
Investigation de la nature minéralogique des ciments de verre alcali-activé par RMN du solide

B. Marchand¹

¹ Centrale Lille, UCCS, UMR CNRS 8181, CS20048, F-59651 Villeneuve d'Ascq, France, baptiste.marchand@centralelille.fr

Cet article analyse la structure minéralogique de verres sodo-calciques activés avec de la soude NaOH. Le mélange forme un Ciment Alcali-Activé (CAA), qui résiste mécaniquement à l'immersion sous eau. Le but est de déterminer si la présence de calcium dans la poudre de verre peut participer, avec l'alcali-activation, à la formation de silicates de calcium hydratés (S-C-H), qui sont responsable de la résistance à l'eau dans les pâtes de ciments de Portland hydraté. Notre étude conjugue des analyses au MEB, où des aiguilles similaires aux S-C-H dans la pâte de Portland sont observées, la Diffraction de Rayons X (DRX), mais les pâtes sont trop amorphes pour permettre l'identification de phases minérales cristallines. Finalement, la résonance magnétique nucléaire à rotation à l'angle magique (MAS NMR) du ²⁹Si montre que les S-C-H représentent au plus 2-3 % dans les pâtes de CAA à 4 et 8 mol/l de NaOH. Ils ne peuvent donc pas être considérés comme responsables de la résistance à l'eau des mortiers et pâtes de CAA à base de verre sodo-calcique. Le CAA est plutôt formé d'hydrates de silicates de sodium et/ou de gel de silice.

This contribution analyzes the structure of sodium-lime-silica (SLS) glass alkali-activated with NaOH. The mix forms an Alkali-Activated Cement (AAC), which has proven to be mechanically resistant when immersed under water. The aim of this contribution is to determine whether the presence of calcium in the glass powder may have contributed, together with alkali-activation, to forming Calcium Silicate Hydrates (S-C-H), which are responsible for water resistance in hydrated Portland cement pastes. This is investigated by SEM, where needles similar to S-C-H in Portland paste are observed, then by X Ray Diffraction (XRD), but the pastes are too amorphous to allow any phase identification. Finally, ²⁹Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) shows that S-C-H are at most 2–3% in the 4 M and 8 M NaOH AAC pastes, so that they cannot be considered responsible for the water resistance of SLS glass AAC pastes and mortars. The latter are rather formed of sodium silicate hydrates and/or silica gel.

MOTS-CLÉS : Céramique, matériaux amorphes, microstructure, techniques aux rayons X, microscopie électronique, résonance magnétique nucléaire

KEYWORDS: Ceramics, Amorphous materials, Microstructure, X ray techniques, Electron microscopy, Nuclear magnetic resonance

1. Introduction

1.1. Contexte

Du fait d'une qualité insuffisante (teneur en SiO_2 notamment), les verres sodocalciques issus de l'industrie ne sont pas tous recyclables, comme par exemple le verre issu de la construction (vitres) ou les bouteilles de boisson [LU 2018]. Parmi ces derniers, le verre coloré est difficile à mettre en œuvre pour fabriquer de nouveaux produits en verre, mais son utilisation en tant que matière première de ciments dits géopolymères est prometteuse [IDIR 2011], [CYR 2012] et [BAD 2015].

À l'heure actuelle, de nombreuses études [LU 2018], [CYR 2012], [BAD 2015], [KAR 2005], [SOB 2007] et [TOR 2009] ont permis de mettre au point des prototypes prometteurs de ciments à base de verre sodocalcique, mais des interrogations persistent avant de pouvoir le recycler de façon plus étendue.

Tout d'abord, la production de géopolymère n'est pas la seule façon de recycler la poudre de verre sodocalcique. Plusieurs méthodes visant à son incorporation (comme charge minérale) sont proposées dans la littérature, allant de l'asphalte aux céramiques [KAR 2017], et à la production de ciment Portland [CYR 2012], [BAD 2015], [LU 2017], [LU 2017], [GAI 2018] et [CHE 2018]. D'autres études utilisent la poudre de verre comme matériau de filtration, comme constituant de résines époxy, dans la production de fibres de verre, comme ciments de finition (appelés aussi « mortiers d'architecte »), comme matériaux abrasifs pour le nettoyage de surface, et comme pigments pour peinture [SIL 2017], ou plus simplement comme agrégats dans la construction de chaussées [TSA 2009]. Les avantages économiques de ces différentes utilisations (et plus particulièrement les géopolymères) doivent être évalués vis-à-vis de la consommation d'énergie, du nombre et du coût des différentes opérations menant au produit final. Dans ce contexte, le principal atout des géopolymères à base de verre sodocalcique est leur faible consommation énergétique pendant leur fabrication.

