

Mise au point d'un produit de construction à base d'argile du Cameroun – Influence de l'hydroxyde d'aluminium

Tchamo Leussa C.C.^{1,3}, Libessart L.¹, Djelal C.¹, Gonon M.², Njiomou Djangang C.³, Elimbi A.³

¹ Univ. Artois, EA 4515, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE), F-62400 Béthune, France

laurent.libessart@univ-artois.fr

² Univ. Mons, SSM–Polytech Mons, 56 rue de l'Épargne, B-7000 Mons, Belgique

³ Univ. de Yaoundé I, Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée (LCIA), C-812 Yaoundé, Cameroun

tchamoleussa@yahoo.fr

RÉSUMÉ. L'activité pouzzolanique été étudiée sur deux types de kaolins : un kaolin du Cameroun et un kaolin Commercial afin d'élaborer un nouveau matériau de construction. Tout d'abord, après des analyses minérales et chimiques, l'étude a été faite par substitution du ciment par de l'argile de kaolinite commerciale afin d'identifier les formulations les plus intéressantes pour optimiser celles faites avec le kaolin du Cameroun. Pour ce faire, des formulations de mortier ont été réalisées et une analyse par indice d'activité a été faite à 7 et 28 jours. Dans un second temps, le kaolin commercial a été substitué par l'hydroxyde d'aluminium amorphe à 10 et 20%. Pour finir, les formulations de mortiers ont été conçues par substitutions massiques de l'argile kaolinite du Cameroun dans les mêmes conditions expérimentales. Il ressort que: i) la substitution à 10% d'hydroxyde d'aluminium amorphe dans le kaolin commercial améliore les propriétés pouzzolaniques par rapport aux autres formulations; ii) Le kaolin du Cameroun est plus pouzzolanique que toutes les autres formulations. Le kaolin du Cameroun peut donc être utilisé tel quel pour la fabrication des matériaux de construction.

ABSTRACT. The pozzolanic activity was studied on two kaolins types: Cameroon kaolin and Commercial kaolin to develop a new construction material. First, after mineral and chemical analyses, the study was made by substitution of cement by commercial kaolinite clay in order to identify the most interesting formulations to optimize the formulations made with Cameroon kaolinite clay. To do this, mortar formulations were made and an analysis by activity index at 7, and 28 days. After, mortar formulations were supplemented by the addition of aluminum hydroxide with mass substitutions at rates of 10 and 20%. And then kaolinite clay from Cameroon was used for in the last mortars under same experimental conditions. it can be seen that: (i) the 10% of amorphous aluminum hydroxide substituted on commercial kaolin further improves these activity index over the other cement mortar formulations; ii) Cameroon kaolin have higher pozzolanic activity than others formulations. The kaolin of Cameroon can be good to produce construction materials.

MOTS-CLÉS: kaolin, Cameroun, hydroxyde d'aluminium, indice d'activité, pouzzolanique

KEYWORDS: kaolinite clay, Cameroon, aluminium hydroxide, activity index, pozzalinic

Suite à l'arrivée d'une nouvelle économie au Cameroun basée sur l'utilisation des ressources naturelles pour limiter la pollution environnementale, la valorisation des matériaux argileux dans le domaine de la construction, apparaît comme une solution économique et durable. Au Cameroun, il existe de vastes gisements de minéraux argileux qui n'ont pas encore été valorisés dans leur totalité comme matériaux de construction [NJO 84, TUC 81, NKO 01]. Certains de ces gisements contenant du kaolin et de la gibbsite sont déjà utilisés dans la fabrication des matériaux réfractaires. Le gisement de sol étudié est de base kaolinite. Il a été fractionné et sa partie sableuse est utilisée comme matériau de construction. L'objectif de l'étude consiste à mettre au point un co-produit de construction à base de la fraction argileuse inutilisée. Afin d'éviter la calcination de l'argile, de l'hydroxyde d'aluminium est substitué à l'argile pour obtenir les mêmes performances qu'un Métakaolin. L'activité pouzzolanique est étudiée en se basant sur la norme ASTM C618 qui définit qu'un matériau est pouzzolanique si son pourcentage d'oxyde ($\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3$) est supérieur à 70% et si son indice d'activité est supérieur à 75% au 7^{ème} jour de fabrication. Les résistances à la compression sont également déterminées. Les résultats obtenus pour le kaolin du Cameroun sont comparés à un kaolin commercial de référence dans lequel a été introduit de l'hydroxyde d'aluminium.

