

## **Impact du ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sur le comportement rhéologique de solutions d'activation alcalines pour l'élaboration de matériaux géopolymères**

Nouha Lahlou<sup>1</sup>, Rabii Hattaf<sup>2</sup>, Redouane Moussa<sup>2</sup>, M. Ouazzani Touhami<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculté des Sciences Aïn chock, Université HassanII, Laboratoire de Mécanique, Casablanca, Maroc, nouhalahlou10@gmail.com

<sup>2</sup> Faculté des Sciences Aïn chock, Université HassanII, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques, Casablanca, Maroc, rab.hattaf@gmail.com

### **Résumé :**

Les géopolymères représentent aujourd'hui des matériaux innovants, utilisés dans plusieurs secteurs industriels, notamment le secteur des matériaux de construction en substitution aux matériaux cimentaires traditionnels. Ils sont généralement obtenus par l'action d'une solution d'activation alcaline (SAA) composée principalement de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) et d'eau, sur une poudre d'aluminosilicates naturels ou synthétiques. Une meilleure optimisation des propriétés des géopolymères est liée à la maîtrise de leur formulation. Cette question continue de faire l'objet de plusieurs travaux. Les tests sur le comportement rhéologique de la SAA rentrent dans ce cadre et laissent entrevoir des voies de compréhension supplémentaires pour l'optimisation de cette formulation. Notre travail constitue une contribution dans ce sens et permet de mettre en évidence l'effet de la variation du ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  sur l'évolution de la viscosité de la solution d'une part, et sur la variation de la valeur de la fréquence critique  $f_c$  pour laquelle les modules de conservation élastique et de perte visqueuse sont comparables d'autre part.

## 1. Introduction

Les géopolymères continuent à susciter beaucoup d'intérêt de la part de la communauté scientifique en particulier et pour leur exploitation à grand échelle dans le cas général [1]. Des efforts importants sont déployés pour leur possible utilisation dans divers domaines (plastiques, céramiques, ciment portland) et ce au vu de leur bonne stabilité thermique, de leur résistance aux attaques acides et pour leur dotation de bonnes propriétés mécaniques [2,3].

Ces matériaux sont des polymères inorganiques obtenus par activation, à température ambiante, d'une source alumino-silicatée par une solution alcaline [4]. Leur formulation revêt une importance particulière [5] et se décline en deux étapes. La première consiste à préparer la solution d'activation alcaline « SAA » qui joue un rôle déterminant dans l'élaboration du produit fini, et la deuxième réside dans le mélange entre ce liquide interstitiel et entre une poudre solide alumino-silicatée. Ce mélange génère instantanément la formation d'une pâte qui évolue naturellement au niveau de sa structure et de sa consolidation en fonction des paramètres liés au contrôle de sa formulation mais aussi en fonction des paramètres liés à l'environnement de l'expérience [15].

Au regard de la littérature de ces cinquante dernières années, un nombre considérable d'études sur l'état solide de ces matériaux peut être recensé [5, 6, 7,8] mais très peu portent sur leur état frais et encore moins sur leur comportement rhéologique.

Nous nous intéressons ici à l'état frais de ces géopolymères et nous cherchons à mettre en place un moyen de contrôle pour contribuer à décrire et maîtriser leurs propriétés d'écoulement. Les conclusions de Wang et al portant sur les possibilités de prédiction du comportement rhéologique du produit fini à partir des propriétés rhéologiques de la solution d'activation alcaline, sont à la base de notre approche. Pour ce travail nous avons considéré en plus un ensemble de travaux dont notamment les études menées par Bell et Kriven qui portent sur la détermination de l'effet de la nature alcaline sur les propriétés macroscopiques du produit fini et celles de Xu et al qui se sont intéressés à l'effet de la formulation de cette solution sur la résistance mécanique du géopolymère. Pour l'ensemble de ces travaux, l'étude rhéologique s'avère être une approche intéressante dans la définition des conditions d'élaboration des géopolymères. Cette étude est déclinée en deux temps ; elle concerne d'abord la solution d'activation et ensuite le géopolymère à l'état frais. Elle est souvent couplée à un cahier de charge qui arrête au préalable les performances mécaniques recherchées pour le produit fini.

