

Utilisation des argiles et des déchets argileux comme ajouts pouzzolaniques pour la fabrication des éco-ciments : Revue bibliographique

Siline Mohammed

*Laboratoire de Matériaux et Mécanique des Structures (LMMS), Université de M'sila, Algérie.
silinemohammed@gmail.com.*

RÉSUMÉ. Le ciment Portland composé, CEM II, s'obtient en remplaçant une partie de clinker par une addition. Cette addition, qui peut être inerte comme elle peut être active, fait l'objet de la norme NF 197-1. Parmi les matériaux cités dans cette norme on trouve les pouzzolanes naturelles et artificielles. Le métakaolin est une pouzzolane artificielle dont les performances ont suscité l'intérêt de plusieurs recherches et ont fait l'objet de la norme NF P-18 513. La pouzzolanité de Métakaolin, comme toute autre pouzzolane, réside dans son pouvoir de réagir, en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissous pour former des nouvelles phases hydratées (CSH, CAH, CASH) comparables à ceux formés lors de l'hydratation d'un ciment. Les propriétés pouzzolaniques du Métakaolin, ont été également remarquées chez d'autres substances argileuses, telles que : la montmorillonite, la muscovite, l'illite.... Cet article présente une recherche récapitulative sur ce qu'il y a dans la littérature des pouzzolanes artificielles, en matière de : élaboration, pouzzolanité, méthodes d'évaluation et effets des argiles calcinées sur la matrice cimentaire.

ABSTRACT. The blended Portland cement, CEM II, is obtained by replacing a part of clinker by an addition. This addition, which can be inert or active, was subject of the NF 197-1 standard. Among the material cited in this standard there is natural and artificial pozzolan. Metakaolin is an artificial pozzolan whose performances have attracted the interest of several research and were the subject of the NF P-18 513 standard. The pozzolanicity of Metakaolin, like any other pozzolan, lies in its power to react, in presence of water, with calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissolved to form a new hydrated phases (CSH, CAH, CASH) comparable to those formed during the cement hydration. The pozzolanic properties of metakaolin were also marked in other clay minerals such as: montmorillonite, muscovite, illite This paper presents a summary research on what is in the literature of artificial pozzolan on: elaboration, Pozzolanicity, evaluation methods and effects of calcined clays on the cement matrix.

MOTS-CLÉS : Argile, Minéraux argileux, Traitement thermique, Pouzzolanité, Déshydroxylation, Portlandite.

KEY WORDS: Clay, Clay minerals, Thermal treatment, Pozzolanicity, Dehydroxylation, Portlandite.

1. Introduction

L'argile consititue avec le calcaire les matières premières nécessaires pour la fabrication d'un ciment. Elle participe à travers ses oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 dans le processus de clinkerisation. C'est à partir de la combinaison de ces oxydes avec la chaux (CaO) que le clinker forme, après cuisson à $1450\text{ }^\circ\text{C}$, ses principaux minéraux C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . L'utilisation des argiles peut également avoir lieu dans une phase plus avancée lors de la fabrication d'un ciment Portland composé CEM II. Il s'agit de leur incorporation comme additions, par le remplacement partiel du clinker [NAC 09], ou comme adjuvants par substitution du ciment [DON 11]. L'utilisation des argiles comme addition et/ou adjuvant a pour objectif l'amélioration des performances physico-mécaniques des ciments à travers leur propriété pouzzolanique, physique et/ou chimique. La pouzzolanité physique des argiles [RAC 11] est liée à leur finesse qui est plus importante que celle de clinker, ce qui permet de réduire la porosité des mortiers et d'améliorer leur résistance et durabilité. Or, la pouzzolanité [CHA 95] de ces matériaux ne peut se manifester qu'après un traitement approprié, dont le plus utilisé est le procédé thermique «calcination».