Lorsque du verre sodocalcique est utilisé comme CAA, il s'agit d'une sorte de géopolymère selon J. Davidovits [DAV 2011]. Malgré tout, la durabilité de ce ciment CAA à base de verre sodocalcique est encore controversée, en particulier sa résistance à l'eau, bien qu'une cure en température puisse améliorer cet aspect [CYR 2012], [BAD 2015] et [TON 2017]. Ainsi, les résultats [DAV 2017] témoignent d'une perte limitée de la résistance à la compression lorsqu'un mortier de CAA est curé pendant 24 h à 65 °C, et ensuite placé sous eau, à 20 °C, pendant 6 jours supplémentaires. La formulation utilisée limite le rapport eau/ciment (E/C), emploie une poudre de verre suffisamment fine et une concentration en NaOH optimisée. L'explication de l'origine minéralogique de la résistance mécanique des CAA à base de verre sodocalcique est également controversée. Ainsi, alors que [BAD 2015] et [RED 1990] indiquent qu'ils sont composés de silicates d'aluminium et de sodium hydratés (*N-A-S-H* en anglais) ou de gel de silice, d'autres études [CYR 2012] et [RED 1990], indiquent qu'il s'agit d'un mélange de *N-A-S-H* et de *S-C-H*. Ces derniers sont les principaux responsables de la résistance à l'eau (hydraulicité) du ciment Portland [TAY 1990]. Les *S-C-H* étant stables sous l'eau, leur présence expliquerait la résistance à l'eau de CAA à base poudre de verre mesurée dans [DAV 2017].

1.2. But et originalité du travail

Cette contribution se focalise sur la valorisation de poudre de verre utilisée comme CAA. La formulation a été optimisée lors de précédentes recherches de mise au point de mortiers préfabriqués [DAV 2017]. Notre principal objectif ici est de déterminer si les *S-C-H* sont présents, et en quelle quantité, afin d'expliquer la résistance mécanique du CAA lorsqu'il est immergé sous l'eau. Dans ce but, la structure des mortiers et des pâtes est analysée par différentes méthodes expérimentales, avec de la diffraction aux rayons X (DRX), de la microscopie à balayage électronique (MEB) couplée à l'Énergie Dispersive des rayons X (EDX), et de la résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique (*MAS NMR* en anglais) du ^{29}Si . À notre connaissance, comparé à de précédentes recherches, [CYR 2012], [BAD 2015], [TON 2017], [DAV 2017] et [RED 1990] utilisant la DRX, le MEB, la spectroscopie IRTF ou l'ATG/ATD, notre originalité est de déconvoluer le spectre du ^{29}Si pour déterminer la présence de *S-C-H*.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Matériaux

Le verre vert issue de bouteilles est broyé finement, avec un $d_{50} = 10\mu\text{m}$, à l'aide d'un broyeur planétaire Pulverisette de chez FRITSCH. Par comparaison, la poudre de plus fine dans [CYR 2012] a un $d_{50} = 15\mu\text{m}$ et dans [BAD 2015] un $d_{50} = 30\mu\text{m}$. La surface spécifique correspondante à notre poudre de verre est mesurée par

absorption de nitrogène et a une valeur moyenne de $1960 \text{ cm}^2/\text{g} \pm 170$, ce qui est dans la gamme basse des poudres de verre de [CYR 2012].

En utilisant la fluorescence X, nos poudres de verre sont composées de $67 \text{ mol}\% \pm 1 \text{ SiO}_2$, $16 \text{ mol}\% \pm 1 \text{ Na}_2\text{O}$, $14 \text{ mol}\% \pm 2 \text{ CaO}$, $2 \text{ mol}\% \pm 1 \text{ MgO}$, $1 \text{ mol}\% \pm 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ et $1 \text{ mol}\% \pm 1 \text{ K}_2\text{O}$. Cela correspond à des ratios molaires $(\text{Al}/\text{Si}) = 0,03$, $(\text{Na}/\text{Si}) = 0,5$ et $(\text{Ca}/\text{Si}) = 0,2$. Le verre de bouteille sodocalcique le plus commun est composé de $10\text{-}20 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{O}$, $5\text{-}15 \text{ mol}\% \text{ CaO}$, $70\text{-}75 \text{ mol}\%$ de SiO_2 et de traces de Al_2O_3 comme les nôtres [SHE 2005]. Ces données montrent que nos verres sodocalciques contiennent moins de SiO_2 que le verre commun ($70\text{-}75 \text{ mol}\%$), même si leurs ratios molaires (Si/Al) , (Si/Na) et (Si/Ca) sont dans la même gamme. Selon la norme américaine ASTM C618 for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, la somme $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ de nos verres sodocalciques étant supérieure à 50% , on peut l'assimiler aux cendres volantes pouzzolaniques de classe C mais pas aux cendres volantes pouzzolaniques de classe F (qui requièrent $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70 \%)$). Ce potentiel pouzzolanique signifie que la formation de S-C-H est possible quand notre verre est utilisé comme matériau de complément du ciment dans le béton à base de Portland. Cependant, dans cette étude, le verre est alcali-activé par des solutions aqueuses de NaOH, à pH significativement plus élevé quand dans le ciment de Portland, des mécanismes de formation spécifiques sont donc attendus [WAL 2016].