2. Caractérisation des matériaux

La détermination des compositions minérale et chimique des matériaux utilisées pour l'étude (le kaolin commercial (K), le kaolin du Cameroun (Kc) et L'hydroxyde d'aluminium (AH₃)) a été réalisée au Département de Sciences des Matériaux de l'Ecole Polytechnique de Mons (Belgique).

2.1. Diffraction des Rayons X

Pour identifier les phases cristallines présentes dans le matériau, la diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur les échantillons K, Kc, et AH₃ à l'état brut. Les résultats obtenus sont donnés Figure 1 pour les deux argiles. Le kaolin commercial (K) et le kaolin du Cameroun (Kc) contiennent comme minéral principal de la Kaolinite [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$]. Les minéraux secondaires sont la Muscovite [$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$], et le Quartz [SiO_2] pour le kaolin commercial et la gibbsite [$Al(OH)_3$] et le Quartz pour le kaolin du Cameroun. Concernant l'hydroxyde d'aluminium, l'analyse le définit comme totalement amorphe.

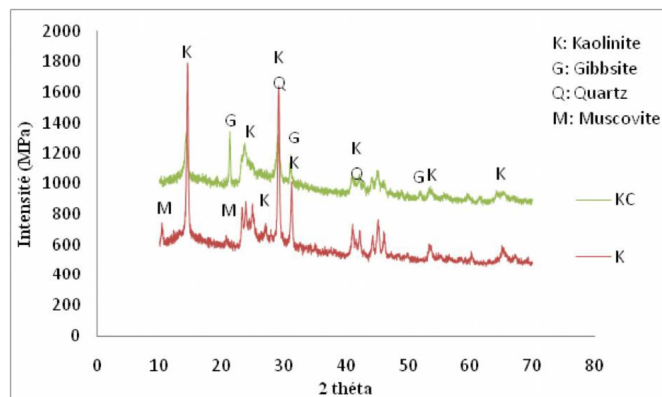


Figure 1. Diffractiongramme du kaolin commercial et du kaolin du Cameroun

2.2. Analyse chimique

Il existe plusieurs méthodes de quantification des éléments chimiques présents dans un matériau parmi lesquels on peut citer l'analyse par ICP-AES, l'analyse par fluorescences X, et la microanalyse par EDS (la MEB). Pour cette étude, l'analyse par EDS –MEB (Scanning Electrons Microscopy JEOL) a été utilisée pour déterminer le pourcentage des différents oxydes dans les matériaux. Elle permet d'étudier la morphologie de la surface des échantillons. Les résultats exprimés en pourcentages massiques d'oxyde des matériaux K, Kc et AH₃, sont donnés dans le Tableau 1. Il ressort que la silice et l'alumine sont des oxydes majoritaires dans les matériaux argileux K et Kc. Les résultats montrent la présence d'oxydes de fer (Fe₂O₃) et de potassium (K₂O) en faible teneur dans K. Dans Kc, de l'oxyde de titane (TiO₂) est présente en faible proportion. Le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ de K et Kc sont respectivement de 1,59 et 1,16 au lieu de 1,17 pour les kaolinites pures. Cet écart suggèrerait la présence de silice libre (quartz) dans le kaolin commercial et la présence de l'alumine libre dans le kaolin du Cameroun. La somme des oxydes ($\%Al_2O_3 + \%SiO_2 + \%Fe_2O_3$) est de 97,49% et 97,94% respectivement pour K et Kc. Le pourcentage d'oxyde ($\%Al_2O_3 + \%SiO_2 + \%Fe_2O_3$) est supérieur à 70%. Les deux

argiles ont des propriétés pouzzoloniques (Norme ASTM C618) Les résultats révèlent que la proportion d'hydroxyde d'aluminium cristallisé (gibbsite) de l'ordre de 8.22 % dans Kc.