La calcination des argiles consiste à les mettre sous l'effet des hautes températures ($400\text{ -}900\text{ }^\circ\text{C}$) pendant quelques heures (2 à 5 h). L'argile, vue sa variété minéralogique, peut connaître plusieurs phénomènes à l'occasion de sa calcination : l'évaporation de l'eau libre [CHA 06], la transformation du Quartz α en Quartz β [PAG 13], la déshydroxylation des phyllosilicates, la décomposition des matières organiques, la décarbonatation des carbonates...etc. C'est principalement le phénomène de déshydroxylation qu'on vise à travers toute calcination. Il s'agit d'arracher l'eau chimiquement liée que comportent les minéraux phylliteux d'une argile. Ces molécules d'eau proviennent des groupements d'hydroxyle (O-H) que contiennent les tétraèdres de silice et les octaèdres d'alumine, composants élémentaires des minéraux phylliteux. C'est après leur déshydroxylation que les oxydes, SiO_2 et Al_2O_3 , deviennent réactifs et peuvent réagir avec la chaux dans une réaction qu'on nomme réaction pouzzolanique.

Les pouzzolanes artificielles, dont la plus utilisée est le Métakaolin, ont suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs ces dernières années. Le Métakaolin s'obtient d'une argile kaolinique après un traitement thermique entre 500 et $900\text{ }^\circ\text{C}$ [BIC 09, DON 11, MAN 11]. D'autres argiles peuvent aboutir à des pouzzolanes moyennement actives si elles sont calcinées sous des cycles thermiques capables de garantir une déshydroxylation maximale, sans recristallisation, de leurs minéraux phylliteux notamment : l'illite [HAB 09], la muscovite [HIR 11], la montmorillonite [CHA 95], la rectorite [HAI 14], la chlorite [VIL 93] et la sépiolite [ALB 13]. Outre l'exploitation des ressources naturelles, des études récentes ont montré qu'il est possible d'obtenir des pouzzolanes artificielles à partir de la valorisation de certains déchets (argileux) issus des opérations de dragage des barrages [CHI 16, SEM 06], ou des stations d'épuration [TAN 15], les déchets de l'industrie papetière [VEG 14] ou ceux de brique et des terres cuites [GON 09].

La réactivité d'une pouzzolane dépend de certains paramètres à savoir : sa finesse [KAD 11, PRI 05], sa structure cristalline (ordre ou désordre) [BIC 09], sa composition chimique et minéralogique (teneur en phyllosilicates, en silice et en alumine) et sa déshydroxylation [BIC 09]. L'avancement de la réaction pouzzolanique présente un outil de mesure de la réactivité de ces matériaux, à travers l'évaluation dans le temps de la quantité de Portlandite consommée par les oxydes réactifs, de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3) de la pouzzolane. Plusieurs méthodes chimiques, physiques ou mécaniques sont disponibles pour cette évaluation. L'objectif de cet article est de présenter, sous forme d'une recherche bibliographique, un état des lieux concernant l'intérêt environnemental et performanciel à travers la valorisation des argiles et des déchets argileux dans la fabrication de ciment. Les techniques de traitement, les modifications structurales résultantes, le degré de pouzzolanité et les méthodes d'évaluation de la réactivité sont abordées.

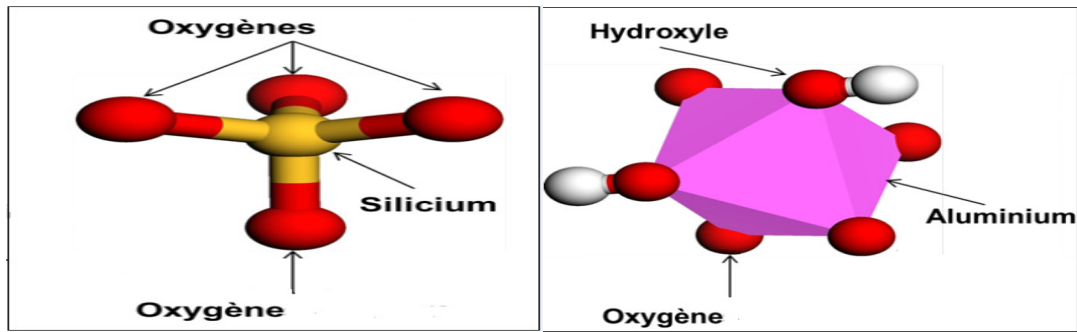
2. Elaboration des pouzzolanes artificielles à partir des phyllosilicates

Une pouzzolane, selon la norme NF 197-1, est un matériau très fin capable de réagir, en milieu aqueux, avec l'hydroxyde de calcium. Cette réaction, dite pouzzolanique, donne naissance à des nouvelles phases hydratées de CSH, CAH et CASH selon la teneur de la pouzzolane en SiO_2 et Al_2O_3 réactifs. A son état brute, une argile ne constitue pas une pouzzolane réactive, même si elle est finement broyée. Tout d'abord il faut qu'elle soit riche en silice et/ou en alumine qui doivent être en plus réactifs. Parmi les minéraux argileux, ce sont les phyllosilicates qui présentent une source importante des oxydes de silice et d'alumine.