2.2. Pâtes et mortiers

Des mortiers normalisés (selon EN196-1) sont faits en utilisant différentes concentrations de NaOH dans l'eau de malaxage, 2, 4, 5 et 8 M et avec un (E/C) allant de 0,39 à 0,49. Pour (E/C) = 0,39, les rapports molaires $(\text{Na}/\text{Si}) = 0,62$, $0,66$ ou $0,79$ pour 4, 5 ou 8M, $(\text{Ca}/\text{Si}) = 0,21$ et $(\text{Al}/\text{Si}) = 0,02$. Du sable siliceux (de Leucate, France) à distribution granulométrique normalisée est utilisé. Afin d'éviter les effets dus à la présence de quartz, des pâtes de ciments de formulations identiques sont faites pour les mesures de DRX et de MAS NMR. Tous les mortiers et toutes les pâtes sont curés à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ou à $65 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24h puis à 20°C à l'air ambiant ou sous l'eau, jusqu'à ce qu'ils soient testés mécaniquement. Tous les échantillons de pâtes analysés en DRX, MEB et MAS NMR sont curés à l'air ambiant.

Une formulation optimale est obtenue à 4 M de NaOH et un E/C = 0,39, avec une cure de 24h à $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans ce cas, la résistance à la compression du mortier est de $43,4 \text{ MPa}$ (à 7 jours avec une cure à l'air) et $33,9 \text{ MPa}$ (à 7 jours avec une cure à l'eau), soit une différence de 22% . Cela évolue à $51,4 \text{ MPa}$ (à 28 jours avec une cure à l'air) et $31,5$ (à 28 jours avec une cure à l'air), soit une différence de 39% . Cela signifie une diminution de seulement 7% entre 7 et 28 jours pour le mortier curé à l'eau et une augmentation de 18% pour celui curé à l'air.

2.3. Mesures de DRX

Les données de diffraction sont collectées à température ambiante avec un diffractomètre Bragg-Brentano dans la géométrie θ/θ (Bruker Advance D8 type), équipé avec un détecteur LynxEye, utilisant les radiations $\text{CuK}\alpha_1$ et $\text{K}\alpha_2$ ($\lambda = 1,54060$ et $1,54440 \text{ \AA}$, à $40,0 \text{ kV}$ et $40,0 \text{ mA}$), avec une plage de 2θ de 5 à 70° par palier de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de $0,5\text{ s}$ par palier.

2.4. Mesures et décomposition du spectre du ^{29}Si par MAS NMR

Le spectre du ^{29}Si obtenu par MAS NMR est enregistré à la fréquence de Lamor de $79,5 \text{ MHz}$ à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400 MHz ($9,4 \text{ T}$). Les spectres sont obtenus à partir de 736 à 2048 scans, avec une pulsation de durée $5 \mu\text{s}$ (correspondant à un saut d'angle de $\pi/2$) et un temps de relaxation de 120 à 600 s . Les échantillons tournent à l'angle magique de $54,71^\circ$ et à une vitesse de rotation de 5 kHz dans un rotor en zirconium de diamètre extérieur de 7 mm , avec du TMS (Tétraméthylsilane) utilisé comme référence. Les déconvolutions sont réalisées à partir du logiciel Dmfit [MAS 2002] afin d'identifier et quantifier les espèces de silicate Q^n , où n est le nombre d'atomes d'oxygène liés au silicate étudié.

3. Résultats et discussion

3.1. Observations au MEB

La microstructure de la pâte dans les mortiers de CAA à base de verre sodocalcique est observée sur une surface de fracture (**Figure 1.**). La structure attendue d'un ciment géopolymère est observée, avec les micelles géopolymériques [ZHA 2017] (**Figure 1.** haut). De plus, les pâtes de CAA présentent de nombreuses aiguilles individuelles, sortant des micelles (**Figure 1.** gauche). Elles sont visuellement similaires aux S-C-H, généralement observés sur les surfaces de fracture des ciments de Portland hydratés, et présentant un arrangement en forme d'oursin à l'échelle micrométrique. Ces arrangements sont bien documentés, par exemple comme observés par M.

