décale de 56, 62 et 53 cm^{-1} respectivement pour GP0, GP5 et GP40. Le décalage est plus élevé pour le matériau géopolymère GP5 par rapport aux autres et ceci serait dû à l'inclusion d'une quantité élevée d'aluminium provenant du metakaolin et du calcium aluminat silicate hydraté (CASH) dans les structures tétraédriques des matériaux géopolymères. Cette quantité élevée d'aluminium en coordinence IV dans la structure du matériau géopolymère GP5 permet de contenir plus d'eau chimiquement liée dans sa structure. Ce qui contribue à stabiliser son réseau (Mélélé et al., 2018). Ce décalage élevé de la bande principale de GP5 par rapport aux autres serait également dû à l'augmentation de la phase amorphe dans sa structure et cela lui confère un degré de géopolymérisation plus élevé. Cependant, l'augmentation du pourcentage en masse du CASH de 5 à 40% permet que la bande principale croît de 1001 à 1010 cm^{-1} . Cet accroissement serait assigné à une faible inclusion de l'aluminium en coordinence IV dans la structure du matériau géopolymère GP40. Cet aluminium qui ne s'incorpore pas dans le réseau pourrait créer une agglomération conduisant à la formation des zones riches en aluminium.

III.4.3. Résistances à la compression

Les valeurs de la résistance à la compression des matériaux géopolymères sont présentées sur la figure 44.

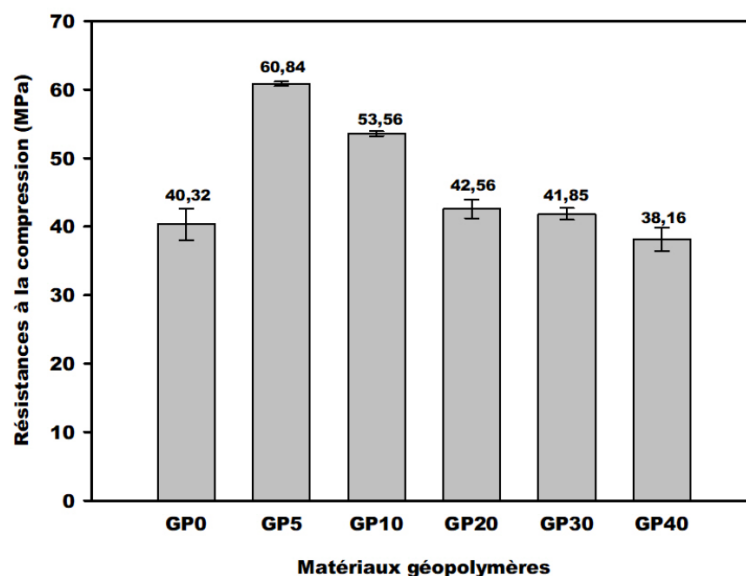


Figure 44 : Résistances à la compression des matériaux géopolymères synthétisés.

Il en ressort que les matériaux géopolymères ont 40,32 ; 60,84 ; 53,56 ; 42,56 ; 41,85 et 38,16 MPa respectivement pour les matériaux géopolymères GP0, GP5, GP10, GP20, GP30 et GP40. On remarque que la résistance à la compression augmente de 40,32 à 60,84 MPa (soit 50,89%) lorsqu'on passe de 0 à 5% en masse du CASH comme additif. Cette augmentation serait due à l'inclusion d'une quantité suffisante d'aluminium dans le réseau de GP5. D'après les travaux de **Vafaei et Allahverdi (2016)**, une quantité suffisante d'alumine dans le réseau géopolymère accélère la dissolution du liant et facilite la polycondensation. Ce qui contribue par conséquent à stabiliser le réseau de GP5. La confirmation de l'incorporation d'une quantité suffisante d'aluminium dans la structure de GP5 est confirmée par la faible valeur du nombre d'onde de la bande principale sur le spectre IR de GP5 (Fig. 43). La faible concentration de calcium dissoute dans le liant du matériau géopolymère GP5 serait également à l'origine de sa résistance à la compression élevée. Ce faible taux de calcium dans le réseau de GP5 permet la libération des espèces silicium et aluminium qui pourra s'insérer dans sa structure (**Rakhimova et Rakhimov, 2019**). Cette insertion conduirait à une chaîne (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) plus longue traduisant un degré élevé de polycondensation. Ce qui augmenterait conséquemment les résistances à la compression de GP5. Ceci est en accord avec les résultats de la spectroscopie infrarouge qui ont montré que la bande à 863 cm^{-1} était plus prononcée sur le spectre infrarouge de GP5 (Fig. 43). La diminution de la résistance à la compression de 60,84 à 38,16 MPa (soit 37,28%) lorsque le pourcentage de substitution en masse du metakaolin passe de 5 à 40% serait due à un excès de calcium dans le réseau de GP40. Cet excès de calcium favorise le durcissement rapide et/ou une réaction incomplète du système, empêchant ainsi la réaction de polycondensation de se poursuivre. Ce qui permet d'obtenir des matériaux géopolymères aux faibles résistances à la compression (**Chindaprasirt et al., 2012 ; Allali et al., 2016**). Cet excès de calcium dans la structure de GP40 corrobore les résultats de la DRX qui ont montré la présence des pics du calcium aluminium oxyde hydrate (CAOH) sur le diffractogramme de GP40 (Fig. 42). La faible valeur de la résistance à la compression de GP40 serait également due à l'incorporation d'un excès d'aluminium provenant de l'additif. Cet excès de calcium aluminate silicate hydraté dans la structure de GP40 entraverait la réaction de polycondensation et par conséquent, favoriserait la formation des zones riches en aluminium. Ceci corrobore les travaux de **Fernandez-Jimenez et al. (2006)**, de **Chindaprasirt et al. (2012)**, et de **Cao et al. (2018)** qui ont tous rapporté qu'un réseau riche en aluminium produit des matériaux géopolymères ayant des faibles résistances à la compression. Ceci est également en accord avec les résultats de la DRX qui ont révélé la présence des pics de l'alumine et du CAOH sur le diffractogramme de rayons X de GP40 (Fig. 42). Cependant, on observe que malgré le fait que

40% en masse de CASH ont été utilisés comme additif, le matériau géopolymère qui en résulte (GP40) a une résistance à la compression (38,16 MPa) qui ne varie pas trop par rapport à celle sans additif (40,32 MPa). Ceci serait dû à la cristoballite, le calcium hydroxyde et l'hématite contenus dans la structure du CASH qui ont pris part au processus de géopolymérisation. Ils auraient joué le rôle de filler et contribueraient donc à stabiliser le réseau des matériaux géopolymères.

III.4.4. Micrographies

Les micrographies des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40 observées au microscope électronique à balayage avec les grossissements de 500x, 1200x, 4300x et 4500x sont présentées sur la figure 45 ci-dessous.

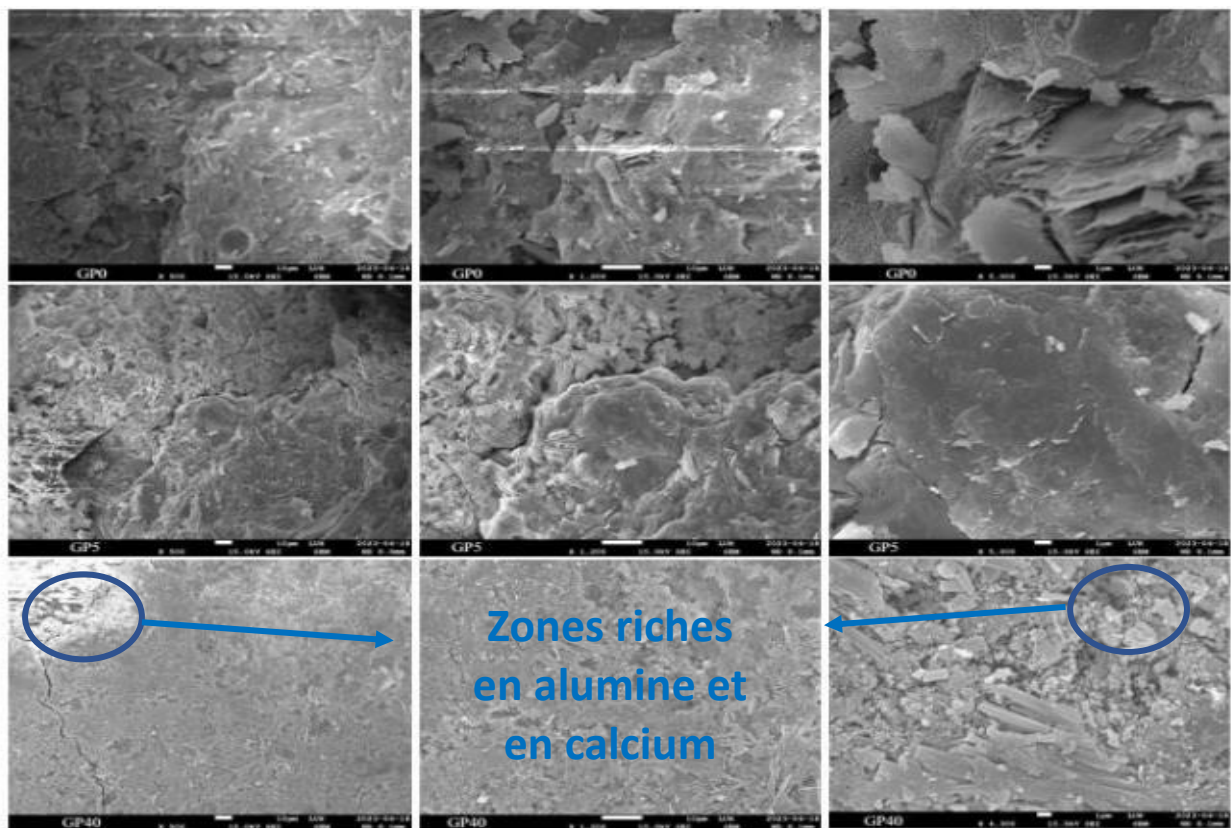


Figure 45 : Micrographies des matériaux géopolymères GP0, GP5 et GP40 aux grossissements de 500x, 1200x, 4300x et 5000x.

Il ressort des images des micrographies que les matériaux géopolymères GP0 et GP5 ont une microstructure homogène, compacte et dense. Toutefois, la microstructure des matériaux géopolymères GP40 est hétérogène et a un aspect spongieux. On observe sur les images des micrographies de GP40, une quantité élevée de zones blanches comparées à celles de GP0 et GP5. Ces zones blanches pourraient correspondre à l'alumine et à l'excès de calcium

provenant du calcium aluminium oxyde hydraté (CAOH) qui sont présents sur le diffractogramme de rayons X de GP40 (Fig. 42). En plus de cette quantité élevée de zones blanches observées sur les images de la micrographie de GP40, on observe également des tubes qui correspondraient à la kaolinite n'ayant pas réagi au cours de la géopolymérisation. La présence de ces zones blanches élevées et les tubes contribuent à fragiliser le réseau du matériau géopolymère GP 40. Ceci est en accord avec les résultats de la résistance à la compression et de la DRX qui ont montré respectivement que la valeur de GP40 était la plus faible (Fig. 40) et la présence des pics de la kaolinite (Fig. 42).

III.4.5. Conclusion

Le calcium aluminate silicate hydraté de rapports molaires $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et CaO/SiO_2 égaux à 0,4 a été synthétisé utilisant la bauxite, les coquilles d'œufs de poule calcinées et les cendres de balles de riz. 0, 5, 10, 20, 30 et 40% en masse de calcium silicate aluminate hydraté ont été utilisés comme additifs au metakaolin dans l'optique d'étudier son influence sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des matériaux géopolymères. Le durcisseur utilisé a été une solution de sodium silicate à base des cendres de balles de riz ayant pour rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, 1,6. Les résistances à la compression augmentent de 40,32 à 60,84 MPa (soit 50,89%) lorsqu'on passe de 0 à 5% en masse de calcium aluminate silicate hydraté comme additif. Elles décroissent de 60,84 à 38,16 MPa (soit 37,28%) lorsque le pourcentage de substitution en masse du metakaolin passe de 5 à 40% en masse. Les microstructures des matériaux géopolymères utilisant 0 et 5% en masse d'additif sont homogènes, compactes et denses. Pourtant, celle des matériaux géopolymères utilisant 40% en masse d'additif est hétérogène et a un aspect spongieux. Ce travail montre que le calcium aluminate silicate hydraté peut être synthétisé puis utilisé comme additif. Ensuite, le pourcentage de substitution du metakaolin par le calcium aluminate silicate hydraté permettant de produire les matériaux géopolymères aux résistances à la compression optimales est de 5% en masse.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail était d'étudier le comportement des microcomposites et des matériaux aluminosilicates tels que le calcium aluminate hydraté, le mélange calcium aluminate hydraté et calcium silicate hydraté et le calcium aluminate silicate hydraté sur les résistances à la compression et les propriétés microstructurales des composites géopolymères. Le calcium silicate hydraté (CSH), le calcium aluminate hydraté (CAH) et le calcium aluminate silicate hydraté (CASH) ont été synthétisés puis utilisés comme additifs pour la synthèse des matériaux géopolymères. Ces additifs ont été synthétisés au moyen des coquilles d'œufs de poules, des cendres de balles de riz et de la bauxite calcinée, respectivement comme sources de calcium, de silicium et d'aluminium. Le calcium silicate hydraté et le calcium aluminate silicate hydraté ont été obtenus avec les rapports molaires $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et CaO/SiO_2 tous égaux à 0,4. Quant au calcium aluminate hydraté, les rapports molaires $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ étaient de 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 et 1,2. Les composites géopolymères ont été par la suite synthétisés en substituant partiellement les metakaolins par 0, 5, 10, 15, 20, 30 et 40% en masse en fonction de l'additif. Les durcisseurs utilisés étaient des solutions de sodium silicates commerciale et à base des cendres de balles de riz. Les matières premières, les additifs et les matériaux géopolymères synthétisés ont été caractérisés au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de la diffractométrie de rayons X sur poudre, des analyses thermiques (ATG/DSC), de la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie, de la porosimétrie à intrusion de mercure et de la mesure des résistances à la compression. En ce qui concerne les résistances à la compression, il en ressort que les pourcentages de substitution du metakaolin par le CASH, le CAH et le mélange CSH et CAH qui permettent de synthétiser des composites géopolymères en milieu alcalin aux meilleures résistances à la compression sont respectivement de 5, 10 et 20% en masse. Quant au rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ du calcium aluminate hydraté à utiliser comme additif, le rapport qui permet de produire des composites géopolymères à base du metakaolin et en milieu alcalin avec des résistances à la compression élevée est 0,4. Sur le volet microstructure, il en ressort que les composites géopolymères utilisant 10% en masse de calcium aluminate hydraté (rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale à 0,4) et 20% du mélange calciums aluminate et silicate hydratés (rapports molaires $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et CaO/SiO_2 tous égaux à 0,4) ont les plus faibles diamètres médians des pores, des quantités de pores fins et capillaires respectivement élevées et faibles. En plus, une quantité suffisante de calcium et d'aluminium dans le réseau des composites géopolymères contribue à le stabiliser et améliorer

par conséquent leurs propriétés mécaniques. Pourtant, lorsque ce réseau est riche en calcium et/ou en aluminium, on obtient des microstructures hétérogènes et qui ont des aspects spongieux.

Il ressort de cette étude que l'influence du rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenu dans les microcomposites calcium aluminates hydratés sur les résistances à la compression des composites géopolymères a montré que le rapport molaire $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ qui donne les meilleures résistances à la compression (63,59 MPa) est situé autour de 0,4. La teneur en calcium aluminates hydratés la plus appropriée pouvant être utilisée comme additif pour produire des matériaux géopolymères présentant une résistance optimale à la compression (60,94 MPa) est autour de 5 % en masse. Il apparaît que les composites géopolymères contenant 10 % en masse de calcium aluminates hydratés et 20 % en masse du mélange de calcium aluminates hydratés et de calcium silicates hydratés présentent des valeurs élevées de résistances à la compression (respectivement 63,59 et 51,19 MPa) et des faibles diamètres moyens de pores (respectivement 10,10 et 10,80 nm). Il a été constaté que 10 et 20 % en masse respectivement du calcium aluminates hydratés et du mélange calcium aluminates hydratés et calcium silicates hydratés peuvent être utilisés comme additifs pour la synthèse des composites géopolymères avec de meilleures résistances à la compression.

Pour la suite de nos travaux, nous comptons étudier l'influence de la température, la rhéologie, la cinétique et la durabilité des composites géopolymères utilisant les microcomposites riches en aluminium, en calcium et en silicium comme additifs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdolhosseini Q.M.J., Ulm F.-J., Pellenq R.J.-M.** Evidence on the dual nature of aluminum in the calcium-silicate-hydrates based on atomistic simulations. *Journal of the American Ceramic Society* 95 (2012), 1128–1137.
- Abhilash H.N., McGregor F., Millogo Y., Fabbri A., Séré A.D., Aubert J.E., Morel J.C.** Physical, mechanical and hygrothermal properties of lateritic building stones (LBS) from Burkina Faso. *Construction and Building Materials* 125 (2016), 731–741.
- Allali F., Joussein E., Kandri N.I., Rossignol S.** The influence of calcium content on the performance of metakaolin-based geomaterials applied in mortars restoration. *Materials and Design* 103 (2016), 1-9.
- Amu O.O., Fajobi A.B., Oke B.O.** Effect of eggshell powder on the stabilization potential of lime on an expansive clay soil. *Research Journal of Agriculture and Biological Science* 1 (2005), 80–84.
- Anjaneyulu U., Sasikumar S.** Bioactive nanocrystalline wollastonite synthesized by sol-gel combustion method by using eggshell waste as calcium source. *Bulletin of Materials Science* 37 (2014), 207–212.
- Assaedi H., Alomayri T., Kaze C.R., Jindal B.B., Subaer S., Shaikh F., Alraddadi S.** Characterization and properties of geopolymer nanocomposites with different contents of nano- CaCO_3 . *Construction and Building Materials* 252 (2020), 119137.
- ASTM C 1073.** Test Method for Hydraulic Activity of Ground Slag by reaction with Alkali, Annual Book of ASTM Standards, Concrete and Aggregate, American Society for Testing & Materials (ASTM), Philadelphia, USA, 2003.
- Balon I.D., Nikulin Y.F., Muravev V.N., Antipov V.M., Mishchen N.M.** Slag formation in production of steelmaking pig-iron. *Steel in the USSR* 4 (1973), 268–273.
- Baltakys K., Eisinas A., Doneliene J., Dambrauskas T., Sarapajevaite G.** The impact of Al_2O_3 amount on the synthesis of CASH samples and their influence on the early stage hydration of calcium aluminate cement. *Ceramics International* 45 (2019), 2881–2886.

- Baltakys K., Eisinas A., Doneliene J., Monstvilaite D., Bankauskaite A., Urbutis A.** The hydrothermal synthesis of calcium aluminium silicate hydrates and its application on Portland cement hydration. *Revista Romana de Materiale* 45 (2015), 218–225.
- Baltakys K., Jauberthie R., Siauciunas R., Kaminskas R.** Influence of modification of SiO₂ on the formation of calcium silicate hydrate. *Materials Science-Poland* 25 (2007), 663-670.
- Banenzoué C., Bewa C.N., Fotio D., Tchakouté H.K., Tchangha B.T., Rüschler C.H.** Physical properties and microstructures of poly(phosphor-siloxo) and poly(sialate-siloxo) networks from two metakaolins. *Journal of the Korean Ceramic Society* 58 (2021), 452-470.
- Bashir A.S.M., Manusamy Y.** Characterization of Raw Egg Shell Powder (ESP) as A Good Bio-filler. *Journal of Engineering Research and Technology* 2 (2016), 56-60.
- Bellum R.R., Al Khazaleh M., Pilla R.K., Choudhary S., Venkatesh C.** Effect of slag on strength, durability and microstructural characteristics of fly ash-based geopolymer concrete. *Journal of Building Pathology and Rehabilitation* 25 (2022).
- Bellum R.R., Muniraj K., Madduru S.R.C.** Influence of slag on mechanical and durability properties of fly ash-based geopolymer concrete. *Journal of the Korean Ceramic Society* 57 (2020), 530-545.
- Bernard C.** Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules. Thèse de Doctorat PhD, Université Sciences et Technologies-Bordeaux 1, France, 2007, pp. 188.
- Bertrand D., Dufour E.** La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires. Editions Tec et Doc, Paris, 2000.
- Bewa C.N., Tchakouté H.K., Rüschler C.H., Kamseu E., Leonelli C.** Influence of the curing temperature on the properties of poly(phospho-ferro-siloxo) networks from laterite. *SN Applied Sciences* 1 (2019), 916.
- Bewa C.N., Valentini L., Tchakouté H.K., Kamseu E., Djobo J.N.Y., Dalconi M.C., Garbin E., Artioli G.** Reaction kinetics and microstructural characteristics of iron-rich-

- laterite-based phosphate binder. *Construction and Building Materials* 320 (2022), 126302.
- Bottom R.** Chapitre 3 : Thermogravimetric analysis, in *Principles and applications of thermal analysis*. Ed: Gabbott, Oxford: Blackwell Publishing, 2008, 87-118.
- Boumaza A., Favaro L., Lédion J., Sattonnay G., Brubach J.B., Berthet P., Hunt A.M., Roy P., Tétot R.** Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009), 1171–1176.
- Buchanan F.H.** A journey from Madras through the countries of Mysore, Canara, and Malabar, performed under the orders of the most noble the marquis Wellesley, governor general of India. Cadell, 1807.
- Cai G., Noguchi T., Degée H., Zhao J., Kitagaki R.** Volcano-related materials in concretes: a comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research* 23 (2016), 7220–7243.
- Cao Y.F., Tao Z., Pan Z., Wuhrer R.** Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Construction and Building Materials* 191 (2018), 242-252.
- Chancey R.T., Stutzman P., Juenger M.C.G., Fowler D.W.** Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash. *Cement and Concrete Research* 40 (2010), 146–156.
- Chang P., Huang W., Lee T., Chang Y., Chen S.** Self-reactivated Mesostructured Ca-Al-O composite for Enhanced High-Temperature CO₂ capture and carbonation/calcination cycles performance. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7 (2015), 6172-6179.
- Chareerat T., Lee-Anansaksiri A., Chindaprasirt P.** Synthesis of high calcium fly ash and calcined kaolin geopolymer mortar. *Proceedings of the 1st International Conference on Pozzolan, Concrete and Geopolymer*, Khon Kaen, Thailand, 2006, 327–335.
- Chen X., Sutrisno A., Struble L.J.** Effects of calcium on setting mechanism of metakaolin-based geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society* 01 (2018), 957–968.

- Cheng H., Lin K.L., Cui R., Hwang C.L., Chang Y.M., Cheng T.W.** The effects of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst-metakaolin based geopolymers. *Construction and Building Materials* 95 (2015b), 710-720.
- Cheng H., Lin K.L., Cui R., Hwang C.L., Cheng T.W., Chang Y.M.** Effect of solid-to-liquid ratios on the properties of waste catalyst-metakaolin based geopolymers. *Construction and Building Materials* 88 (2015a), 74-83.
- Chen-Tan N.W., Van Riessen A., Southam C.V.** Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009), 881-887.
- Chindaprasirt P., De Silva P., Sagoe-Crentsil K., Hanjitsuwan S.** Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. *Journal of Materials Science* 47 (2012), 4876-4883.
- Choudhary R., Koppala S., Swamiappan S.** Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis. *Journal of Asian Ceramic Societies* 3 (2015), 173–177.
- Davidovits F., Davidovits J., Davidovits M.** Geopolymer cement of the calcium ferro aluminosilicate. *Polymer Type and Production Process EP*, A1 (2013), 2632870.
- Davidovits J.** “Mineral polymer and methods of making them.” United States Patent, 1982.
- Davidovits J.** 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications: Market Trends and Potential Breakthroughs. *Geopolymer 2002 Conference*, Melbourne, Australia, October 28-29, 2002.
- Davidovits J.** *Geopolymer Chemistry and Applications*, 4th ed., 2015.
- Davidovits J.** *Geopolymer Chemistry and Applications*. 3^e éd., Institut Géopolymère, France, 2011, 3-32.
- Davidovits J.** Geopolymer chemistry and sustainable development, the poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, *Proceedings of 2005 Geopolymer Conference* 1 (2005), 9–15.

- Davidovits R., James C.** Second International Conference on Geopolymers. In GEOPOLYMER '99; Institut Géopolymère: Saint -Quentin, France, 1999; p 368.
- Deb P.S., Nath P., Sarker P.K.** The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Materials and Design* (1980-2015) 62 (2014), 32-39.
- Desarnaud E., Desbarbieux T., Ando S., Prebay Y.P.** Les enjeux du développement durable au sein de l'Industrie du Ciment : réduction des émissions de CO₂. Atelier Changement Climatique, 2006.
- Diaz-Loya E.I, Allouche E.N., Vaidya S.** Mechanical Properties of Fly-Ash-Based Geopolymer Concrete. *ACI Materials Journal* 108 (2011), 300–306.
- Dimas D., Giannopoulou I., Panias D.** Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology. *Journal of Material Science* 44 (2009), 3719-3730.
- Djobo J.N.Y., Dietmar S.** Understanding the binderchemistry, microstructure and physical properties of volcanic phosphate geopolymer binder. *Journal of the American Ceramic Society* 105 (2022), 3226-3237.
- Djobo J.N.Y., Elimbi A., Dika Manga J., Djon Li Ndjock I.B.** Partial replacement of volcanic ash by bauxite and calcined oyster shell in the synthesis of volcanic ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 113 (2016b), 673–681.
- 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. *RSC Advances* 6 (2016c), 39106–39117.
- Djobo J.N.Y., Elimbi A., Tchakouté H.K., Kumar S.** Reactivity of volcanic ash in alkaline medium, microstructural and strength characteristics of resulting geopolymers under different synthesis conditions. *Journal of Materials Science* 51 (2016a), 10301–10317.

- 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. *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017), 4433-4446.
- Djobo J.N.Y., Tchadjié L.N., Tchakouté H.K., Kenne B.B.D., Elimbi A., Njopwouo D.** Synthesis of geopolymer composites from a mixture of volcanic scoria and metakaolin. *Journal of Asian Ceramic Society* 2 (2014), 387–398.
- Doneliene J., Eisinias A., Baltakys K., Bankauskaite A.** The effect of synthetic hydrated calcium aluminate additive on the hydration properties of OPC. *Advances in Materials Science and Engineering* 2016 (2016), 8 p.
- Duxson P., Provis J.L.** Designing Precursors for Geopolymer Cements. *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008), 3864–3869.
- 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. *Colloids and Surface A* 269 (2005), 47–58.
- Echigo. T, Kimata. M, Kyono. A, Shimizu. M, Hatta. T.** Re-investigation of the Crystal structure of whewellite $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ and the dehydration mechanism of caoxite $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. *Mineralogical Magazine* 69 (2005), 77-88.
- Elimbi A., Tchakouté H.K., Kondoh M., Dika J.** Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin. *Ceramics International* 40 (2014), 4515-4520.
- Elimbi A., Tchakouté H.K., Njopwouo D.** Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials* 25 (2011), 2805–2812.
- Ettorche E.L.** Etude des propriétés structurales de matériaux semiconducteurs finement cristallisés incorporés dans les matrices hôtes. Thèse de Doctorat PhD, Université de Constantine 1, Algérie, 2014, pp. 102.

- Fernandes F.M.** Clay bricks. In: Ghiassi B., Lourenco P.B., editors. Long-term performance and durability of masonry structures: degradation mechanisms, health monitoring and service life design. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2019, 3-19.
- Fernandes H.R., Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., Pascual M.J., Ferreira J.M.F.** The use of egg shells to produce Cathode Ray Tube (CRT) glass foams. *Ceramics International* 39 (2013), 9071-9078.
- Fernandez-Jiménez A., Palomo A.** Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82 (2003), 2259–2265.
- Fernandez-Jiménez A., Palomo A.** Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research* 35 (2005), 1984–1992.
- Fernandez-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J.** The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Materials* 91 (2006), 111–119.
- Fernandez-Jiménez A.M.** Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso. Tesis de doctorado PhD, Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- Fletcher R.A., MacKenzie K.J.D., Nicholson C.L., Shimada S.** The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005), 1471-1477.
- Freire M.N., Holanda J.N.F.** Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste. *Cerâmica* 52 (2006), 240-244.
- Frías M., Rodriguez O., Sánchez de Rojas M.I.** Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK -based cementitious materials. *Construction and Building Materials* 74 (2015), 37-48.
- Frost R.L., Klopogge J.T., Russell S.C., Sztetu J.L.** Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo) hydroxides: gibbsite. *Applied Spectroscopy* 53 (1999b), 423-434.

