

## EFFET DE LA GRANULOMETRIE SUR DES MATERIAUX CONSOLIDES A BASE D'ARGILES TUNISIENNES EN PRESENCE D'UNE SOURCE ALCALINE

N.Essaidi<sup>1,2</sup>, B. Samet<sup>2</sup>, S. Baklouti<sup>2</sup>, S.Rossignol<sup>1</sup>

(1) *Centre Européen de la Céramique, Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 12 rue Atlantis 87068 Limoges, France*

(2) *Laboratoire de Chimie Industrielle, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, BP W 3038, Sfax, Tunisie*

E-mail: sylvie.rossignol@unilim.fr

### Résumé

Les matériaux consolidés ont été synthétisés à base des argiles de Médenine et Tabarka calcinées à  $T = 700$  ou  $800^{\circ}\text{C}$  et tamisées à différentes granulométries. Afin de voir l'influence de la granulométrie sur leurs propriétés, ils ont été évalués par diverses techniques de caractérisation. Les résultats du suivi par spectroscopie infrarouge ont montré que les réactions de polycondensation augmentent au fur et à mesure que la granulométrie des argiles diminue ce qui prouve que l'attaque alcaline est plus rapide en présence d'espèces plus réactives. En revanche, l'évaluation des propriétés mécaniques des géopolymères a révélé que la contrainte n'était pas influencée par la granulométrie des argiles.

**Mots clés:** Granulométrie, géopolymères, spectroscopie infrarouge, propriétés mécaniques

### 1- INTRODUCTION

Les géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux cimentaires traditionnels : stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides [1] et/ou réducteurs. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Davidovits [2], sont des "gels" de silicoaluminates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline de silicate sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice. Les géopolymères ont l'avantage de pouvoir être formulés à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin, comme les cendres volantes [3,4], les laitiers de hauts fourneaux ou d'autres minéraux naturels [5,6]. La plupart des travaux ont porté sur la synthèse des géopolymères à partir du kaolin [7] et du métakaolin [8]. Cependant, il y a un manque d'investigation concernant l'élaboration des géopolymères à partir des argiles naturelles vue la variabilité de leur composition.

La synthèse des géopolymères dépend de nombreux facteurs. Les compositions chimiques, minéralogiques des matières premières, leur distribution granulométriques, les concentrations des éléments activateurs, la température de calcination, la concentration des solutions de la base (NaOH, KOH), la concentration du silicate de sodium et de potassium, le rapport solide/liquide et le

rapport Si/Al ont une grande influence sur les propriétés des géopolymères. En effet, dans la réaction de géopolymérisation ; l'étape de formation du précurseur géopolymérique est favorisée par la finesse des particules d'aluminosilicates. La granulométrie influence généralement la réactivité des matières premières aluminosilicates lors de la synthèse des géopolymères mais la réactivité dépend surtout de la nature chimique et minéralogique du matériau ce qui signifie qu'il est possible que l'on observe une réactivité indifférente de la granulométrie pour différents matériaux.

Cette étude a pour but d'étudier l'influence du broyage des argiles tunisiennes, utilisées comme matières premières lors des réactions de géopolymérisation. Pour ce faire, des méthodes de caractérisation aussi diverses que la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique, le test mécanique par compression, la diffraction des rayons X ont été utilisés pour comprendre l'effet du broyage des argiles calcinées à  $700$  et  $800^{\circ}\text{C}$  sur les propriétés des géopolymères.

### 2- Partie expérimentale

#### 2.1- Matières premières et méthodes expérimentales

Les deux types d'argiles utilisées dans cette étude proviennent de deux carrières différentes, Tabarka au nord de la Tunisie et Médenine situé au sud. L'argile de Tabarka

(Argile T) est essentiellement kaolinitique alors que l'argile de Médenine (Argile M) est illito-kaolinitique riche en hématite [9].

Les deux argiles sont calcinées à 700° et 800°C pendant 5h sous air statique (vitesse de montée 10°C/min) puis broyées pour obtenir différentes granulométries (125, 250, 5µm). Les matériaux consolidés sont obtenus en dissolvant d'abord l'hydroxyde de potassium dans le silicate de potassium, puis l'argile est ajoutée. Le mélange ainsi obtenu est placé dans un flacon en polystyrène qui est conservé à l'étuve pendant 24 h à une température de 70 °C. Ensuite les échantillons sont conservés à température ambiante (25 °C, H = 40 %). Les deux premières heures, le moule reste fermé puis il est ouvert. Les différentes compositions ont été réalisées selon le schéma reporté dans la Figure 1.