En vue d'une modélisation de ce processus, nous avons choisi de proposer dans ce travail une description détaillée du comportement rhéologique d'une solution de silicate de sodium ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) qui ne tient compte que des paramètres liés à sa formulation et à son environnement expérimental et ce, abstraction faite des conditions de son exploitation.

Notre contribution se décline à travers :

- L'élaboration d'une formulation mathématique permettant de passer des rapports molaires  $R_1=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  et  $R_2=\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  aux pesées des différents composants.
- La précision des protocoles d'élaboration des solutions envisagées.
- La définition et l'exploitation de modes opératoires permettant l'identification des comportements rhéologiques de ces solutions.
- L'étude des effets dus aux variations de la concentration en oxyde de sodium sur l'évolution de la viscosité de ces solutions et la variation de leurs propriétés viscoélastiques.

## 2. Première partie

### 1. Introduction d'une formulation pour les solutions d'activation de sodium :

La formulation mathématique de la solution d'activation alcaline est basée sur la définition de relations permettant le passage des ratios molaires  $R_1$  et  $R_2$  aux pesées des quantités que nous utilisons pour l'élaboration de cette solution. Elle a pour but de préciser ces quantités pour les différents cas rencontrés dans les travaux précédents ou seuls les ratios  $R_1$  et  $R_2$  sont introduits [12,13]. Elle permet aussi de résoudre les problèmes liés au calcul de ces rapports lorsque la solution d'activation est élaborée à partir d'une solution commerciale de silicate de sodium contenant ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) avec un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  prédéfini mélangée à une solution d'hydroxyde de soude contenant des pastilles de sodium et de l'eau distillée. En effet, et compte tenu de leur définition la donnée de  $R_1$  et  $R_2$  permet de préciser le pourcentage de  $\text{Na}_2\text{O}$  à travers :

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \frac{100}{R_1 + R_2 + 1} \quad (\text{Eq.1})$$

Et de déduire les taux de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  dans la SAA. Ces taux décrivent respectivement la spéciation du silicium dans les oligomères de silicate et la dilution des espèces silicatées.

Pour 100g de solution commerciale, la masse totale de la solution d'activation alcaline correspondant aux rapports  $R_1$  et  $R_2$  est:

$$Q_1 = \frac{\text{Taux de SiO}_2 \text{ dans la solution commerciale}}{\text{Taux de SiO}_2 \text{ dans la solution d'activation alcaline}} * 100 \quad (\text{Eq.2})$$

Il en résulte alors les quantités suivantes correspondant respectivement à  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  :

$$Q_2 = \frac{Q_1 * \% \text{Na}_2\text{O}}{100} - \% \text{Na}_2\text{O}(\text{Sc})$$

$$Q_3 = 2 * \frac{\text{Masse Molaire (NaOH)}}{\text{Masse Molaire (Na}_2\text{O)}} * Q_2$$

$$Q_4 = \frac{Q_1 * \% \text{H}_2\text{O}}{100} - \% \text{H}_2\text{O}(\text{Sc})$$

Cette formulation de la solution d'activation alcaline permet donc de faire correspondre d'une façon biunivoque les quantités  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$  aux rapports  $R_1$  et  $R_2$

A partir de cette formulation nous avons été en mesure de retrouver toutes les valeurs affichées dans les travaux de Bourlon et de Steins relatives aux calculs des fractions massiques à partir de la donnée des ratios  $R_1$  et  $R_2$ .