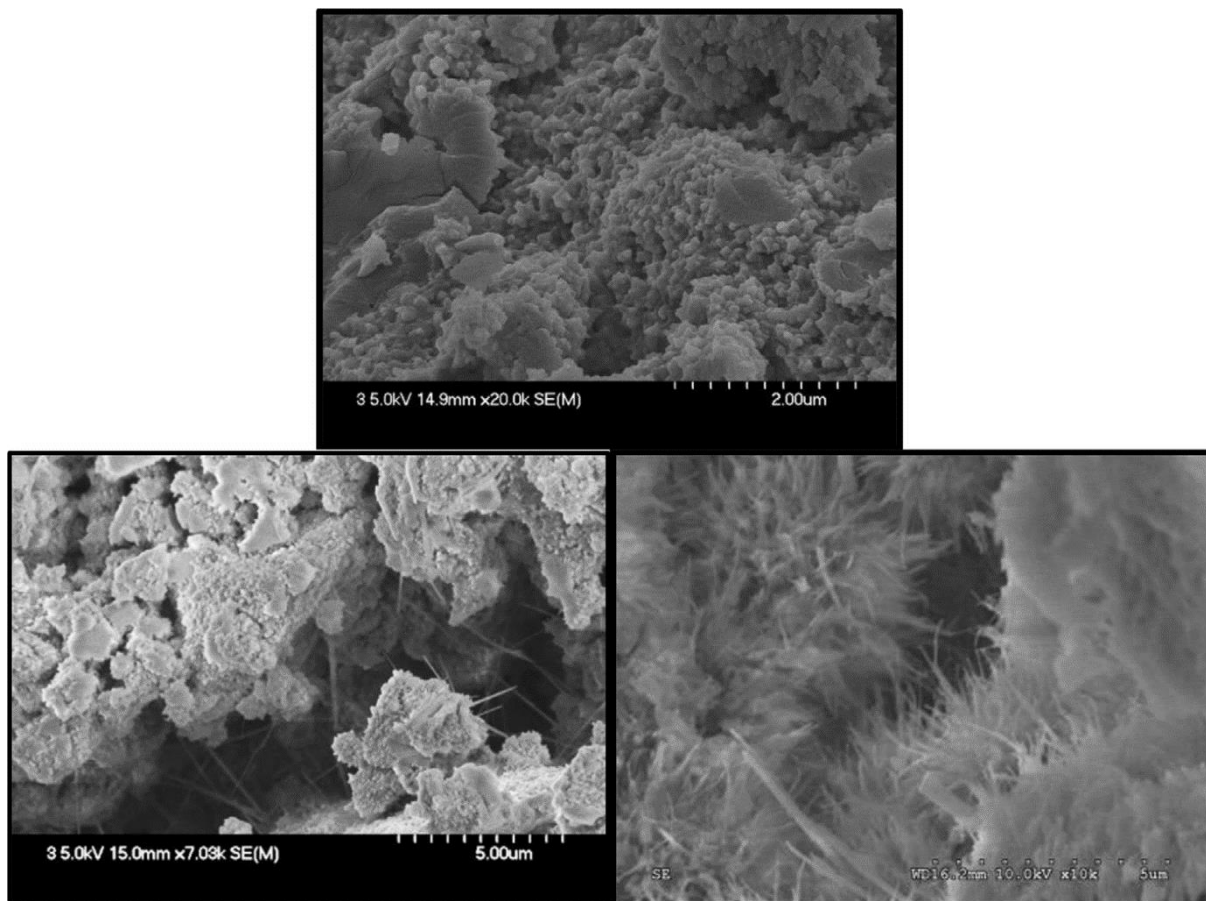


Figure 1. (Haut et gauche) : Pâte de ciment d'un mortier à base de verre alcali activé à 2 M de NaOH et curée 24h à 65°C puis à 20°C, observé à 90 jours, montrant la présence d'aiguilles, potentiellement dues à la présence de S-C-H ; (droite) : S-C-H sous forme d' « oursins » observé sur une surface de fracture d'un mortier standard de pur CEMI de Portland (selon EN196-1) après plus de 28 jours de cure à 20 °C