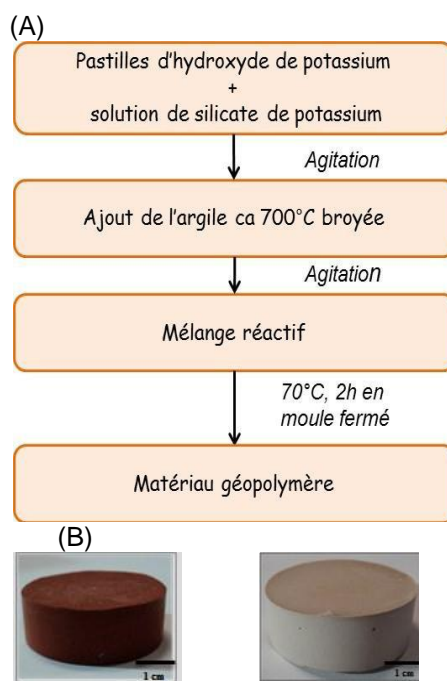


Figure 1. (A) Protocole de synthèse des matériaux consolidés, (B) Photos des échantillons

Les matériaux consolidés synthétisés à base

des argiles sont désignés par  $\frac{\Theta}{\text{KOH}} \text{G}_{\text{SiK}}^{\text{M,T,G}}$ ,

Avec  $\Theta$  représente la température de calcination de l'argile, **M, T** la nature de l'argile (Argile de Tabarka ou Médenine)

**SiK** est la masse de silicate de potassium introduite la granulométrie de l'argile et **KOH** la masse de KOH introduite en partant d'une masse d'argile de 1g.

Par exemple, le géopolymère de formule  $\frac{700}{0,18} \text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$  est obtenu à partir de l'argile de Tabarka broyée à 125 µm et calcinée à  $\Theta = 700$  °C, et préparé à partir d'une masse de 0,5 g de silicate de potassium et d'une masse de 0,18 g d'hydroxyde de potassium pour une quantité de 1 g d'argile.

## 2.2- Méthodes expérimentales

### Spectroscopie Infrarouge

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil Thermo Fischer Scientific Nicolet 380 en mode transmission. Deux modes de fonctionnement sont possibles avec cet appareil : le mode ATR et le mode en transmission. Dans le cas d'une utilisation en mode ATR, la poudre (ou le mélange à étudier), est simplement déposée sur le diamant avant les acquisitions. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Le logiciel OMNIC (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

Le mode ATR ayant l'avantage de permettre le suivi des matériaux étudiés durant leur formation, une goutte du mélange étudié est déposée sur le substrat en diamant. Les spectres sont ensuite enregistrés toutes les 10 min pendant 13 h permettant l'obtention de la superposition de 72 spectres bruts. Afin d'éliminer la contribution du  $\text{CO}_2$  de l'air présente sur chaque spectre, ces derniers sont corrigés par une ligne droite entre 2400 et 2280  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont ensuite corrigés en établissant une ligne de base puis normalisés pour être ensuite comparés.

### Diffraction des rayons X

Les différents diffractogrammes des poudres présentés ont été obtenus sur un appareil Brucker-AXS D 5005 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54056$  Å) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 5 et 70° avec un pas de 0,04° et un temps d'acquisition de 2s. Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

### Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Avant d'être observé au MEB, un dépôt or /

palladium (Au/Pd) est réalisé sur les échantillons. Cette métallisation évite l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image.

Les observations MEB ont été réalisées sur un appareil Philips XL30 à 15 kV couplé à une microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray).

#### Evaluation des propriétés mécaniques

Les essais de compression ont été réalisés à l'aide d'un appareil Lloyd EZ20 équipé d'un capteur à 20 KN. L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à deux forces axiales opposées. L'échantillon est placé entre les plateaux d'une presse. La vitesse de descente du plateau supérieur a été fixée à 0,2 mm/min. Le plateau inférieur est en liaison rotule avec le bâti de la presse afin de palier au défaut de parallélisme des surfaces inférieures et supérieures de l'échantillon. Les dimensions de l'échantillon sont de 35 mm de diamètre et de 70 mm de hauteur. Pour chaque type de matériau, dix échantillons ont été testés. L'essai est réalisé sur des échantillons âgés de 7 et 21 jours.