Nous avons aussi été en mesure de déterminer ces différentes quantités pour les exemples de solutions d'activation alcaline que nous considérons dans ce travail (cf. tab1)

SAA	$R_1$	$R_2$	Q(NaOH)	Q( $\text{H}_2\text{O}$ )	Q(Sc.)
SAA-1	0.75	3,2	32,2684737	73	100
SAA-2	0.86	3,4	25,664693	63,6046512	100
SAA-3	1	3,65	19,3610842	54,5	100
SAA-4	1.1	3,83	15,8408871	49,4545455	100
SAA-5	1.2	4,017	12,9073895	45,425	100
SAA-6	1.4	4,37	8,29760752	38,6428571	100
SAA-7	1.5	4,55	6,45369474	36	100
SAA-8	1.75	5	2,76586917	30,7142857	100
SAA-9	2	5,45	0	26,75	100

Tableau 1: Formulation des échantillons étudiés

## 2. Protocole d'élaboration de la solution d'activation alcaline:

Ces solutions de silicate alcalines sont synthétisées à partir de la solution de silicate de sodium (15% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 30% de  $\text{SiO}_2$  et 55% de  $\text{H}_2\text{O}$ ) commercialisée par Cadilhac. Le choix de cette solution est justifié tout d'abord par sa pureté 98 % et ensuite par sa stabilité chimique qui rend sa manipulation facile et sans risque. [5,6]

On procède alors à la dissolution des pastilles de soude ( $\text{NaOH}$ ) dans l'eau distillée sous une agitation magnétique de 6 tr/s pendant une heure avant d'ajouter la solution commerciale. Le mélange ainsi obtenu est sollicité par la même agitation pendant deux heures afin d'assurer l'équilibre chimique entre les espèces silicatées. Neuf ratios molaires ont été préparés (cf. tab1).

## 3. Mode opératoire des tests rhéologiques :

L'étude du comportement rhéologique des solutions que nous considérons dans ce travail est menée à l'aide d'un rhéomètre rotatif (Rheostress I de chez Haake) fonctionnant à vitesse imposée ou à contrainte imposée (fig.1) et piloté par le logiciel Rhéowin. Ce rhéomètre, de faibles dimensions caractéristiques, permet d'étudier fondamentalement les propriétés d'écoulement d'un liquide, d'une suspension, d'une pâte, etc... Nous avons retenu la cellule plan-plan dite PP60 pour laquelle le plan inférieur est fixe et le plan supérieur est mobile (fig.2). Cette géométrie présente<sup>90</sup> pour cette étude un double avantage ; d'abord une facilité de manipulation et ensuite le besoin pour les tests d'un faible volume d'échantillon. [12]

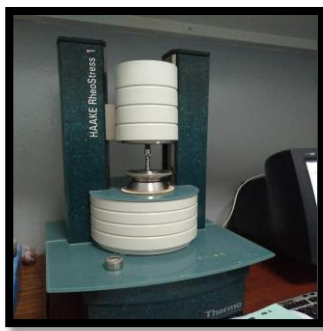


Figure 1: Rhéomètre rotatif Rheostress1

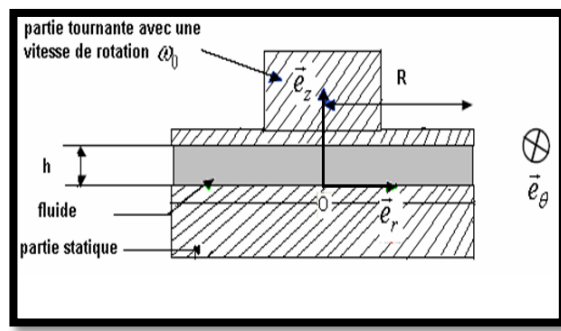


Figure 2: Géométrie Plan-Plan

Trois types de régime d'écoulement sont retenus :

- Un régime quasi-stationnaire permettant la détermination des rhéogrammes et le suivi de l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à différents ratios molaires R1 et R2. Pour ce faire, la solution d'activation alcaline est soumise à un signal triangulaire à vitesse imposée allant de 0 à 100 s<sup>-1</sup> pour un temps de montée de 300s.
- Un régime transitoire dont le but est de déterminer la fonction fluage, il s'agira ici de la déformation subie par la solution testée lorsqu'on impose une contrainte de 1Pa pendant 300s.
- Un régime oscillatoire permettant de préciser les modules de perte et de conservation dans le domaine du comportement linéaire, il s'agit d'un signal avec un balayage en fréquence [1,20 Hz] et à contrainte imposée.