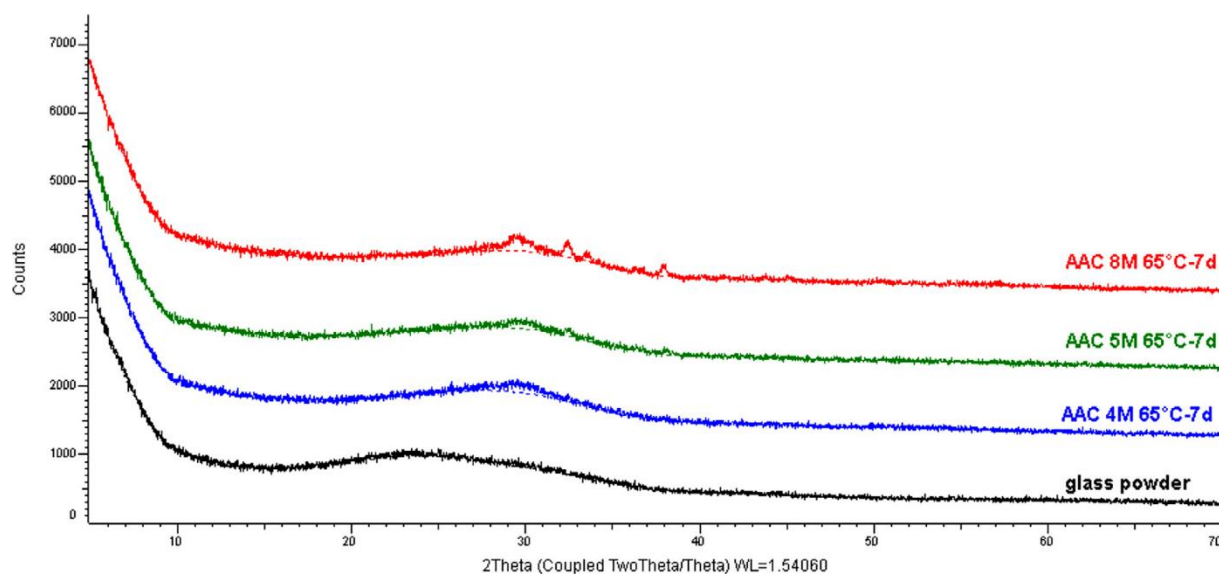


Figure 2. Résultats de DRX de poudre de verre et de différentes pâtes de verre alcali-activées, en fonction de leur concentration en NaOH (4, 5 et 8 M) et ayant été curées à 65 °C pendant 24 h puis par 6 jours à 20 °C

Moranville dans [BAR 1993]. La question soulevée est, les aiguilles présentes dans la pâte de CAA sont-elles des S-C-H? Comme leur densité est très faible, il n'a pas été possible de les analyser au MEB (EDX).

3.2. Analyse DRX

Ensuite, la présence des S-C-H a été recherchée sur des pâtes de ciment par DRX (**Figure 2.**). Comme attendu, la pâte est similaire à la poudre de verre initiale soit principalement amorphe, de ce fait aucune identification n'est possible sur les diffractogrammes, quel que soit la concentration en NaOH. Même les petits pics visibles pour une concentration en NaOH de 8 M n'ont pu être attribués à une phase particulière, Contenant du Ca, du Na, du Si, du Al ou du K.

3.3. Expériences de MAS NMR du ^{29}Si

Les expériences de MAS NMR du ^{29}Si explore l'environnement d'un atome de ^{29}Si individuel, donc les milieux amorphes sont étudiables. Dans cette étude, la poudre de verre est comparée à la pâte de CAA avec des concentrations en NaOH de 4, 5 et 8 M (**Figure 3.**). Le degré de réticulation et la structuration de la poudre de verre et des pâtes sont déterminées par la décomposition du spectre en terme de déplacement chimique Q^n , avec $n = 1$ à 4 (**Table 1.**).

La poudre de verre est faite de 34 % des forts réticulés Q^4 , 63 % de Q^3 et 3 % de Q^2 . Dans les pâtes, quelle que soit la concentration de NaOH, la proportion de silicates Q^4 diminue en faveur des Q^3 , Q^2 et même Q^1 (pour les pâtes à 4 M et 8M de NaOH seulement). Le verre est significativement décomposé et réorganisé par l'alcali-activation, la pâte à 4 M de NaOH a 79 % de Q^3 , soit 16 % en plus que la poudre de verre. Les proportions en Q^2 sont légèrement plus importantes que celles de la poudre de verre avec 3 % Q^2 et 2% $Q^{2'}$. La présence de 1 % de Q^1 est aussi enregistré mais elle est à la limite de détection. Le verre est encore plus décomposé et réorganisé dans la pâte à 5 M de NaOH avec 78 % de Q^3 , 3 % de $Q^{3'}$ et 3 % de Q^2 et 2 % de $Q^{2'}$. Dans la pâte à 8 M de NaOH, la composition du matériau va vers des silicates moins réticulés (soit moins liés avec des atomes d'oxygène), avec 68 % de Q^3 , 5 % de $Q^{3'}$ et 6 % de Q^2 et 2 % de $Q^{2''}$ et 1 % de Q^1 .