Tableau 1. Composition chimique de K, Kc et AH₃

Oxydes en % massique	Kaolin commercial (K)	Kaolin du Cameroun (Kc)	Hydroxyde d'aluminium (AH ₃)
Al ₂ O ₃	37,06	45,28	98,22
SiO ₂	58,96	52,66	-
K ₂ O	2,51	-	-
Fe ₂ O ₃	1,47	-	-
TiO ₂	-	2,06	-
Na ₂ O	-	-	1,78

3. Matériaux

L'étude est menée sur des mortiers confectionnés à l'aide des argiles étudiées. La formulation de référence (Mc) correspond à un mortier normalisé. L'incorporation du kaolin et de l'hydroxyde d'aluminium est faite par substitution massique du ciment. Par exemple, le mortier M(K_a)_b signifie que le ciment a été substitué à hauteur de b% par le kaolin de référence substitué lui-même à hauteur de a% par l'hydroxyde d'aluminium amorphe. Plusieurs auteurs ont indiqué que la substitution optimale du ciment avec du Métakaolin dans le mortier est de 20% avec des rapports Eau/Liant de 0,5 à 0,55 [ALA 15]. Le Tableau 2 présente les quantités de matériaux pour les formulations réalisées avec 20% de kaolin de référence ou du Cameroun. La formulation M(Kc₈)₂₀ indique la présence des 8% d'hydroxyde aluminium cristallisé provenant de la gibbsite. Le rapport E/C est de 0,55.

Tableau 2. Formulations des mortiers étudiés

Formulations	Ciment (g)	Sable (g)	K / Kc (g)	AH ₃ (g)	Eau (g)
Mc	450	1350	0	0	247,5
M(K ₀) ₂₀	360	1350	90	0	247,5
M(K ₁₀) ₂₀	360	1350	81	9	247,5
M(K ₂₀) ₂₀	360	1350	72	18	247,5
M(Kc ₈) ₂₀	360	1350	90	0	247,5
M(Kc ₁₈) ₂₀	360	1350	72	9	247,5

La réalisation des mortiers normalisés a été effectuée selon les recommandations de la norme EN 196-1. Les différentes étapes de la fabrication du mélange sont indiquées Figure 2.

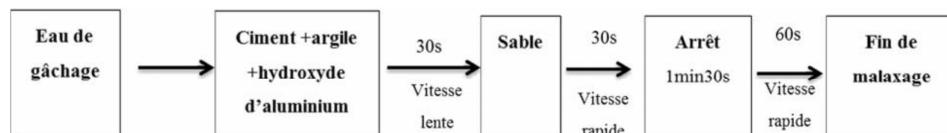


Figure 2: Protocole de malaxage

Le mélange de mortier est ensuite coulé dans un moule pour la préparation de trois éprouvettes prismatiques de dimensions 4x4x16cm. Les éprouvettes sont démoulées 24h après leur fabrication et sont conservées hermétiquement dans une armoire humide maintenue à une température de 20°C ± 1°C et une humidité relative supérieure à 90%. Puis, elles sont soumises à des essais de résistance à la compression à 7 et 28 jours. Les résultats obtenus nous permettent de calculer leurs indices d'activité.

4. L'Indice d'activité

C'est une caractéristique importante des mortiers pouzzolaniques. Elle est évaluée en effectuant le rapport entre les résistances à la compression à la rupture du mortier M(K_a)_b et du mortier témoin Mc à 7 et 28 jours [BEN 09]. Les essais de compression sont réalisés sur les demi-échantillons prismatiques issues du test de flexion. La résistance moyenne à la compression pour Mc est de 36,3 MPa à 7 jours et 40,9 MPa à 28 jours. Le Tableau 3 présente les valeurs des résistances à la compression à 7 et 28 jours et les indices d'activités des formulations de mortiers pour 20% de substitution au ciment. L'indice d'activité est donné ci-dessous :

$$I_c = \frac{R_c}{R_{Mc}} \times 100$$

Avec : Rc: Résistance à la compression des mortiers $M(K_a)_b$

Rc (témoin): Résistance à la compression du mortier témoin (Mc)

Tableau 3. Résistances à la compression et Indices d'activité des formulations des mortiers étudiés