#### Analyse thermique (ATD/ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil SDT Q600 (TA Instruments). Les analyses ont été réalisées sous air, entre la température ambiante et 1200 °C. Une quantité de 100 mg est placée dans un creuset en platine avec deux rampes de 5 et 20 °C /min sous balayage d'air. L'échantillon et la référence sont placés dans deux creusets identiques en platine.

### 3- Résultats et discussion

Compte tenu que le broyage confère aux matières premières une augmentation de leur réactivité, cette partie sera consacrée à l'étude de l'influence du broyage et du tamisage sur les matériaux consolidés à différentes températures. Les propriétés des matériaux consolidés seront par la suite caractérisées par différentes méthodes.

#### 3.1. Suivi infrarouge

La présente l'évolution de la position de la bande correspondante aux liaisons Si-O-M ( $1100-950\text{ cm}^{-1}$ ) relatives aux différentes granulométries des argiles (A) Médenine et (B) Tabarka. Pour l'argile de Médenine, à une température de 800 °C (Figure 2 A (a)), les échantillons de différentes granulométries ont une valeur de déplacement du même ordre de grandeur autour de  $28-30\text{ cm}^{-1}$ . Pour la

température de 700 °C (Figure A (b)), il y a une légère influence de la granulométrie puisque la valeur du déplacement diminue quand la granulométrie augmente ( $5\mu\text{m} : 35\text{ cm}^{-1}$  et  $125\mu\text{m} : 20\text{ cm}^{-1}$ ). Les différences observées sur la décroissance du déplacement est en partie due aux conditions expérimentales (température, % humidité).

Concernant les matériaux consolidés à base de l'argile de Tabarka calcinée à 700 °C (Figure 2 (B a, b)), la valeur du déplacement est plus élevée lorsque l'argile est de granulométrie plus faible ( $5\mu\text{m} : 40\text{ cm}^{-1}$  et  $250\mu\text{m} : 18\text{ cm}^{-1}$ ). Les différences de valeurs sont indicatrices de la présence de réseaux différents au sein des matériaux qui seront détaillés par la suite. Néanmoins, plus la granulométrie est faible, plus la poudre est réactive et plus la cinétique de réaction est rapide. Il est important de souligner que l'évolution de la bande relative aux liaisons Si-O-M<sup>+</sup>, caractéristique de la formation des différents réseaux évolue en fonction de la granulométrie.

#### 3.2 .Structure et microstructure

La superposition des diffractogrammes des matériaux consolidés à base des argiles calcinées à 700, 800°C et broyées à différentes granulométries sont présentés sur la Figure 3. Pour les matériaux consolidés, les diffractogrammes présentent tous un dôme, caractéristique d'une légère amorphisation, et la persistance des phases cristallisées telles que l'illite et le quartz, avec l'hématite dans le cas de l'échantillon de Médenine. Ceci montre que les matériaux sont constitués localement d'une phase liante amorphe caractéristique d'une réaction de géopolymérisation et / ou polycondensation. La présence des phases secondaires ne perturbe pas ces différentes réactions.