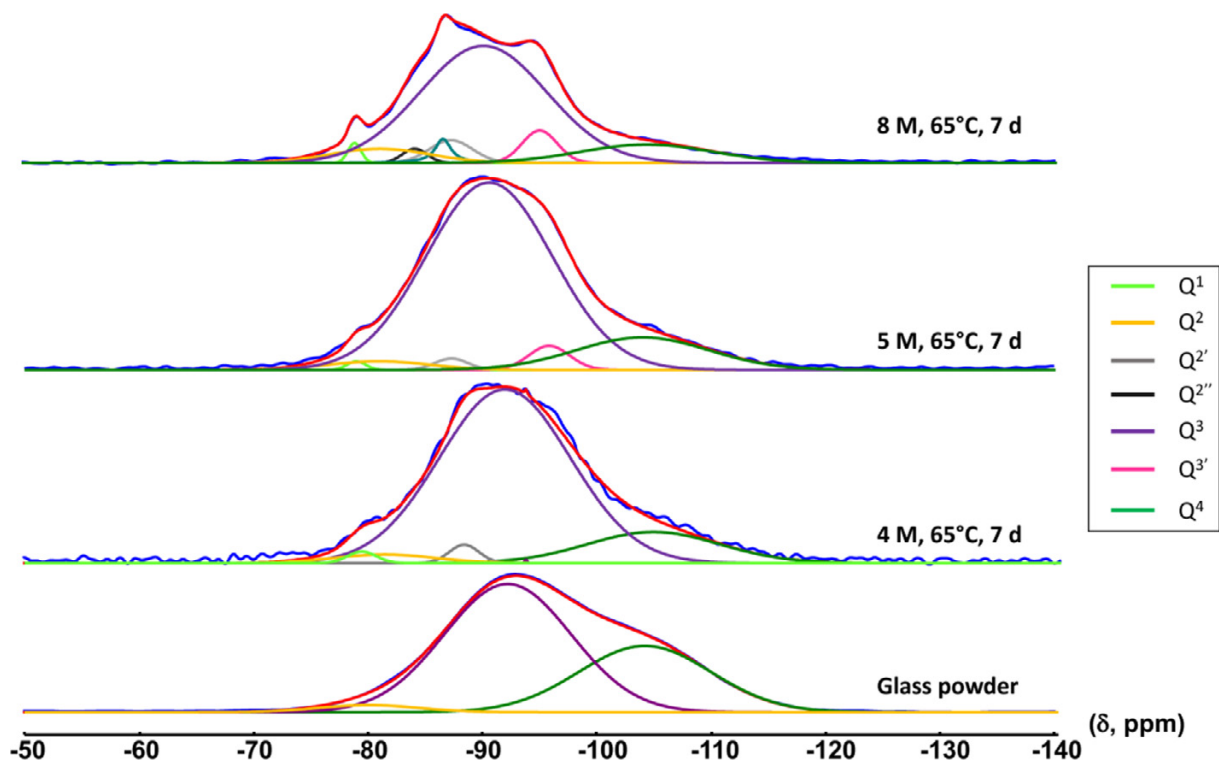


Figure 3. Résultats de MAS NMR du ^{29}Si pour une poudre de verre et pour du verre alcali-activé en utilisant 4 M, 5 M ou 8 M de NaOH et curé pendant 24h à 65 °C puis 6 jours à 20°C

Afin de déterminer la présence de S-C-H, il est supposé que les S-C-H potentiellement formés dans les CAA à base de verre ont une structure identique à celle trouvée dans les pâtes de ciment de Portland hydraté pures [WAL 2016], [WAN 2003] et [ZHA 2017], soit 27-55 % de Q^1 à -79 ppm (en fonction de l'état de séchage), 10-15 % de Q^2 à -86 ppm, 7-20 $Q^{2'}$ à -84 ppm et 7-10 % de $Q^{2''}$ à -82 ppm (32-37 % pour tous les Q^2).

Premièrement, le pic Q^2 à -84 ppm et le pic Q^1 à -79 ppm sont les seuls présents à la fois dans les S-C-H des pâtes de Portland et dans les CAA à base de verre. Cependant, les autres déplacements chimiques du Q^2 sont différent de ceux dans les S-C-H de seulement 1 ppm (-87 ppm au lieu de -86 ppm et -81 ppm au lieu de -82 ppm). Cet écart peut être dû à un environnement différent des atomes ^{29}Si entre le ciment de Portland et les pâtes de CAA à base de verre.