- Frost R.L., Kristof J., Horvath E., Kloprogge J.T.** Modification of the kaolinite hydroxyl surfaces through the application of pressure and temperature, Part III. *Journal of Colloid and Interface Science* 214 (1999a), 380-388.
- Gao K., Lin K.L., Wang D., Hwang C.L., Shiu H.S., Chang Y.M., Cheng T.W.** Effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano- SiO_2 metakaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 53 (2014), 503-510.
- Gao R., Yang W., Duan Z., Liu H., Deng Q., Hua M.** effect of ordinary Portland cement on mechanical properties and microstructures of metakaolin-based geopolymers. *Materials* 15 (2022), 9007.
- Gebregziabihier B.S., Thomas R., Peethamparan S.** Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites* 55 (2015), 91–102.
- Gharzouni A., Ouamara L., Sobrados I., Rossignol S.** Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability. *Journal of Non-Crystalline Solids* 484 (2018), 14–25.
- Goufo P.** Rice production in Cameroon: a review. *Research Journal of Agriculture and Biological Science* 4 (2008), 745–756.
- Haha M.B., Le Saout G., Winnefeld F., Lothenbach B.** Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research* 41 (2011), 301–310.
- Hardjito D., Rangan B.V., Sumajouw D.M.J., Wallah S.E.** On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal* 101 (2004), 467–472.
- Hongxia G., Zhenping Q., Peng Q., Peng Y., Suping C., Wei W.** Crystallization of aragonite CaCO_3 with complex structures. *Advances Powder Technology* 22 (2011), 777–783.
- Hooton R.D., Shi C., Day R.L.** Selectivity of alkaline activators for the activation of slags. *Cement, Concrete and Aggregates* 18 (1996), 8-14.

- Hou D., Li T.** Influence of aluminates on the structure and dynamics of water and ions in the nanometer channel of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel. *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018), 2373–2387.
- Hou D., Li Z., Zhao T.** Reactive force field simulation on polymerization and hydrolytic reactions in calcium aluminate silicate hydrate (C-A-S-H) gel: structure, dynamics and mechanical properties. *RSC Advances* 5 (2015), 448–461.
- Jafari K., Rajabipour F.** Performance of impure calcined clay as a pozzolan in concrete. *Transportation Research Record* 2675 (2021), 98-107.
- Jayalekshmi S., Fernandez L., Anooja F., Anjana A., Pai R.R.** Laterite as a base and subbase material for flexible pavement—a review. *Sustainability, Agri, Food and Environmental Research* 10 (2022), 1-11.
- Kasthurba A.K., Santhanam M., Mathews M.S.** Investigation of laterite stones for building purpose from Malabar region, Kerala state, SW India – Part 1: Field studies and profile characterization. *Construction and Building Materials* 21 (2007), 73–82.
- Kaze C.R., Tchakouté H.K., Mbakop T.T., Mache J.R., Kamseu E., Mélo U.C., Leonelli C., Rahier H.** Synthesis and properties of inorganic polymers (geopolymers) derived from Cameroon-meta-halloysite. *Ceramics International* 44 (2018), 18499-18508.
- Kaze C.R., Venyite P., Nana A., Juvenal D.N., Tchakouté H.K., Rahier H., Kamseu E., Melo U.C., Leonelli C.** Meta-halloysite to improve compactness in iron-rich laterite-based alkali activated materials. *Materials Chemistry and Physics* 239 (2020), 122268.
- Keirsse J.** Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point s'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique. Thèse de Doctorat PhD, Université Rennes 1, France, 2003, pp. 139.
- Khachani M., El Hamidi A., Halim M., Arsalane S.** Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the deshydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)_2 . *Journal of Materials and Environnement Science* 5 (2014), 615–624.
- Khale D., Chaudhary R.** Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *Journal of Materials Science* 42 (2007), 729–746.

- Kim B., Lee S., Seo J., Cho S.** Benefits of adding calcium hydroxide to metakaolin-based geopolymers on fast setting and strength enhancement. International Conference on Alkali Activated Materials and Geopolymers: Versatile materials offering high performance and low emissions, Tomar, Portugal, 2018.
- Kong D.L., Sanjayan J.G.** Damage of behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures. *Cement and Concrete Composites* 30 (2008), 986-991.
- Kong D.L.Y.Y., Sanjayan J.G., Sagoe-Crentsil K.** Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research* 37 (2007a), 1583-1589.
- Kong D.L.Y.Y., Sanjayan J.G., Sagoe-Crentsil K.** Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *Journal of Materials Science* 43 (2007b), 824–831.
- Kunther W., Ferreiro S., Skibsted J.** Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium-silicate-hydrate binders. *Journal of Materials Chemistry A* 5 (2017), 17401–17412.
- L'Hôpital E., Lothenbach B., Scrivener K., Kulik D.A.** Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H). *Cement and Concrete Research* 85 (2016), 122-136.
- Lecomte I., Liegeois M., Rulmont A., Cloos R.** Synthesis and characterization of new inorganic polymeric composites based on kaolin or white clay and on ground granulated blast furnace slag. *Journal of Materials Research* 2003 18 (2003), 2571–2579.
- Lee W.K.W., Van Deventer J.S.J.** The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research* 32 (2002), 577–584.
- Li C., Sun H., Li L.** A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research* 40 (2010), 1341–1349.
- Liew Y.M., Kamarudin H., Mustafa A.B.A.M., Bnhussain M., Luqman M., Khairul N.I., Ruzaidi C.M., Heah C.Y.** Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of

- calcined kaolin geopolymeric powder. *Construction and Building Materials* 37 (2012) 440-451.
- Liu Z., Shao N.N., Huang T.Y., Qin J.F., Wang D.M., Yang Y.** Effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mole ratio on the properties of foam geopolymers fabricated from circulating fluidized bed fly ash. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 21 (2014), 620–626.
- Ma B., Luo Y., Zhou L., Shao Z., Liang R., Fu J., Wang J., Zang J., Hu Y., Wang L.** The influence of calcium hydroxide on the performance of MK-based geopolymer. *Construction and Building Materials* 329 (2022), 127224.
- Mabah D.E.T., Tchakouté H.K., Fotio D., Rüschler C.H., Kamseu E., Bignozzi M.C., Leonelli C.** Influence of the molar ratios CaO/SiO_2 contained in the sustainable microcomposites on the mechanical and microstructural properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) networks. *Materials Chemistry and Physics* 238 (2019b), 121928.
- Mabah D.E.T., Tchakouté H.K., Rüschler C.H., Kamseu E., Elimbi A., Leonelli C.** Design of low cost semi-crystalline calcium silicate from biomass for the improvement of the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Materials Chemistry and Physics* 223 (2019a), 98–108.
- MacKenzie K.J.D., Smith M.E., Wong A.** A multinuclear MAS NMR study of calcium-containing aluminosilicate inorganic polymers. *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), 5090–5096.
- Mahroug H.** Formulation des composites macroporeux Pam-pvp-Hydroxyapatite : application à la fixation des métaux lourds et des micropolluants. Thèse de Doctorat PhD, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Algérie, 2019, pp. 175.
- Maignien R.** Review of Research in Laterites. *Soil Science Society of America* (1966), 148.
- Marinkovic S., Dragas J.** Fly ash. In: Siddique R., Cachim P., editors. *Waste and supplementary cementitious materials in concrete*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2018, 235-260.

- Mélélé S.J.K., Banenzoué C., Fotio D., Tchakouté H.K., Rüschler C.H., Nanseu C.P.N.** Improvement of the reactivity of soda–lime–silica glass solution as a hardener for producing geopolymer materials, *SN Applied Sciences* 1 (2019), 1–16.
- Mélélé S.J.K., Tchakouté H.K., Banenzoué C., Hseumou E.L., Nanseu-Njiki C.P., Rüschler C.H.** Pore Analysis and the Behaviour of the Unreacted Metakaolin Particles in the Networks of Geopolymer Cements Using Metakaolins From Kaolinitic and Halloysitic Clays. *Silicon* (2021), 1-13.
- Mélélé S.J.K., Tchakouté H.K., Banenzoué C., Kamseu E., Rüschler C.H., Andreola F., Leonelli C.** Investigation of the relationship between the condensed structure and the chemically bonded water content in the poly(sialate-siloxo) network. *Applied Clay Science* 156 (2018), 77–86.
- Meller N., Hall C., Kyritsis K., Girit G.** Synthesis of cement based $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (CASH) hydro ceramics at 200 and 250 °C: ex-situ and in-situ diffraction. *Cement Concrete and Research* 37 (2007), 823–833.
- Meller N., Hall C., Phipps J.S.** A new phase diagram for the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ hydroceramic system at 200 °C. *Materials Research Bulletin* 40 (2005), 715–723.
- Meller N., Kyritsis K., Hall C.** The hydrothermal decomposition of calcium mono sulfo aluminate 14-hydrate to katoite hydrogarnet and β -anhydrite: an in-situ synchrotron X-ray diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009a), 2743–2747.
- Meller N., Kyritsis K., Hall C.** The mineralogy of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (CASH) hydroceramic system from 200 to 350 °C. *Cement and Concrete Research* 39 (2009b), 45–53.
- Miao X., Pang X., Li S., Wei H., Yin J., Kong X.** Mechanical strength and the degradation mechanism of metakaolin based geopolymer mixed with ordinary Portland cement and cured at high temperature and high relative humidity. *Chinese Journal of Chemical Engineering* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.02.006>
- Mimboe A.G., Abo M.T., Djobo J.N.Y., Tome S., Kaze R.C., Deutou J.G.N.** Lateritic soil based-compressed earth bricks stabilized with phosphate binder. *Journal of Building Engineering* 31 (2020), 101465.

- Moon J., Bae S., Celik K., Yoon S., Kim K.H. Kim K.S., Monteiro P.J.M.** Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders. *Cement and Concrete Composites* 53 (2014), 97-104.
- Najafi Kani E., Allahverdi A., Provis J.L.** Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan, *Cement and Concrete Composites* 34 (2012), 25–33.
- Ngintedem D.L.V., Lampe M., Tchakouté H.K., Rüschler C.H.** Effects of Iron Minerals on the Compressive Strengths and Microstructural Properties of Metakaolin-Based Geopolymer Materials. *Gels* 8 (2022), 525.
- Nguelo B.B.** Greffage de liquides ioniques dans la kaolinite : contrôle simultané de l'espace basal et des fonctionnalités greffées et application à l'électroanalyse des anions thiocyanate et iodure. Thèse de Doctorat PhD, Université de Yaoundé 1, Cameroun, 2019, pp. 157.
- Nguimatsia D.F.W., Yongue F.R.** Geological contribution to the Fongo-Tongo bauxite formations (West-Cameroon). *Journal of Geology and Geoscience* 4 (3), International Conference on Geology, June 22-23, 2015, Florida, USA.
- Njoya A., Nkoumbou C., Grosbois C., Njopwouo D., Njoya D., Courtin-Nomade A., Yvon J., Martin F.** Genesis of Mayouom kaolin (western Cameroon). *Applied Clay Science* 32 (2006), 125-140.
- Ourad A., Ouazar M.** Etude comparative du comportement mécanique de l'ABS : injection presse-impression 3D. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, 2017, pp. 89.
- Palacios., Alonso M.M., Varga C., Puertas F.** Influence of the alkaline solution and temperature on the rheology and reactivity of alkali-activated fly ash pastes. *Cement and Concrete Composites* 95 (2019), 277–284.
- Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T., Grutzeck M.W.** Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research* 29 (1999a), 997-1004.

- Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco M.T.** Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. *Cement and Concrete Research* 29 (1999b), 1323–1329.
- Pan X., Zhang D., Wu Y., Yu H.** Synthesis and characterization of calcium aluminate compounds from gehlenite by high-temperature solid-state reaction. *Ceramics International* 44 (2018), 13544-13550.
- Parthiban K., Saravanarajamohan K., Shobana S., Bhaskar A.A.** Effect of replacement of slag on the mechanical properties of fly ash based geopolymer concrete. *International Journal of Engineering and Technology* 5 (2013), 2555-2559.
- Paton T.R. Williams M.A.J.** The concept of laterite. *Annals of the Association of American Geographers* 62 (1972), 42–56.
- Perez-Cortes P., Cabrera-Luna K., Escalante-Garcia J.I.** Alkali-activated limestone/metakaolin cements exposed to high temperatures: Structural changes. *Cement and Concrete Composites* 122 (2021), 104147.
- Perez-Cortes P., Escalante-Garcia J.I.** Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaolin – A comparison of strength, microstructure and sustainability with Portland cement and geopolymers. *Journal of Cleaner Production* 273 (2020a), 123118.
- Perez-Cortes P., Escalante-Garcia J.I.** Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements. *Cement and Concrete Research* 137 (2020b), 106211.
- Phoo-Ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Hanjitsuwan S., Hatanaka S.** The effect of adding nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Materials and Design* 55 (2014), 58–65.
- Phoo-Ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Pangdaeng S., Sinsiri T.** Properties of high calcium fly ash geopolymer pastes with Portland cement as an additive. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 20 (2013), 214-220.
- Phoo-Ngernkham T., Maegawa A., Mishima N., Hatanaka S., Chindaprasirt P.** Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond

- strengths of FA–GBFS geopolymer. *Construction and Building Materials* 91 (2015), 1–8.
- Phoo-ngernkham T., Sata V., Hanjitsuwan S., Ridditirud C., Hatanaka S., Chindaprasirt P.** Compressive strength, bending and fracture characteristics of high calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement cured at ambient temperature. *Arabian Journal for Science and Engineering* 41 (2016), 1263-1271.
- Prasetyoko D., Ramli Z., Endud S., Hamdan H., Sulikowski B.** Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *Waste Management* 26 (2006), 1173–1179.
- Provis J.L.** Activating solution chemistry for geopolymers. *Geopolymers* (2009), 50–71.
- Provis J.L., Van Deventer J.S.J.** *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*, Woodhead Publishing Limited, UK, 2009.
- Puligilla S., Mondal P.** Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cement and Concrete Research* 43 (2013), 70–80.
- Qin J.Y., Wang Y.J., Ren H.P.** Study on the burned calcium aluminate cements at low temperature. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society* 3 (2002), 51.
- Qiu J., Zhao Y., Xing J., Sun X.** Fly ash/blast furnace slag-based geopolymer as a potential binder for mine backfilling: Effect of binder type and activator concentration. *Advances in Material Science Engineering* 2019 (2019), 1–12.
- Rajaratnam D.** *Instrumental chemical analysis: Basic principles and techniques*, Laboratory Manual, 1977, pp. 39.
- Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z.** Reaction products, structure and properties of alkali-activated metakaolin cements incorporated with supplementary materials-a review. *Journal of Materials Research and Technology* 8 (2019), 1522-1531.
- Ramezaniapour A.A.** Metakaolin. *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability* (2014), 225-255.
- Rees C.A., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J.** In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir* 23 (2007), 9076–9082.

- Riyap A.I., Ngongang B.K., Tchakouté H.K., Nanseu-Njiki C.P., Rüscher C.H.** Compressive strengths and microstructural properties of geopolymeric materials arising from the addition of semi-crystalline alumina to silica-rich aluminosilicate sources. *Silicon* 14 (2022), 10535-10558.
- Rose W.I., Durant A.J.** Fine ash content of explosive eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 186 (2009), 32–39.
- Rowles M., O'Connor B.** Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003), 1161-1165.
- Shi C., Roy D., Krivenko P.** Alkali-activated cements and concretes. CRC press, 2003.
- Shkolnick Y.S.** Physicochemical principles of the hydraulic activity of blast furnace slag. 8th international congress on the chemistry of cement, in: 8th international congress on the chemistry of cement, 1986, 133–136.
- Si R., Guo S., Dai Q.** Influence of calcium content on the atomic structure and phase formation of alkali-activated cement binder. *Journal of the American Ceramic Society* 102 (2019), 1479–1494.
- Siauciunas R., Baltusnikas A.** Influence of SiO₂ modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis. *Cement and Concrete Research* 33 (2003), 1789–1793.
- Siddique R.** Effect of volcanic ash on the properties of cement paste and mortar. *Resources Conservation Recycling* 56 (2011), 66–70.
- Silva P., De K-C., Sirivivatnanon V.** Kinetics of geopolymerization: role of Al₂O₃ and SiO₂. *Cement and Concrete Research* 37 (2007), 512-518.
- Sindhunata J.S.J., van Deventer G.C., Lukey H., Xu X.** Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006), 3559–3568.
- Stanjek H., Häusler W.** Basics of X-Ray Diffraction. *Hyperfine Interaction* 154 (2004), 107-119.

- Stevenson M., Sagoe-Crentsil K.** Relationship between composition, structure and strength of inorganic polymers: part 1—metakaolin-derived inorganic polymers. *Journal of Materials Science* 40 (2005), 2023–2036.
- Suraneni P., Puligilla S., Kim E.H., Chen X., Struble L.J., Mondal P.** Monitoring setting of geopolymers. *Advances in Civil Engineering Materials* 3 (2014), 1–17.
- Talling B., Brandstetr J.** Present state and future of alkali-activated slag concretes. *Journal of American Concrete Institute* 114 (1989), 1519–1546.
- Tang C., Zhu J., Lid Z., Zhu R., Zhou Q., Wei J., He H., Tao Q.** Surface chemistry and reactivity of SiO₂ polymorphs: A comparative study on α -quartz and α -cristobalite. *Applied Surface Science* 355 (2015), 1161–1167.
- Tangboriboon T., Kunanuruksapong R., Sirivat A.** Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. *Materials Science-Poland* 30 (2012), 313–322.
- Tchakouté H.K.** Elaboration et caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques. Thèse de Doctorat PhD, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2013, pp. 137.
- Tchakouté H.K., Elimbi A., Dikko K.B.B., Mbey J.A., Njopwouo D.** Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: effect of Al₂O₃/Na₂O molar ratio of soda–volcanic ash. *Ceramics International* 39 (2013a), 269–276.
- Tchakouté H.K., Elimbi A., Mbey J.A., Sabouang C.J.N., Njopwouo D.** The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymers products: a comparative study. *Construction and Building Materials* 35 (2012), 960–969.
- Tchakouté H.K., Elimbi A., Yanne E., Djangang C.N.** Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. *Cement and Concrete Composites* 38 (2013b), 75–81.
- Tchakouté H.K., Mabah D.E.T., Rüscher C.H., Kamseu E., Andreola F., Bignozzi M.C., Leonelli C.** Preparation of low-cost nano and microcomposites from chicken eggshell, nano-silica and rice husk ash and their utilizations as additives for producing geopolymer cements. *Journal of Asian Ceramic Societies* 8 (2020) 149–161.

- Tchakouté H.K., Mbey J.A., Elimbi A. Diffo K.B.B. Njopwouo D.** Synthesis of volcanic ash-based geopolymer mortars by fusion method: effects of adding metakaolin to fused volcanic ash. *Ceramics International* 3 (2013c), 1613–1621.
- Tchakouté H.K., Rüscher C.H., Djobo J.N.Y., Kenne B.B.D., Njopwouo D.** Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Applied Clay Science* 107 (2015), 188–194.
- Tchakouté H.K., Rüscher C.H., Hinsch M., Djobo J.N.Y., Kamseu E., Leonelli C.** Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement. *Chemie der Erde* 77 (2017a), 257-266.
- Tchakouté H.K., Rüscher C.H., Kamseu E., Andreola F., Leonelli C.** Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. *Applied Clay Science* 147 (2017b), 184-194.
- Tchakouté H.K., Rüscher C.H., Kong S., Kamseu E., Leonelli C.** Comparison of metakaolin-based geopolymer cements from commercial sodium waterglass and sodium waterglass from rice husk ash. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 78 (2016c), 492-506.
- Tchakouté H.K., Rüscher C.H., Kong S., Kamseu E., Leonelli C.** Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study. *Construction and Building Materials* 114 (2016a), 276-289.
- Tchakouté H.K., Rüscher C.H., Kong S., Navid R.** Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. *Journal of Building Engineering* 6 (2016b), 252-261.
- Tchamba A.B., Yongue R., Melo U.C., Kamseu E., Njoya D., Njopwouo D.** Caractérisation de la bauxite de Haléo-Danielle (Minim-Martap, Cameroun) en vue de son utilisation industrielle dans les matériaux à haute teneur en alumine. *Silicates industriels* 73 (2008), 77-83.

- Tchuente F.M., Tchakouté H.K., Banenzoué C., Rüschler C.H., Kamseu E., Andreola F., Leonelli C.** Microstructural and mechanical properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) from metakaolin as aluminosilicate and calcium silicate from precipitated silica and calcined chicken eggshell. *Construction and Building Materials* 201 (2019), 662–675.
- Temuujin J., van Riessen A. Williams R.R.** Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009), 82–88.
- Tiffo E., Belibi P.D.B., Mbah J.B.B., Thamer A., Pougong T.E., Baenla J., Elimbi A.** Effect of various amounts of aluminium oxy-hydroxide coupled with thermal treatment on the performance of alkali-activated metakaolin and volcanic scoria. *Scientific African* 14 (2021), e01015.
- Tsai W.T., Yang J.M., Lai C.W., Cheng Y.H., Lin C.C., Yeh C.W.** Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource and Technology* 97 (2006), 488–493.
- Uvarov V., Popov I.** Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization* 85 (2013), 111–123.
- Vafaei M., Allahverdi A.** Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan. *Construction and Building Materials* 114 (2016), 290–296.
- Valentini L., Mascarin L., Dalconi M.C., Garbin E., Ferrari G., Artioli G.** Performance and properties of alkali-activated blend of calcined laterite and waste marble powder. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Springer, 2020, 375–380.
- Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C.** Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials* 139 (2007), 506–513.
- 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 geopolymers. *Chemical Engineering Journal* 89 (2002), 63–73.

- Venu M., Gunneswara R.T.D.** Tie-confinement aspects of fly ash-GGBS based geopolymer concrete short columns. *Construction and Building Materials* 151 (2017), 28–35.
- Wagh A.S.** Chemically bonded phosphate ceramics-a novel class of geopolymers. *Advances in Ceramic Matrix Composites X: Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society* 107, 2004, Indianapolis.
- Wang F., Kovler K., Provis J.L., Buchwald A., Cyr M., Patapy C., et al.** Metakaolin. In: De Belie N., Soutsos M., Gruyaert E., editors. *Properties of fresh and hardened concrete containing supplementary cementitious materials*. Cham: Springer; 2018, 153-179.
- Wang M.R., Jia D.C., He P.G., Zhou Y.** Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer. *Materials Letters* 64 (2010), 2551–2554.
- Wang S.-D., Scrivener K.L., Pratt P.L.** Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research* 24 (1994), 1033–1043.
- Wang W.C., Wang H.Y., Lo M.H.** The fresh and engineering properties of alkali activated slag as a function of fly ash replacement and alkali concentration. *Construction and Building Materials* 84 (2015), 224–229.
- Wijaya A.L., Ekaputri J.J.** Factors influencing strength and setting time of fly ash based-geopolymer paste. *MATEC Web of Conferences* 138 (2017), 01010.
- Xu H., van Deventer J.S.J.** Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15 (2002), 1131-1139.
- Yang X., Zhu W., Yang Q.** The viscosity properties of sodium silicate solutions. *Journal of Solution Chemistry* 37 (2008), 73–83.
- Yanou R.N., Kaze R.C., Adesina A., Nemaleu J.G.D., Jiofack S.B.K., Djobo Y.J.N.** Performance of laterite-based geopolymers reinforced with sugarcane bagasse fibers. *Case Studies, Construction Materials* 15 (2021), e00762.
- Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y.** Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta* 493 (2009), 49-54.

- Yip C.K., Lukey G.C., Provis J.L., van Deventer J.S.J.** Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research* 38 (2008), 554–564.
- Yip C.K., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J.** The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research* 35 (2005), 1688 – 1697.
- Yip C.K., van Deventer J.S.J.** Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Material Science* 38 (2003), 3851–3860.
- Yuan J., He P., Jia D.** The effect of Si/Al on mechanical properties and fracture behavior of stainless steel Mesh/Grp reinforced geopolymer composites. *MATEC Web of Conferences* 97 (2017), 01011.
- Yunsheng Z., Wei S., Zongjin L.** Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. *Applied Clay Science* 47 (2010), 271-275.
- Zhang G., Wang P., Xu L., Li H., Yu L.** Formation of calcium aluminate hydrates in Portland cement modified by organic admixtures. *Advanced Cement Research* 29 (2017), 147–154.
- Zhang Z., Wang H., Provis J.L.** Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 1 (2012), 154–166.
- Zhang Z., Yao X., Zhu H.** Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete II. Microstructure and anticorrosion mechanism. *Applied Clay Science* 49 (2010), 7-12.
- Zhao X., Wang H., Jiang L., Meng L., Zhou B., Zhang J.** Long-term physical and mechanical properties and microstructures of fly-ash-based geopolymer composite incorporating carbide slag. *Materials* 14 (2021), 6692.
- Zhuang X.Y., Chen L., Komarneni S., Zhou C.H., Tong D.S., Yang H.M., Yu W.H., Wang H.** Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production* 125 (2016), 253–267.

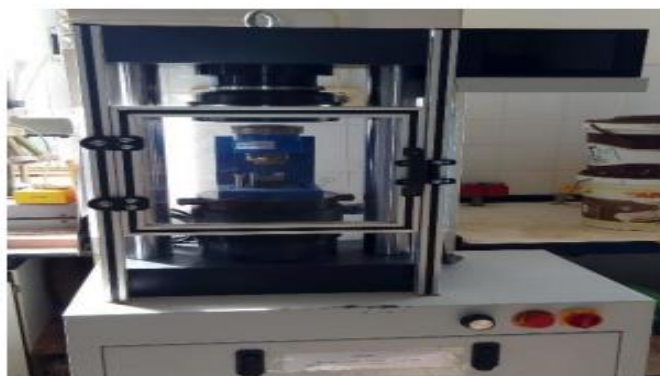
Zidi Z., Ltifi M., Ayadi B.Z., El Mir L. Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer. *Journal of Asian Ceramic Societies* 7 (2019), 524-535.

Zuhua Z., Xiao Y., Huajun Z., Yue C. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 43 (2009), 218-223.

ANNEXE : Equipements de laboratoire utilisés



Mortier



Presse électro-hydraulique



Tamiseuse électrique



Etuve



Four électrique



Broyeur à boulets

LISTE DES COMMUNICATIONS ET ARTICLES TIRES DE CE TRAVAIL

Communications scientifiques :

Moudio A.M.N., Tchakouté H.K., Ngintedem D.L.V., Andreola F., Kamseu E., Nanseu-Njiki C.P., Leonelli C., Rüschler C.H. Influence of the synthetic calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates on the compressive strengths and the microstructure of metakaolin-based geopolymer cements. Symposium on Geopolymer Research and Applications in Central Africa, 2nd edition, 14-17 September, Yaounde, 2021.

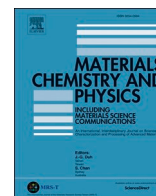
Moudio A.M.N., Tchakouté H.K., Ngintedem D.L.V., Andreola F., Kamseu E., Nanseu-Njiki C.P., Leonelli C., Rüschler C.H. Influence du calcium aluminate hydraté et du mélange calcium aluminate et silicate hydratés synthétiques sur les résistances à la compression et la microstructure des ciments géopolymères à base du metakaolin. Journées de Chimie Analytique, 11^{ème} édition, 24-26 Août, Yaoundé, 2022.

Articles scientifiques :

Moudio A.M.N., Tchakouté H.K., Ngintedem D.L.V., Andreola F., Kamseu E., Nanseu-Njiki C.P., Leonelli C., Rüschler C.H. Influence of the synthetic calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates on the compressive strengths and the microstructure of metakaolin-based geopolymer cements. Materials Chemistry and Physics 264 (2021), 124459.