### 3. Seconde partie

#### 1. Résultats et analyses

##### 1.1 En régime quasi-stationnaire

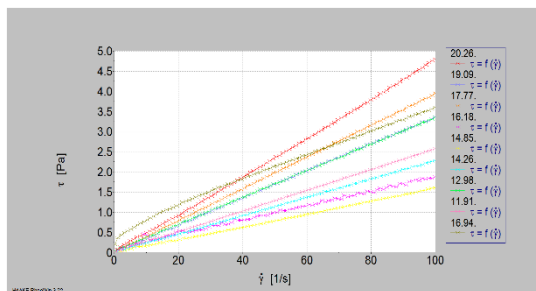


Figure 3: Rhéogrammes des différentes formulations

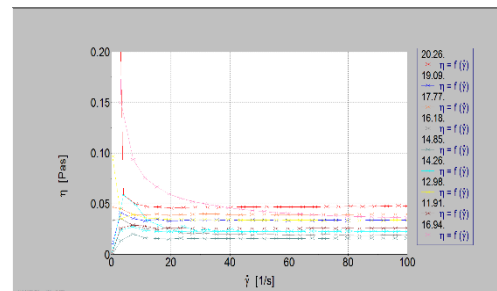


Figure 4: l'évolution de la viscosité pour différentes formulations

Sur le plan qualitatif les résultats obtenus dans ce cas sont en accord avec les travaux précédents. Le comportement de ces solutions reste newtonien lorsqu'on fait varier l'un ou l'autre des deux rapports R1 ou R2 [5.6] (Eq.1) (fig.4). Néanmoins et au vu du rôle déjà observé portant sur l'effet de l'activation alcaline sur le processus de la géopolymérisation (Alonso et al.) d'une part, et compte tenu de l'équation 1 d'autre part, nous présentons sur le tableau 2 les valeurs des pourcentages de l'oxyde de sodium pour les rapports R1 et R2 considérés et nous portons sur la figure 5 l'évolution de la viscosité en fonction de ce paramètre ; ce dernier affecte de façon directe la somme des ratios R1+R2, et permet d'intégrer au moins, sur le plan théorique, un ensemble de cas pour lesquels cette somme reste constante.

SAA	R2	R1	%Na2O
SAA-1	3,2	0,75	20,2020202
SAA-2	3,4	0,86	19,0114068
SAA-3	3,65	1	17,699115
SAA-4	3,83	1,1	16,8634064
SAA-5	4,017	1,2	16,0849284
SAA-6	4,37	1,4	14,7710487
SAA-7	4,55	1,5	14,1843972
SAA-8	5	1,75	12,9032258
SAA-9	5,45	2	11,8343195

Tableau 2: les valeurs des pourcentages de l'oxyde de sodium pour les rapports R1 et R2 considérés

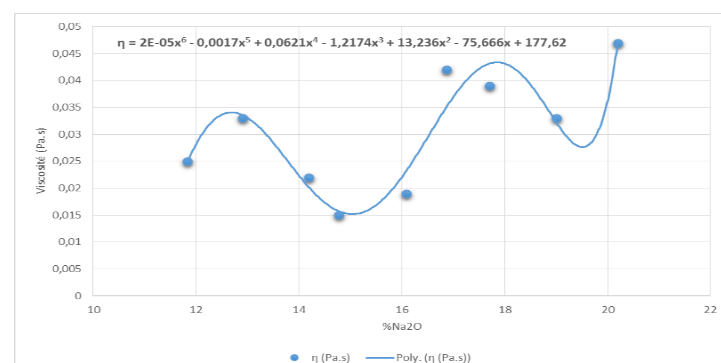


Figure 5 : Evolution de la viscosité en fonction de %Na<sub>2</sub>O

En plus et conformément à une logique de contrôle, nous proposons dans ce travail une expression mathématique (fig.5) pour décrire, sur les intervalles d'étude considérés (tab.2), l'évolution de la viscosité en fonction des variations de cette concentration. L'exploitation de cette relation de façon inverse serait à notre sens d'un apport considérable pour la prédiction des valeurs de %Na<sub>2</sub>O qui agissent implicitement sur les valeurs des ratios R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pour une solution donnée.