Formulations	Rc à 28 jours	Rc à 7 jours	Ic à 7 jours	Ic à 28 jours
$M(K_0)_{20}$	30,8±1,9	24,8±3,0	66,0	75,3
$M(K_{10})_{20}$	37,1±2,5	17,7±1,7	61,9	90,7
$M(K_{20})_{20}$	25,3±3,1	199±3,2	50,0	63,3
$M(Kc_8)_{20}$	37,2±0,7	32,1±3,2	88,4	91,0
$M(Kc_{18})_{20}$	36,2±1,7	27,5±0,7	75,7	88,5

La formulation de référence, $M(K_0)_{20}$ est la formulation ayant l'indice d'activité le plus élevé comparé à $M(K_{10})_{20}$ et $M(K_{20})_{20}$ au 7^{ième} jour. Au 28^{ième} jour, $M(K_{10})_{20}$ présente un indice d'activité supérieur comparativement aux autres mélanges. De plus, $M(K_{10})_{20}$ a une valeur supérieure à la limite de réactivité (75%), ce qui le rend, d'après la norme ASTM C618 pouzzolanique, ce qui n'est pas le cas pour les formulations $M(K_0)_{20}$ et $M(K_{20})_{20}$. Pour le kaolin du Cameroun, l'indice d'activité des différentes formulations augmente avec le temps. $M(Kc_8)_{20}$ est la formulation possédant l'indice d'activité le plus élevé, l'écart étant de 14,36 % entre $M(Kc_8)_{20}$ et $M(Kc_{18})_{20}$ à 7 jours et de 2,74% à 28 jours. On remarque que les deux matériaux possèdent des indices d'activité supérieurs à la valeur seuil. Cette réactivité est plus prononcée pour le kaolin du Cameroun lorsqu'il n'est pas enrichi en hydroxyde d'aluminium amorphe.

5. Conclusion

La gibbsite contenue dans le kaolin du Cameroun permet de bonnes propriétés pouzzolaniques au jeune âge. Elle favorise les réactions d'hydratations du ciment comparé à l'hydroxyde d'aluminium amorphe. Les formulations conçues avec du kaolin commercial et de l'hydroxyde d'aluminium amorphe montrent une réactivité supérieure pour $M(K_{10})_{20}$ et comparé à $M(K_{20})_{20}$ au 28^{ième} jour. Ce résultat confirme un seuil maximal d'hydroxyde d'aluminium à introduire dans les formulations. De plus, l'hydroxyde d'aluminium cristallisé contenu dans le kaolin du Cameroun avec un état semi amorphe de sa kaolinite favorise l'augmentation de son indice d'activité. On peut conclure que le kaolin du Cameroun a une activité pouzzolanique et peut être utilisé comme matériau de construction sans ajout d'hydroxyde d'aluminium.

6. Bibliographie

- [NJO 84] NJOPWOUO D., Minéralogie et physico-chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou. Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel, Doctorat d'état, Université de Yaoundé, 1984.
- [TUC 81] TUCKER M, E, *Sedimentary petrology, An introduction*, Blackwell, 1981.
- [NKO 01] NKOUMBOU C, NJOYA A, NJOPWOUO D, ET WANDJI R, « Intérêts économiques des matériaux argileux », *Acte de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux du Cameroun*, Yaoundé, 11-12 avril 2001 p. 1-12,
- [ALA 15] ALAA M. R. « Metakaolin: fresh properties and optimum content for mechanical strength in a comprehensive overview », *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 40, 2015, p.15-44.
- [BEN 09] BENKADDOUR M., FATIHA KAZI A., ABDELAZIZ S., « Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle », *Revue Nature et Technologie*, n°1, 2009, p. 66-73.
- [SAB 01] SABIR B.B., WILD S., BAI J., « Metakaolin and calcined clay as pozzolan for concrete: a review », *Cement and Concrete Composite*, vol 23, 2001, p. 441-454

Caractérisation d'un nouveau matériau pour la préservation du littoral : le Géocorail®

Ph. Turcry¹, P-Y. Mahieux¹, R. Sabot¹, M. Barras², B. Benaissa², N. Verjat², P-J. Scharr², S. Gascoïn³, D. Chateigner³, R. Retoux³, M. Jeannin¹

¹ Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), UMR 7356 CNRS, Université de La Rochelle, Av. M. Crépeau, 17042 La Rochelle, France, mail : philippe.turcry@univ-lr.fr.