Moudio A.M.N., Riyap I.H., Siewé J.M., Tchakouté H.K., Nanseu-Njiki C.P., Rüschler C.H., · Hou P. Influence of CaO/Al₂O₃ molar ratio of synthetic calcium aluminate hydrates on the engineering properties of metakaolin-based alkali-activated materials. Discover Civil Engineering 1:139 (2024). <https://doi.org/10.1007/s44290-024-00147-y>

Moudio A.M.N., Tchakouté H.K., Andreola F., Kamseu E., Nanseu-Njiki C.P., Leonelli C., Rüschler C.H. Influence of synthetic calcium aluminate silicate hydrate on the microstructural properties and the compressive strengths of geopolymer cements. **En préparation 2025.**



Influence of the synthetic calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates on the compressive strengths and the microstructure of metakaolin-based geopolymer cements[☆]

A.M.N. Moudio^a, H.K. Tchakouté^{a,b,*}, D.L.V. Ngnintedem^a, F. Andreola^d, E. Kamseu^c, C. P. Nanseu-Njiki^a, C. Leonelli^d, C.H. Rüschler^b

^a Laboratory of Analytical Chemistry, University of Yaounde I, Faculty of Science, Department of Inorganic Chemistry, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

^b Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover, Callinstrasse 3, D-30167 Hannover, Germany

^c LocalMaterial Promotion Authority (MIPROMALO), P.O. Box 2396, Nkolbikok, Yaounde, Cameroon

^d Department of Engineering "Enzo Ferrari", University of Modena and Reggio Emilia, Cameroon

HIGHLIGHTS

- Calcium aluminate hydrate was prepared using calcined bauxite, calcined eggshell and rice husk ash.
- Calcium aluminate and silicate hydrates were obtained by mixing CAH and CSH.
- Metakaolin was substituted by different amount of CAH and CAH + CSH.
- The strengths increase from 49.50 to 63.59 MPa when metakaolin was substituted by 0 and 10 wt% of CAH.
- The strengths increase from 40.59 to 51.19 MPa when 10 to 20 wt% of CAH + CSH were used as additives.

ARTICLE INFO

Keywords:

Bauxite
Eggshell
Calcium aluminate hydrate
Rice husk ash
Metakaolin
Geopolymer cements

ABSTRACT

The main goal of this study is to investigate the effects of the calcium aluminate hydrate (CA04) and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates (CA04 + CS04) on the compressive strengths and the microstructure of metakaolin-based geopolymer cements. Bauxite, rice husk and eggshells were calcined and mixed in proper amounts to prepare CA04 and CS04. Metakaolin has been substituted by 0, 5, 10, 15 and 20 wt% of CA04, 10 and 20 wt% of (CA04 + CS04) in the formulation of geopolymer cements. The clay-like solid materials were characterized by measuring their compressive strengths, the crystalline and amorphous phases were monitored using the X-ray diffractometry analysis, their microstructures were investigated using the scanning electron microscope and mercury intrusion porosimetry and the functional groups were studied using the infrared spectroscopy. The compressive strengths of geopolymer cements containing 0, 5, 10, 15 and 20 wt% of CA04 are 49.50, 57.17, 63.59, 38.79 and 35.05 MPa, respectively. Those containing 10 and 20 wt% of (CA04 + CS04) are 40.59 and 51.19 MPa, respectively. The average pore diameters of geopolymer cements containing 0, 10 and 20 wt% of CA04 are 11.80, 10.10, 12.20 nm, respectively. Whereas the one containing 20 wt% of (CA04 + CS04) is 10.80 nm. It appears that geopolymer cement with 10 wt% of CA04 and 20 wt% of (CA04 + CS04) have higher compressive strengths and lower average pore diameters. It was found that 10 and 20 wt% of CA04 and (CA04 + CS04), respectively, could be used as additives for the preparation of geopolymer cements with higher strength development.

[☆] This is a statement to certify that all authors have seen and approved the final version of the manuscript being submitted. They warrant that the article is the authors' original work, hasn't received prior publication and isn't under consideration for publication elsewhere. No potential conflict of interest was reported by the authors. This work was supported by the Alexander von Humboldt-Stiftung [KAM/1155741 GFHERMES-P]. A permission note is a statement that permission has been received to use any material in the manuscript such as figures etc. which isn't original content.

* Corresponding author. Laboratory of Analytical Chemistry, University of Yaounde I, Faculty of Science, Department of Inorganic Chemistry, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon.

E-mail addresses: htchak@yahoo.fr, hervetchakoute@gmail.com (H.K. Tchakouté).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124459>

Received 13 April 2020; Received in revised form 19 February 2021; Accepted 27 February 2021

Available online 2 March 2021

0254-0584/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Calcium silicate hydrate, calcium aluminate hydrate and calcium aluminate silicate hydrate denote CSH, CAH and CASH, respectively, were obtained by the interreaction between silica, alumina and calcium sources during the hydrothermal synthesis [1–6]. Calcium aluminate and calcium aluminate silicate hydrates were formed in the structure of Portland cement mixed with water [7–11] like calcium silicate hydrate. These minerals constitute the main phases in the structure of Portland cement. Nevertheless, these minerals can be prepared using calcium, alumina and silica sources. For example, **Doneliene et al.** [12] investigate the effect of synthetic hydrated calcium aluminate as an additive on the hydration properties of Ordinary Portland Cement. **Qin et al.** [13] prepared calcium aluminate hydrate in an autoclave. The obtained calcium aluminate hydrate is calcined at the temperature ranging from 1100 to 1300 °C to get calcium aluminate cement. These authors prepared calcium aluminate hydrate under normal pressure using commercial Ca(OH)_2 and aluminum chloride solution and other chemical aluminum sources in the hydrothermal condition. In our point of view, calcium aluminate hydrate can be prepared by avoiding the hydrothermal condition and the chemical compounds using, for example, bauxite, chicken eggshells and rice husk ash as alumina, calcium and silica sources, respectively. Concerning bauxite, Cameroon has many bauxite deposits which do not valorise. This alumina ore was found in the locality of Fongo Tongo in the Western region of Cameroon [14]. This deposit is the second bauxite potential in the country. The first deposit is situated in Minim-Martap in the department of Vina in the Adamawa region of Cameroon [15]. Canyon Resources company estimates of about 900 million tonnes of bauxite with about 250 million tonnes of “very high grade” bauxite at the Minim-Martap deposit. This deposit could be among the most important in the world. Minor of this alumina ore is also found in the locality of Nkongsamba in the Littoral region of Cameroon. Rice is one of the main food crops in the world and its production generates a great amount of rice husk. More rice is produced in Cameroon in the North-West, West, North and Far North regions. **Goufo** [16], **Tchakouté et al.** [17,18] reported that a smaller area of rice is also found in the Centre, South-East and East regions. It was found that the Upper Nyong Valley Development Association (UNVDA) company that produces rice in the locality of Ndop in the North-West region of Cameroon burn rice husk in open spaces to get about 6000 tonnes of the white powder of rice husk ash per year and then leave them in nature. Eggshell waste disposal also contributes to environmental pollution [19]. It is a by-product which is mainly constituted of about 94 wt% of crystalline calcium carbonate (CaCO_3) [20,21] and can be used as calcium carbonate-rich waste material. The calcination of this waste material at about 900 °C generates calcium oxide (CaO) which could be used for the production of calcium aluminate hydrate and calcium silicate hydrate. Hence, calcium silicate and calcium aluminate hydrates could be prepared from bauxite, eggshell and rice husk ash. These hydrate phases are also coexisted with the geopolymer cements and these minerals enhance the properties of the final products [22–24]. Calcium aluminate cement is prepared at a higher temperature (1100–1500 °C). It is an inorganic hydraulic binder which is already used to improve the properties of the natural pozzolan and fly ash-based geopolymer cement [25–27]. **Vafaei and Allahverdi** [25] studied the influence of calcium aluminate cement on the properties of natural pozzolan-based geopolymer cements. They reported that the incorporation of calcium aluminate cement increases the reactive alumina in the structure of the specimen, accelerates the dissolution of reactive phases and also enhances the degree of the polycondensation process. And therefore leading to the formation of a more cross-linking geopolymer network. **Cao et al.** [27] investigated the influence of calcium aluminate cement on the properties of geopolymer concrete cured at room temperature. These authors replaced fly ash by 5, 10, and 20 wt % of calcium aluminate cement. They concluded that the addition of 10 wt% of calcium aluminate cement has the highest compressive strength

Table 1

Chemical compositions of kaolin (Dib0), rice husk ash (RHA), eggshell, eggshell-900 and bauxite (BaX), wt. %.

Samples	Dib0	RHA	Eggshell	eggshell-900	BaX
Oxides	Mabah et al. [30, 31]	Melele et al. [32]	Mabah et al. [30, 31]	Mabah et al. [30, 31]	Tchamba et al. [15]
Na ₂ O	<0.10	/	0.136	/	/
MgO	0.20	0.28	0.855	0.961	/
Al ₂ O ₃	33.90	0.58	0.233	0.24	58.10
SiO ₂	47.10	93.20	0.243	0.373	1.00
P ₂ O ₅	0.034	/	0.476	0.491	0.17
SO ₃	<0.02	/	0.206	0.326	0.07
K ₂ O	0.42	3.05	0.071	/	/
CaO	0.21	0.57	/	/	0.08
CaCO ₃	/	/	93.166	96.355	/
TiO ₂	0.83	0.03	/	/	2.40
Cr ₂ O ₃	/	/	/	/	0.06
Fe ₂ O ₃	0.99	2.20	0.085	0.11	5.54
ZnO	/	/	/	/	0.03
SrO	/	/	0.288	/	0.05
ZrO ₂	/	/	/	/	0.08
Others	/	1.78	/	/	0.75
LOI	14.75	1.2	/	/	31.67

values. **Melele et al.** [28] reported that the presence of more alumina in the tetrahedral network of geopolymer cement contributes to the formation of more cross-linking geopolymer framework. Geopolymer cement obtained in the alkaline medium is consisting of the tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{AlO}_4]^{5-}$ linked with covalent bonds [29]. To avoid the utilisation of commercial calcium aluminate cement, the synthesis of calcium aluminate hydrate and calcium silicate hydrate at low temperature could be done using bauxite, chicken eggshell and rice husk ash. The influence of calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates prepared at room temperature for improving the properties of metakaolin-based geopolymer cement could be interesting.

This work aims to study the influence of the prepared calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate hydrate and calcium silicate hydrate on the compressive strengths and microstructure of metakaolin-based geopolymer cements. Sodium waterglass with molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ equal to 1.6 was used as a hardener. Calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates used as additives were obtained from calcined bauxite, calcined eggshell and rice husk ash. The kaolin, chicken eggshell and rice husk ash were already used by **Mabah et al.** [30,31] and **Melele et al.** [32] for producing geopolymer cements while bauxite was used by **Tchamba et al.** [15] and **Djobo et al.** [33]. The novelty of the present study is to devise new additives from wastes or low cost local raw materials for strengthening geopolymers based on metakaolin formulation. The obtained geopolymer cements have been characterized by measuring their compressive strengths. The crystalline and amorphous phases have been identified by the X-ray diffractometry analysis. The functional groups were monitored using the infrared spectroscopy analysis and the microstructures were investigated using the scanning electron microscope and mercury intrusion porosimetry.

2. Materials and experimental methods

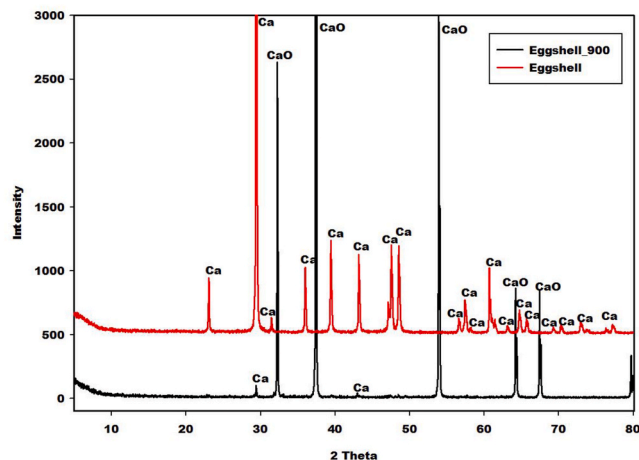
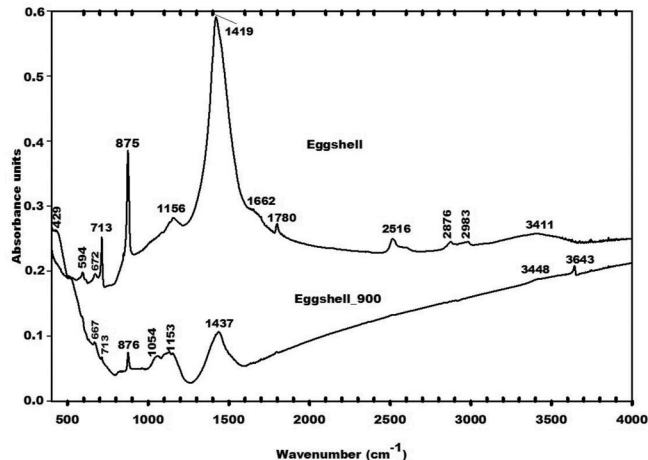
2.1. Materials

The aluminosilicate source used in the present work is kaolin which was transformed to metakaolin. This raw material was extracted from Dibamba in the Littoral region of Cameroon. Bauxite and rice husk ash used as an alumina and silica sources, respectively, were gathered from Minim Martap (Adamawa region of Cameroon) and Ndop (North-West region of Cameroon), respectively. Bauxite was broken with a Hammer

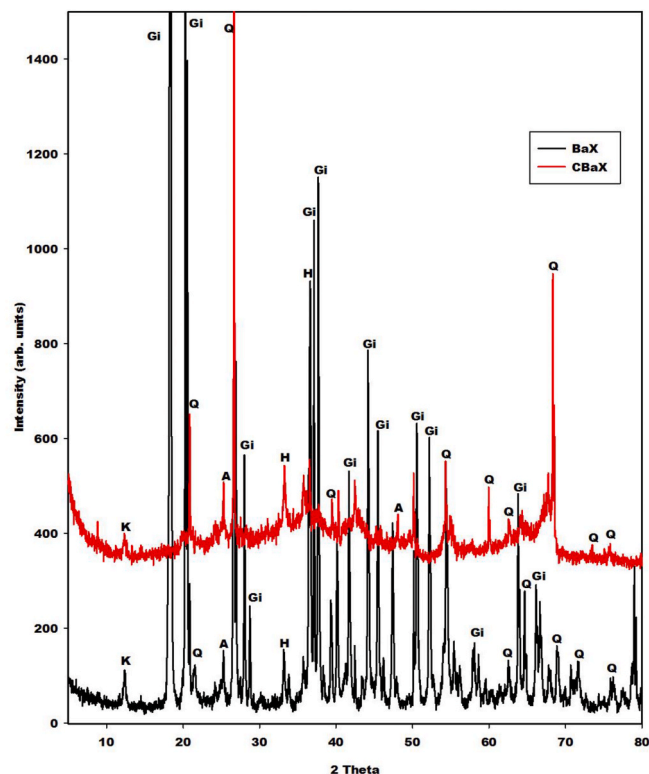
Table 2

Mix proportions of the metakaolin-based geopolymer pastes.

Samples wt. %	Metakaolin (g)	CA04 (g)	CS04 (g)	Hardener (g)	Mass ratio liquid/solid	Geopolymers pastes
0	300	0	/	249	0.83	GCN0
5	285	15	/	249	0.83	GCN5
10	270	30	/	249	0.83	GCN10
15	255	45	/	249	0.83	GCN15
20	240	60	/	249	0.83	GCN20
5 wt% CA04 + 5 wt% CS04	252	24	24	249	0.83	GCA5CS5
10 wt% CA04 + 10 wt% CS04	240	30	30	249	0.83	GCACS

**Fig. 1.** X-ray patterns of eggshell and calcined eggshell (eggshell_900). Ca and CaO denote peaks of calcite and calcium oxide, respectively.**Fig. 2.** Infrared spectra of eggshell and calcined eggshell (eggshell_900).

mill (Ceramic Instruments, Srl) for 1 h to obtain the fragments with the particle sizes lower than 500 μm . The chicken eggshells used as calcium source were harvested from a nearby restaurant in the University of Yaounde I situated in the Centre region of Cameroon. They were washed with tap water and dried in air and the obtained dried specimens were broken into smaller pieces. The obtained fragments of bauxite, chicken eggshell and kaolin were finely pulverized separately in the ball mill (MGS Srl, Lenton, UK) for 1 h and the powders were separately sieved at 100 μm . The obtained fine powders of bauxite, chicken eggshell and kaolin were labelled BaX, eggshell and Dib0, respectively. The fine powders of kaolin, chicken eggshell and bauxite were separately calcined at a heating and cooling rate of 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in the electric programmable furnace (MGS Srl) at 700 $^{\circ}\text{C}$ (for 4 h), 900 $^{\circ}\text{C}$ (for 2 h) and

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

600 $^{\circ}\text{C}$ (for 2 h), respectively. The obtained calcined powders of kaolin (Dib0), eggshell and BaX were denoted metakaolin (MK-Dib0), eggshell-900 and CBaX, respectively. The chemical compositions of kaolin, chicken eggshell, calcined chicken eggshell, bauxite and rice husk ash are given in Table 1. The commercial sodium silicate solution named hardener with molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ equal to 1.6 (27.09 wt% of SiO_2 , 17.50 wt% of Na_2O and 55.41 wt% of H_2O) was provided by Ingessil which is situated in the locality of Verona in Italy. Commercial gibbsite used as a reference (Merck, F1148393 306) was dehydrated for 4 h at 700 $^{\circ}\text{C}$ in order to compare the reflection peaks of gibbsite from bauxite and the amorphous alumina in the structure of calcined bauxite.

2.2. Experimental methods

2.2.1. Preparation of calcium aluminate hydrate, calcium silicate hydrate and calcium aluminosilicate hydrate

Calcium silicate hydrate and calcium aluminate hydrate were prepared separately by adding distilled water to the powder of calcined eggshell. The obtained mixture was mechanically blended for 5 min to get the gel of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. This gel was separately mixed with the powders of rice husk ash and calcined bauxite for 30 min using a rapid ball mill in order to get the homogeneous gels of calcium silicate hydrate and

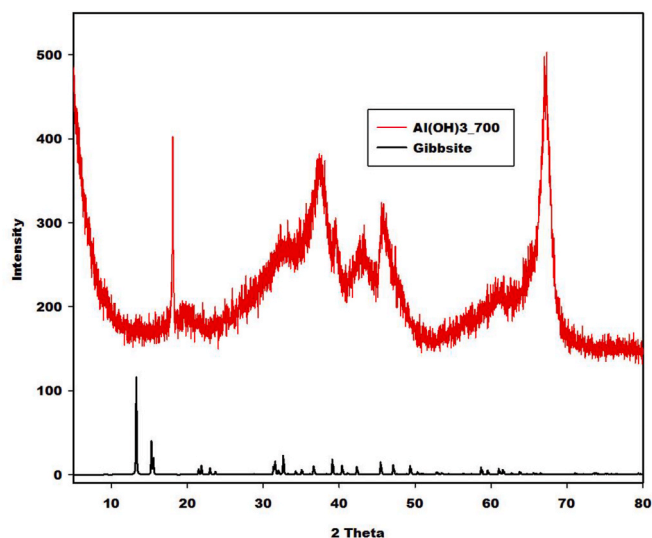


Fig. 4. X-ray patterns of commercial gibbsite and commercial gibbsite calcined at 700 °C.

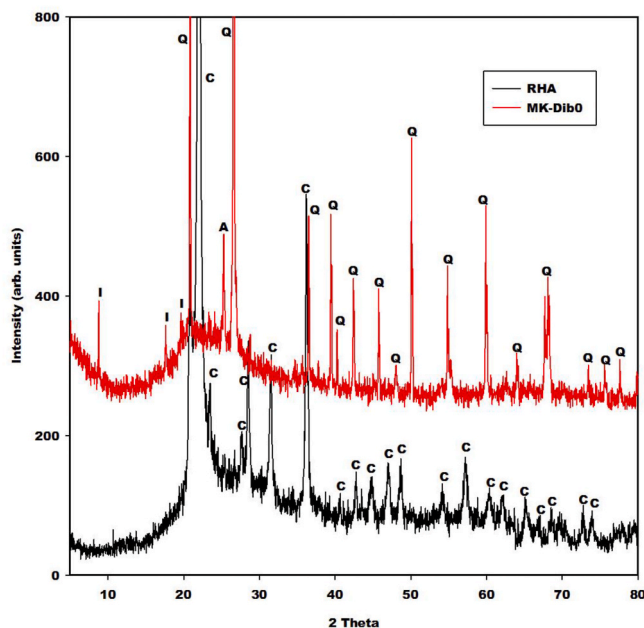


Fig. 5. X-ray patterns of metakaolin (MK-Dib0) and rice husk ash (RHA). I, A, Q, A and C denote peaks of illite, anatase, quartz and cristobalite, respectively.

calcium aluminate hydrate with molar ratios CaO/SiO_2 and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ equal to 0.4. The molar ratio CaO/SiO_2 equal to 0.4 was chosen according to the findings work of Mabah et al. [31]. These homogeneous gels were dried in an electric oven (GenLabPrime) at 80 °C for 24 h. The obtained agglomerated calcium silicate hydrate and calcium aluminate hydrate were separately crushed in a rapid ball mill for 30 min to get the powders of CS04 et CA04, respectively. Calcium aluminate and silicate hydrates denoted CA04 + CS04 was obtained by mixing the prepared calcium silicate hydrate (CS04) and calcium aluminate hydrate (CA04) with the mass ratio equal to 1/1.

2.2.2. Synthesis of metakaolin-based geopolymer cements

To prepare metakaolin-based geopolymer cements using calcium aluminate hydrate, metakaolin was partially substituted by 0, 5, 10, 15 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate. Those using the mixture of

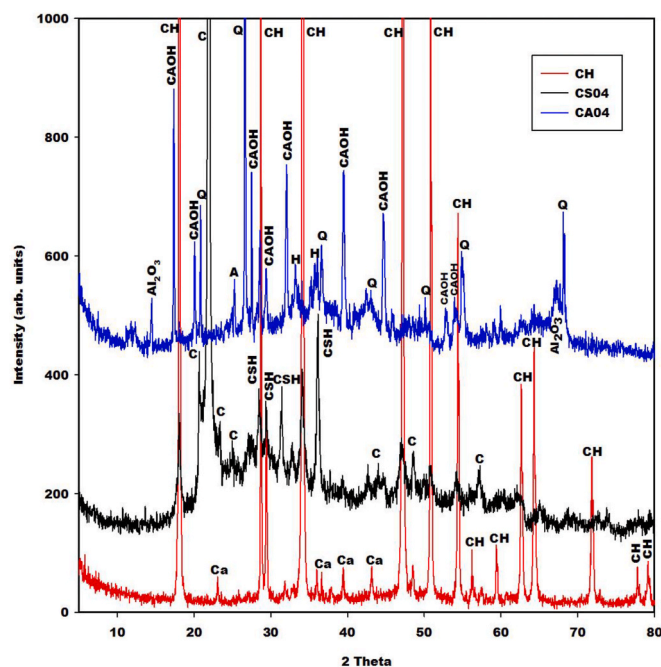


Fig. 6. X-ray patterns of calcium hydroxide (CH), calcium silicate hydrate (CS04) and calcium aluminate hydrate (CA04). Ca, CH, C, CSH, CAO, A and H denote peaks of calcite, calcium hydroxide, cristobalite, calcium silicate hydrate, calcium aluminum oxide hydrate, anatase and hematite, respectively.

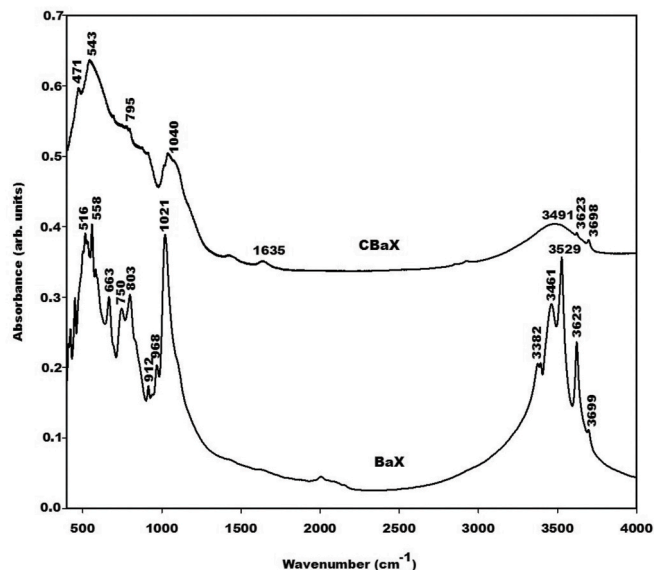


Fig. 7. Infrared spectra of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX).

calcium aluminate and calcium silicate hydrates (CA04 + CS04) were obtained by the substitution of metakaolin by 10 and 20 wt% of (CA04 + CS04). In order to prepare 10 wt% of (CA04 + CS04), 5 wt% of CA04 was blended with 5 wt% of CS04. 20 wt% of (CA04 + CS04) was prepared to mix 10 wt% of CA04 and 10 wt% of CS04. Each powder of metakaolin-CA04 or metakaolin-(CA04 + CS04) with different proportion was blended gradually with the hardener. Each mixture was mixed mechanically for 5 min in the porcelain mortar to get different fresh geopolymer pastes. The mass ratio liquid/solid for all specimens was kept constant at 0.83. The mix compositions of the metakaolin-based geopolymer cements are summary in Table 2. Each fresh paste was moulded in the cubic moulds (40 mm), covered with plastic film and

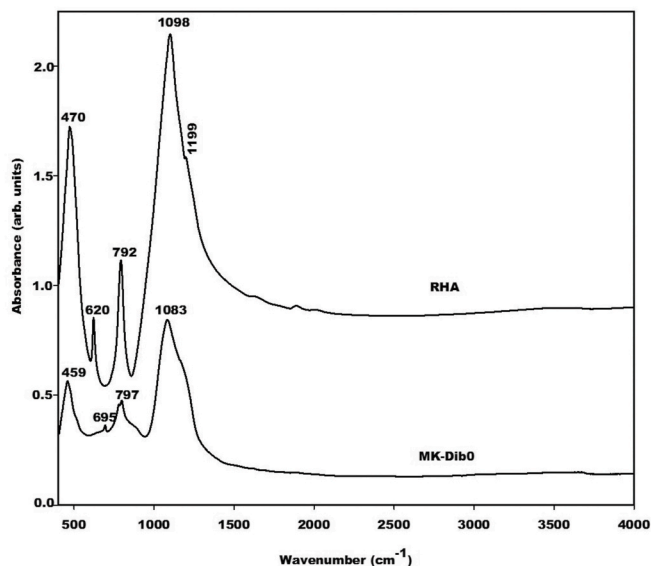


Fig. 8. Infrared spectra of metakaolin (MK-Dib0) and rice husk ash (RHA).