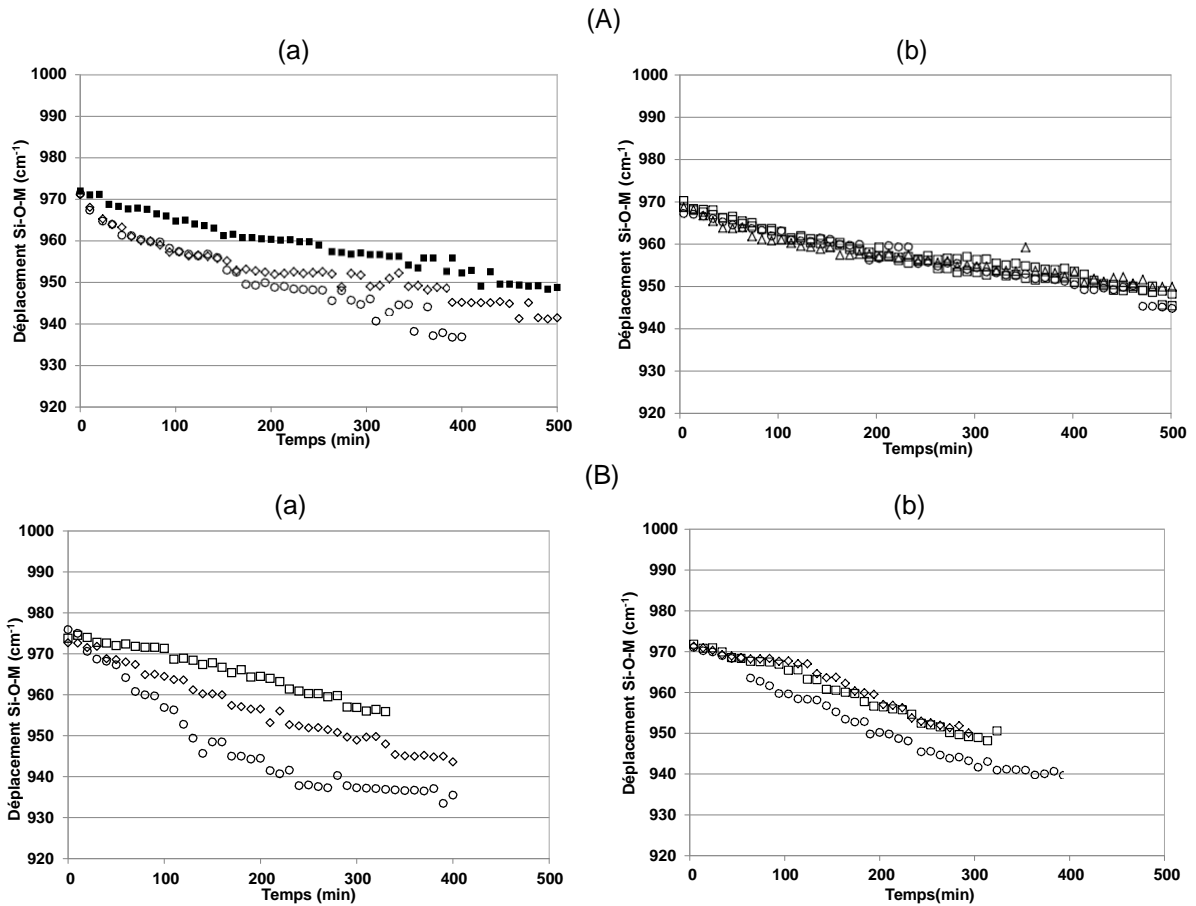


Figure 2. évolution de la position de la bande Si-O-M<sup>+</sup> pour les compositions à base d'argile de (A) Médenine et (B) Tabarka pour les différentes granulométries (□ 250, ○ 5, ◇ 125) et températures (a) 700 et (b) 800 °C

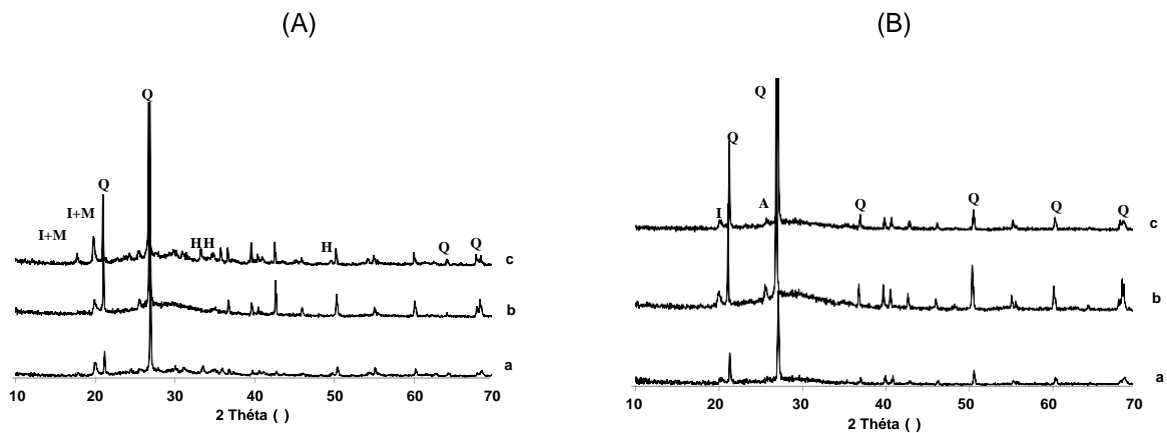


Figure 3. diffractogrammes des matériaux consolidés à base des argiles calcinées à 700°C (A)  $0,18 G_{0,5}^M$ , (B)  $0,18 G_{0,5}^T$  pour les différentes granulométries (a)  $0,18 G_{0,5}^5$ , (b)  $0,18 G_{0,5}^{125}$ , (c)  $0,18 G_{0,5}^{250}$

Q:quartz, I:illite, A:anatse, M:muscovite, H: hématite

Les photos MEB des matériaux consolidés synthétisés à partir des argiles tamisées sont présentées sur la Figure 4. En effet, il est observé la présence de plaquettes de kaolinite partiellement altérées et entourées d'espèces caractéristiques de différents types de réseaux. Les microstructures observées sont caractéristiques d'une consolidation du matériau par une phase liante avec la persistance de plaquettes d'argiles peu altérées. Ces dernières résultent soit de l'influence de la granulométrie des précurseurs de départ ou de l'attaque alcaline.