² Géocorail SAS, 5 rue de la Baume, 75008 Paris, France.

³ Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), UMR 6508 CNRS, Université de Caen Basse - Normandie, Bd M. Juin, 14050 Caen, France.

RESUME. Récemment breveté, le procédé Géocorail® consiste à placer dans le sable d'une plage un treillis métallique polarisé. L'électrolyse de l'eau de mer va conduire à la formation d'un dépôt calcomagnésien agglomérant les granulats du site. Étudié dans le projet ANR ECOCORAIL, ce « corail artificiel » devrait favoriser le maintien de la plage et offre donc une solution de lutte contre l'érosion du littoral. Dans cet article, nous nous intéressons à des échantillons de Géocorail® prélevés sur un dépôt formé dans les années 1990 lors d'une première expérimentation à Belle-Ile-en-Mer. La composition des échantillons a été étudiée, à l'échelle macroscopique, par analyse granulométrique des éléments du site et, à une échelle plus locale, par des analyses minéralogiques. Une investigation de la microstructure du matériau a été réalisée par intrusion de mercure et imbibition d'eau. Enfin, les performances mécaniques du matériau formé ont été évaluées au moyen d'essais de compression sur des éprouvettes de différentes dimensions. Nos résultats montrent que le matériau formé s'apparente plus à une roche sédimentaire ou à une grave traitée au liant hydraulique.

ABSTRACT. Recently patented, the Géocorail® process consists in placing in the sand of a beach a polarized wire mesh. The electrolysis of seawater will lead to the formation of a calcomagnesian deposit on the wire which will bond aggregates from the site. This "artificial reef" should help maintain the beach and therefore offers a solution to fight against coastal erosion. In this article, we focus on Géocorail® samples taken from a deposit formed in the 1990s during a first experiment in Belle-Ile-en-Mer. The composition of the samples was studied on a macroscopic scale, by size analysis, on a more local scale, by mineralogical analyzes. An investigation of the microstructure of the material was conducted by mercury intrusion and water imbibition. Finally, the mechanical performances were evaluated by means of compression tests on specimens of different dimensions. Our results show that the formed material is close to a sedimentary rock or even a soil treated with hydraulic binder.

MOTS-CLÉS : dépôt calcomagnésien, électrolyse de l'eau de mer, protection cathodique, renforcement côtier, caractérisation d'un matériau poreux.

KEY WORDS: calcomagnesian deposit, sea water electrolysis, cathodic protection, coastal protection, porous material characterization.

Récemment breveté, le Géocorail® pourrait être une solution peu onéreuse de lutte contre l'érosion du littoral [BEN 15]. Ce procédé est une adaptation des techniques de protection cathodique des structures métalliques en milieu marin. Il consiste à placer dans le sable d'une plage un treillis métallique dans lequel circule un courant électrique de faible intensité. L'électrolyse de l'eau conduit à la formation sur le treillis d'un dépôt calcomagnésien, qui cimente progressivement les granulats du milieu (Figure 1). Ce « corail artificiel » devrait favoriser le maintien de la plage. Cette technique pourrait également augmenter la résilience des digues.

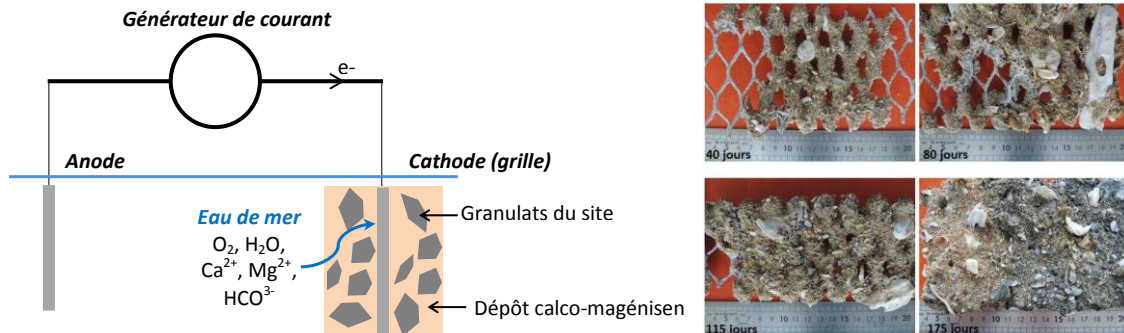


Figure 1. Schéma de principe du dépôt calcomagnésien (à gauche). Exemple d'une grille mise en œuvre sur une plage entre 40 et 175 jours de polarisation [ZAN 16].