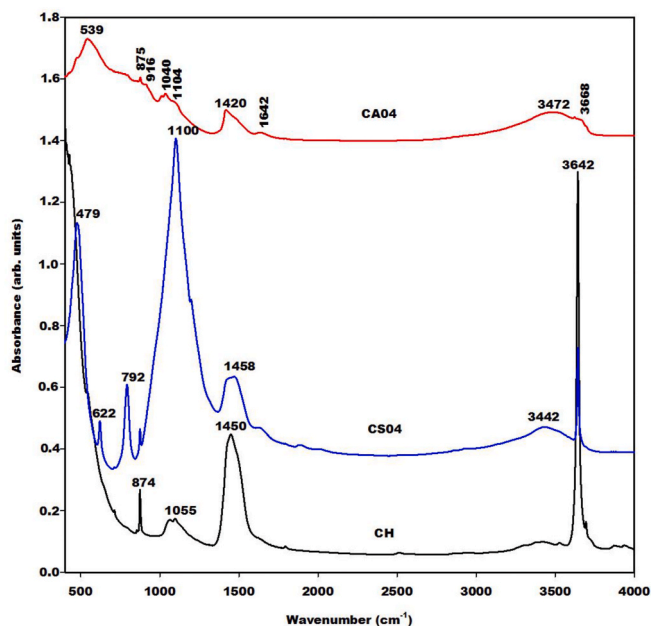


Fig. 9. Infrared spectra of calcium hydroxide (CH), calcium silicate hydrate (CS04) and calcium aluminate hydrate (CA04).

then kept for 24 h at ambient temperature of the laboratory before demolding. The different hardened compositions were demoulded after 24 h and sealed in the plastic bags for 28 days at $27 \pm 2^\circ\text{C}$ with 67% of humidity. The specimen without calcium aluminate hydrate or the control mixture is called GCN0. The metakaolin-based geopolymer cements using 5, 10, 15 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate as an additive were labelled GCN5, GCN10, GCN15 and GCN20, respectively. Those containing 10 and 20 wt% of the mixture of calcium aluminate and calcium silicate hydrates (CA04 + CS04) were denoted GCA5CS5 and GCACS, respectively.

2.2.3. Methods of characterisation of raw materials and metakaolin-based geopolymer cements

The influence of the synthetic calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates on the properties of

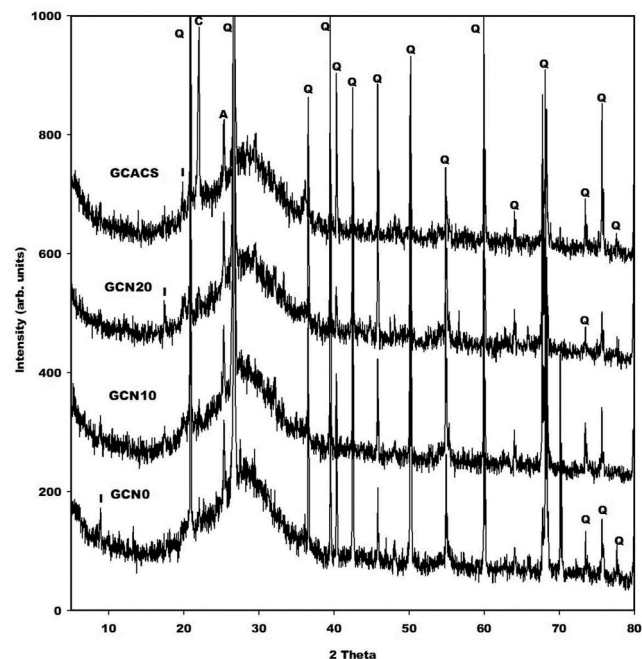


Fig. 10. X-ray diffractograms of the selected metakaolin-based geopolymer cements (GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS). I, Q, C and A denote peaks of illite, quartz, cristobalite and anatase, respectively.

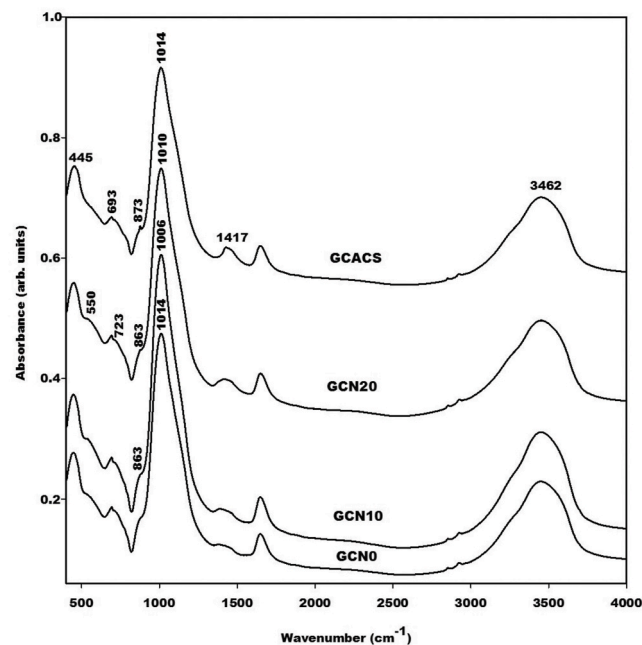


Fig. 11. Infrared spectra of the selected metakaolin-based geopolymer cements (GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS).

metakaolin-based geopolymer cements were evaluated by the determination of their compressive strengths, structural properties and the microstructures. The compressive strengths were measured on the cubic moulds maintained for 28 days at room temperature ($27 \pm 2^\circ\text{C}$) of the laboratory with 67% of humidity using an automatic hydraulic press with a 250 kN capacity according to the DIN 1164 standard. This machine has been fabricating by Impact Test Equipment Limited, UK KA20 3LR and the strengths were determined using a loading rate kept constant at 0.500 MPa/s. After measuring the compressive strength, the

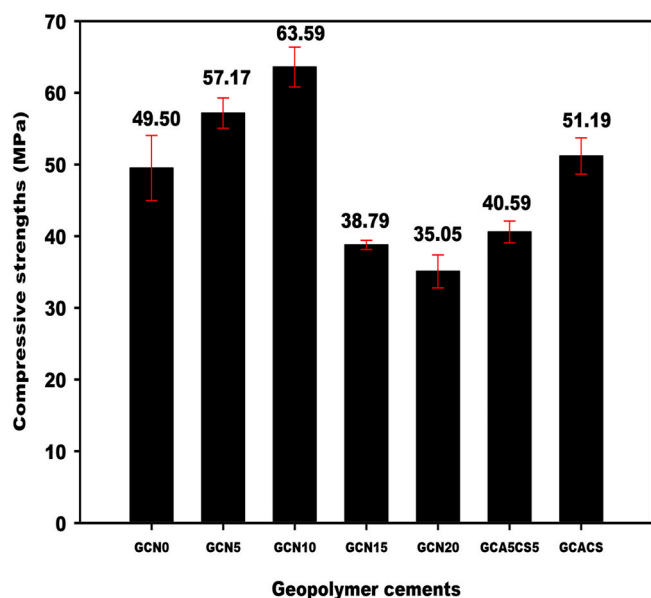


Fig. 12. Compressive strengths of geopolymer cements GCN0, GCN5, GCN10, GCN15, GCN20, GCA5CS5 and GCACS.

fragments of the selected composition were used for SEM observations and the others were finely crushed. The obtained fine powders were used for registering their X-ray diffractograms and infrared spectra.

The X-ray patterns of bauxite, calcined bauxite, calcium aluminate hydrate, calcium silicate hydrate and the selected metakaolin-based geopolymer cements were performed using $\text{CuK}\alpha$ radiation at 40 kV and 40 mA between 5 and 80° (2 θ) for 7 h in steps of 0.03° using a Bruker D4. The crystalline phases present in the structure of each sample were identified using X'Pert HighScore Plus software.

The infrared absorption spectroscopy analysis was taken by the KBr method where about 200 mg of KBr was mixed with around 1 mg of the sample. The whole was mixed and pressed at 100 kN using a hydraulic press (ENERPAC P392, USA). The obtained pellets were used to record the spectra with the resolution of 2 cm^{-1} and 32 scans using a Bruker Vertex 80v.

The selected fragments of metakaolin-based geopolymer cements after gold-coating were used for the micrograph image observations coupled with microanalysis using energy dispersive X-ray analysis (EDX) using a JEOL JSM-6390A Scanning Electron with an acceleration voltage of 30.0 kV.

Other selected fragments from the mechanical test were used to prepare the specimens for measuring the porosities using Mercury Intrusion Porosimeter (MIP). Each sample was put in a penetrometer with 15 mL sample cup and steam volume of 1.1 mL. The pore size distributions of the selected metakaolin-based geopolymer cements were evaluated by a MIP and the data were recorded using an Autopore IV 9500, Micromeritics. The porosity was assessed using the set-time equilibrium (10 s) mode between pressure limits from 345 kPa to 228 MPa with capillary pores in the range 0.006–350 μm .

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of starting materials

X-ray patterns and infrared spectra of eggshell and calcined eggshell have been presented in our previous work [29,30,34]. They were displayed in Figs. 1 and 2, respectively.

3.1.1. X-ray patterns

The X-ray patterns of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX) are

illustrated in Fig. 3. Commercial reference gibbsite and its dehydrated form ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 700) used to compare the reflection peaks of gibbsite from bauxite and the amorphous alumina in the structure of calcined bauxite are illustrated in Fig. 4. X-ray patterns of BaX and CBaX show the reflection peaks with the lowest intensity of kaolinite associated with quartz, anatase and hematite. In addition to these phases, the one of bauxite indicates the peaks of gibbsite. A slightly broad hump structure on the X-ray pattern of calcined bauxite (CBaX) situated from 18 to 53° (2 θ) belongs to the amorphous alumina and metakaolinite. Amorphous alumina is indicated by more pronounced broad band observed at around 67° (2 θ). The presence of the amorphous alumina contained in the structure of calcined bauxite (CBaX) between 18 and 53° (2 θ) is clearly observed on the X-ray pattern of $\text{Al}(\text{OH})_3$ 700 but between 23 and 50° (2 θ). This difference could be related to the presence of meta-kaolinite (fewer) in the structure of CBaX. The steps of the formation of amorphous alumina in the structure of CBaX are described in equations (1) and (2).



The X-ray patterns of rice husk ash (RHA) and metakaolin (MK-Dib0) are presented in Fig. 5. The X-ray patterns of RHA and MK-Dib0 indicate the broad hump structure between 14 and 42° (2 θ) and from 15 to 35° (2 θ), respectively. These broad hump structures correspond to the presence of the amorphous silica and metakaolinite on the X-ray patterns of RHA and MK-Dib0, respectively. The X-ray pattern of metakaolin (MK-Dib0) indicates the reflection peaks of illite, anatase and quartz whereas the one of rice husk ash (RHA) shows the reflection peaks of cristobalite. Fig. 6 indicates the X-ray patterns of calcium hydroxide (CH), calcium aluminate hydrate (CA04) and calcium silicate hydrate (CS04). The X-ray patterns of CH and CS04 show the reflection peaks of calcium hydroxide (portlandite). The one of CH indicates also the residual peaks of calcite (Ca) while the one of calcium silicate hydrate presents the peaks of cristobalite and crystalline CSH ($\text{Ca}_0.4\text{SiO}_{2.4} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$). The X-ray pattern of CA04 indicates the peaks of alumina, quartz, anatase and hematite. The also shows the reflection peaks of calcium aluminum oxide hydrate (CAOH: JCPDS cards # 16-0339) which is formed during the preparation of calcium aluminate hydrate. Beside these crystalline phases, the X-ray patterns of CS04 and CA04 show the broad hump structure between 17 and 40° (2 θ) and from 19 to 48° (2 θ), respectively. These broad bands correspond to the formation of amorphous calcium silicate hydrate and amorphous calcium aluminate hydrate, respectively. The X-ray pattern of CA04 also indicates the broad band at around 67° (2 θ) belonging to the amorphous alumina.

3.1.2. Infrared spectra

The infrared spectra of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX) are illustrated in Fig. 7. The infrared spectrum of BaX shows the absorption bands at 3623, 3529, 3461 and 3382 cm^{-1} . These bands are ascribed to the hydroxyl stretching vibrations of gibbsite [35]. This corroborates the presence of gibbsite on the X-ray pattern of bauxite. The band with the lowest intensity at 3699 cm^{-1} and the one at 3623 cm^{-1} on the infrared spectra of BaX and CBaX are attributed to the OH of kaolinite. This is in agreement with the X-ray patterns of BaX and CBaX which show the main reflection peak of kaolinite. The band with the lowest intensity at 1635 cm^{-1} on the infrared spectra of BaX and CBaX is assigned to the bending vibration of water molecules bound with the alumina matrix. It appears that the absorption bands at 3382, 3461 and 3529 cm^{-1} observed on the infrared spectrum of bauxite (BaX) disappear on the spectrum of calcined bauxite (CBaX) leading to the formation of the broad one at 3491 cm^{-1} which belongs to the -OH of water molecules. The disappearance of these three bands is ascribed to the transformation of gibbsite to amorphous alumina, as can be seen in equations (1) and (2). The bands at 1021, 968 and 912 cm^{-1} are

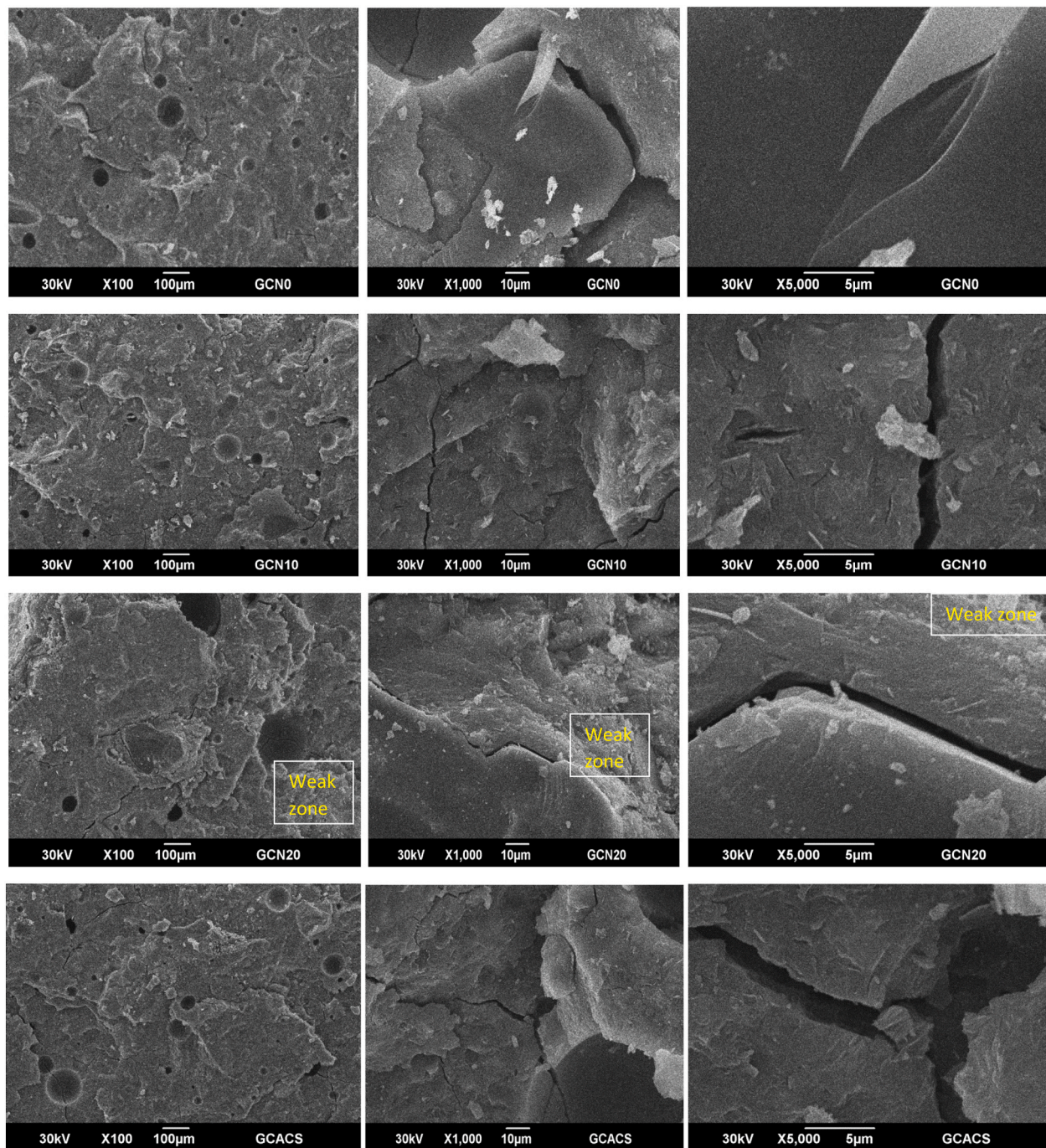


Fig. 13. Micrograph images of the selected metakaolin-based geopolymers observed at 100x, 1000x and 5000x magnifications.

attributed to the hydroxyl deformation vibrations [35,36]. Those at 803, 750, 663, 558 and 516 cm^{-1} are attributed to the stretching and bending vibrations of AlO_6 atomic group [37]. The absorption band at 471 cm^{-1} on the infrared spectrum of CBaX corresponds to the stretching vibration modes of Al–O–Si bonds [38]. The one at 543 cm^{-1} belongs to the stretching vibration of Al–O bonds in the AlO_6 octahedral. The absorption bands at 795 and 1040 cm^{-1} are assigned to the stretching vibration of Al–O bonds in the AlO_4 tetrahedra and Al–OH bonds, respectively [39]. The presence of the absorption bands at 795 and 1040 cm^{-1} on the infrared spectrum of calcined bauxite could indicate that this alumina source could be used for producing amorphous calcium aluminate hydrate. The infrared spectra of metakaolin and rice husk ash display in Fig. 8, is already described by Mabah et al. [30]. Those of calcium

hydroxide (CH) and calcium silicate hydrate (CS04) presents in Fig. 9 are also described by Tchakouté et al. [40]. The infrared spectrum of calcium aluminate hydrate (CA04) indicates the absorption bands at 875 and 1420 cm^{-1} which are ascribed to the vibration modes of calcite. The band at 543 and 549 cm^{-1} belong to the stretching vibration of Al–O bonds in the AlO_6 octahedral. The one at 916 cm^{-1} is attributed to the vibrations of Al–OH bonds in the structure of calcium aluminate hydrate. The presence of the bands at 1642 and 3472 cm^{-1} confirms the water molecules in the structure of calcium aluminate hydrate. The absorption bands at 1040 and 1104 cm^{-1} on the infrared spectrum of CA04 are attributed to the vibrations of Al–OH bonds [39].

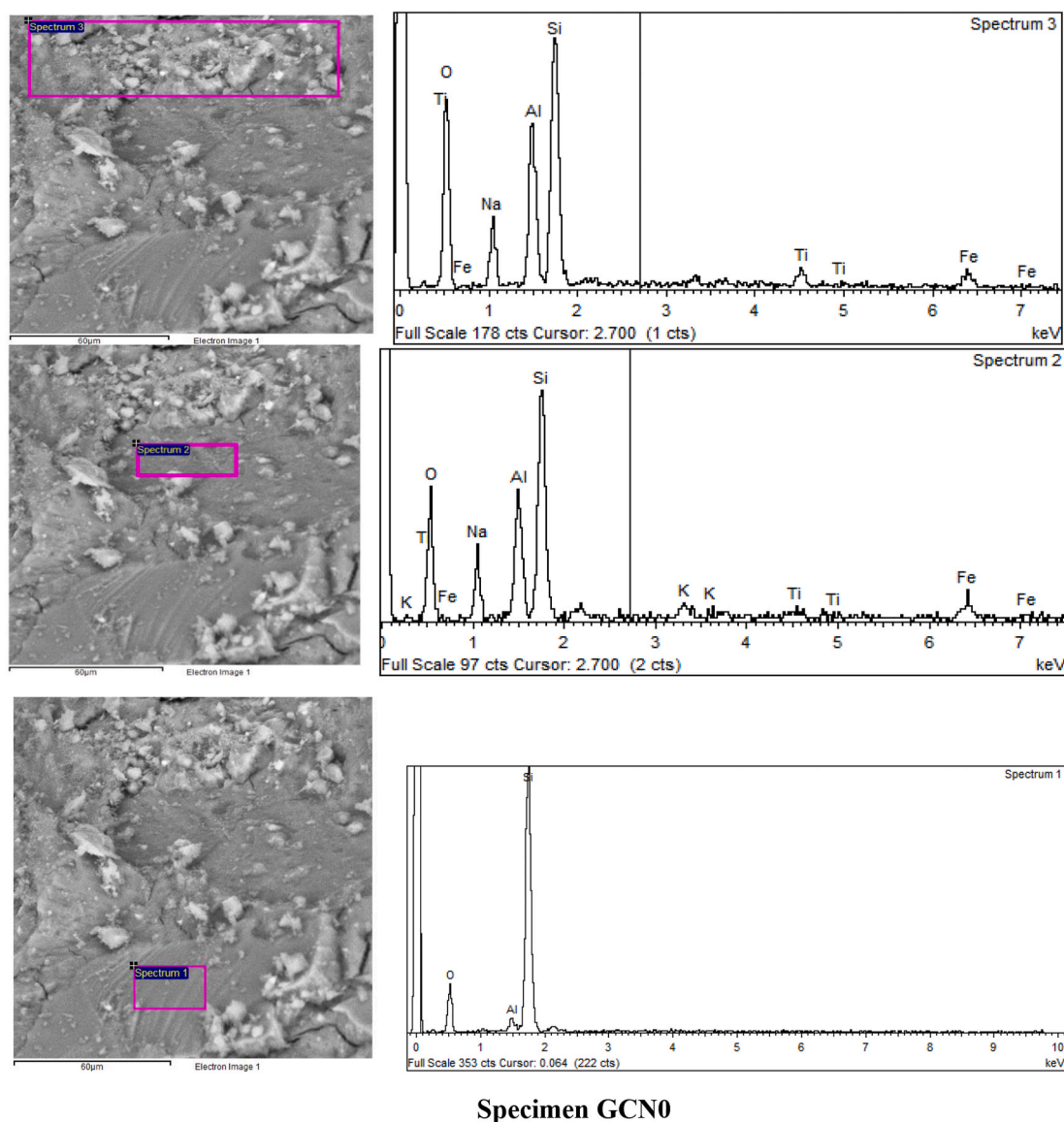


Fig. 14. Energy dispersive X-ray analysis (EDX) of the metakaolin-based geopolymer cements GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS.

3.2. Characterisation of metakaolin-based geopolymer cements

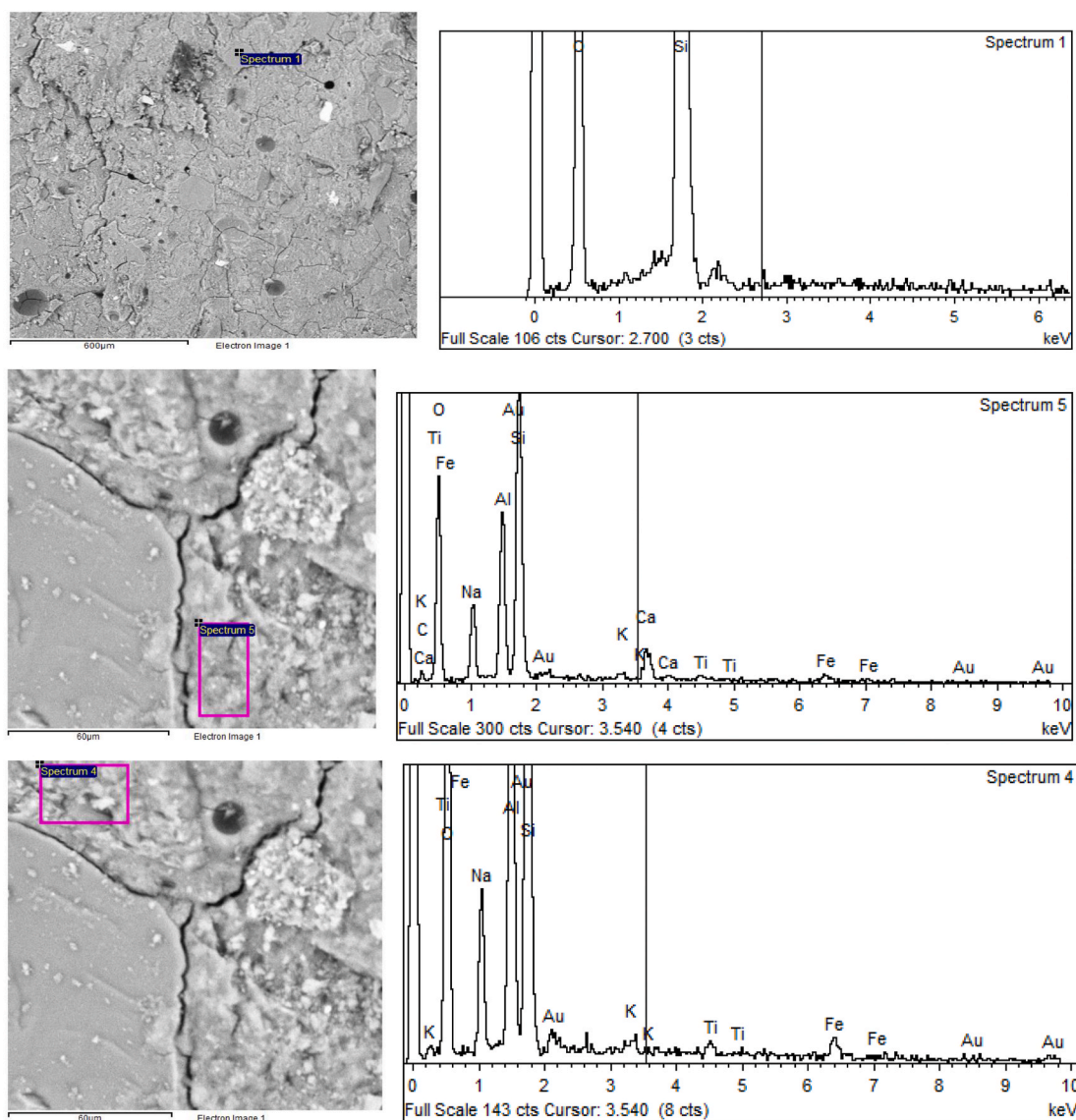
3.2.1. X-ray diffractograms

The X-ray patterns of the selected metakaolin-based geopolymer cements using calcium aluminate hydrate (GCN0, GCN10, GCN20) and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates (GCACS) as additives are presented in Fig. 10. These X-ray patterns indicate the broad hump structure between 19 and $40^\circ(2\theta)$. This hump appears from 15 to $35^\circ(2\theta)$ on the X-ray pattern of metakaolin (Fig. 5). The displacement of this hump towards higher $^\circ(2\theta)$ corresponds to the formation of the amorphous binder called poly (sialate-siloxo) networks. Beside the formation of the amorphous binder, these X-ray patterns indicate the reflection peaks of illite, anatase and quartz. The X-ray pattern of geopolymer cements using the mixture of 10 wt% of calcium aluminate hydrate and 10 wt% of calcium silicate hydrate as an additive (GCACS) shows the main reflection peaks of cristobalite at about $4.05 \text{ \AA}$. This mineral is observed on the X-ray pattern of the prepared calcium silicate hydrate, CS04 (Fig. 6), suggesting thus it does not or react partially during the geopolymerization process. Others minerals such as crystalline CSH and calcium hydroxide (CH) observed on the X-ray pattern of

CS04 (Fig. 6), the amorphous and crystalline Al_2O_3 , calcium aluminum oxide hydrate (CAOH) detected on the X-ray pattern of CA04 (Fig. 6) were not found on the X-ray patterns of geopolymer cements. This implies that these minerals react during the geopolymerization process. The disappearance of these minerals on the X-ray patterns of metakaolin-based geopolymer cements could indicate that they could affect the properties of the final products. The lowest intensity of the peak at around $20.45^\circ(2\theta)$ corresponding to the lowest unreacted metakaolin particles confirms the higher degree of the polycondensation process of the metakaolin-based geopolymer cements.