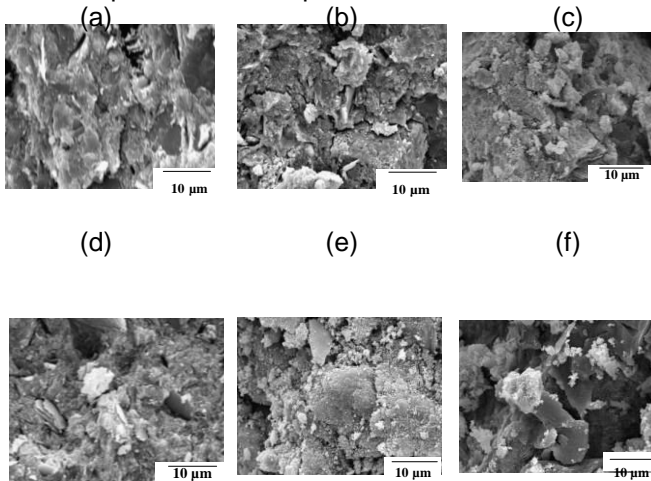


Figure 4. photos MEB des matériaux consolidés à base des argiles calcinées à 700 °C et tamisées (A) Médenine et (B) Tabarka

(a)  $700G_{0,18}^{M5}$ , (b)  $700G_{0,18}^{M12}$ , (c)  $700G_{0,18}^{M25}$ ,  
 (d)  $700G_{0,18}^{T5}$ , (e)  $700G_{0,18}^{T12}$ , (f)  $700G_{0,18}^{T25}$

### 3.3 . Propriétés mécaniques

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques de ces échantillons, des essais de test de compression ont été réalisés comme précédemment sur dix échantillons cylindriques (H = 30mm et Ø = 15 mm) à base de l'argile de Médenine et Tabarka calcinée 700 et 800°C tamisées à différentes granulométries. Ces échantillons ont été rectifiés pour avoir deux surfaces planes et parallèles. L'évolution de la contrainte moyenne maximale après 21 jours en fonction de la taille des particules des deux argiles est présentée sur la Figure 5. L'ensemble des résultats montre que les matériaux consolidés à partir de l'argile de Tabarka présentent une valeur de contrainte plus élevée que celle des échantillons synthétisés à partir de l'argile de Médenine, quelle que soient la température de calcination de l'argile de départ et sa granulométrie. Les matériaux consolidés pour une température de calcination de 700 °C développent des valeurs de contraintes, presque similaires, quelle que soit l'argile.

Dans ce cas, la quantité d'espèces aluminosilicates libérées par le kaolin est suffisante pour obtenir un matériau consolidé. Il est à noter que même si la quantité de phase amorphe est différente, les minéraux associés (illite, quartz) jouent bien le rôle de renfort comme évoqué précédemment.

Le traitement thermique à 800 °C entraîne des modifications dues à une augmentation de d'espèces réactives provenant de la dégradation de l'illite. La valeur de contrainte augmente avec la diminution de la taille des particules. A titre d'exemple, la contrainte

passse de 17 MPa pour  $800G_{0,18}^{T250}$  à 51 MPa

pour  $800G_{0,18}^{T5}$

Tous ces résultats sont en accord avec l'étude de la spectroscopie infrarouge qui révèle que la réaction de polycondensation est favorisée en présence d'espèces de faibles tailles granulométriques.