Tableau 1. Résultats des décompositions des spectres de MAS NMR du ^{29}Si . Déplacement chimique des silicates Q^n , pour de la poudre de verre et pour du verre alcali-activé en utilisant 4 M, 5 M ou 8 M de NaOH et curé 24 h à 65°C suivi par 6 jours à 20°C. LMH signifie largeur à mi-hauteur. En vert : déplacement Q^4 ; en rouge : déplacement Q^3 ; en orange : déplacement Q^2 ; en bleu : déplacement Q^1 .

Q^n , avec n = 4 à 1	Q^n attendus	Q^n du spectre	Poudre de verre			CAA 4 M 65 °C 7 j			CAA 5 M 65 °C 7 j			CAA 8 M 65 °C 7 j		
			Position (ppm)	LMH (ppm)	%	Position (ppm)	LMH (ppm)	%	Position (ppm)	LMH (ppm)	%	Position (ppm)	LMH (ppm)	%
Q^4	> - 101	Q^4	-104,1	13,6	34,0	-104,5	13,6	14,0	-104,0	13,6	14,0	-104,3	13,6	11,0
Q^3	- 101 à - 90	Q^3	-92,2	13,1	63,0	-92,0	13,5	79,0	-90,6	13,0	78,0	-90,0	13,0	68,0
		$Q^{3'}$	-	-	-	-	-	-	-95,8	4,2	3,0	-94,9	3,6	5,0
Q^2	- 90 à - 80	Q^2	-	-	-	-88,0	3,0	2,0	-87,3	3,4	1,0	-87,2	4,4	6,0
		$Q^{2'}$	-80,0	10,2	3,0	-81,0	10,2	3,0	-81,0	10,2	3,0	-81,0	10,2	6,0
		$Q^{2''}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-84,0	2,5	2,0
Q^1	- 80 à - 70	Q^1	-	-	-	-79,0	2,9	1,0	-	-	-	-78,8	1,3	1,0

Deuxièmement, si tous les Q^1 formés pendant l'alcali-activation de la poudre de verre sont attribués aux S-C-H, l'augmentation des Q^1 est de 1 % pour les pâtes à 4 M et 8 M de NaOH (il n'y a pas eu d'augmentation des Q^1 observée pour la pâte à 5 M de NaOH). Les silicates en configuration Q^1 représentent entre 27 et 55 % dans le ciment de Portland [BAR 1993], en utilisant le produit en croix, ce résultat signifie qu'au maximum, 2-3 % de S-C-H peuvent être formés dans les pâtes à 4 M et 8 M de NaOH, et aucun dans la pâte à 5 M de NaOH. Cela semble trop peu pour expliquer la résistance à l'eau des mortiers de CAA à base de verre sodo-calcique par les S-C-H. Il semblerait que le ciment de verre alcali activé soit plutôt fait d'hydrate de silicate de sodium N-(A)-S-H, ou de gel de silice, qui seraient responsables des principales propriétés macroscopiques observés sur les mortiers. Des analyses complémentaires indiquerons si les pâtes sont faites de N-(A)-S-H ou de gel de silice, par exemple en analysant la quantité d'eau libre et de silanol relâchés des pâtes CAA par analyses thermogravimétrique différentielle (ATD)

4. Conclusion

Cette étude a montré que la poudre de verre sodo-calcique alcali activée est faite d'une proportion très limitée de S-C-H (2-3 % au plus après 7 jours de maturation, incluant 24 h à 65 °C). Cela fournit une base de référence et une méthode pour déterminer la proportion de S-C-H dans les CAA à base de silice. Des compléments seront nécessaires en particulier pour avoir une référence de la MAS NMR du ^{29}Si pour des S-C-H à faible ratio (Ca/Si). En outre, l'idée de former des S-C-H à la place des N-A-S-H pour stabiliser les CAA à base de verre sous l'eau fera l'objet d'un prochain développement, en broyant le verre avec des matériaux réactifs source de calcium (ex : des cendres volantes de classe C).

5. Bibliographie

[BAD 2015] BADANOIU A.I., AL-SAAD T.H.A., VOICU G., « Synthesis and Properties of New Materials Produced by Alkaline Activation of Glass Cullet and Red Mud » *International Journal of Mineral Processing*, vol. 135, 2015, p. 1–10.