Cette expression obtenue à l'aide d'une régression polynomiale est donnée par :

$$\eta = 2\text{E-}05x^6 - 0,0017x^5 + 0,0621x^4 - 1,2174x^3 + 13,236x^2 - 75,666x + 177,62$$

Où x représente le pourcentage en oxyde de sodium (%Na<sub>2</sub>O) et η la viscosité en Pa.s

A l'aide de cette expression, on vient consolider les protocoles de contrôle des formulations des solutions d'activation alcalines en régime quasi-stationnaire d'une part et optimiser les processus de leur utilisation en milieu industriel d'autre part.

### 1.2En régime transitoire :

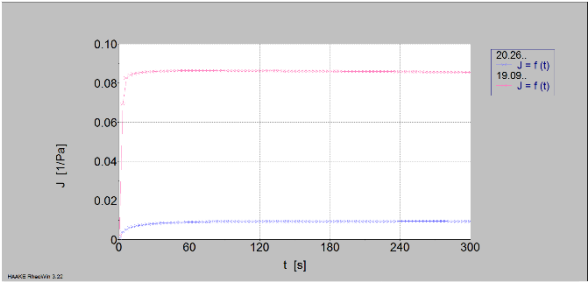


Figure 6: La fonction fluage de 19.01 <x<20.26

Les tests menés en configuration transitoire ont permis de montrer pour les cas où 19.01<x<20.26 que la fonction fluage est analogue à celle obtenue à partir d'un modèle de Kelvin Voigt (fig.6)

$$f(t) = J \left( 1 - e^{-t/\lambda_1} \right)$$

Où J représente une élasticité retardée et λ1 un temps de retard.

%Na <sub>2</sub> O	J (1/Pa)	λ (s)
20.26	0.011	3.795
19.09	0.0876	1.707

Tableau 3: les paramètres de la fonction fluage

### 1.3En régime oscillatoire

Les mesures en mode oscillatoire sont effectuées pour tenir compte de la dualité entre la viscosité et l'élasticité, le module de perte ou de dissipation d'énergie caractérisant le comportement visqueux et le module de conservation décrivant le comportement élastique [14]. Pour les relevés des variations de ces modules en fonction des fréquences imposées, il est nécessaire de déterminer au préalable les plages de variation des contraintes permettant de rester dans le cadre d'une évolution linéaire [16]. La figure 7 montre que ceci est le cas lorsque la contrainte imposée varie entre 1 et 100Pa.

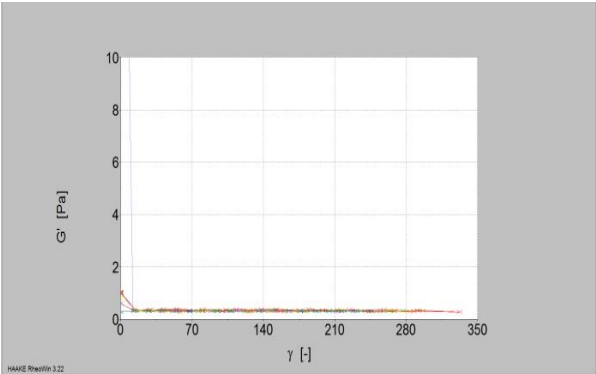


Figure 7: Domaine de la viscoélasticité linéaire

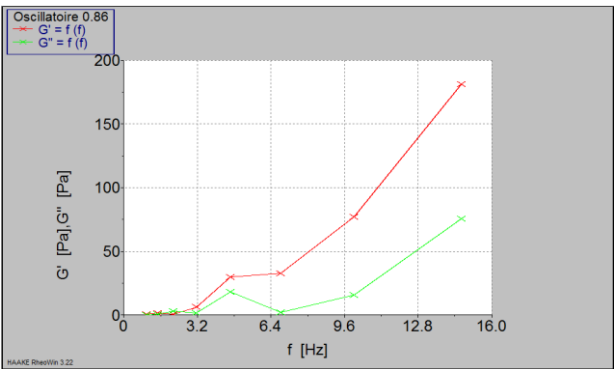


Figure 8: Evolution des propriétés viscoélastiques

On observe sur la figure 8 une prédominance du comportement élastique dans toute la plage de fréquence considérée pour le cas où x= (%Na<sub>2</sub>O) =17.69 ; ce qui est en conformité avec les résultats