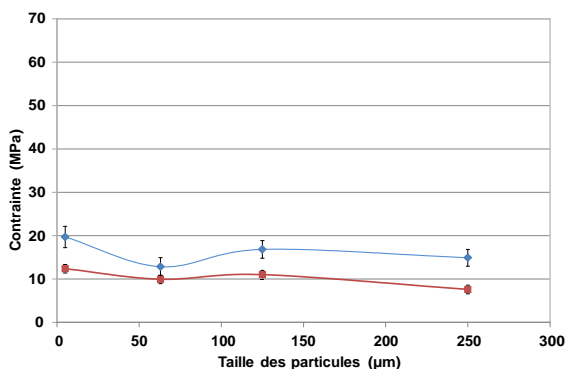
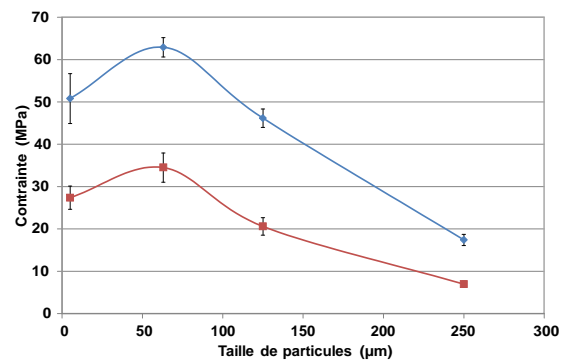


Figure 5. Evolution de la contrainte en fonction de la taille des particules des argiles  
 ♦ Tabarka et ■ Médenine pour différentes températures (B) 700 et (C) 800°C

L'évolution des propriétés mécaniques des matériaux consolidés corrélés avec leurs microstructures est en accord avec celle de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M. Une faible granulométrie associée à une faible température favorise les réactions de polycondensation.

### 3.4. Comportement thermique

Les thermogrammes des différentes compositions synthétisées à base des argiles calcinées et tamisées à 700°C (

$700\text{G}_{0,18}^{\text{M.T.G}}_{0,5}$ ) sont regroupés sur la Figure 6. Ils

sont obtenus sous atmosphère oxydante (air) et avec une vitesse de chauffage de 20 °C/min, jusqu'à une température de 1400 °C. De façon générale, les courbes obtenues sont sensiblement les mêmes et peuvent être décomposés en deux ou trois domaines de température.

Le premier domaine de température compris entre 25 et 200 °C est caractérisé par la présence d'un pic endothermique relatif à l'eau contenue au sein du réseau poreux associée à une perte de masse de l'ordre de 8 à 10 %. La valeur de cette perte de masse souligne également qu'au sein du matériau il y a une phase proche de la composition géopolymère qui d'après la littérature libère environ 12 à 14 % d'eau [10].

Puis entre 200 et 700 °C, il y a à nouveau une perte de masse associée à un phénomène endothermique pouvant être dû à la formation de composés hydratés comme cela a été évoqué par Prud'homme et al. [11]. En effet, des études faisant varier le taux de métakaolin et de solution alcaline ont révélé l'existence de différentes phases qui perdaient leurs molécules d'eau dans ce domaine de température.

Néanmoins, la valeur de cette perte de masse diffère en fonction de l'argile utilisée, une valeur de 3 % pour Médenine et de 1,5 % pour Tabarka. Cette différence peut être corrélée au taux de kaolinite initialement différent au sein des matériaux argileux. En effet, en présence d'un fort taux de kaolinite, la solution alcaline réagira préférentiellement avec les espèces aluminosilicates formant ainsi un réseau de

type géopolymère. Dans ce cas, il n'y a plus ou peu de solution alcaline n'ayant pas réagi pour former le type de composé évoqué précédemment. Ceci peut être également corrélé aux propriétés mécaniques, en effet, la présence de ce composé pourra rendre le matériau consolidé plus fragile.

A partir de 800 °C, le type d'argile utilisée induit des changements de comportement.

Pour l'argile de Médenine, quelle que soit la granulométrie, deux pics exothermiques à 990 et à 1161 °C sont notables. Le premier sans perte de masse peut être attribué à des réorganisations structurales comme évoqué par Autef et al., [12].

Le second accompagné d'une perte de masse est certainement due à la décomposition d'une phase. Celle-ci pourrait être soit due à des impuretés telles que des sulfates, ou bien quelques carbonates résiduels. Des analyses par diffraction des rayons X n'ont pas permis d'identifier ce type de composé ce qui signifie que la teneur est inférieure à 5 % en masse de l'échantillon.

Pour l'argile de Tabarka, deux pics exothermiques apparaissent sans perte de masse à 1087 et 1200 °C. Ceux-ci sont dus à la cristallisation de composés tels que la leucite  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  et la kalsilite  $\text{KAlSiO}_4$  mis en évidence par Autef et al., [12] dans le cas de compositions de type géopolymère.