Le projet ANR ECOCORAIL s'intéresse, depuis peu, au procédé avec pour objectifs une meilleure compréhension de la formation du dépôt et une maîtrise des paramètres de polarisation. La première expérimentation est néanmoins bien plus ancienne, puisqu'elle a été menée dans les années 1990 à Belle-Ile-en-Mer. Une grille métallique enfouie sur la plage de Sauzon avait été maintenue sous polarisation pendant environ 20 mois, puis laissée à l'abandon durant 18 ans. Une étude de l'agglomérat formé sur ce site nous a paru intéressante dans une première phase du projet, car il possède des dimensions montrant les potentialités du procédé. Nous présentons ici la caractérisation de ce premier prototype de Géocorail®.

2. Matériau étudié et protocoles expérimentaux

Le site de Belle-Ile-en-Mer fournit le plus grand échantillon formé en conditions réelles avec le procédé Géocorail®. L'agglomérat a environ la même surface que le grillage utilisé (20 m de long pour 1 m de large). Son épaisseur varie de 10 cm à près de 50 cm. Ces variations s'expliquent, a priori, par une répartition non uniforme des densités de courant électrique dans la grille. Les paramètres exacts de polarisation n'ont malheureusement pas été conservés. Des morceaux ont été prélevés sur site dans l'agglomérat. La principale difficulté pour caractériser les propriétés d'un tel matériau réside dans son hétérogénéité granulaire ainsi que dans les différences d'épaisseurs des échantillons. Ces derniers ont été sciés, en laboratoire, en cubes de 3, 4 ou 5 cm de côté et en prismes de dimensions 4x4x16 cm.

La mesure de la porosité accessible à l'eau a été faite par imbibition d'eau sous vide, suivant la norme NF P18-459, sur des cubes de 3 cm de côté environ. Des échantillons de même taille ont été utilisés pour évaluer la distribution poreuse par intrusion de mercure [AMI 05]. Une caractérisation minéralogique a été faite par diffraction de rayons X (DRX) et par analyse thermogravimétrique (ATG) sur des échantillons obtenus par broyage des cubes de 3 cm de côté. Des images et des analyses chimiques EDS ont été réalisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB). La résistance à la compression a été évaluée sur les cubes de différentes tailles. Les prismes 4x4x16 cm ont été utilisés pour des essais de flexion 3 points, réalisés selon la norme EN196-1, afin d'estimer la résistance à la traction du matériau.

3. Résultats et discussion

3.1. Composition de l'agglomérat

Dans les échantillons prélevés, seules quelques traces de rouilles témoignent de la présence initiale du grillage qui, après les 20 premiers mois de polarisation, a été totalement endommagé par l'oxydation. Ce grillage était probablement de faible épaisseur et non galvanisé. À l'échelle macroscopique, les échantillons sont composés en majorité de sable et graviers de diamètre maximal 50 mm. On retrouve l'étendue granulométrique

bétons, matériaux aussi constitués de granulats et d'une matrice cimentaire. Les pores sont généralement une porosité inférieure à 15% et des pores de diamètre inférieur à 1 μm .