Les phyllosilicates sont des minéraux argileux dont la structure des feuillet élémentaires s'obtient de la superposition des tétraèdres de silice et des octaèdres d'alumine. Le tétraèdre silicique $[\text{SiO}_4]^{4-}$ est composé d'un ion de silicium (Si^{4+}) lié à quatre atomes d'oxygène (O^{2-}) présentant les sommets du tétraèdre (Fig. 1a). La couche tétraédrique (T) est constituée de tétraèdres reliés par les sommets. L'assemblage de six tétraèdres dans le plan

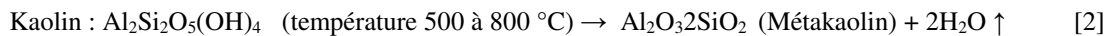
forme une cavité hexagonale dont le centre est occupé par un groupe d'hydroxyle. Quant à l'octaèdre $[Al(OH)_6]^{3+}$, il fait entourer l'ion Al^{3+} par six relations d'hydroxyle OH^- (Fig. 1b). De même, l'assemblage des octaèdres forme une couche octaédrique (O), dont les 2 plans extérieurs ne comprennent que des ions OH^- . Ces couches (T) et (O) sont liées entre elles par des anions d'oxygène O^- ou d'hydroxyle OH^- [BEN 07, FAB 06, FAY 07, NAN 04].

Figure 1. Représentation d'un tétraèdre $[SiO_4]^{4-}$ (a) et d'un octaèdre $[Al(OH)_6]^{3+}$ selon Brice [BRI 14].



Cependant, les minéraux phylliteux sont marqués par leur stabilité structurale (cristallinité) et leur neutralité électrique. De ce fait, à leur état brute ils sont inertes et leurs éléments (SiO_2 et Al_2O_3) ne sont plus réactifs. Toutes les recherches menées sur l'élaboration des pouzzolanes artificielles à partir des phyllosilicates visent à modifier partiellement ou totalement leur cristallinité. Parmi les traitements qui peuvent aboutir à cette fin, on cite le traitement thermique.

L'exposition d'un minéral phylliteux à une température entre 400 et 1000 °C, provoque un déséquilibre structural et électrique dans sa structure. Au bout d'un certain seuil de température, qui varie d'un minéral à l'autre, les groupements d'hydroxyle se réunissent puis se transforment en molécules d'eau qui s'évaporent par la suite selon la réaction suivante :



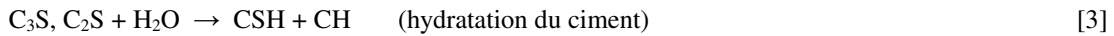
L'arrachement des OH du minéral phylliteux induit un désordre dans sa structure cristalline, ce qui peut conduire parfois à une structure amorphe. Cette transition d'une phase cristalline stable à un état de faible cristallinité, voire amorphe, causée par l'arrachement des OH est connue sous le nom de déshydroxylation (l'équation 2 illustre la déshydroxylation du Kaolin). C'est à ce moment là, que le SiO_2 et le Al_2O_3 sont devenus réactifs, et le matériau totalement déshydroxylé peut constituer une pouzzolane artificielle.