dégagés à partir de l'expérience de fluage montrée ci-dessus. Un comportement similaire est observé pour les autres valeurs de x.

De ce fait, un paramètre de contrôle supplémentaire est introduit. Il s'agit de l'évolution du module élastique en fonction de la concentration en oxyde de sodium. Pour les solutions d'activation considérées, cette évolution est décrite par les expressions ci-dessous comme montrée sur la figure10. Notons que le suivi de cette évolution a déjà été abordé par Poulesquen et al mais uniquement en fonction de la nature de l'activateur alcalin. (fig.9):

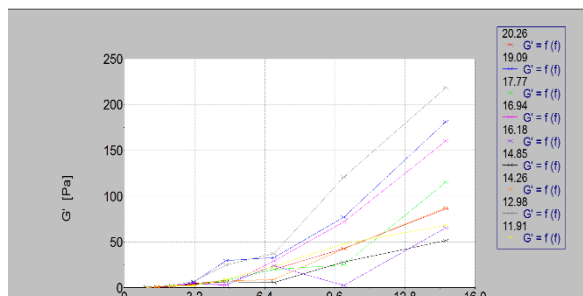


Figure 9: Evolution de  $G'$  en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de x

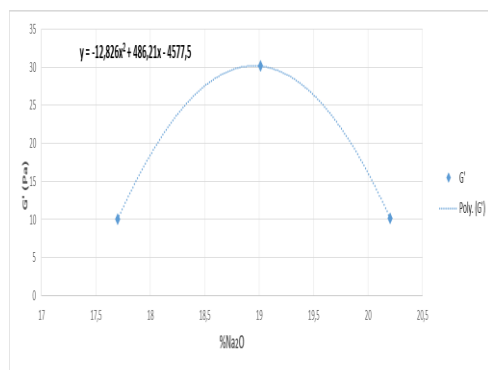


Figure 10.a

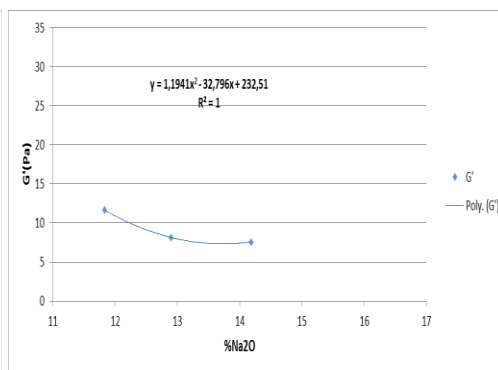


Figure 10.b

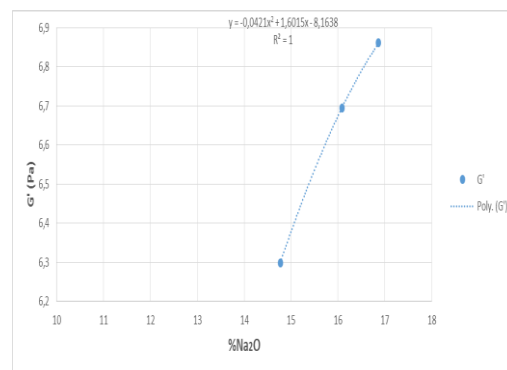


Figure 10.c

Figure 10: Evolution de  $G'$  en fonction du  $\%Na_2O$

a- Pour  $20.20 < x < 19.01$

$$G' = -12,826x^2 + 486,21x - 4577,5$$

b- Pour  $14.77 < x < 17.69$

$$G' = -0,0421x^2 + 1,6015x - 8,1638$$

c- pour  $11.83 < x < 14.18$

$$G' = 1,1941x^2 - 32,796x + 232,51$$

Ce résultat constitue à notre sens un apport supplémentaire pour le contrôle de l'évolution des écoulements des géopolymères à l'état frais.