Cette différence de comportement en température traduit à nouveau l'effet de la composition chimique des argiles utilisées. En effet, des travaux précédents au laboratoire ont prouvé qu'en présence d'un taux de KOH excédentaire, l'élément potassium peut réagir avec les sulfates issus de la déstabilisation du gypse pour former le composé  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Celui-ci se décompose à une température supérieure à 1100°C [13].

Le comportement en température du matériau consolidé évolue en fonction de la composition du mélange réactif initial. Ce type de comportement souligne l'importance de la réactivité des espèces en solution qui pourront conduire à différents réseaux en libérant de l'eau.

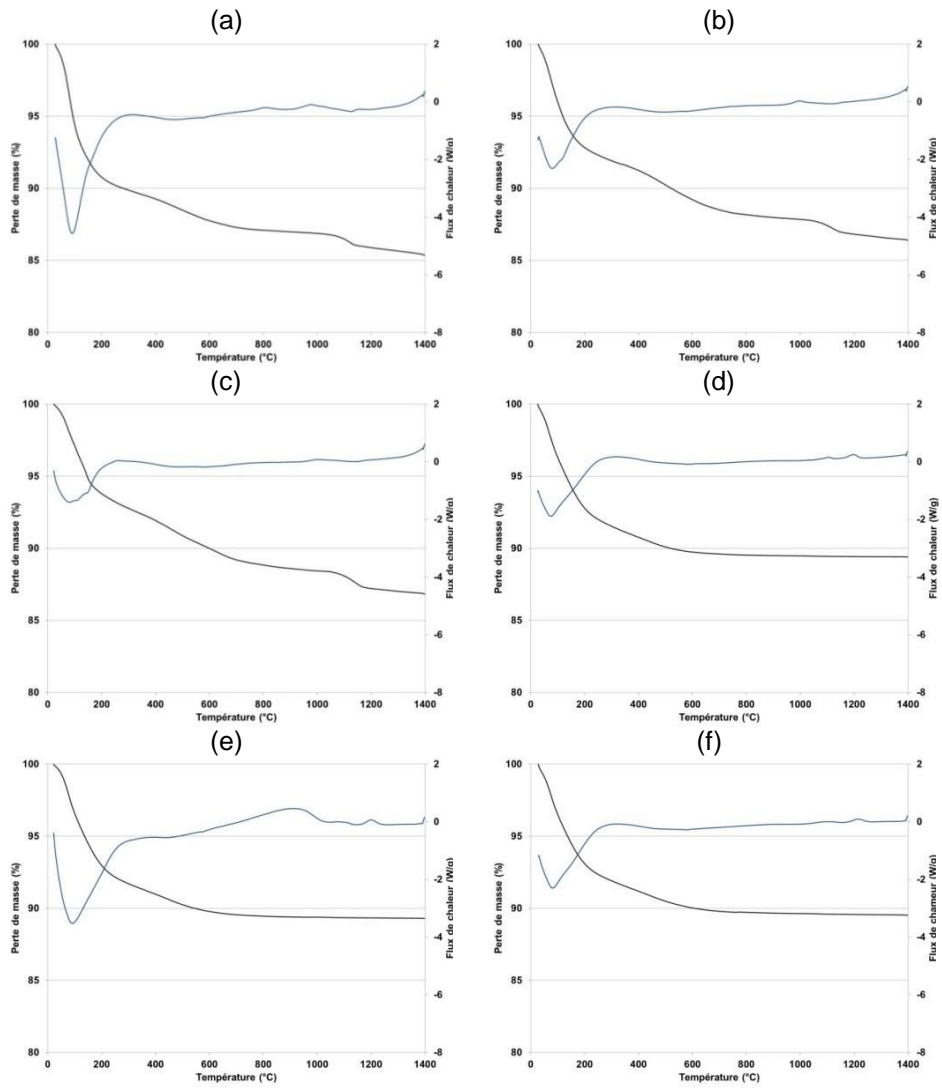


Figure 6. courbes d'analyse thermique des différentes compositions (a)  $700G_{0,18}M5_{0,5}$ , (b)  $700G_{0,18}M250_{0,5}$ ,

(c)  $700G_{0,18}M125_{0,5}$  (d)  $700G_{0,18}T5_{0,5}$  (e)  $700G_{0,18}T125_{0,5}$  et (f)  $700G_{0,18}T250_{0,5}$

## Effet de la granulométrie

Deux informations peuvent être extraites à partir des suivis par IRTF in situ, à savoir, la valeur du déplacement et la pente de la courbe. Pour rappel, la pente donne des informations sur la cinétique de la réaction et la valeur du déplacement sur le nombre et la nature des réseaux formés.