L'élaboration d'une pouzzolane artificielle ne nécessite, en outre de la teneur de l'argile en SiO_2 et Al_2O_3 et de son broyage en particules très fines, que la connaissance de sa température optimale de déshydroxylation. Au dessous de cette température le matériau est moins réactif, par ailleurs, la calcination sous des températures plus élevées entraîne une recristallisation du matériau ce qui influe défavorablement sur sa réactivité. Plusieurs techniques peuvent conduire à la détermination de la température optimale de déshydroxylation : les analyses thermiques (DSC/ATD/ATG), l'IRTF, la RMN et la DRX. Comme exemples sur cette température optimale de déshydroxylation, les travaux de [BIC 09, CHA 06, CHA 09] menés sur différents types de kaolin ont abouti à des traitements thermiques sous 650 °C-5h, 600 °C-5h et 750 °C-3h respectivement. A leur tour, [CHA 95, BEN 08, HAB 09, HAI 14, TAY 15, NIS 16] ont trouvé que la calcination optimale de Montmorillonite, de Muscovite, d'Illite, de Rectorite, de Bentonite et de Smectite est respectivement à 830 °C, 850 °C, 800 °C, 950 °C et 900 °C. Les déchets argileux peuvent aussi conduire à des bonnes pouzzolanes s'ils ne sont pas préalablement traités. Les déchets de brique et des terres cuites sont initialement calcinés, d'où leur réactivité pouzzolanique n'est pas parfaitement maîtrisée [CHI 04].

3. Evaluation de l'activité pouzzolanique des argiles calcinées

Après l'élaboration de la pouzzolane artificielle à partir de la calcination d'un phyllosilicate sous un cycle thermique (température et temps de maintien) approprié, le matériau, plus ou moins amorphe et totalement déshydroxylé, est prêt à l'emploi. Peu importe son mode d'incorporation dans la matrice (ajout ou adjuvant), la pouzzolane participe dans le processus chimique de durcissement selon l'une des réactions 4 à 6. Le taux de cette participation, mesuré par la quantité de Portlandite consommée et les hydrates formés, désigne le degré de

pouzzolanité, qui varie d'une pouzzolane à l'autre. En matière de pouzzolanité, la distinction entre les différentes pouzzolanes se fait par deux méthodes, chimique et physico-mécanique.



($S_{\text{Pouzzolane}}$, $A_{\text{Pouzzolane}}$: SiO_2 et Al_2O_3 réactifs de la pouzzolane, CH: $Ca(OH)_2$, H: H_2O).

3.1. Méthodes chimiques

3.1.1. Test de Chapelle modifié

Cet essai normalisé par la norme NF P18-513 relative au métakaolin, est inspiré de celui que suggère la norme NF 196-5 pour l'évaluation de pouzzolanité. Il consiste à faire réagir 1 g de matériaux pouzzolanique avec 2 g de CaO en présence de 250 ml d'eau pendant 16 h à 90 °C. La quantité de chaux non combinée est dosée par la suite, par conséquent on tire la quantité de chaux fixée, exprimée par mg de $Ca(OH)_2$ fixée par gramme de pouzzolane [CHI 04].

3.1.2. Test de Frattini

Le test de Frattini a pour but, comme celui de Chapelle modifié, d'évaluer la quantité de chaux que peut fixer un matériau pouzzolanique. Pour cela, il suffit de mettre en réaction une quantité de ciment contenant la pouzzolane à tester et de l'eau. La solution doit être maintenue pour quelques jours sous une température de 20 °C. Après hydratation, la réaction pouzzolanique se déclenche, ce qui permet à la pouzzolane de consommer la Portlandite issue de cette hydratation pour former plus d'hydrates. A travers la quantification de la Portlandite résiduelle, le test de Frattini peut conduire à une évaluation de l'aptitude de l'ajout pouzzolanique à fixer la chaux, d'où la réactivité pouzzolanique sera estimée [DON 10, HAM 13, TIR 14].

3.1.3. Test de la chaux saturée

Il s'agit d'une version du test de Frattini, dans laquelle, une solution de chaux saturée doit être préparée, en solvant 2 g de chaux (aérienne ou hydraulique) dans 1 litre d'eau distillée. 1 g de la pouzzolane sera mis par la suite dans une bouteille contenant 75 ml de la solution saturée en chaux, le mélange sera laissé fermé pour quelques jours sous une température de 40 °C. La filtration et le titrage des ions Ca^{2+} résiduels permet de calculer la quantité de chaux qui a réagi avec la pouzzolane par rapport à celle dans la solution. Le résultat sera exprimé par mol (ou %) de chaux pour 1 g de pouzzolane [DON 10, HAM 13].