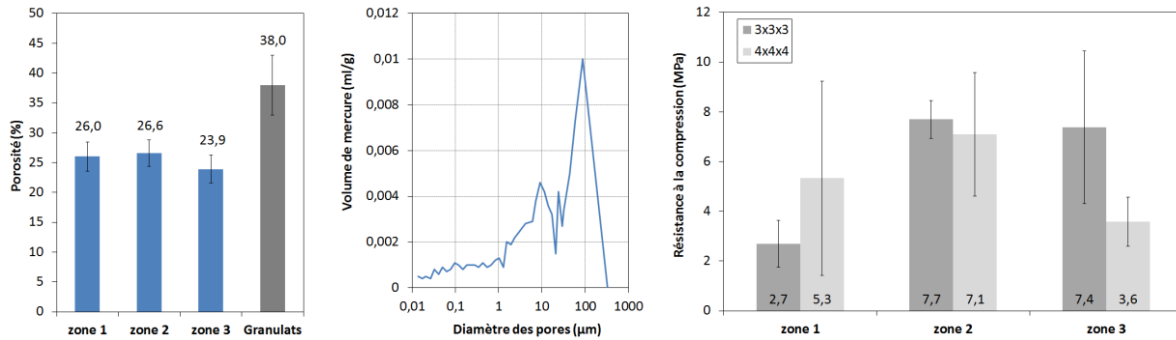


Figure 4. À gauche : porosité accessible à l'eau du matériau selon la zone de prélèvement et porosité des granulats de la plage de Sauzon. Au milieu : distribution poreuse déterminée par intrusion de mercure du matériau. À droite : résistance à la compression d'éprouvettes cubiques de 3 ou 4 cm de côté en fonction de la zone de prélèvement.

Lors d'une étude préliminaire, des éprouvettes cubiques de 5 cm de côté ont été testées en compression à différentes vitesses de chargement (entre 100 et 800 N/s). Une influence significative de la vitesse sur la résistance mesurée a été mise en évidence, comme classiquement observé pour les matériaux poreux. Une vitesse de 150 N/s a finalement été retenue car elle permet une durée d'essai d'au moins 30 s.

La résistance à la compression des cubes de 3 et 4 cm de côté varie entre 4 et 8 MPa (Figure 4). On note une dispersion assez grande de ces résultats, qui peuvent s'expliquer par l'hétérogénéité des échantillons. La résistance à la traction, évaluée par flexion de prismes 4x4x16cm, est évaluée à environ 3 MPa. Notons que le rapport entre résistance à la traction et résistance à la compression est beaucoup plus élevé que dans le cas d'un béton au ciment Portland. Ces ordres de grandeur nous montrent que le matériau formé s'apparente plus à une roche sédimentaire ou encore à une grave traitée au liant hydraulique.

4. Conclusion

Le procédé Géocorail® a montré ces potentialités lors d'une première expérimentation dans les années 1990 à Belle-Ile-en-Mer. Une caractérisation de l'agglomérat formé à l'époque a été menée au début du projet ANR ECOCORAIL. Nos résultats confirment que la matrice qui agglomère les granulats du site est composée d'aragonite et brucite. Ce « liant » vient combler petit à petit la porosité inter-granulaire sur des épaisseurs dépassant la dizaine de cm. L'agglomérat présente des propriétés mécaniques proches de celles d'une roche sédimentaire grossière ou d'un sol traité au liant hydraulique. Cette première étude d'un matériau formé *in situ* avec le procédé Géocorail® met en évidence la difficulté de la détermination des propriétés, notamment mécaniques, de l'agglomérat. Elle doit permettre d'orienter les futures méthodes d'investigation du matériau.

5. Bibliographie

- [BEN 15] BENAÏSSA B., VERJAT N., JEANNIN M., ZANIBELLATO A., « Géocorail® pour la protection contre l'érosion et l'affouillement aux pieds des ouvrages maritimes », *3rd Coastal and Maritime Mediterranean Conference*, 25-27 novembre 2015, Ferrara, Italie.
- [AMI 05] AMIRI O., AIT-MOKHTAR A., SARHANI M., « Tri-dimensional modelling of cementitious materials permeability from polymodal pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry tests », *Adv. Cem. Res.*, vol. 17, n°1, 2005, p. 39-45.
- [ZAN 15] ZANIBELLATO A., JEANNIN M., R. SABOT R., NOVOA X.R., « Study of different seawater's impact on the calcareous deposit formation on carbon steel electrode cathodically polarized », *Eurocorr*, 6-10 Septembre 2015, Graz, Autriche.
- [ZAN 16] ZANIBELLATO A., *Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral*, Thèse de l'Université de La Rochelle, 2016.