3.2.2. Infrared spectra

Fig. 11 displays the infrared spectra of the selected metakaolin-based geopolymer cements. The absorption bands at 445 and 550 cm^{-1} on the infrared spectra of the selected metakaolin-based geopolymer cements are ascribed to the vibration modes of Si–O and Si–O–Al^{VI} (sialate) bonds, respectively. The bands at 693 and 723 cm^{-1} are attributed to the Si–O–Si of quartz and Si–O–Al^{IV}, respectively. The one at 863 cm^{-1} on the infrared spectra of GCN0, GCN10 and GCN20 is assigned to the vibration modes of Si–OH bonds. This band is masked with the one at 873



Specimen GCN10

Fig. 14. (continued).

cm^{-1} on the infrared spectra of GCACS. The bands at 873 and 1417 cm^{-1} on the infrared spectrum of GCACS are the characteristics bands of calcite and these bands are ascribed to the vibration modes of C–O bonds. Those at 1654 and 3462 cm^{-1} on the infrared spectra of the selected metakaolin-based geopolymer cements correspond to the bending and stretching vibrations of H–O–H and –OH bonds of water molecules, respectively. The absorption bands at 1014 cm^{-1} on the infrared spectra of GCN0 and GCACS, 1006 and 1010 cm^{-1} on the infrared spectra of GCN10 and GCN20, respectively, belong to the asymmetrical and symmetrical vibration modes of Si–O–Si and Si–O–Al. This band appears at 1083 cm^{-1} on the infrared spectrum of metakaolin (Fig. 8). The shift of this band towards lower wavenumber on the infrared spectra of the selected metakaolin-based geopolymer cements corroborates the displacement of the broad hump structure previously observed on the X-ray patterns of metakaolin-based geopolymer cements (Fig. 10). This band shift of 69 cm^{-1} for GCN0 and GCACS, 77 and 73 cm^{-1} for GCN10 and GCN20, respectively. The higher shift of the main band of 77 cm^{-1} for GCN10 compared to the others could be ascribed to the higher inclusion of aluminum from metakaolin and calcium aluminate hydrate in the tetrahedral networks of the

metakaolin-based geopolymer cements. According to Melele et al. [28], the higher alumina content in the IV-fold coordination in the structure of geopolymer cements uptake more chemically bonded water in its structure and this water contributes to stabilizing the structure of the final product. It can be observed that the substitution of metakaolin with $10\text{ wt\%}$ of calcium aluminate hydrate decrease the value of the wavenumber of the main band of GCN10 compared to those of GCN0 and GCN20. This could be related to the increase of the amorphous phase in the structure of the metakaolin-based geopolymer cement and implies the rise of geopolymerization degree. This is responsible for a higher shift of this band toward a lower wavenumber (1006 cm^{-1}) and corresponds to the substitution of Si–O–Si by Si–O–Al in the tetrahedral sites and providing more nucleation sites. Furthermore, the increase in weight per cent of CA04 from 10 to $20\text{ wt\%}$ resulted in an increase in the value of the wavenumber of the main band from 1006 to 1010 cm^{-1} . The increase of the wavenumber of the main band from 1006 to 1010 cm^{-1} when metakaolin was partially substituted with $20\text{ wt\%}$ of CA04 could be assigned to the lower inclusion of Al in IV-fold coordination in the network of metakaolin-based geopolymer cement. The alumina which does not incorporate in the network could create an agglomeration

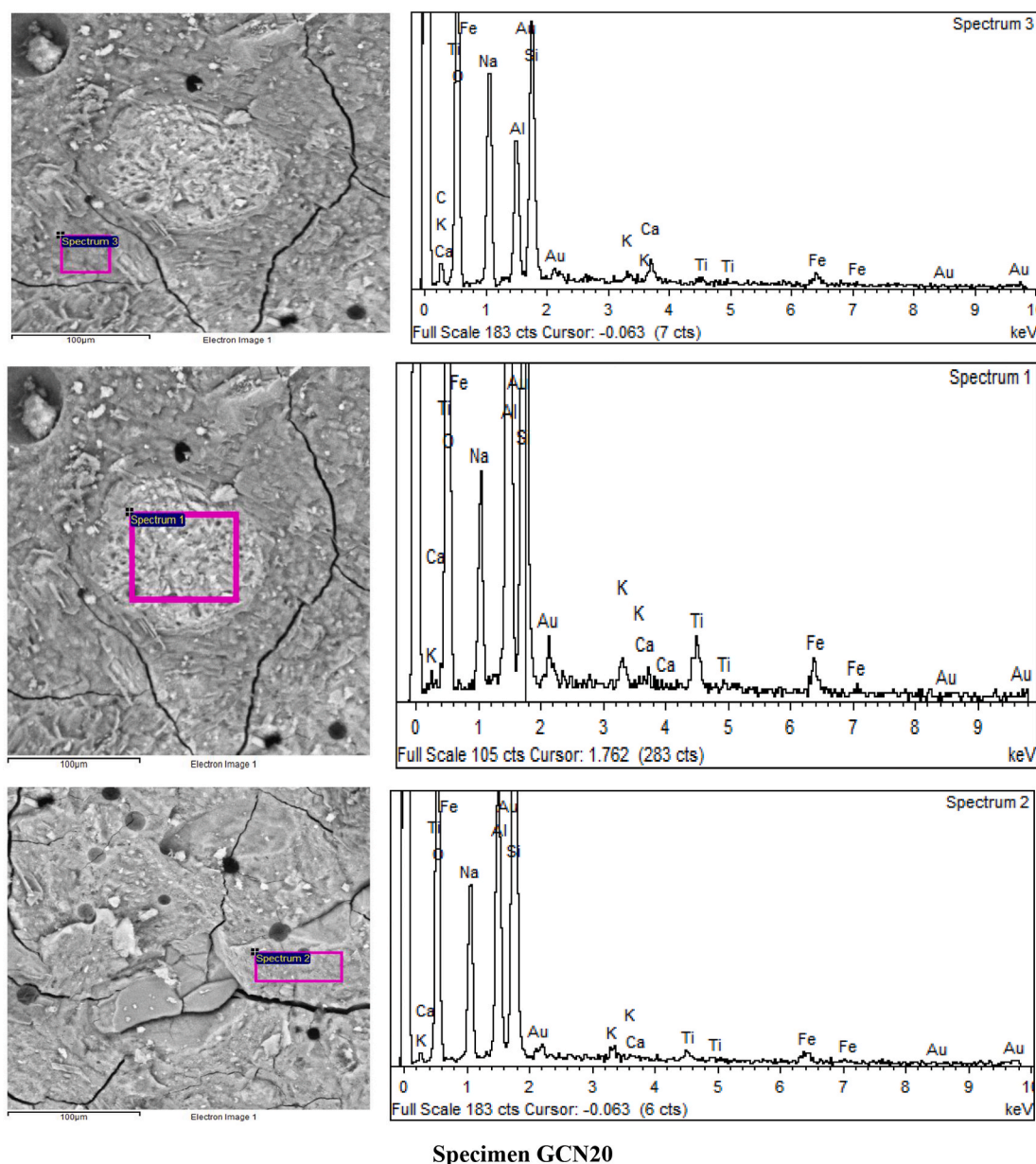


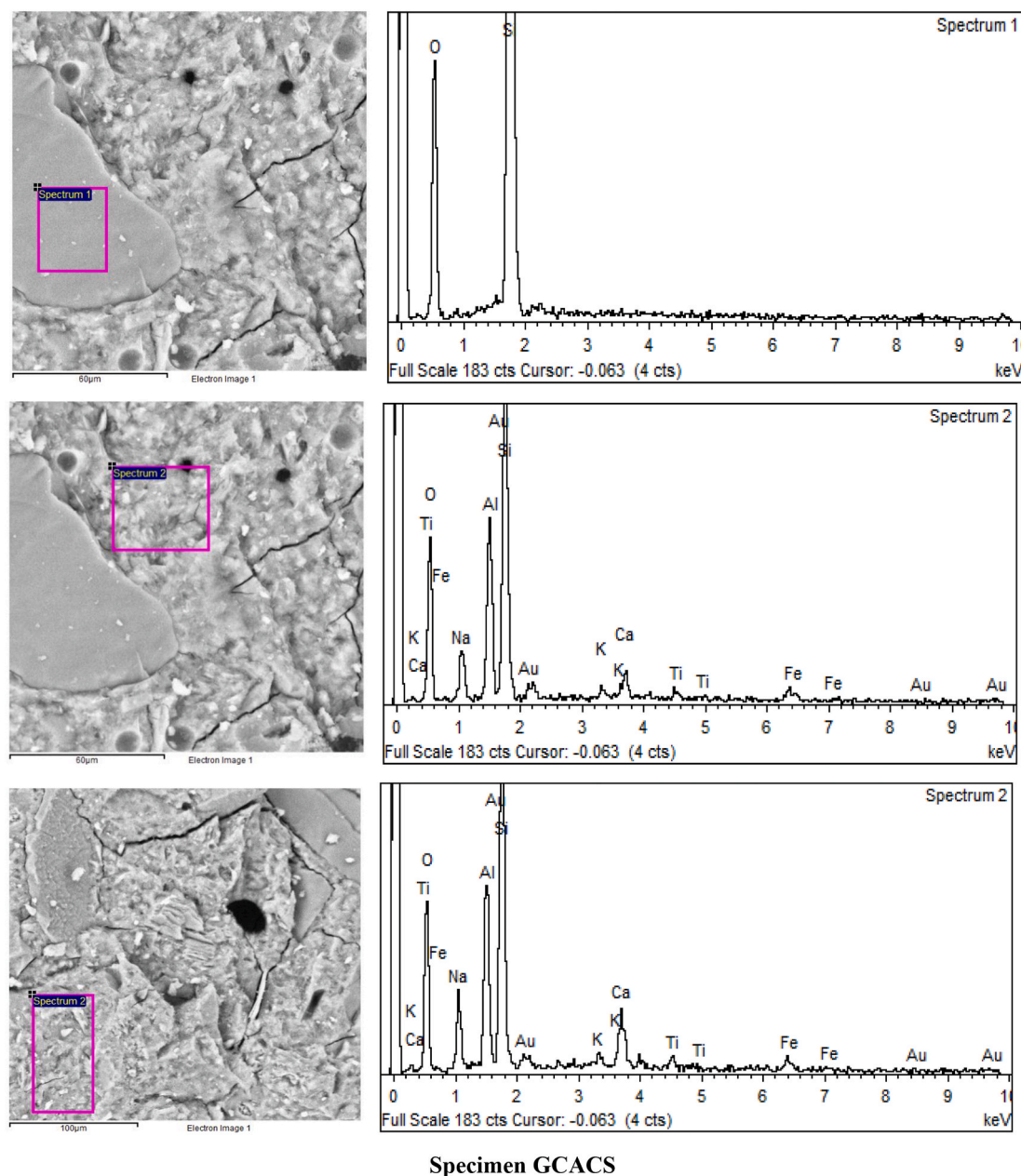
Fig. 14. (continued).

leading to the formation of Al-rich zones, as discussed below.

3.2.3. Compressive strengths

The compressive strength values of the control metakaolin-based geopolymer cements (GCN0). Those using 5, 10, 15 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate as an additive GCN5, GCN10, GCN15 and GCN20, respectively, and the ones of GCA5CS5 and GCACS using 10 and 20 wt% of the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates as an additive, respectively, are illustrated in Fig. 12. It appears that the compressive strength values of the metakaolin-based geopolymer cements increase from 49.50 to 63.59 MPa with increasing the amount of calcium aluminate hydrate up to 10 wt%. They drop from 63.59 to 35.05 MPa when the amount of calcium aluminate hydrate used as an additive is higher than 10 wt%. This figure indicates also that the compressive strength values of geopolymer cements using 10 and 20 wt % of the mixture of calcium aluminate hydrate and calcium silicate hydrate as an additive increases from 40.59 to 51.19 MPa. The higher compressive strength value for metakaolin-based geopolymer cements using 10 wt% of calcium aluminate hydrate could be related to the

incorporation of higher alumina in the networks which contribute to stabilizing the framework. The incorporation of more alumina in the structure of metakaolin-based geopolymer cement is confirmed by the lower value of the main band of the specimen GCN10 (Fig. 11). The drop of the compressive strength value from 63.59 to 35.05 MPa when metakaolin was substituted by 15 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate could be related to the excessive additive in the networks. The excessive calcium aluminate hydrate in the structure of geopolymer cements could contribute to hinder the polycondensation reaction owing to the formation of weak Al-rich structure and therefore decrease the compressive strength values. This corroborates the findings work of **Fernandez-Jimenez et al.** [41] which reported that the Al-rich network produces geopolymer material with lower compressive strength value. The increase of the compressive strength values from 40.59 to 51.19 MPa when 10 and 20 wt% of the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates were used as an additive could be related to the increasing of Al, Si and Ca in the geopolymer network because the addition of the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates could coexist with the poly (sialate-siloxo) chains and resulting to the higher compressive strength



Specimen GCACS

Fig. 14. (continued).

values [42–44]. The presence of amorphous silica in the structure of the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates (CA04 + CS04) added could increase the Si-rich zones in the networks of metakaolin-based geopolymer cements and therefore contribute to increasing the Si-rich zone and therefore their compressive strength values.

3.2.4. Microstructures

3.2.4.1. Micrograph images. Fig. 13 presents the selected micrograph images of the metakaolin-based geopolymer cements using 0, 10 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate and 20 wt% of calcium aluminate and silicate hydrates as additive. The energy dispersive X-ray analysis (EDX) of the same specimens are shown in Fig. 14. The micrograph images of the selected metakaolin-based geopolymer cements, in general, are coarse microstructures. They are also compact and homogeneous matrices. It appears in the micrographs of metakaolin-based geopolymer

cements GCN20, some zone looks like sponge aspect. These zones could be ascribed to the weak zone which is called Al-rich zones. This is in agreement with the compressive strength value of GCN20 (Fig. 12) which indicates the lower compressive strength value of metakaolin-based geopolymer cements GCN20. The EDX results of the metakaolin-based geopolymer cements reveal the presence of quartz grains which is confirmed on their X-ray patterns (Fig. 10). They also show the presence of Si, Al and Na zone which is ascribed to the poly (sialate-siloxo) networks called geopolymer cements. The EDX of the specimens GCN10, GCN20 and GCACS indicate the presence of Ca due to the inclusion of this element in their networks. Beside the presence of quartz grains, the geopolymer phase and the presence of calcium, the metakaolin-based geopolymer cements obtained by the substitution of metakaolin by 20 wt% of calcium aluminate hydrate (GCN20) indicates the Al-rich zone. This zone contributes to weakening the structure of this geopolymer cement. This is in agreement with the compressive strength of this sample which is low (Fig. 12).

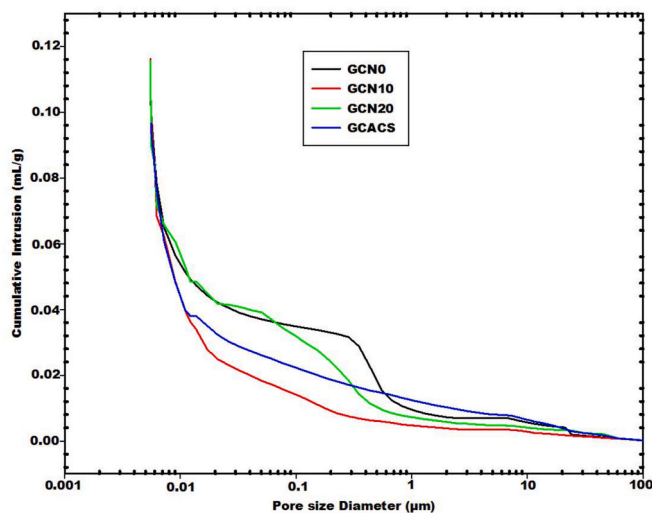


Fig. 15. Cumulative intrusion of the selected metakaolin-based geopolymer cements (GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS) using calcium aluminum hydrate (0, 10 and 20 wt%) and calcium silicate aluminum hydrate (20 wt%).

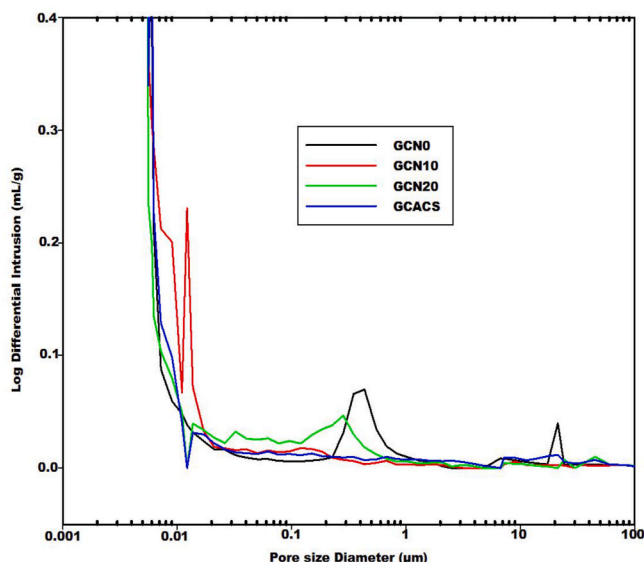


Fig. 16. Log differential intrusion of the selected metakaolin-based geopolymer cements using calcium aluminum hydrate (0, 10 and 20 wt%) and calcium silicate aluminum hydrate (20 wt%).

3.2.4.2. Mercury intrusion porosimetry results. The cumulative intrusion volumes and log differential intrusion versus pore size diameter measured by MIP of metakaolin-based geopolymer cements using 0, 10 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate (GCN0, GCN10 and GCN20) and 20 wt% of the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates (GCACS) are displayed in Figs. 15 and 16, respectively. Others relative porosity data are reported in Table 3. The cumulative (total Hg)

intrusion volumes of metakaolin-based geopolymer cements GCN0, GCN10 and GCN20 when 0, 10 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate was used as an additive are 103.5, 135.2 and 152.4 mm³/g, respectively. The one of GCACS when 20 wt% of calcium aluminate and silicate hydrates was used as an additive is 96.6 mm³/g. It was observed that the values of the cumulative intrusion volumes of metakaolin-based geopolymer cements when 0, 10 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate used as an additive increase with increasing the additive content. The highest value of the cumulative intrusion volume of GCN20 could correspond to a large number of pores which may be ascribed to the presence of weak zones (Al-rich zones) observed in the micrograph images (Fig. 13). The value of the cumulative intrusion volume of GCN10 is higher compared to the one of GCN0 whereas the compressive strength value of GCN10 is higher. This could be associated with the presence of a higher amount of pores with smaller diameters (fine pores) content in the structure of GCN10. According to this, the pores with smaller diameters and capillary pores content in the structure of each specimen was estimated using the cumulative intrusion volume curves presented in Fig. 15. It appears that the values of the capillary pores content in GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS were estimated at approximately 34.94, 6.20, 28.80 and 16.98 wt%, respectively (Table 3). Whereas the pores with smaller diameters content in these specimens were rated at about 65.06, 93.80, 71.20 and 83.02 wt%, respectively (Table 3). The higher capillary pores and the lower with smaller diameters content in the metakaolin-based geopolymer cements GCN0 and GCN20 are in agreement with their compressive strength values compared to those of GCN10 and GCACS (Fig. 12). The cumulative intrusion volume curves of the metakaolin-based geopolymer cements GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS indicate that their average pore diameter values are 11.80, 10.10, 12.20 and 10.80 nm, respectively (Table 3). The average pore diameter values of the specimens GCN10 and GCACS are lower compared to those of GCN0 and GCN20. This confirms the fact that metakaolin-based geopolymer cements GCN10 and GCACS have smaller average pore diameter values. This result corroborates the ones of the compressive strength values (Fig. 12) and also the pores with smaller diameters content in the structure of metakaolin-based geopolymer cements GCN10 (93.80%) and GCACS (83.02%). The higher value of the average pore diameter of GCN20 compared to the others could be related to the presence of Al-rich zone which contributes to weak the framework and therefore decreases its compressive strength. Based on this result, it was found that the metakaolin-based geopolymer cements develop mesopores within a range of 10.10–12.20 nm. The median pore diameter values of the selected metakaolin-based geopolymer cements GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS were estimated using 50% of the cumulative intrusion volumes of each sample. This means that the median pore diameter value of each specimen corresponds to the point which one-half of the pore volumes are larger and the other one half are smaller pores. This indicates that the prepared metakaolin-based geopolymer cements have two class of pores such as pores with smaller diameters (fine pores) and capillary pores. It has been observed that the diameter of the capillary pores of GCN0 is higher than 11 nm, the one of GCACS is higher than 10 nm. Whereas those of GCN10 and GCN20 are higher than 7 nm. The median pore diameter values of the specimens GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS are 10.80, 9.10, 10.40 and 9.00 nm, respectively. It can be seen that the median pore diameter values of the specimens containing

Table 3

Mercury intrusion porosimetry of the selected metakaolin-based geopolymer cements (GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS).

Specimens	Total pore volume (mm ³ /g)	Median diameter (nm)	Average pore diameter (nm)	Concentrated pore size diameter (nm)	Pores with higher diameters or capillary pores content (%)	Pores with smaller diameters content (%)
GCN0	103.5	10.80	11.80	250–1000	34.94	65.06
GCN10	135.2	9.10	10.10	10–20	6.20	93.80
GCN20	152.4	10.40	12.20	100–800	28.80	71.20
GCACS	96.6	9.00	10.80	10–15	16.98	83.02

10 wt% of calcium aluminate hydrate (GCN10) and 20 wt% of the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates (GCACS) are lower compared to the geopolymer cement without additive (GCN0) and the one containing 20 wt% of the prepared calcium aluminate hydrate (GCN20). This result is in agreement with the one of capillary and fine pores content in the metakaolin-based geopolymer cements GCN10 and GCACS which indicates the lower capillary and higher fine pores content. The log differential intrusion versus pore size diameter of the selected metakaolin-based geopolymer cements GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS are illustrated in Fig. 16. This figure indicates that the pore diameters of GCN0, GCN10, GCN20 and GCACS are ranging from 250 to 1000; 10 to 20; 100 to 800 and 10–15 nm, respectively. It was observed that the metakaolin-based geopolymer cements GCN10 and GCACS have the lower values of the pore size diameters. This is in agreement with the higher compressive strength values (Fig. 12) and also the lower values of the average pore diameter, the lower values of the median pore diameter and the higher fine pores content in the structure of geopolymer cements GCN10 and GCACS (Table 3).

4. Conclusion

Calcium aluminate hydrate with molar ratio $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ equal to 0.4 and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates with molar ratios CaO/SiO_2 and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ equal to 0.4 were prepared from calcined bauxite, calcined eggshell and rice husk ash. 0, 5, 10, 15 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate, 10 and 20 wt% of the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates were used as additives to metakaolin in order to investigate their influence on the compressive strengths and the microstructure of metakaolin-based geopolymer cements. Sodium waterglass with molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ equal to 1.6 was used as a hardener. The metakaolin-based geopolymer cements using calcium aluminate hydrate as an additive show the compressive strengths between 49.50 and 63.59 MPa when the replacement level of metakaolin with calcium aluminate hydrate are ranging from 0 to 10 wt%. They decrease from 63.59 to 35.05 MPa when metakaolin substitution with calcium aluminate hydrate is higher than 10 wt%. They increase from 40.59 to 51.19 MPa when the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates content increase from 10 to 20 wt% in the structure of the metakaolin-based geopolymer cements. The cumulative intrusion volumes of the metakaolin-based geopolymer cements containing calcium aluminate hydrate ranging from 0 to 20 wt% are between 103.5 and 152.4 mm^3/g . Their average pore diameters are ranging from 10.10 to 12.20 nm. The one containing 20 wt% of the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates is 96.6 mm^3/g and the average pore diameter is 10.80 nm. This work indicates that 10 and 20 wt% of calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates, respectively could be used as additives for producing metakaolin-based geopolymer cements with lower average pore diameters and higher compressive strengths.

CRediT authorship contribution statement

A.M.N. Moudio: Methodology, Formal analysis, Data curation. **H.K. Tchakouté:** Conceptualization, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Resources, Writing – original draft, Writing – review & editing. **D.L.V. Ngnintedem:** Methodology, Data curation. **F. Andreola:** Methodology, Software, Data curation. **E. Kamseu:** Formal analysis, Data curation. **C.P. Nanseu-Njiki:** Formal analysis, Investigation, Data curation. **C. Leonelli:** Project administration, Formal analysis, Resources, Supervision, Validation, Visualization. **C.H. Rüschner:** Project administration, Formal analysis, Resources, Supervision, Validation, Visualization, Data curation.

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.

Acknowledgement

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

References

- [1] R. Siaucunas, A. Baltusnikas, Influence of SiO_2 modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis, *Cement Concr. Res.* 33 (2003) 1789–1793.
- [2] N. Meller, C. Hall, J.S. Phipps, A new phase diagram for the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ hydroceramic system at 200 °C, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 715–723.
- [3] N. Meller, C. Hall, K. Kyritsis, G. Giriat, Synthesis of cement based $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (CASH) hydro ceramics at 200 and 250 °C: ex-situ and in-situ diffraction, *Cement Concr. Res.* 37 (2007) 823–833.
- [4] N. Meller, K. Kyritsis, C. Hall, The mineralogy of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (CASH) hydroceramic system from 200 to 350 °C, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 45–53.
- [5] N. Meller, K. Kyritsis, C. Hall, The hydrothermal decomposition of calcium mono sulfo aluminate 14-hydrate to katoite hydrogarnet and β -anhydrite: an in-situ synchrotron X-ray diffraction study, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2743–2747.
- [6] K. Baltakys, A. Eisinias, J. Doneliene, D. Monstvilaite, A. Bankauskaite, A. Urbutis, The hydrothermal synthesis of calcium aluminium silicate hydrates and its application on Portland cement hydration, *Rev. Rom. Mater.* 45 (2015) 218–225.
- [7] M.J. Abdolhosseini Qomi, F.-J. Ulm, R.J.-M. Pellenq, Evidence on the dual nature of aluminum in the calcium-silicate-hydrates based on atomistic simulations, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 1128–1137.
- [8] D. Hou, Z. Li, T. Zhao, Reactive force field simulation on polymerization and hydrolytic reactions in calcium aluminate silicate hydrate (C-A-S-H) gel: structure, dynamics and mechanical properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 448–461.
- [9] G. Zhang, P. Wang, L. Xu, H. Li, L. Yu, Formation of calcium aluminate hydrates in Portland cement modified by organic admixtures, *Adv. Cement Res.* 29 (2017) 147–154.
- [10] D. Hou, T. Li, Influence of aluminates on the structure and dynamics of water and ions in the nanometer channel of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 2373–2387.
- [11] K. Baltakys, A. Eisinias, J. Doneliene, T. Dambrauskas, G. Sarapajevaitė, The impact of Al_2O_3 amount on the synthesis of CASH samples and their influence on the early stage hydration of calcium aluminate cement, *Ceram. Int.* 45 (2019) 2881–2886.
- [12] J. Doneliene, A. Eisinias, K. Baltakys, A. Bankauskaite, The effect of synthetic hydrated calcium aluminate additive on the hydration properties of OPC, *Ann. Mater. Sci. Eng.* (2016), <https://doi.org/10.1155/2016/3605845>. Article ID 3605845, doi.org/.
- [13] J.Y. Qin, Y.J. Wang, H.P. Ren, et al., Study on the burned calcium aluminate cement, *Silic. Bull.* 3 (2002) 51.
- [14] D.F.W. Ngumatsia, F.R. Yongue, Geological contribution to the Fongo Tongo bauxite formations (west-Cameroon), *J. Geol. Geosci.* 4 (2015) 3. International Conference on Geology, June 22–23, 2015, Florida, USA.
- [15] A.B. Tchamba, R. Yongue, U.C. Melo, E. Kamseu, D. Njoya, D. Njopwouo, Caractérisation de la bauxite de Haléo-Danielle (Minim-Martap, Cameroun) en vue de son utilisation industrielle dans les matériaux à haute teneur en alumine, *Silic. Ind.* 73 (2008) 77–83.
- [16] P. Goufo, Rice production in Cameroon: a review, *Res. J. Agric. Biol. Sci.* 4 (2008) 745–756.
- [17] H.K. Tchakouté, C.H. Rüschner, S. Kong, N. Ranjbar, Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements, *J. Build. Eng.* 6 (2016) 252–261.
- [18] H.K. Tchakouté, C.H. Rüschner, S. Kong, E. Kamseu, C. Leonelli, Comparison of metakaolin-based geopolymer cements from commercial sodium waterglass and sodium waterglass from rice husk ash, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 78 (2016) 492–506.
- [19] O.O. Amu, A.B. Fajobi, B.O. Oke, Effect of eggshell powder on the stabilization potential of lime on an expansive clay soil, *Res. J. Agric. Biol. Sci.* 1 (2005) 80–84.
- [20] W.T. Tsai, J.M. Yang, C.W. Lai, Y.H. Cheng, C.C. Lin, C.W. Yeh, Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 488–493.
- [21] H.R. Fernandes, F. Andreola, L. Barbieri, I. Lancellotti, M.J. Pascual, J.M. F. Ferreira, The use of egg shells to produce Cathode Ray Tube (CRT) glass foams, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9071–9078.
- [22] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cement Concr. Res.* 35 (2005) 1688–1697.
- [23] J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, *J. Hazard Mater.* 139 (2007) 506–513.
- [24] J. Temuujin, A. van Riessen, R. Williams, Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *J. Hazard Mater.* 167 (2009) 82–88.