3.2. Tests physiques et mécaniques

La présence de la pouzzolane artificielle dans une matrice cimentaire affecte sensiblement les caractéristiques résiduelles du matériau au cours de l'hydratation et après durcissement. L'influence de la pouzzolane est en lien direct avec son degré d'activité, ce qui met en cause les résultats finaux. L'évaluation de ce degré d'activité pouzzolanique réside dans la quantification de la Portlandite résiduelle (par rapport à celle d'un témoin) ce qui peut se faire à travers l'une des méthodes physiques connues telles que : DRX [ALB 13, RAM 12], ATD/ATG [ANT 12, TIR 15]. Une pouzzolane très active pour conduire à des taux de Portlandite, résiduelle dans la matrice, proche de zéro [TIR 15].

La consommation de la Portlandite par la pouzzolane donne naissance à des nouvelles phases liantes (CSH, CAH et CASH), ce qui se traduit par une augmentation, généralement tardive, dans la résistance mécanique. L'évolution de la résistance mécanique peut présenter un indice très pertinent sur le degré de réactivité d'une pouzzolane. La réaction pouzzolanique améliore également certaines performances des pâtes et des mortiers, tels que la porosité, la résistance au gel/dégel, la résistance au feu, la durabilité....etc. Le suivi de ces améliorations permet de déterminer d'une manière aussi bien qualitative que quantitative, le degré d'activité d'une telle pouzzolane.

Une étude à été menée par Donatello [DON 10] dans le but de comparer entre ces méthodes pour mieux évaluer l'activité d'une pouzzolane. Il a obtenu que le test de Frattini et l'indice de résistance (évolution de la résistance mécanique), bien qu'elles soient des méthodes plus contrôlables, elles présentent une parfaite corrélation

permettant de mieux estimer cet activité. Il suggère que les méthodes de diffraction (DRX) et celles thermiques (ATD, DSC et ATG) présentent aussi un outil impertinent, du fait qu'elles permettent d'identifier et de quantifier les différents hydrates qui peuvent avoir lieu, suite à la réaction pouzzolanique.

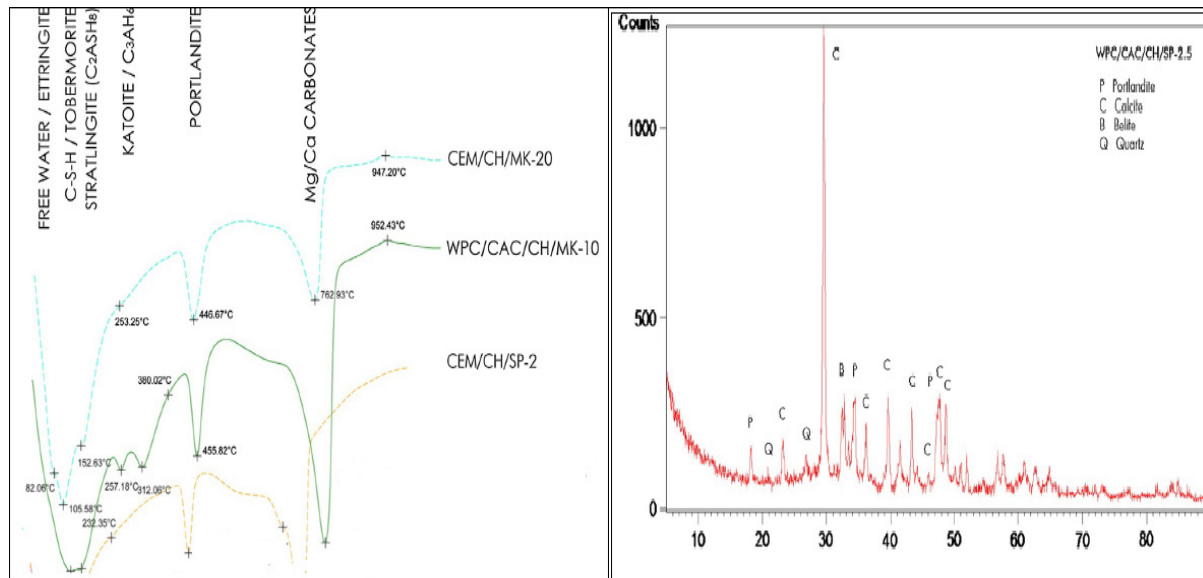


Figure 1. Evaluation du degré de pouzzolanité par quantification de CH sur DSC et DRX [ALB 13].