## 2. Conclusion :

Dans ce travail, nous avons été en mesure de mettre en évidence des aspects liés d'une part à la formulation des solutions d'activation alcaline à base de sodium pour la synthèse des géopolymères et d'autre part à l'effet du pourcentage en oxyde de sodium sur le comportement rhéologique de ces solutions. Ces aspects concernent :

- ❖ La formulation mathématique de la solution d'activation alcaline qui est basée sur la définition de relations permettant le passage des ratios molaires  $R_1$  et  $R_2$  aux pesées.
- ❖ L'étude du comportement rhéologique de ces solutions en régime quasi-stationnaire ; ce comportement reste newtonien lorsqu'on fait varier l'un ou l'autre des deux rapports  $R_1$  ou  $R_2$
- ❖ La détermination de l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en oxyde de sodium; on observe que ce paramètre affecte de façon directe la somme des ratios  $R_1 + R_2$ , et permet d'intégrer au moins, sur le plan théorique, un ensemble de cas pour lesquels cette somme reste constante. Une relation empirique permettant de décrire l'évolution de la viscosité en fonction du pourcentage de  $\%Na_2O$  pour les domaines de variation considérés.

- ❖ L'identification en régime oscillatoire de la prédominance du comportement élastique des solutions considérées pour la plage de fréquence retenue pour nos tests. Dans ce cas aussi, des formules empiriques permettant de suivre l'évolution de  $G'$  en fonction de %Na<sub>2</sub>O sont introduites.

Les expressions empiriques introduites dans ce travail constituent à notre sens un apport considérable pour l'optimisation des procédés d'élaboration des solutions d'activation alcaline et pour le suivi et le contrôle de leurs écoulements en géométrie confinée.

### 3. Bibliographie

- [1] K. Komnitsas, D. Zaharaki, A. Vlachou, G. Bartzas, M. Galetakis, Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers, *Adv. Powder Technol.* (2014).
- [2] J. Davidovits *Journal of Thermal Analysis, GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials* Vol 37 (1991) 1633-1656.
- [3] J. Davidovits *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions* 2005
- [4] John L. Provis *Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?*
- [5] Prune STEINS Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères
- [6] Arnaud Bourlon. Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. <pastel-00555812>
- [7] A. Aboulayt, Faculté des Sciences Ain Chock, Université HASSANII Casablanca, Thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation d'un nouveau matériau géopolymère à base d'argile, Décembre 2014.
- [8] A. Aboulayt, M. Riahi, M. Ouazzani Touhami, H. Hannache, M. Gomina, R. Moussa Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate 2017
- [9] Aurelie Favier. Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles. Matériaux. Université Paris-Est, 2013. Français. <tel-00878911v1>
- [10] A. Favier, Habert. d'Espinose de Lacaille, N. Roussel: Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes 2013
- [11] E. Hermann, C. Kunze, R. Gatzweiler, G. Kießig, J. Davidovits, Solidification of various radioactive residues by Géopolymère with special emphasis on long-term-stability, in: *Géopolymère'99 Proceeding*, 1999, pp. 211–228.
- [12] Palomo, A., Banfill, R.F.G., Fernandez-Jimenez, A. & Swift, D.S. Properties of alkali activated fly ashes determined from rheological measurements.
- [13] A. Poulesquen, F. Frizon, D. Lambertin Atomic Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization.
- [14] The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers: P. Duxson, S.W. Mallicoate, G.C. Lukey, W.M. Krivenko, J.S.J. van Deventer *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 292 (2007) 8–20
- [15] *Geopolymer Chemistry and Applications* Par Joseph Davidovits 2008
- [16] Ghania BENBELKACEM, Viscoélasticité et écoulements de fluides structurés