- [25] M. Vafaei, A. Allahverdi, Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan, *Construct. Build. Mater.* 114 (2016) 290–296.
- [26] Y.-F. Cao, Z. Tao, Z. Pan, R. Wuhler, Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature, *Construct. Build. Mater.* 191 (2018) 242–252.
- [27] L. Reig, L. Soriano, M.M. Tashima, M.V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá, Influence of calcium additions on the compressive strength and microstructure of alkali-activated ceramic sanitary-ware, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 3094–3104.
- [28] S.J.K. Melele, H.K. Tchakouté, C. Banenzoué, E. Kamseu, C.H. Rüschler, F. Andreola, C. Leonelli, Investigation of the relationship between the condensed structure and the chemically bonded water content in the poly(sialate-siloxo) network, *Appl. Clay Sci.* 156 (2018) 77–86.
- [29] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, third ed., Institute Geopolymer, Saint-Quentin, France, 2011, p. 612.
- [30] D.E.T. Mabah, H.K. Tchakouté, C.H. Rüschler, E. Kamseu, A. Elimbi, C. Leonelli, Design of low-cost semi-crystalline calcium silicate from biomass for the improvement of the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements, *Mater. Chem. Phys.* 223 (2019) 98–108.
- [31] D.E.T. Mabah, H.K. Tchakouté, D. Fotio, C.H. Rüschler, E. Kamseu, M.C. Bignozzi, C. Leonelli, Influence of the molar ratios CaO/SiO₂ contained in the sustainable microcomposites on the mechanical and microstructural properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) networks, *Mater. Chem. Phys.* 238 (2019) 121928.
- [32] S.J.K. Melele, C. Banenzoué, D. Fotio, H.K. Tchakouté, C.H. Rüschler, C.P. N. Nansau, Improvement of the reactivity of soda–lime–silica glass solution as a hardener for producing geopolymer materials, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1–16.
- [33] Y.J.N. Djobo, A. Elimbi, J. Dika Manga, I.B. Djon Li Ndjock, Partial replacement of volcanic ash by bauxite and calcined oyster shell in the synthesis of volcanic ash-based geopolymers, *Construct. Build. Mater.* 113 (2016) 673–681.
- [34] F.M. Tchuente, H.K. Tchakouté, C. Banenzoué, C.H. Rüschler, E. Kamseu, F. Andreola, C. Leonelli, Microstructural and mechanical properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) from metakaolin as aluminosilicate and calcium silicate from precipitated silica and calcined chicken eggshell, *Construct. Build. Mater.* 201 (2019) 662–675.
- [35] R.L. Frost, J.T. Klopogge, S.C. Russell, J.L. Sztetu, Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite, *Appl. Spectrosc.* 53 (1999) 423–434.
- [36] R.L. Frost, J.T. Klopogge, S.C. Russell, J.L. Sztetu, Dehydroxylation and the vibrational spectroscopy of aluminum (oxo)hydroxides using infrared emission spectroscopy. Part III: diaspor, *Appl. Spectrosc.* 53 (1999) 829–835.
- [37] A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, P. Berthet, A. M. Hunt, P. Roy, R. Tétot, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1171–1176.
- [38] X. Pan, D. Zhang, Y. Wu, H. Yu, Synthesis and characterization of calcium aluminate compound from gehlenite by high-temperature solid state reaction, *Ceram. Int.* 44 (2018) 13544–13550.
- [39] Z. Zidi, M. Ltifi, Z. Ben Ayadi, L. El Mir, Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer, *J. Asian Ceram. Soc.* 7 (2019) 524–535.
- [40] H.K. Tchakouté, D.E.T. Mabah, C.H. Rüschler, E. Kamseu, F. Andreola, M. C. Bignozzi, C. Leonelli, Preparation of low-cost nano and microcomposites from chicken eggshell, nano-silica and rice husk ash and their utilisations as additives for producing geopolymer cements, *J. Asian Ceram. Soc.* 8 (2020) 149–161.
- [41] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 111–119.
- [42] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729–746.
- [43] C. Li, H. Sun, L. Li, A review: the comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements, *Cement Concr. Res.* 40 (2010) 1341–1349.
- [44] T. Phoo-ngernkham, S. Hanjitsuwan, N. Damrongwiriyanupap, P. Chindaprasirt, Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA–GBFS geopolymer, *Construct. Build. Mater.* 91 (2015) 1–8.

Research

Influence of $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of synthetic calcium aluminate hydrates on the engineering properties of metakaolin-based alkali-activated materials

Aimard Manfred Njawa Moudio¹ · Ismaila Hamed Riyap¹ · Jean Mermoz Siewé² · Hervé Kouamo Tchakouté^{1,3} · Charles Péguy Nanseu-Njiki¹ · Claus Henning Rüscher³ · Pengkun Hou⁴

Received: 14 July 2024 / Accepted: 4 December 2024

Published online: 10 December 2024

© The Author(s) 2024 [OPEN](#)

Abstract

This study evaluates the influence of the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of synthetic calcium aluminate hydrates on the properties of alkali-activated materials based on metakaolin. Calcium aluminate hydrates with $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios of 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 and 1.2 were synthesised from bauxite and eggshells. Alkali-activated materials were prepared in which metakaolin was replaced by 0 and 10 wt.% calcium hydroxide and calcium aluminate hydrate with different $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios. Rice husk ash with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of 1.6 was used for the preparation of the hardener. The 28-day compressive strengths of alkali-activated materials containing 0 and 10 wt.% calcium aluminate hydrate with different $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios of 0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 and 1.2 are 48.86, 63.59, 47.36, 47.89, 34.66 and 32.76 MPa, respectively. 22.08 MPa for that containing 10% by weight of calcium hydroxide. The apparent densities are 1.87, 1.79, 1.99 and 2.10 g/cm³, respectively. It has been found that the best molar ratio of CaO to Al_2O_3 in the structure of the 10% by weight of calcium aluminate hydrate used to replace metakaolin, which is required to produce alkali-activated materials with higher mechanical and physical properties, is about 0.4.

Highlights

- Calcium aluminate hydrates (CAHs) with molar ratio $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ of 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 and 1.2 were prepared using calcined bauxite, calcined eggshell and distilled water.
- Calcium hydroxide (CH) was prepared using calcined eggshell and distilled water.
- Metakaolin was substituted by 0 and 10 wt.% of CH and the different CAHs.
- The highest strength was archived at 63.59 MPa for alkali-activated material using CAH with molar ratio $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ of 0.4 as additive.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s44290-024-00147-y>.

✉ Hervé Kouamo Tchakouté, htchak@yahoo.fr; hervetchakoute@gmail.com; Aimard Manfred Njawa Moudio, manfredmoudio@gmail.com; Ismaila Hamed Riyap, riyapismailla1@gmail.com; Jean Mermoz Siewé, jmsiewe@yahoo.fr; Charles Péguy Nanseu-Njiki, nanseu@yahoo.fr; Claus Henning Rüscher, c.ruescher@mineralogie.uni-hannover.de; Pengkun Hou, pkhou@163.com | ¹Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Department of Inorganic Chemistry, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon. ²Physicochemistry of Mineral Materials Laboratory, Faculty of Science, Department of Inorganic Chemistry, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon. ³Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover, Callinstrasse 3, 30167 Hannover, Germany. ⁴Shandong Provincial Key Laboratory for Preparation and Measurement of Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China.



Keywords Metakaolin · Chicken eggshells · Bauxite · Calcium aluminates hydrate · Alkali-activated materials · Compressive strengths

1 Introduction

The production of ordinary Portland cement (OPC) is energy intensive. It is a major contributor to global warming through the emission of carbon dioxide (CO_2) [1]. In the face of global warming, several researchers set out to develop an alternative to Portland cement. The geopolymer material was chosen because of its relatively high mechanical strength, its exceptional durability and its respect for the environment [2–4]. Geopolymer material is an inorganic polymer system obtained by mixing a semi-crystalline aluminosilicate powder with a hardener at low temperature ($T < 100^\circ\text{C}$). Sodium silicate or potassium silicate and phosphoric acid can be used as a chemical reagent. Semi-crystalline materials such as metakaolin, volcanic ash, fly ash and blast furnace slag are commonly used, depending on the location. For example, the main aluminosilicate materials used to synthesise geopolymers in Cameroon are metakaolin, laterite and volcanic ash [5–13]. Several researchers have used additives such as calcium silicate hydrate, aluminium oxyhydroxide or admixtures such as waste marble powder and calcium aluminate cement to improve the properties of geopolymer materials [9, 14–18]. A variety of materials from natural or artificial sources can be used as precursors in the synthesis of geopolymers, including kaolinitic clay, laterite, volcanic slag and fly ash [5–14]. Hardener is either an alkaline solution (mixture of soda or potash and sodium silicate or waterglass or rice husk ash) [3, 7, 8] or a phosphoric acid solution [19, 20]. Geopolymer material matrices consist of silicon oxide ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$), silicon aluminate ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$), ferro-silicon aluminate ($-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$) or aluminium phosphate ($-\text{Al}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$) repeating units, depending on the aluminosilicate material and hardener used [21]. In order to improve some of the properties of geopolymer materials, researchers often use additives such as calcium aluminate cement (CAC). Calcium aluminate cement is an inorganic hydraulic binder. Monocalcium aluminate (CA) is the main phase present in the structure of calcium aluminate cement (CAC). It is industrially produced at high temperatures between 1100 and 1500°C [22, 23]. Limestone and bauxite are the raw materials used for its synthesis [24]. The hydration of CAC results in the formation of calcium aluminate hydrates (CAH). Both calcium and alumina sources can be used to synthesise CAH. Qin et al. [25] have synthesised CAC between 1000 and 1300°C by means of CAH. Commercial calcium hydroxide and a solution of aluminium chloride and other aluminium sources were used to produce the CAH obtained. In a similar vein, some researchers have had success with the synthesis of CAH from chemical sources of aluminium and calcium under hydrothermal conditions [26]. However, Moudio et al. [27] synthesised CAH using bauxite and chicken eggshells as alumina and calcium sources, respectively, to avoid the use of chemicals and hydrothermal conditions. CAC has already been used as an additive in geopolymerisation for the improvement of the durability and mechanical properties of geopolymer materials [15, 18, 28–33]. The influence of CAC on the geopolymerisation of natural pozzolans was investigated by Vafaei and Allahverdi [28]. They reported that incorporating CAC increased the reactive alumina of the binder, accelerated the dissolution of reactive species and facilitated the progress of polycondensation reactions. This results in a more cross-linked aluminosilicate network. The effect of CAC on fly ash based geopolymer concretes prepared at room temperature was investigated by Cao et al. [18]. They concluded that replacing fly ash with 10% w/w CAC produced a geopolymer material with the highest compressive strength. The mechanical and fracture properties of fly ash based geopolymer concretes mixed with CAC were investigated by Wang et al. [29]. 2.5, 5 and 7.5 wt.% CAC partially replaced fly ash. The results show that the compressive strength, tensile strength and modulus of elasticity increase with the percentage by mass of CAC. Wu et al. [30] studied the effects of CAC on the acid resistance of metakaolin-based geopolymers. It has been shown that CAC facilitates the geopolymerisation process and reduces the volume of permeable voids in the geopolymers. The geopolymer with 10% w/w CAC as additive showed the lowest deterioration. Moudio et al. [27] investigated the influence of synthetic calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates on the compressive strength and microstructure of metakaolin-based geopolymers in the same direction as the influence of calcium aluminate on geopolymerisation. They concluded that the highest and lowest compressive strengths and median pore diameters were found for geopolymer cements containing 10% w/w CAH. It has not yet been clarified how the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio contained in CAH affects the properties of geopolymer materials.

The aim of this research is to investigate the influence of the $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of synthesised calcium aluminate hydrates on the compressive strength, microstructure and physical properties of metakaolin-based alkali-activated materials. To conduct this research, calcium hydroxide and calcium aluminate hydrates were first synthesized using chicken eggshells and bauxite as calcium and alumina sources, respectively. $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios of 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 and 1.2

were used as additives. Sodium silicate from rice husk ash with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of 1.6 was used as a hardener. The 28-day compressive strengths of alkali-activated materials have been measured and the selected fragments have been the subject of micrograph studies. Physical properties of the selected alkali-activated materials including apparent density, water absorption and apparent porosity were measured. The selected alkali-activated materials were characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy.

2 Materials and experimental methods

2.1 Materials

The aluminosilicate source used in this work was kaolin from Dibamba in the Littoral region of Cameroon. Chicken eggshells from a nearby restaurant at the University of Yaounde I (Centre Region, Cameroon) were used as the calcium source. They were washed with tap water and then left to dry in the open air for 48 h. The dried samples were broken into smaller pieces. The chemical composition of kaolin was determined by Tchakouté et al. [34]. Rice husk ash and bauxite were collected from Ndop (North-West Region of Cameroon) and Minim Martap (Adamawa Region of Cameroon), respectively, as sources of silica and alumina. Rice husk ash was intensively studied by Mélélé et al. [35]. The bauxite ore was pounded to obtain fragments with particle sizes of less than 2000 microns. Bauxite used in this work was characterized by Tchamba et al. [36]. A high-speed ball mill (MGS Srl) was used to finely grind the bauxite, kaolin and chicken egg shell fragments separately for 1 h. The powders were sieved separately at a mesh size of 100 μm . Powders of chicken eggshell, bauxite and kaolin, labelled eggshell, BaX and Dib0, respectively, were calcined separately at 900 °C (2 h), 600 °C (2 h) and 700 °C (4 h) at a heating and cooling rate of 5 °C/min in a programmable electric furnace (MGS Srl). The calcined chicken eggshell, bauxite and kaolin powders were called Eggshell-900, CBaX and MK-Dib0 respectively, while the rice husk ash was called RHA. Table 1 shows the chemical composition of RHA, BaX, Eggshell, Eggshell-900 and Kaolin. Laboratory grade NaOH pellets (96% w/w, Sigma Aldrich) were used as the Na_2O source. Eggshell and calcined eggshell was tremendously studied by Mabah et al. [16, 17].

Table 1 Chemical compositions of kaolin (Dib0), rice husk ash (RHA), bauxite (BaX), chicken eggshells (Eggshell) and calcined chicken eggshells (eggshell-900), wt. %

Samples oxides	Kaolin [17, 34]	RHA [35]	Eggshell [16, 17]	Eggshell-900 [16, 17]	BaX [36]
Na_2O	<0.10	–	0.136	–	–
MgO	0.20	0.28	0.855	0.961	–
Al_2O_3	33.90	0.58	0.233	0.24	58.10
SiO_2	47.10	93.20	0.243	0.373	1.00
P_2O_5	0.034	–	0.476	0.491	0.17
SO_2	–	–	–	–	–
SO_3	<0.02	–	0.206	0.326	0.07
K_2O	0.42	3.05	0.071	–	–
CaO	0.21	0.57	–	96.355	0.08
CaCO_3	–	–	93.166	–	–
TiO_3	0.83	0.03	–	–	2.40
Cr_2O_3	–	–	–	–	0.06
Fe_2O	0.99	2.20	0.085	0.11	5.54
ZnO	–	–	–	–	0.03
SrO	–	–	0.288	–	0.05
ZrO_2	–	–	–	–	0.08
Others	–	1.78	–	–	0.75
LOI	14.75	1.2	4.241	1.144	31.67

LOI loss on ignition

2.2 Experimental methods

2.2.1 Preparation of sodium silicate solution from rice husk ash

Rice husk was calcined in the company's traditional kiln at a temperature of around 600 °C for 2 h to produce white rice husk ash, known as RHA. The white ash from the rice husk was then ground in a ball mill for about 30 min. The obtained powder of RHA was sieved at a mesh size of 100 µm. To prepare the sodium silicate solution, the sodium hydroxide pellet was dissolved in water. Sodium water glass with a molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ of 1.6 was then obtained by addition to the resulting rice husk ash powder and mixing at 100 °C for 1 h with a magnetic stirrer. The sodium waterglass was stored at room temperature for at least 24 h in the sealed container in the laboratory before using. This molar ratio was in accordance with the findings of Gao et al. [32].

2.2.2 Preparation of calcium aluminate hydrates and calcium hydroxide

The calcium aluminate hydrates used as additives in this work have been prepared by the addition of distilled water to the calcined powder of chicken egg shells. To obtain the calcium hydroxide gel, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the resulting mixture was mechanically mixed for 5 min. The gel that was obtained was then divided into six parts. To obtain homogeneous gels of calcium aluminate hydrates with $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios of 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 and 1.2, five parts of this $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gel were separately mixed with different amounts of calcined bauxite (CBaX) powder for 30 min in a high-speed ball mill. The remaining part of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gel and all the five homogeneous calcium aluminate hydrate gels obtained were dried separately in an electric oven (GenLapPrime) at 80 °C for 24 h. Calcium hydroxide powders, designated CH, and calcium aluminate hydrate powders with $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios of 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 and 1.2, designated CA04, CA06, CA08, CA10 and CA12, respectively, were obtained by grinding the resulting powders separately in a high-speed ball mill for 30 min.

2.2.3 Synthesis of alkali-activated materials

Alkali-activated materials were synthesised by partial replacement of metakaolin with 0 and 10 wt.% of various additives CA04, CA06, CA08, CA10, CA12 and CH. Then, in a porcelain mortar, the chemical reagent was mixed gradually and mechanically for 5 min with the different solid mixtures. This has been done in order to obtain the different types of fresh alkali-activated pastes. The ratio of liquid to solid was kept constant at 0.83 by weight for all the samples. This made it possible for the paste to be easy to work with. The alkali-activated pastes obtained were poured into cubic moulds (40 mm). The moulds were covered with plastic film. The moulds were then stored at room temperature in the laboratory before they were removed from the mould. After 24 h, different samples were taken out and stored in plastic bags at (28 ± 2) °C and 70% relative humidity for 28 days. The control sample, or sample without any additive, is labelled GCA00, while the sample with the calcium hydroxide (CH) additive is labelled GCH. The samples containing calcium aluminate hydrate CA04, CA06, CA08, CA10 and CA12 were labelled GCA04, GCA06, GCA08, GCA10 and GCA12, respectively. Table 2 shows the mixing proportions of the various alkali-activated pastes.

2.2.4 Characterization of raw materials and alkali-activated materials

Compressive strengths were measured using a 250 kN automatic hydraulic press (Impact Test Limited, UK KA203LR) according to DIN 1164 on cubic moulds (40 mm) held for 28 days at laboratory room temperature (28 ± 2) °C and 70% humidity. A constant loading rate of 0.500 MPa/s was used to determine strength. After compression strength measurements, fragments of the selected compositions were used for SEM observations and the others were finely ground. X-ray diffractograms and infrared spectra were recorded from the resulting fine powders. Using $\text{CuK}\alpha$ radiation at 40 kV and 40 mA between 5° and 80° (2 θ) in steps of 0.03° for 7 h on a Bruker D8, X-ray patterns were obtained on bauxite, calcined bauxite, calcium hydroxide, uncalcined and calcined chicken eggshells, various calcium aluminate hydrates (CA04, CA06, CA08, CA10, CA12) and the selected alkali-activated materials. X'Pert HighScore Plus software was used to identify the crystalline phases present in the structure of each sample.

The infrared absorption spectroscopy analysis was carried out using the KBr method, where approximately 200 mg of KBr was mixed with approximately 1.2 mg of the sample. A hydraulic press (ENERPAC P392, USA) was used to mix and press the mixture at 120 kN. Spectra were recorded with a Bruker Vertex 80v at 2 cm^{-1} resolution and 32 scans.

Table 2 Mix proportions of different alkali-activated materials

Metakaolin (g)	CA04 (g)	CA06 (g)	CA08 (g)	CA10 (g)	CA12 (g)	CH (g)	Hardener (g)	Liquid/solid mass ratio (g)	Alkali-activated materials
300	–	–	–	–	–	–	249	0.83	GCA00
270	30	–	–	–	–	–	249	0.83	GCA04
270	–	30	–	–	–	–	249	0.83	GCA06
270	–	–	30	–	–	–	249	0.83	GCA08
270	–	–	–	30	–	/	249	0.83	GCA10
270	–	–	–	–	30	–	249	0.83	GCA12
270	–	–	–	–	–	30	249	0.83	GCH

Micrographs were taken using a JEOL JSM-6390A scanning electron microscope with an acceleration voltage of 30.0 kV on selected fragments of alkali-activated cements after gold coating. Samples for measuring open porosity rate, bulk density and water absorption were prepared from other selected fragments from the mechanical test. These analyses are carried out according to the Archimedes method, which consists of drying the samples in an oven at 105 °C in order to remove all residual water. Before being placed in the desiccator under vacuum, the samples are weighed (m_1). Water is added to the crystallizer containing the samples. The whole is pumped for 45 min. The slurry (m_2) and wet mass (m_3) are then weighed. The rate of open porosity, the bulk density and the water absorption have been evaluated according to the archived method and the results have been obtained using the following equations:

$$\text{Open porosity} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Bulk density} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \quad (2)$$

$$\text{Water absorption} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (3)$$

3 Results and discussion

3.1 Characterization of starting materials

X-ray patterns and infrared spectra of eggshell and calcined eggshell have been presented in our previous laboratory work [16, 17]. They are shown in Figs. 1 and 2. Our previous work [27] also included infrared spectra and X-ray diffractograms of bauxite and calcined bauxite. They are shown in Figs. 3 and 4, respectively.

3.1.1 X-ray patterns

The X-ray diffractograms of the metakaolin MK-Dib0 and the rice husk ash (RHA) are shown in Fig. 5. On the X-ray patterns of RHA and MK-Dib0, broad hump structures are observed between 14° and 42° (2 θ) and between 15° and 35° (2 θ), respectively. These broad hump structures correspond to the presence of amorphous silica on the X-ray diffractogram of RHA and metakaolin on the one of MK-Dib0. The X-ray pattern of metakaolin MK-Dib0 also show the reflection peaks of illite ((K, H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂(H₂O)]), PDF # 04-012-1906), anatase (TiO₂, PDF # 01-071-11-67) and quartz (SiO₂, PDF # 00-046-1045). In addition to those minerals, X-ray pattern of rice husk ash (RHA) also shows peaks of cristobalite (SiO₂, PDF # 01-077-1317) and the main peak of tridymite (SiO₂, PDF # 01-076-0894).

Fig. 1 X-ray patterns of eggshells and calcined chicken eggshells (Eggshell_900). Ca and CaO denote peaks of calcite and calcium oxide, respectively

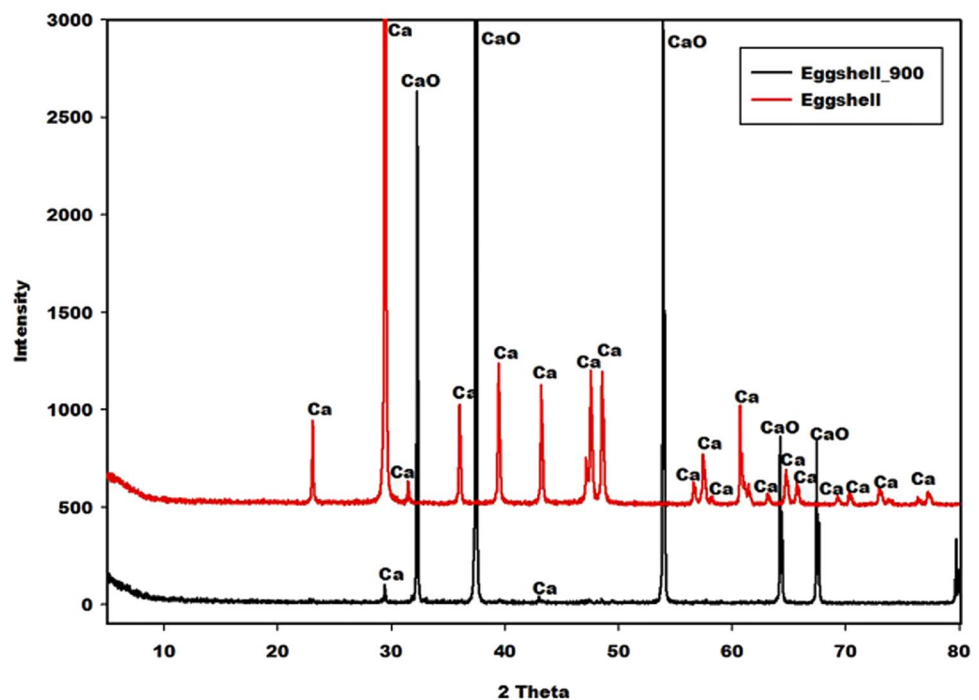


Fig. 2 Infrared spectra of eggshell and calcined eggshell (eggshell_900)

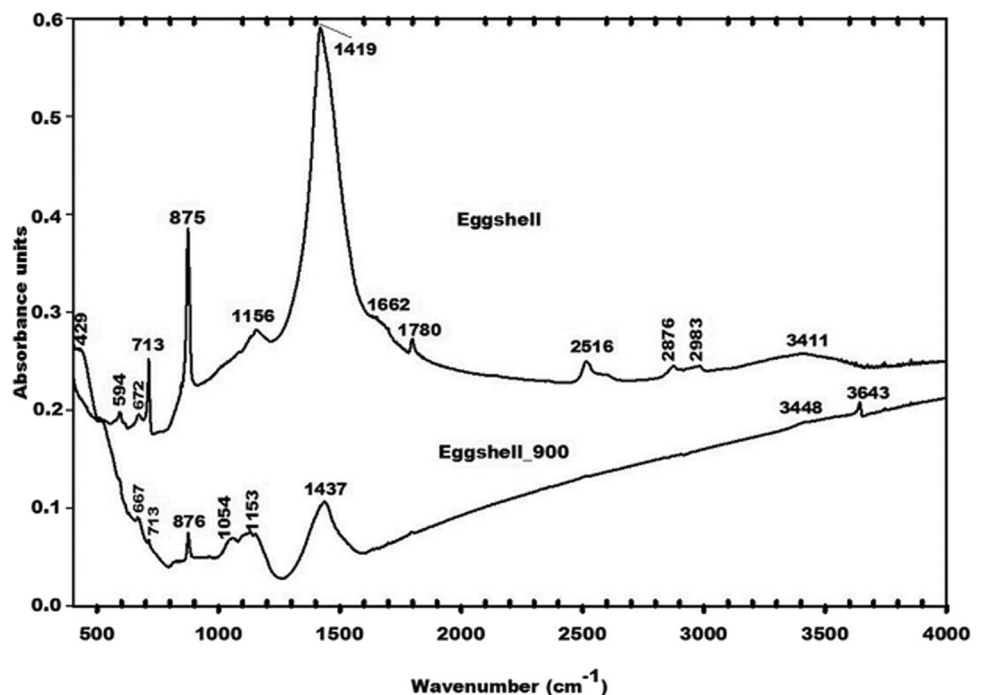


Figure 6 shows X-ray diffractograms of calcium hydroxide (CH), calcium aluminate hydrates CA04 and CA12 with CaO/Al₂O₃ molar ratios of 0.4 and 1.2, respectively. Reflection peaks of calcium hydroxide (portlandite, Ca(OH)₂) are present in the diffractograms of all calcium sources. The presence of portlandite in their structure shows that calcium hydroxide does not react completely during the synthesis of these calcium sources. However, it should be noted that, this mineral is less abundant on the X-ray diffractograms of CA04 compared with those of CH and CA12. The X-ray diffractogram of CH also shows residual peaks of calcite. X-ray patterns of CA04 and CA12 show peaks of alumina, quartz, anatase and hematite. They also show peaks of calcium aluminum oxide hydrate (CAOH, J.C.P.D.S # 16-0339), which is formed during the preparation of calcium aluminate hydrates. The CAOH formed is more abundant on the X-ray diffractogram of CA12 because it has a high amount of calcium in its structure compared to CA04. This contributes to the formation of

Fig. 3 Infrared spectra of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX)