4. Effet des pouzzolanes artificielles sur la matrice cimentaire

Comme les autres pouzzolanes traditionnelles (pouzzolane naturelle, fumée de silice, les cendres volantes,...), les pouzzolanes artificielles, élaborées à partir de la calcination des argiles entraînent certaines améliorations sur les mortiers. Ces avantages ont été remarqués pour des taux de substitution entre 10 et 20 % selon plusieurs recherches [AGH 14, RAM 12, TOL 07], et même pour 30 % de substitution pour certains d'autres [CHA 95, TIR 15]. L'incorporation des ces pouzzolanes influe sur plusieurs propriétés des mortiers et bétons, parmi lesquels : la cinétique d'hydratation, la réponse mécanique et les propriétés de transport.

4.1. L'hydratation

La présence de ces pouzzolanes dans le ciment produit un effet immédiat de dilution du ciment dans le mélange. La pouzzolane artificielle obtenue par calcination d'une argile et à travers ses particules fines, accélère l'hydratation du ciment en favorisant la nucléation hétérogène des hydrates sur ses particules fines [STE 08]. Par ailleurs, elle peut se manifester d'une façon complètement différente à la précédente. La réaction pouzzolanique ne débute qu'après formation de Portlandite, ce qui cause, selon San Nicolas [RAC 11] un retard d'hydratation.

4.2. La réponse mécanique

L'effet des pouzzolanes artificielles d'argile calcinée, de terres cuites et de déchets argileux traités, sur la résistance à la compression des mortiers et béton, a été largement étudié. Avec une substitution de 12,5 % d'un kaolin traité à 800 °C/1h, Ramezianpour [RAM 12] a pu obtenir une amélioration de 24 % dans la résistance à la compression au bout de 180 jours. Pour une substitution de 30%, Tironi [TIR 15] a eu un gain de résistance de l'ordre de 27%. Les déchets de brique ont permis à O'farrell [OFA 01] d'obtenir une augmentation de 10 % dans la résistance à la compression au bout de 90 jours, avec un taux de remplacement de 10 %. Toledo [TOL 07] confirme que le taux d'incorporation optimal pour ce matériaux est à 10 à 20%. Des études récentes ont montré que des argiles composées essentiellement d'illite [HAB 09], de montmorillonte [CHA 95], de muscovite [CHI 16], lorsqu'elles sont traitées, elles peuvent aboutir à des valeurs de résistance à la compression très intéressantes, pour les mortiers pouzzolaniques confectionnés. Toutes ces recherches ont attribué ce gain de résistance, en outre de la finesse des matériaux pouzzolaniques incorporés (pouzzolanité physique), à leur pouzzolanité chimique qui a induit une augmentation des teneurs des mortiers en CSH, CAH et CASH et une diminution de Portlandite.

4.3. Les propriétés de transport

L'influence des pouzzolanes artificielles sur la microstructure des mortiers a fait l'objet de plusieurs recherches, notamment en matière de durabilité. Comme la durabilité d'un mortier ou d'un béton dépend principalement de sa structure poreuse, qui dépend également de sa teneur en hydrates liants (CSH, CAH et CASH) de structure plus ou moins amorphe, et en cristaux de Portlandite, les pouzzolanes ont tendance à améliorer la durabilité. Elles conduisent à l'accroissement des phases hydratées et la réduction des quantités de Portlandite, ce qui minimise la porosité des mortiers et bétons durcis. C'est ce qui a été rapporté par de nombreux chercheurs [AGH 14, BAR 14, RAM 12, TIR 15], où leurs pouzzolanes artificielles ont apporté certaines améliorations notamment en matière de porosité, d'absorption d'eau, de pénétration des ions chlorure et de conductivité thermique.

5. Conclusion

La fabrication du ciment est responsable de la libération d'énormes quantités de CO₂. La valorisation des argiles et des déchets argileux dans cette industrie présente un double impact environnemental. Elle participe à la réduction des émissions du gaz à effet de serre d'une part, et présente un dispositif de valorisation pour les déchets, notamment ceux argileux, d'autre part.