- [BAR 1993] BARON J., SAUTEREY R., Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 560p,1993.
- [CHE 2018] CHEN Z., LI J.S., POON C.S., « Combined use of sewage sludge ash and recycled glass cullet for the production of concrete blocks », *Journal of Cleaner Production*, vol. 171, 2018, p. 1447–1459.
- [CYR 2012] CYR, M., IDIR, R., POINOT, T., « Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet », *Journal of Materials Science*, vol. 47, 2012, p. 2782 – 2797.
- [DAV 2017] DAVY C.A., MARCHAND B., ALBERT-MERCIER C., TRICOT G., DUBOIS Th., LACARRÈRE J., BAKOWSKI S, French seminar on geopolymers, geocomposites and geomaterials, France, October 2017.
- [DAV 2011] DAVIDOVITS J., *Geopolymer Chemistry & Applications*, 3^{ème} ed., Saint-Quentin, France, Institut Geopolymere, 2011.
- [GAI 2018] GAITANELIS D., LOGOTHETIS D., PERKOULIDIS G., MOUSSIOPOULOS N., « Investigation and evaluation of methods for the reuse of glass from lamps recycling », *Journal of Cleaner Production*, vol. 172, 2018, p. 1163–1168.
- [IDIR 2011] IDIR R., CYR M., TAGNIT-HAMOU A., « Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet » *Cement and Concrete Composite*, vol. 33, 2011, p. 19–29.
- [KAR 2005] KARAMBERI A., MOUTSATSOU A., « Participation of coloured glass cullet in cementitious materials » *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, no. 2, 2005, pp. 319–327.
- [KAR 2017] KARAYANNIS V., MOUTSATSOU A., DOMOPOULOU A., KATSIKA E., DROSSOU C., BAKLAVARIDIS A., « Fired ceramics 100% from lignite fly ash and waste glass cullet mixtures », *Journal of Building Engineering*, vol. 14, 2017, p.1-6.
- [LU 2017] LU J.-X., ZHAN B.-J., DUAN Z.-H., POON C.S., « Using glass powder to improve the durability of architectural mortar prepared with glass aggregates », *Materials & Design*, vol.135, 2017, p. 102–111.
- [LU 2017] LU J.-X., DUAN Z.-H., POON C.S., « Fresh properties of cement pastes or mortars incorporating waste glass powder and cullet », *Construction and Building Materials*, vol. 131, 2017, p. 793–799.
- [LU 2018] LU J.-X., POON C.S., « Use of waste glass in alkali activated cement mortar » *Construction and Building Materials*, vol. 160, 2018, p. 399–407.
- [MAS 2002] MASSIOT D., FAYON F., CAPRON M., « Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra », *Magnetic Resonance Chemistry*, vol. 40, 2002, p.70–76.
- [RED 1990] REDDEN R., NEITHALATH N., « Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders », *Cement and Concrete Composites*, vol. 45, 2014, p. 46–56.
- [SHE 2005] SHELBY J.E., *Introduction to glass science and technology*, 2^{ème} ed, Cambridge : Royal Society of Chemistry 2005.
- [SIL 2017] SILVA R.V., DE BRITO J., LYE C.Q., DHIR R.K., « The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review », *Journal of Cleaner Production*, vol. 167, 2017, p. 346–364.
- [SOB 2007] SOBOLEV K., TÜRKER P., SOBOLEVA S., ISCIOGLU G., « Utilization of waste glass in eco-cement : properties and microstructural observaions, *Waste Management*, vol. 27, 2007, p. 971–976.
- [TAY 1990] TAYLOR H.F.W., *Cement Chemistry*, Londre, Academic Press, 1990.
- [TON 2017] TONIOLO N., BOCCACCINI A., « Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review », *Ceramic International*, vol. 143, 2017, p. 14545–14551.
- [TOR 2009] TORRES J.J., PALACIOS M., HELLOUIN M., PUERTAS F., « Alkaline chemical activation of urban glass wastes to produce cementitious materials », *Ist Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy*, Madrid, 2009.

- [TSA 2009] TSAI C.L., KROGMANN U., STROM P.F., « Handling leachate from glass cullet stockpiles », *Waste Management*, vol. 29, 2009, p. 1296–1305.
- [WAL 2016] WALKLEY B., SAN NICOLAS R., SANI M.-A., REES G.J., HANNA J.V., VAN DEVENTER J.S.J., PROVIS J.L., « Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors », *Cement and Concrete Research*, vol. 89, 2016, p. 120–135
- [WAN 2003] WANG S., SCRIVENER K., « ^{29}Si and ^{27}Al NMR Study of Alkali-Activated Slag », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, 2003, p.769–774.
- [ZHA 2017] ZHANG Y., DAVY C.A., TRICOT G., ALBERT-MERCIER C., HENRY N., BERTIER P., CAZAUX F., DAMIDOT D., BOURBON X., « On shrinkage and structure changes of pure and blended Portland concretes », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 10, 2017, p. 4131–4152