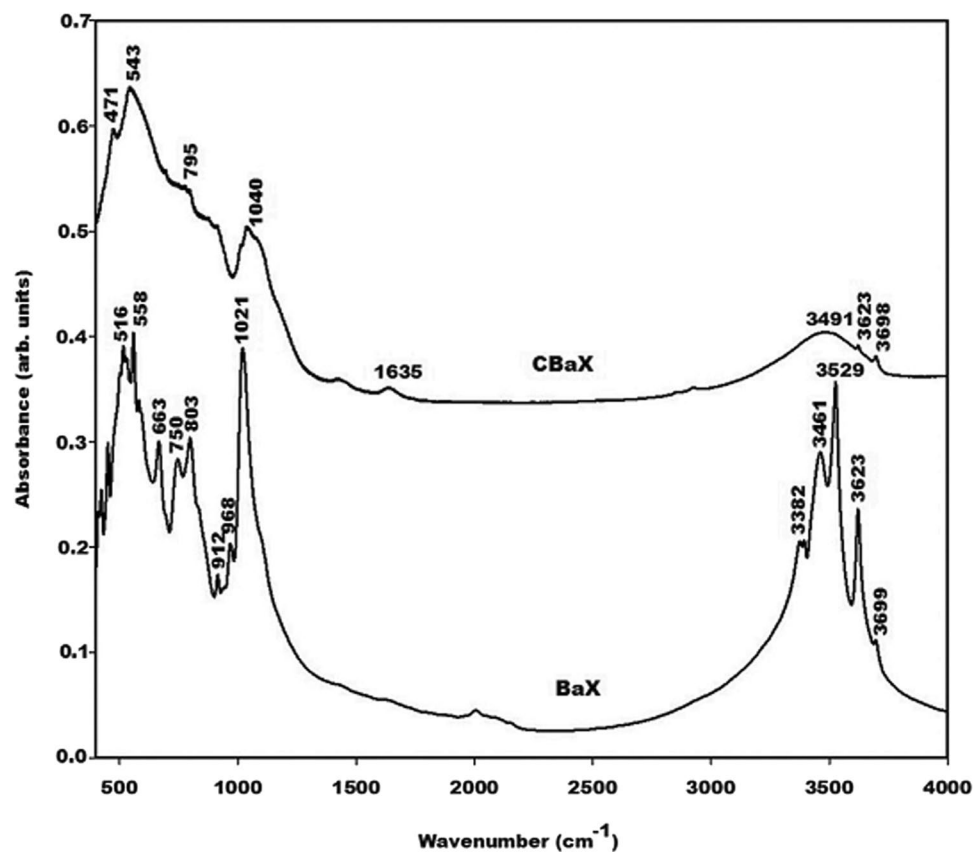


Fig. 4 X-ray patterns of bauxite (BaX) and calcined bauxite (CBaX). K, Gi, Q, A and H denote peaks of kaolinite, gibbsite, quartz, anatase and hematite, respectively

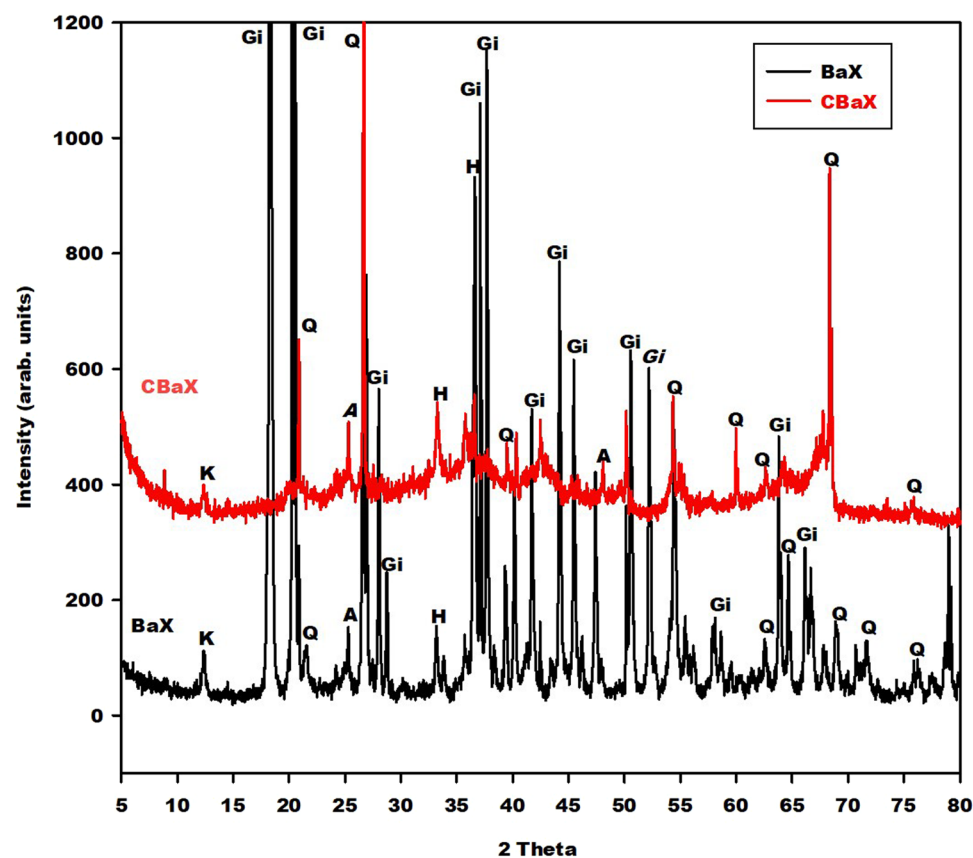


Fig. 5 X-ray patterns of metakaolin (MK-Dib0) and rice husk ash (RHA). I, A, Q, A and C denote peaks of illite, anatase, quartz and cristobalite, respectively

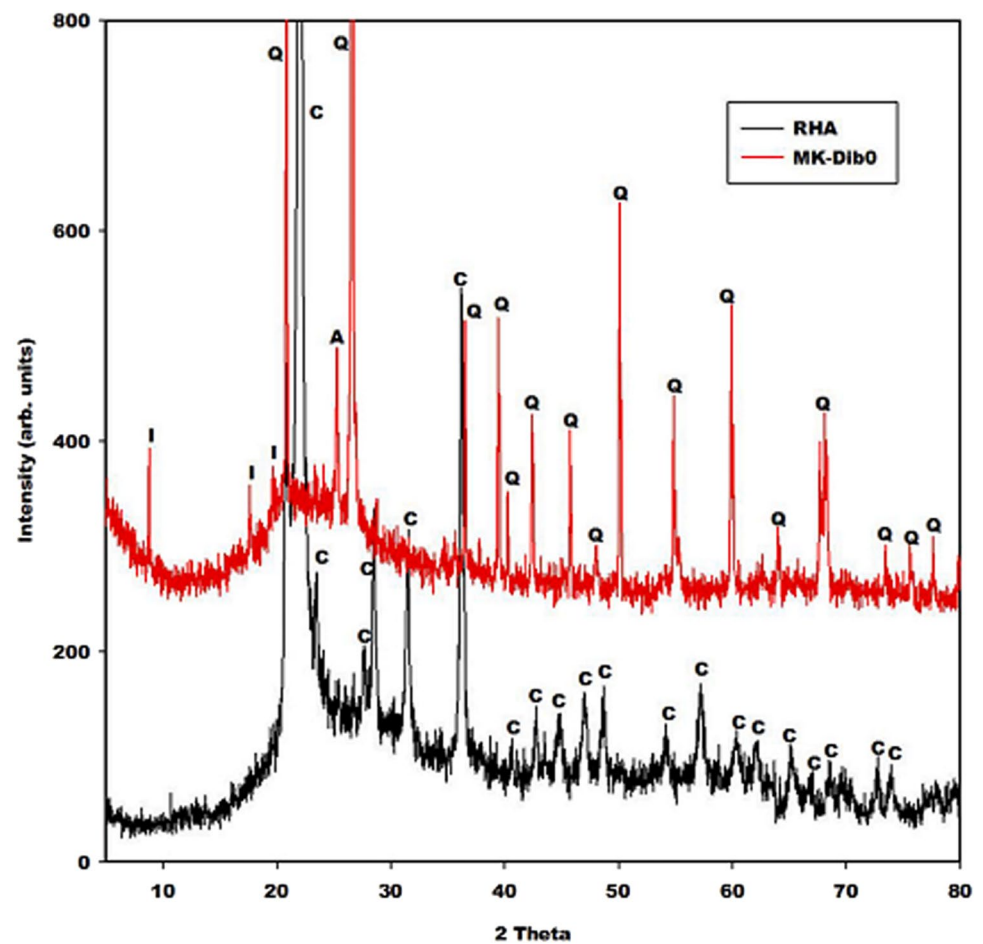
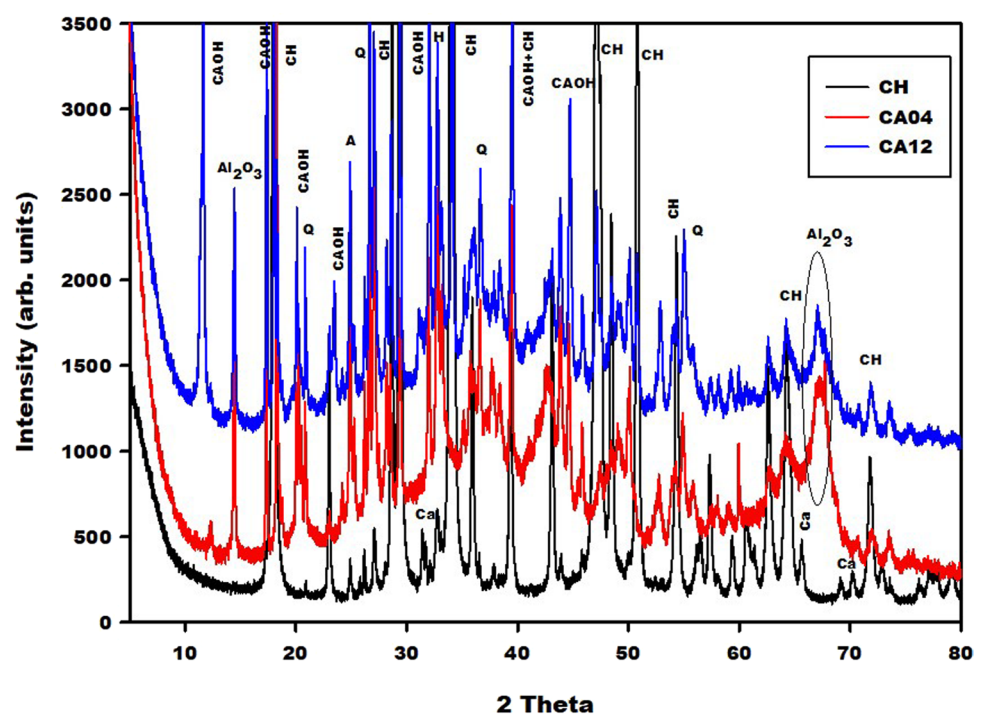


Fig. 6 X-ray patterns of calcium hydroxide and calcium aluminate hydrates (CA04, CA12). Ca, CH, A, Q, Al_2O_3 and CAOH denote Calcite, Calcium hydroxide, Anatase, Quartz, Alumina and Calcium aluminum oxide hydrate, respectively



CAOH in the structure of CA12. In addition to all these crystalline phases, the X-ray diffractograms of CA04 and CA12 show diffuse halo structures between 19° and 48° (2θ) and around 67° (2θ) belonging to the formation of amorphous calcium aluminate hydrate and amorphous alumina, respectively. The broad hump structure at around 67° (2θ) is more pronounced on the X-ray diffractogram of CA04. This could positively affect the mechanical properties of the resulting alkali-activated materials.

3.1.2 Infrared spectra

Figure 7 presents the infrared spectra of metakaolin MK-Dib0 and rice husk ash (RHA). Absorption bands at 459 cm^{-1} belongs to Si–O bond vibrations. Band at 695 cm^{-1} is attributed to Si–O–Si bonds of quartz. This is confirmed on the X-ray diffractogram of metakaolin MK-Dib0 (Fig. 5), which shows the peaks of quartz. The absorption band at 797 cm^{-1} corresponds to vibration modes of the Si–O–Si bonds in amorphous silica [34, 37, 38]. The large band at 1083 cm^{-1} is attributed to the symmetrical and asymmetrical vibrations of Si–O–Si and Si–O–Al bonds [34, 37, 38]. Band at 470 cm^{-1} is assigned to Si–O–Si bonds. The absorption band at 618 cm^{-1} and the shouldered band at 1198 cm^{-1} are assigned to α -cristobalite [39, 40]. This is confirmed by the X-ray diffractogram of the RHA (Fig. 6), which shows peaks of cristobalite. The bands at 792 and 1098 cm^{-1} correspond to amorphous silica [40, 41]. This is confirmed by the XRD (Fig. 6), which shows a dome located between 17° and 42° (2θ) characteristic of amorphous silica. The band at 1643 cm^{-1} is attributed to the vibration modes of the H–O–H bonds of the water molecules.

The infrared spectra of calcium hydroxide (CH), calcium aluminate hydrates (CA04 and CA12) are shown in Fig. 8. The absorption band at 3642 cm^{-1} , presented in all infrared spectra of calcium sources is attributed to the OH elongation vibration modes of calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [42]. This is consistent with the XRD results, which showed peaks of calcium hydroxide (portlandite) on their diffractograms (Fig. 6). The band at 3668 cm^{-1} observed only on the infra spectra of CA04 and CA12 is attributed to the OH stretching vibration modes of the Ca/Al–OH bonds [43]. The absorption bands at 713 , 1770 and 2495 cm^{-1} present only on the IR spectrum of CH are attributable to the vibration modes of calcite, carbonate C=O bonds and C–O bonds, respectively [44, 45]. This corroborates the XRD results, which showed residual calcite peaks on the CH diffractogram (Fig. 6). Those at 856 , 1420 and 1458 cm^{-1} correspond to the vibration modes of

Fig. 7 Infrared spectra of metakaolin (MK-Dib0) and rice husk ash (RHA)

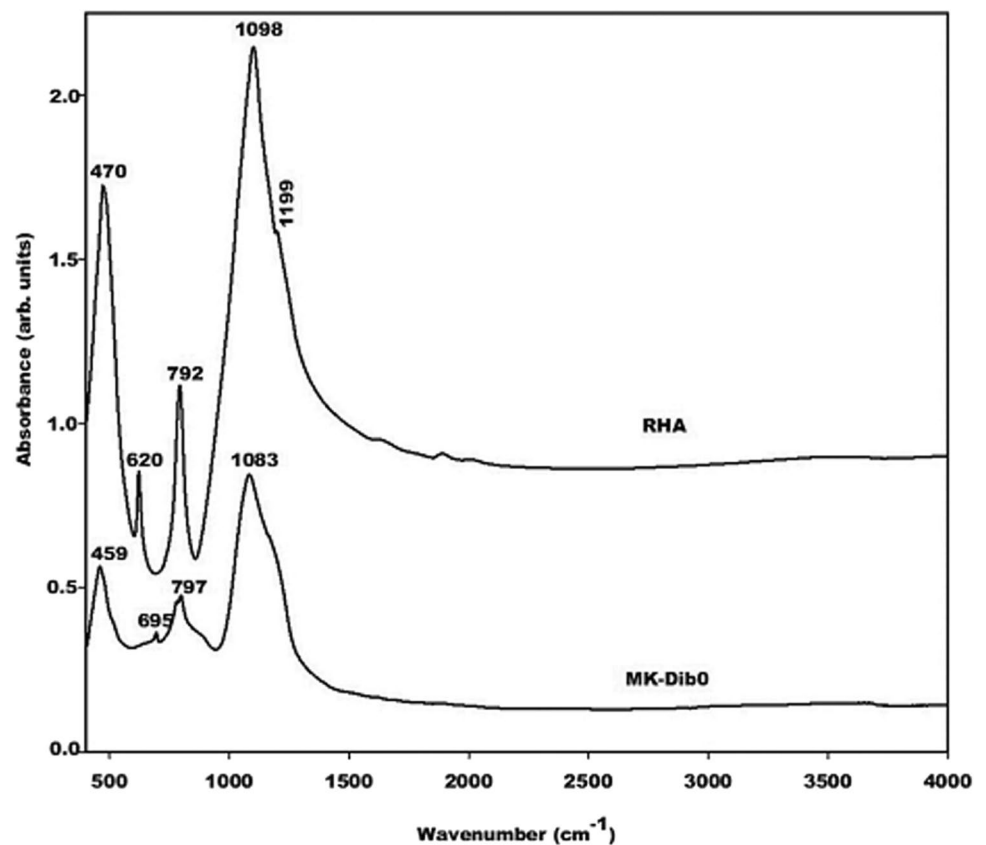
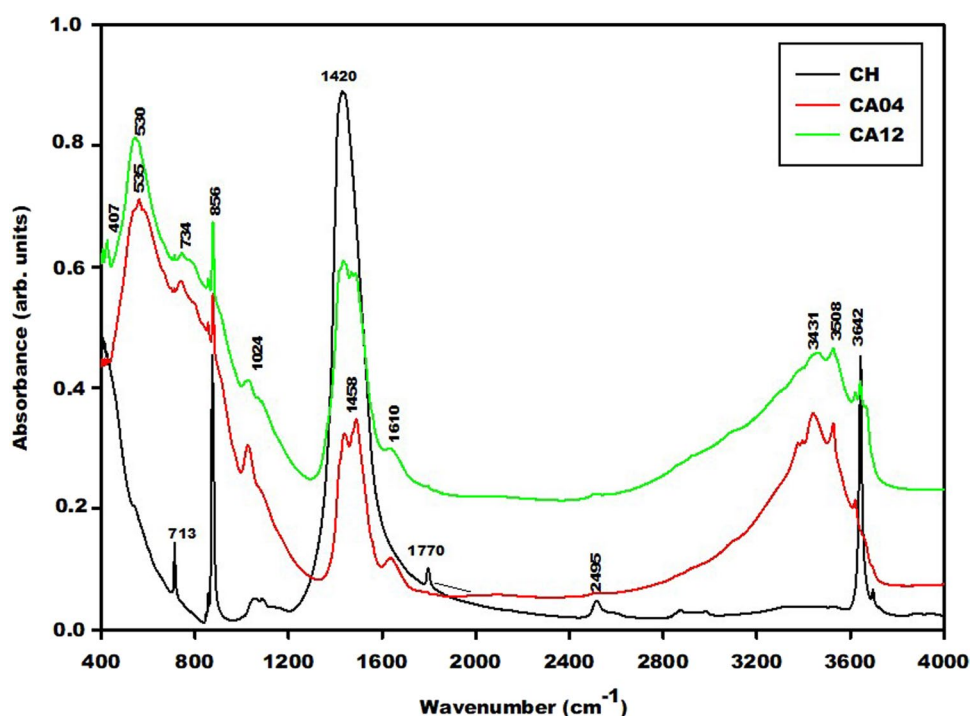


Fig. 8 Infrared spectra of calcium hydroxide and calcium aluminate hydrates (CA04, CA12)



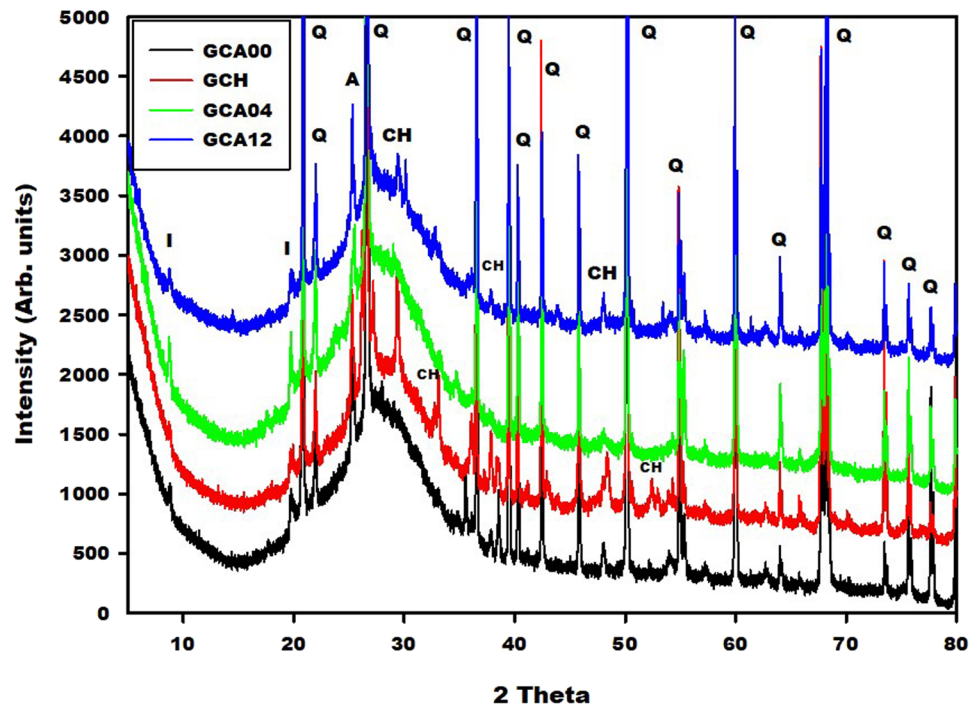
the C–O bonds of the carbonate groups [46]. The decrease in the intensity of these bands on the spectra of CA04 and CA12 compared to the one of CH can be explained by the decrease in the amount of calcium oxide (CaO) during the synthesis of CA04 and CA12. The bands at 535 and 530 cm^{-1} in the IR spectra of CA04 and CA12, respectively, belong to the stretching vibrations of the Al–O bonds of octahedral AlO_6 . The bands at 1024 cm^{-1} are attributable to vibrations of the Al–OH bonds in the structure of calcium aluminate hydrates CA04 and CA12 [47]. The presence of water molecules can be observed through bands at 3442, 3440 and 3431 cm^{-1} and then at 1610 cm^{-1} , which are attributable to the O–H and H–O–H bonds of water molecules, respectively [48].

3.2 Characterization of alkali-activated materials

3.2.1 Microstructural properties

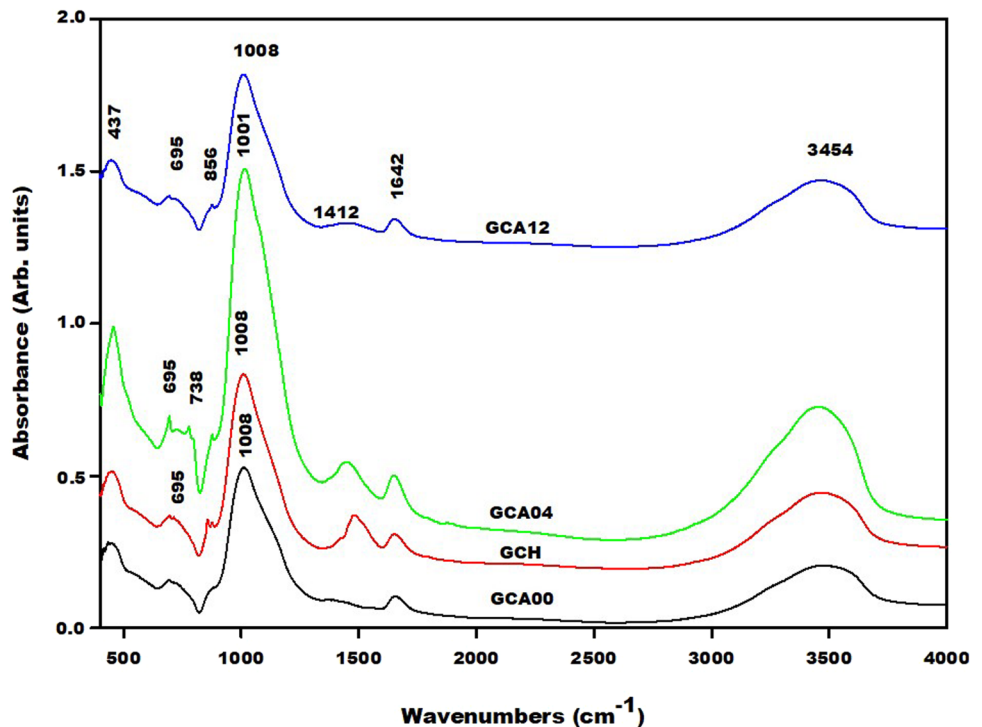
3.2.1.1 X-ray diffractograms X-ray diffractograms of selected alkali-activated materials GCA00, GCA04, GCA12 and GCH are shown in Fig. 9. Reflection peaks of illite, anatase and quartz can be seen in all diffractograms. During the alkali-activated process, these crystalline phases remain inert. Reflection peaks of calcium hydroxide can be seen on X-ray diffractograms of alkali-activated materials with CH and CA12 as additives. This is an indication of its partial reaction during the alkali-activated process. It's worth noting that calcium hydroxide peaks are more numerous on the GCH X-ray diffractogram. This is an indication that this sample is more concentrated in Ca and OH[−] ions. As discussed below, these excess calcium and hydroxide ions may have a more negative effect on the compressive strength of GCH. It can also observe that calcium aluminium oxide hydrate (CAOH) and amorphous and crystalline alumina, observed in the X-ray diffractograms of CA04 and CA12 (Fig. 6), are absent in those of alkali-activated materials GCA04 and GCA12. This is an indication of the reaction of these minerals during the alkali-activated process. Besides these crystalline phases, all X-ray diffractograms of alkali-activated material show a dome between 18° and 38° (2 θ). On the X-ray diffraction pattern of metakaolin, this dome appears between 15° and 35° (2 θ) (Fig. 5). The formation of an amorphous binder called (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) corresponds to the displacement of this dome towards higher values of $^{\circ}(2\theta)$ [49, 50]. This dome is more and less pronounced on the X-ray diffractograms of GCA04 and GCH, respectively. This was due to a longer and shorter chain length of the poly(sialate-siloxane) networks of the GCA04 and GCH samples, respectively. This could have both positive and negative effects on the compressive strengths of alkali-activated materials GCA04 and GCH. These are discussed below.

Fig. 9 X-ray diffractograms of the selected alkali-activated materials (GCA00, GCA04, GCA12 and GCH). I, Q, CH, H and A denote peaks of illite, quartz, calcium hydroxide, hematite and anatase, respectively



3.2.1.2 Infrared spectra Figure 10 shows the infrared spectra of selected alkali-activated materials GCA00, GCA04, GCA12 and GCH. The absorption bands at 437 and 856 cm^{-1} are attributable to the vibration modes of Si–O and Si–OH bonds, respectively [51]. The one at 695 cm^{-1} corresponds to the quartz bonds [46]. This corroborates the X-ray diffraction results (Fig. 9). Quartz reflection peaks were found on the X-ray patterns of all the alkali-activated materials. The band at 1412 cm^{-1} belongs to carbonate (CO_3^{2-}) vibrational modes from the reaction between sodium and CO_2 in the atmosphere [50, 51]. The stretching vibrations of the H–O–H and –OH bonds of water molecules correspond to the bands at

Fig. 10 Infrared spectra of the selected alkali-activated materials (GCA00, GCA04, GCA12 and GCH)



1642 and 3454 cm^{-1} , respectively. The band at 738 cm^{-1} can be attributed to Si–O–Al^{IV} bonds, which is only found on the infrared spectrum of GCA04. The main bands at 1001 cm^{-1} on the infrared spectrum of GCA04 and at 1008 cm^{-1} on the spectra of GCA00, GCA12 and GCH are attributed to the symmetric and asymmetric vibrational modes of Si–O–Si and Si–O–Al bonds. On the IR spectrum of metakaolin, this band appears at 1083 cm^{-1} (Fig. 7). The shift of this band towards lower wavenumber on the infrared spectra of alkali-activated materials confirms the shift previously observed on their X-ray patterns (Fig. 9). This band is shifted by 82 cm^{-1} for the GCA04 and by 75 cm^{-1} for the GCA00, the GCA12 and the GCH. The large shift of the main band and the 738 cm^{-1} band, which is only present on the infrared spectra of GCA04, is probably caused by the inclusion of large amounts of aluminum from metakaolin and calcium aluminate hydrate CA04 in the GCA04 lattice. More chemically bound water can be incorporated into the GCA04 structure due to the IV-fold coordinate of aluminium. It also helps to stabilise the network [52]. The band at 3454 cm^{-1} , which is more pronounced on the infrared spectrum, confirms the large amount of chemically bound water in the GCA04 structure. The increased amorphous phase in the GCA04 structure may also explain the large shift in the main band of GCA04 compared to the others. This increases the degree of alkali-activated process of GCA04 and provides more nucleation sites.