Les argiles peuvent aboutir à des pouzzolanes artificielles si :

- Elles sont composées principalement des minéraux phylliteux.
- Elles sont composées majoritairement en SiO₂ et Al₂O₃.
- Elles sont calcinées sous des températures assurant leur déshydroxylation complète.
- Elles sont finement broyées (SSB ≥ 4000 cm²/g) avec un taux de fines (Ø ≤ 63 µm) supérieur à 70%.

Les déchets argileux sont aussi capables de produire des pouzzolanes, mais :

- Les déchets de brique, de tuile, ... ect, ont été calcinés sous des températures qui peuvent être inappropriées, conduisant à des changements structurels indésirables, d'où une faible réactivité.
- Les déchets argileux de sédimentation (des barrages, de papeterie, maritime, ...) peuvent contenir une variété de minéraux, leur comportement thermique est de plus en plus hétérogène.

6. Bibliographie

- [AGH 14] Aghabaglou A M., Sezer G I., Ramyar K., «Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point», *Construction and Building Materials*, vol 70, 2014, p. 17–25.
- [ALB 13] Alberto S A., Javier P M., Francisco H O., «Microstructural analysis of aerated cement pastes with fly ash, metakaolin and sepiolite additions», *Construction and build materials*, vol 47, 2013, p. 282-292.
- [ANT 12] Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K., «Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone», *Cement and Concrete Research*, vol 42, 2012, p. 1579–1589.
- [BAR 14] Barrera M M B., Garcia-Santos A., Neila-Gonzales F J., «Thermal conductivity of lime mortars and calcined diatoms. Parameters influencing their performance and comparison with the traditional lime and mortars containing crushed marble used as renders», *Energy and Buildings*, vol 76, 2014, p. 422–428.
- [BEN 07] Benjamin B. «Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles ». Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 2007.
- [BEN 08] Bennadji F G., Beneu B., Laval J P., Blanchart P., «Structural transformations of Muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction», *Applied Clay Science*, vol 38, 2008, p. 259-267.
- [BIC 09] Bich C, Ambroise J, Pera J. « Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin », *Applied Clay Science*, vol 44, 2009, p. 194–200.
- [BRI 14] Brice F W N., «Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique». Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2014.
- [CHA 06] Chakchouk A., Samet B., Mnif T., «Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material», *Applied Clay Science*, vol 33, 2006, p. 79–88.
- [CHA 09] Chakchouk A., Trifi L., Samet B., Samir B., «Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity», *Construction and Building Materials*, vol 23, 2009, p. 1365–1373.
- [CHA 95] Changling H., Bjare O., Emil M., «Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects», *Cement and concrete research*, vol 25, 1995, p. 1691-1702.