La variation de la pente déduite des suivis de spectroscopie infrarouge pour toutes les granulométries des deux argiles est reportée à l'Erreur ! Source du renvoi introuvable.. Quelles que soient l'argile de départ et sa température de calcination, les valeurs de la pente diminuent avec la diminution de la taille des particules, suggérant que les réactions de polycondensation sont favorisées. En fait, plus la taille des grains est petite, plus la dissolution des espèces sera favorisée et par conséquent la valeur de pente associée sera faible [14].

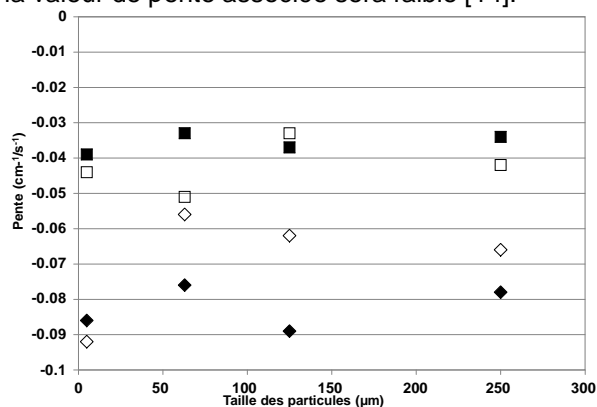


Figure 7. valeurs de la pente en fonction de la taille des particules pour les deux argiles □ 700°C M, ■ 800°C M, ◇ 700°C T et ◆ 800°C T

La température de calcination ainsi que le rôle de la granulométrie a permis d'établir les conclusions suivantes propres à chaque type d'argile.

Il est possible de synthétiser des matériaux consolidés à partir de l'argile de Médenine de par son faible taux de kaolin (30 %). Les matériaux sont composés d'une phase liante aluminosilicates de type géopolymère et de renforts constitués par les impuretés (illite, hématite) enrobés par un excès de solution alcaline.

De même, l'argile de Tabarka a permis de synthétiser des matériaux consolidés plus résistants mécaniquement en relation avec le taux plus élevé de kaolinite (56 %).

Quelle que soit l'argile, l'effet du broyage a permis de favoriser la consolidation des matériaux alors que la température de calcination élevée a induit des cristallisations

défavorables aux réactions de polycondensation.

Les études de microstructures ainsi que les caractérisations en température ont permis de conforter les données précédentes en révélant, la formation de phase aluminosilicates hydratée enrobant les renforts et la présence de phases aluminosilicates hydratées cristallisant en leucite et kalsilite.

## REFERENCES

- [1] Bakharev, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *CCR* 35, 658-670 (2005).
- [2] Davidovits, J. Geopolymers : Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1633-1656 (1991).
- [3] Phair, J.W. & van Deventer, J.S.J. Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 4242-4251 (2002).
- [4] Van Jaarsveld, J.G.S. & van Deventer, J.S.J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 3932-3941 (1999).
- [5] Weng, L. & Sagoe-Crentsil, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science* 42, 2997-3006 (2007).
- [6] Xu, H. & van Deventer, J.S.J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59, 247-266 (2000).
- [7] H Xu, JSJ van Deventer - *Industrial & engineering chemistry*, 2003 - ACS Effect of source materials on geopolymerization.
- [8] Elimbi, A., Tchakoute, H.K., Njopwouo, D., 2011. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*. vol. 25, p. 2805-2812.
- [9] Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination, at various temperatures.
- [10] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arri-Clacens, J-M. Clacens, S. Rossignol, Silica fume as porogen agent in geo-materials at low temperature. *Journal European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, p. 1641-1648.
- [11] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol. Influence of raw materials and potassium and silicon concentrations of the



formation of a zeolite phase in a geopolymer network during thermal treatment. *Journal of Non –Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, p. 1908-1916.

[12] A. Autef, Formulation géopolymère: influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés. Thèse de l'université de Limoges., 2013.

[13] M. Bernard, F. Busnot, Usuel de chimie générale et minérale, 2<sup>ème</sup> cycle universitaire.

[14] F. Gouny. Nouveau système constructif multi matériaux bois/liant géopolymères/brique de terre crue: formulation, caractérisation et transfert d'échelle. Université de Limoges, 2013.