3.2.1.3 Micrographs Micrographs of the selected alkali-activated materials GCA00, GCA04, GCA12 and GCH are shown in Fig. 11. To better appreciate the morphology of the alkali-activated materials, the images were viewed at magnifications of 500 $\times$, 1200 $\times$ and 5000 $\times$. These micrographs show a homogeneous, compact and dense matrix. They show air bubbles. These are caused by water trapped in the alkali-activated materials. Cracks are also visible. According to Venyite et al. [53] and Mélélé et al. [35], they are caused by the resistance of the alkali-activated materials when measuring compressive strength. However, the presence of pores can be seen in micrographs of alkali-activated materials GCA12 and GCH. These contribute to the weakening of the network by forming voids in the matrix of these materials. This corroborates the compressive strength results which show that GCA12 and GCH have the lowest values, as discussed below. In addition to these pores, the micrographs of alkali-activated materials with calcium hydroxide as an additive (GCH) show a white zone with a sponge-like appearance due to an excess of calcium. This is also consistent with the results of the compressive strength tests. These show that the alkali-activated materials GCH has the lowest value (Fig. 12) as described below, and X-ray diffraction, showing a high number of calcium hydroxide diffraction peaks on the X-ray pattern of GCH (Fig. 9).

3.2.2 Compressive strengths

The compressive strengths of alkali-activated materials are shown in Fig. 12. Compressive strengths of 48.86, 63.59, 47.36, 47.89, 34.66, 32.76 and 22.08 MPa for the alkali-activated materials GCA00, GCA04, GCA06, GCA08, GCA10, GCA12 and GCH, respectively. An increase of 30.15% in the compressive strength of the alkali-activated material without additives (GCA00) to that using calcium aluminate hydrates with a CaO/Al₂O₃ molar ratio of 0.4 as an additive (GCA04). This increased compressive strength is achieved by incorporating sufficient alumina into the GCA04 network. This accelerates the dissolution of the binder. It also facilitates the polycondensation reaction [28]. This stabilizes the GCA04 network. The low value of the wave number of the main band and the band at 738 cm^{-1} , which is only present on the infrared spectrum of GCA04, confirm the incorporation of sufficient alumina into the structure of GCA04 (Fig. 10). The high compressive strength of alkali-activated material GCA04 could also be attributed to the low concentration of dissolved calcium in the binder of alkali-activated material GCA04. In this study, CA04 has the lowest dissolved Ca concentration. This results in the release of silicon and aluminium species. These can be incorporated into the GCA04 alkali-activated material network [53]. This insertion could increase the compressive strength values of sample GCA04 by creating a more cross-linked (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) chain. This is in agreement with the XRD results (Fig. 9). These showed that the dome of the alkali-activated material GCA04 was the most pronounced compared to the others. An excess of calcium in the network of the alkali-activated material GCA12 is thought to be responsible for the decrease in compressive strength values (48.48%) of the alkali-activated materials when switching from CA04 to CA12 as an additive. This excess calcium prevents the polycondensation reaction. Instead, it favours rapid curing and/or incomplete reaction of the system. The result is alkali-activated material with low compressive strength [54]. This agrees with XRD results, which has shown the presence of calcium hydroxide peaks in the X-ray diffractogram of GCA12 (Fig. 9). An excess of calcium in the GCH network could account for the drastic decrease in compressive strength (54.81%) of alkali-activated materials with calcium hydroxide as an additive compared to cement without an additive. This drastic reduction in compressive strength could also be attributed to an excess concentration of OH⁻ ions, in addition to the excess calcium in the structure of the alkali-activated material GCH. The excess of OH⁻ ions leads to rapid precipitation of aluminosilicate gels. The

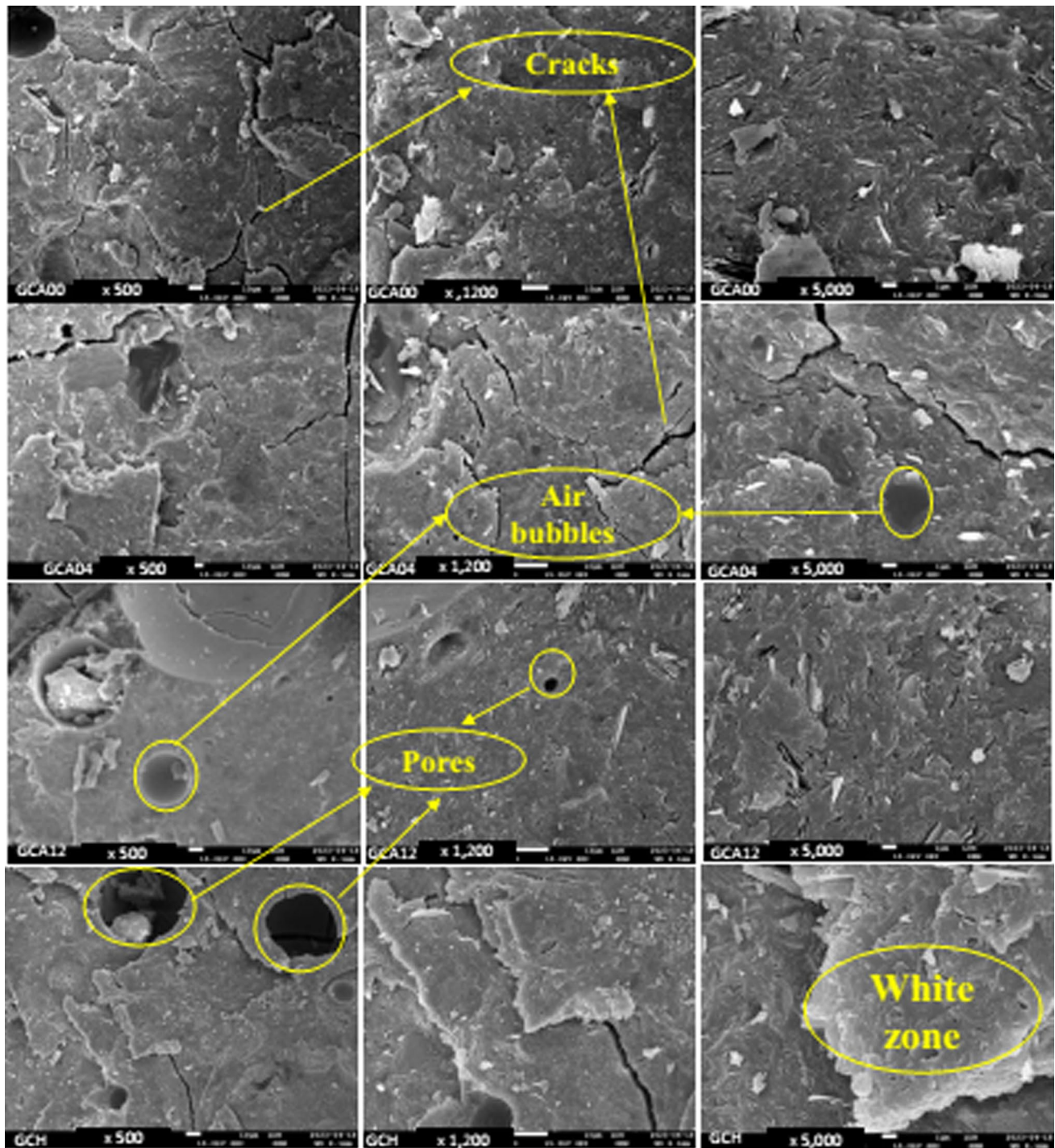
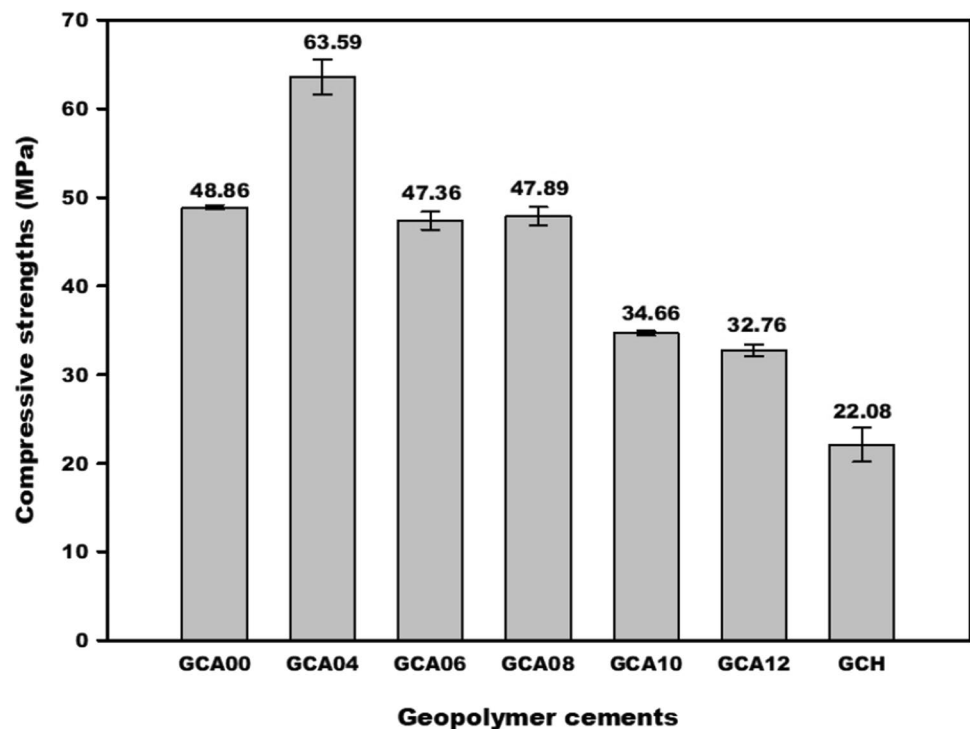


Fig. 11 Micrograph images of the selected alkali-activated materials observed at 500x, 1200x and 5000x magnifications

result is alkali-activated material with low compressive strength. This confirms XRD results showing calcium hydroxide reflection peaks on the GCH diffractogram (Fig. 9). In addition, the low compressive strength of GCH is thought to be related to its less dense (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) chain. The excess Ca and OH⁻ ions in its structure could prevent the polycondensation reaction, but rather promote rapid hardening and an incomplete reaction. This is in agreement with the dome observed on the X-ray diffractogram of GCH, which is the least pronounced, and the significant presence of calcium hydroxide peaks in comparison with the one of GCA12.

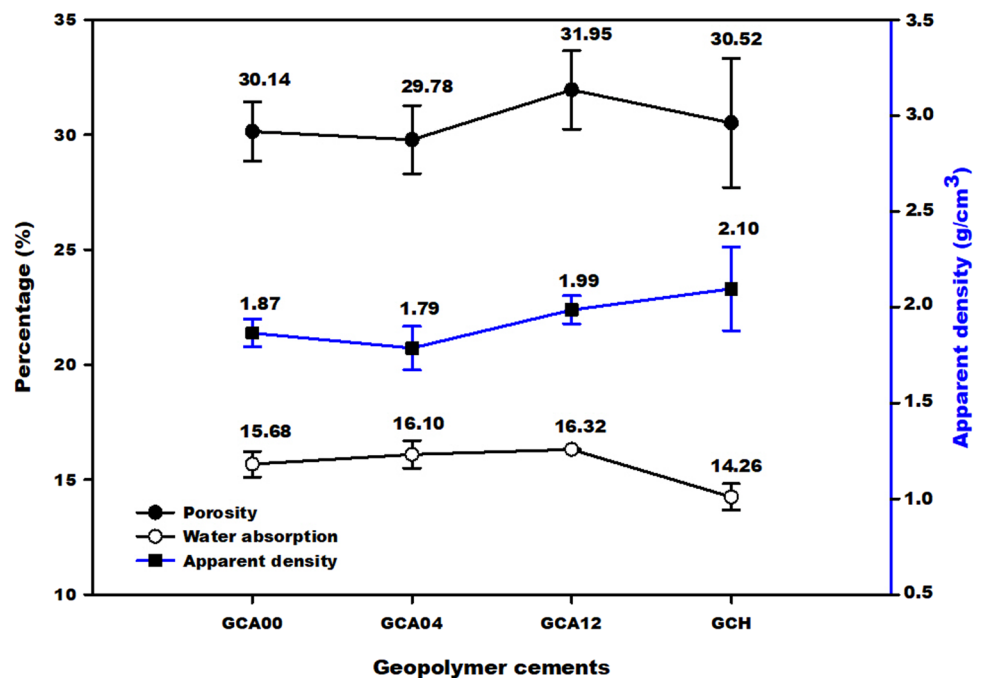
Fig. 12 Compressive strengths of alkali-activated materials GCA00, GCA04, GCA06, GCA08, GCA10, GCA12 and GCH



3.2.3 Physical properties

Figure 13 shows the results of apparent porosity, water absorption and bulk density for alkali-activated materials GCA00, GCA04, GCA12 and GCH. Apparent porosities of GCA00, GCA04, GCA12 and GCH are 30.14, 29.78, 31.95 and 30.52%, respectively. The lowest apparent porosity is achieved with alkali-activated material GCA04. The low number of capillary pores in the GCA04 matrix compared to the others may be responsible for this. This is consistent with the compressive strength results (Fig. 12). The alkali-activated material GCA04 was found to have the highest compressive strength. The highest apparent porosities were also found for the alkali-activated materials GCA12 and GCH. A high number of capillary

Fig. 13 Apparent porosity, water absorption and bulk density of alkali-activated materials GCA00, GCA04, GCA12 and GCH



pores in their networks may be responsible for this. This is in support of the compressive strength results where alkali-activated materials GCA12 and GCH were the weakest. This result is also in agreement with that obtained by scanning electron microscopy, which showed the presence of pores in the micrographs of GCA12 and GCH, and the presence of a white zone with a sponge-like aspect in the micrographs of GCH (Fig. 11). The bulk densities of alkali-activated materials GCA00, GCA04, GCA12 and GCH are 1.87, 1.79, 1.99 and 2.10 g/cm³, respectively. Their water absorption percentages are 15.68, 16.10, 16.32 and 14.26%, respectively. The material with the highest bulk density and the lowest water absorption percentage is the alkali-activated material with calcium hydroxide as an additive (GCH). However, it is the material with the lowest compressive strength. This may be due to the high compressive strength of the alkali-activated materials GCA00, GCA04 and GCA12 in comparison to GCH. This could have allowed the formation of a high number of fine pores in the matrix of the alkali-activated materials GCA00, GCA04 and GCA12. This could be responsible for their high water absorption and low bulk densities. This confirms the work of Moudio et al. [27] who reported that alkali-activated material can have the highest compressive strength and cumulative pore volume, but only if the percentage of fine pores in its matrix exceeds that of capillary pores. It can also be seen that the alkali-activated material GCA04 has the lowest bulk density and yet the highest compressive strength. This may be attributed to the formation of an increased number of fine pores in the matrix of the alkali-activated material GCA04. The microstructure of the alkali-activated material GCA04 may have been altered by this.

4 Conclusion

This paper investigates the influence of different CaO/Al₂O₃ molar ratios (0.4, 0.6, 0.8, 1.0 and 1.2) in synthetic calcium aluminate hydrates and calcium hydroxide on the physical and structural properties of metakaolin-based alkali-activated materials. Physical investigations show that the highest compressive strength (63.59 MPa) and lowest apparent porosity (29.78%) are obtained for the alkali-activated material using calcium aluminate hydrate with a CaO/Al₂O₃ molar ratio of 0.4 as an additive (GCA04). A low dissolved concentration of calcium, which leads to the insertion of aluminium and silicon into its network with conductors. This results in a more cross-linked (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) chain. The lowest compressive strengths (32.76 and 22.08, respectively) and the highest apparent porosities (31.95 and 30.52%, respectively) were obtained with alkali-activated material containing calcium aluminate hydrate with a CaO/Al₂O₃ molar ratio of 1.2 (GCA12) and calcium hydroxide (GCH) as additives. Rapid hardening and/or incomplete reaction is promoted by excess calcium in its network. The structural investigation reveals that the calcium aluminium oxide hydrate and the aluminium oxide (crystalline and amorphous) take part in the alkali-activated process and act as fillers. Alkali-activated materials are homogeneous, compact and dense. However, due to an excess of calcium in its network, the alkali-activated material with calcium hydroxide (GCH) showed calcium-rich spongy zones. The alkali-activated material with calcium aluminate hydrate at a molar ratio of 1.2 (GCA12) as an additive has pores in addition to the microstructure of GCH. This work shows that the CaO/Al₂O₃ molar ratio of calcium aluminate hydrate necessary for the production of metakaolin-based alkali-activated material with optimum compressive strength and physical properties is 0.4. Typically, it was found that the bauxite and eggshell could be used to synthesise calcium aluminate hydrate instead of chemical sources of calcium and aluminium.

Acknowledgements Pr. Hervé Kouamo Tchakouté acknowledges the National Key Research and Development Programme of China for supporting this work under Grant No. 2023YFE0126000 (China-Africa Advanced Low-carbon Cementitious Materials Joint Laboratory).

Author contributions Aimard Manfred Njawa Moudio, Ismaila Hamed Riyap, Jean Mermoz Siewé: wrote the main manuscript text and Hervé Kouamo Tchakouté, Charles Péguy Nanseu-Njiki, Claus Henning Rüschler, Pengkun Hou prepared all figures.

Data availability Data is provided within the supplementary information files.

Declarations

Competing interests The authors declare no competing interests.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License, which permits any non-commercial use, sharing, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if you modified the licensed material. You do not have permission under this licence to share adapted material derived from this article or parts of it. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If

material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>.

References

1. Mehta PK. Reducing the environmental impact of concrete. *Concr Int*. 2001;23(10):61–6.
2. Davidovits J. Environmentally driven geopolymer cement applications. Proceeding of 2002 geopolymer conference, 2002, Melbourne, Australia.
3. Provis JL, van Deventer JSJ. Geopolymers: structures, processing properties and industrial applications. Delhi: Woodhead Publishing; 2009.
4. Albitara M, Ali MSM, Visintin P, et al. Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes. *Constr Build Mater*. 2017;136(1):374–85.
5. Bewa CN, Tchakouté HK, Rüscher CH, et al. Influence of the curing temperature on the properties of poly(phospho-ferro-siloxo) networks from laterite. *SN Appl Sci*. 2019;1(8):916. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0975-5>.
6. Hseumou EL, Moudio NAM, Tchakouté HK, et al. Investigation of the compressive strength, ultrasonic pulse velocity, calorimetric, microstructural and rheological properties of the calcined laterite-based geopolymer materials. *J Inorg Org Poly Mater*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02869-5>.
7. Kaze CR, Venyite P, Nana A, et al. Meta-halloysite to improve compactness in iron-rich laterite-based alkali activated materials. *Mater Chem Phys*. 2020;239: 122268. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122268>.
8. Noupung JNF, Kaze CR, Duna LL, et al. Effects of curing cycles on developing strength and microstructure of goethite-rich aluminosilicate (corroded laterite) based geopolymer composites. *Mater Chem Phys*. 2021;270: 124864. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124864>.
9. Tiffo E, Belibi PDB, Mbah JBB, et al. Effect of various amounts of aluminium oxy-hydroxide coupled with thermal treatment on the performance of alkali-activated metakaolin and volcanic scoria. *Sci Afr*. 2021;14: e01015. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e01015>.
10. Djobo JNY, Dietmar S. Understanding the binder chemistry, microstructure and physical properties of volcanic phosphate geopolymer binder. *J Am Ceram Soc*. 2022;105(5):3226–37. <https://doi.org/10.1111/jace.18333>.
11. Chen-Tan NW, van Riessen A, Southam CV. Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer. *J Am Ceram Soc*. 2009;92(4):881–7. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02948.x>.
12. Chancey RT, Stutzman P, Juenger MCG, et al. Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash. *Cem Concr Res*. 2010;40(1):146–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.029>.
13. Zhang Z, Wang H, Provis JL. Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR. *J Sust Cem Based Mater*. 2012;1(4):154–66. <https://doi.org/10.1080/21650373.2012.752620>.
14. Valentini L, Mascarin L, Dalconi MC, et al. Performance and properties of alkali-activated blend of calcined laterite and waste marble powder. In: *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Singapore: Springer; 2020. p. 375–80.
15. Vafaei M, Allahverdi A. Acid-resistant geopolymer based on fly ash-calcium aluminate cement. *J Mater Civil Eng*. 2018;30(7):04018143. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002321](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002321).
16. Mabah DET, Tchakouté HK, Rüscher CH, et al. Design of low cost semi-crystalline calcium silicate from biomass for the improvement of the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements. *Mater Chem Phys*. 2019;223:98–108. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.061>.
17. Mabah DET, Tchakouté HK, Fotio D, et al. Influence of the molar ratios CaO/SiO₂ contained in the sustainable microcomposites on the mechanical and microstructural properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) networks. *Mater Chem Phys*. 2019;238: 121928. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121928>.
18. Cao YF, Tao Z, Pan Z, et al. Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Constr Build Mater*. 2018;191:242–52. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204>.
19. Wagh AS. Chemically bonded phosphate ceramics-a novel class of geopolymers. *Advances in Ceramic Matrix Composites X: Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society 2004*; p. 107, Indianapolis.
20. Tchakouté HK, Rüscher CH, Hinsch M, et al. Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement. *Chem Erde*. 2017;77:257–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.04.003>.
21. Davidovits J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. 4th ed. Saint-Quentin: Geopolymer Institute; 2015.
22. CEN/TC 51 N 645. Report of CEN/TC 51 WG 6 TG1: calcium aluminate cement. Krakow; 2000.
23. CEN/TC 51 N802, EN 14647. Calcium aluminate cement: composition, specifications and conformity criteria. Lisbon; 2004.
24. Robson TD. *Aluminous refractory castables*. London: Academic Press; 1964.
25. Qin JY, Wang YJ, Ren HP. Study on the burned calcium aluminate cements at low temperature. *Bull Chi Ceram Soc*. 2002;3:51.
26. Doneliene J, Eisinas A, Baltakys K, et al. The effect of synthetic hydrated calcium aluminate additive on the hydration properties of OPC. *Ann Mater Sci Eng*. 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/3605845>. ArticleID3605845.
27. Moudio AMN, Tchakouté HK, Ngnintedem DLV, Andreola F, et al. Influence of the synthetic calcium aluminate hydrate and the mixture of calcium aluminate and silicate hydrates on the compressive strengths and the microstructure of metakaolin-based geopolymer cements. *Mater Chem Phys*. 2021;264:124459. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124459>.
28. Vafaei M, Allahverdi A. Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan. *Constr Build Mater*. 2016;114:290–6. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.204>.
29. Wang Y, Hu S, He Z. Mechanical and fracture properties of fly ash geopolymer concrete additive with calcium aluminate cement. *Materials*. 2019;12(18):2928. <https://doi.org/10.3390/ma12182982>.

30. Wu L, Huang G, Liu WV. Effects of calcium aluminate cement on the acid resistance of metakaolin-based geopolymers. *Adv Cem Res*. 2021;33(10):423–35. <https://doi.org/10.1680/jadcr.20.00049>.
31. Karaaslan C, Yener E, Bagatur T, et al. Improving the durability of pumice-fly ash based geopolymer concrete with calcium aluminate cement. *J Build Eng*. 2022;59: 105110. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.105110>.
32. Gao K, Lin KL, Wang D, et al. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano- SiO_2 metakaolin-based geopolymers. *Constr Build Mater*. 2014;53:503–10. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003>.
33. Tchuenté FM, Tchakouté HK, Banenzoué C, et al. Microstructural and mechanical properties of (Ca, Na)-poly(sialate-siloxo) from metakaolin as aluminosilicate and calcium silicate from precipitated silica and calcined chicken eggshell. *Constr Build Mater*. 2019;201:662–75. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.219>.
34. Tchakouté HK, Rüscher CH, Djobo JNY, et al. Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. *App Clay Sci*. 2015;107:188–94. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.023>.
35. Mélélé SJK, Banenzoué C, Fotio D, et al. Improvement of the reactivity of soda–lime–silica glass solution as a hardener for producing geopolymer materials. *SN Appl Sci*. 2019;1:1–16. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1242-5>.
36. Tchamba AB, Yongue R, Melo UC, et al. Caractérisation de la bauxite de Haléo-Danielle (Minim-Martap, Cameroun) en vue de son utilisation industrielle dans les matériaux à haute teneur en alumine [Characterization of bauxite from Haléo-Danielle (Minim-Martap, Cameroon) for industrial use in high-alumina materials]. *Silic Ind*. 2008;73:77–83.
37. Tchakouté HK, Rüscher CH, Kong S, et al. Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: a comparative study. *Constr Build Mater*. 2016;114:276–89. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.184>.
38. Tchakouté HK, Rüscher CH, Kong S, et al. Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements. *J Build Eng*. 2016;6:252–61. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2016.04.007>.
39. Prasetyoko D, Ramli Z, Endud S, et al. Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *Waste Manag*. 2006;26(10):1173–9. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.09.009>.
40. Tang C, Zhu J, Lid Z, et al. Surface chemistry and reactivity of SiO_2 polymorphs: a comparative study on α -quartz and α -cristobalite. *Appl Surf Sci*. 2015;355:1161–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.214>.
41. Rees CA, Provis JL, Lukey GC, et al. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir*. 2007;23(17):9076–82. <https://doi.org/10.1021/la701185g>.
42. Baltakys K, Jauberthie R, Siauciunas R, et al. Influence of modification of SiO_2 on the formation of calcium silicate hydrate. *Mater Sci-Pol*. 2007;25(3):663–70.
43. Chang P, Huang W, Lee T, et al. Self-reactivated mesostructured Ca-Al-O composite for enhanced high-temperature CO_2 capture and carbonation/calcination cycles performance. *ACS Appl Mater and Interf*. 2015;7(11):6172–9. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00033>.
44. Tangboriboon T, Kunanurksapong R, Sirivat A. Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. *Mater Sci-Pol*. 2012;30(4):313–22. <https://doi.org/10.2478/s13536-012-0055-7>.
45. Anjaneyulu U, Sasikumar S. Bioactive nanocrystalline wollastonite synthesized by sol-gel combustion method by using eggshell waste as calcium source. *Bull Mater Sci*. 2014;37:207–12. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0646-5>.
46. Khachani M, El Hamidi A, Halim M, et al. Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *J Mater Environ Sci*. 2014;5(2):615–24.
47. Zidi Z, Ltifi M, Ayadi BZ, et al. Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer. *J Asian Ceram Soc*. 2019;7(4):524–35. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1676498>.
48. Tchakouté HK, Mabah DET, Rüscher CH, et al. Preparation of low-cost nano and microcomposites from chicken eggshell, nano-silica and rice husk ash and their utilizations as additives for producing geopolymer cements. *J Asian Ceram Soc*. 2020. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1718860>.
49. Fernandez-Jiménez A, Palomo A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator. *Cem Concr Res*. 2005;35(10):1984–92.
50. Tchakouté HK, Elimbi A, Diffio KBB, et al. Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: effect of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of soda–volcanic ash. *Ceram Int*. 2013;39:269–76. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.021>.
51. Elimbi A, Tchakouté HK, Kondoh M, et al. Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin. *Ceram Int*. 2014;40(3):4515–20. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.126>.
52. Kaze CR, Tchakouté HK, Mbakop TT, et al. Synthesis and properties of inorganic polymers (geopolymers) derived from Cameroon-metahalloysite. *Ceram Int*. 2018;44(15):18499–508. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.070>.
53. Venyite P, Makone EC, Kaze RC, et al. Effect of combined metakaolin and basalt powder additions to laterite-based geopolymers activated by rice husk ash (RHA)/NaOH solution. *SILICON*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-00950-7>.
54. Rakhimova NR, Rakhimov RZ. Reaction products, structure and properties of alkali-activated metakaolin cements incorporated with supplementary materials-a review. *J Mater Res Tech*. 2019;8(1):1522–31. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.006>.