- [CHI 16] Chikouche M A., Ghorbel E., Bibi M., «The possibility of using dredging sludge in manufacturing cements: Optimization of heat treatment cycle and ratio replacement», *Construction and Building Materials*, vol. 106, 2016, p. 330–341.
- [CHI 04] Chinje M U., Billong N., «Activité pouzzolanique des déchets de briques et tuiles cuites». *African Journal of Science and Technology, Science and Engineering Series*, vol 5 N 1, 2004, p. 92 – 100.
- [DON 10] Donatello S., Tyrer M., Cheeseman C R., «Comparison of test methods to assess pozzolanic activity». *Cement and Concrete Composites*, vol 32, 2010, p. 121–127.
- [DON 11] Dong O., Weitting X., TOMMY Y L., JANET F C S., «Increasing mortar strength with the use of activated kaolin by-products from paper industry», *Construction and Building Materials*, vol 25, 2011, p. 1537–1545.
- [FAB 06] Fabrice S., «Hydratation des argiles gonflantes : séquence d’hydratation multi-échelle détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques». Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 2006.
- [FAY 07] Fayza G B., «Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d’assemblages muscovite – kaolinite», Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.
- [GON 09] Gonçalves J P., Tavares L M., Filho R D T., Fairbairn E M R., «Performance evaluation of cement mortars modified with métakaolin or ground brick», *Construction and Building Materials*, vol 23, 2009, p. 1971–1979.
- [HAB 09] Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillaume D., Montel J.M., «Clay content of argillites: influence on cement based mortars». *Applied Clay Science*. Vol 43, 2009, p.322-330.
- [HAI 14] Haiyan L., Tong S., Tiesen L., Pei Y., Gang S., Xiaojun B., «Green synthesis of zeolites from a natural aluminosilicate mineral rectorite: Effects of thermal treatment temperature». *Applied Clay Science*, vol 90, 2014, p.53-60.
- [HAM 13] Hamidi M., Kacimi L., Cyr M., Clastres P., «Evaluation and improvement of pozzolanic activity of andesite for its use in eco-efficient cement», *Construction and Building Materials*, vol 47, 2013, p. 1268–1277.
- [HIR 11] Hirono T., Tanikawa, W., «Implications of the thermal properties and kinetic parameters of dehydroxylation of mica minerals for fault weakening, frictional heating, and earthquake energetic». *Earth and Planetary Science Letters*, vol 307, 2011, p. 161–172.
- [KAD 11] Kadri E., Kenai S, Ezziane K., Seddique R., Schutter G D., «Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar». *Applied clay science*, vol 53, 2011, p. 704-708.
- [MAN 11] Mansour M S., Kadri E, Kenai S., Ghrici M., Bennaceur R., «Influence of calcined kaolin on mortar properties». *Construction and build materials*, vol 25, 2011, p. 2275-2282.
- [NAC 09] Naceri A., Hamina M C., «Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar», *Waste Management*, vol 29, 2009, p. 2378–2384.
- [NAN 04] Nana K L G L., «Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite». Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [NIS 16] Nishant G., Jørgen S., «Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay», *Cement and Concrete Research*, vol 79, 2016, p.101–111.
- [OFA 01] O’farrell M., Wild S., Sabir B B., «Pore size distribution and compressive strength of waste clay brick mortar», *Cement and Concrete Composites*, vol 23, 2001, p. 81–91.
- [PAG 13] Pagliari L., Dapiaggi M., Pavese A., Francescon F., «A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition», *Journal of the European Ceramic Society*, vol 33, 2013, p. 3403–3410.
- [PRI 05] Prinya C., Chai J., Theerawat S., «Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste », *Cement and Concrete Composites*, vol 27, 2005, p. 425–428.
- [RAC 11] Rackel S N., Approche performantielle des bétons avec Métakaolins obtenus par calcination flash. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [RAM 12] Ramezani pour A A., Bahramijovein H., «Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes», *Construction and Building Materials*, vol 30, 2012, p. 470–479.
- [SEM 06] Semcha A., «Valorisation des sédiments de dragage : Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug», Thèse de doctorat, Université de Reims, 2006.
- [STE 08] Stéphanie D., «Etude de l’atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires aux moyen de produits pouzzolanique» ; Thèse de doctorat, ENS des mines Saint Etienne, 2008.
- [TAN 15] Tantawy M A., «Characterization and pozzolanic properties of calcined alum sludge», *Materials Research Bulletin*, vol 61, 2015, p. 415–421.

- [TAY 15] Taylor-Lange S C., Lamon E L., Riding K A., Juenger M C G., «Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials», *Applied Clay Science*, vol 108, 2015, p. 84–93.
- [TIR 14] Tironi A., Castellano C C., Bonavetti V L., Trezza M A., Scian A N., Irassar E F., «Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties», *Construction and Building Materials*, vol 64, 2014, p. 215–221.
- [TIR 15] Tironi A., Castellano C C., Bonavetti V., Trezza M A., Scian A N., Irassar E F., « Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays», *Procedia Materials Science*, vol 8, 2015, p. 211- 217.
- [TOL 07] Toledo Filho R D., Gonçalves J P., Americano B B., Fairbairn E M R., «Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil», *Cement and Concrete Composites*, vol 37, 2007, p.1357-1365.
- [VEG 14] Vegas I., Gaitero J J., Urreta J., Garcia R., Frias M., «Aging and durability of ternary cements containing fly ash and activated paper sludge», *Construction and Building Materials*, vol 52, 2014, p. 253–260.
- [VIL 93] Villières F., Yvon J., François M., Cases J.M., Lhote F., Uriot J.P., «Micropore formation due to thermal decomposition of hydroxide layer of MG-Chlorites : interactions with water». *Applied Clay Science*. vol 8, 1993, p. 147-168.