

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude
Master 2



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

Présenté par :

BENAICHE Leila

=====
**Valorisation du Kaolin pour
la synthèse des Géopolymères: Etude
bibliographique**
=====

Sous la Direction de:

Dr. Fardjaoui Nor-El-Houda

Septembre 2020

Résumé

Le but de ce travail est la valorisation du kaolin pour la synthèse des géopolymères, ce qui est fait à différentes températures afin de comprendre leur comportement thermique.

Dans notre travail le métakaolin est utilisé comme matière première, ce dernier est obtenu par la calcination du kaolin Djebel Debagh DD3, le procédé de synthèse consiste à faire dissoudre le métakaloin dans une solution fortement alcaline pour l'obtention des géopolymères qui sont des matériaux amorphes ou semi cristallins généralement obtenus à basse température.

Les résultats obtenus montrent que la température optimale de calcination pour le kaolin utilisé est 750 °C et que le temps et température de synthèse des géopolymères sont 5 jours et 50 °C respectivement.

Les mots clés: Géopolymère; kaolin; métakaolin.

Abstract

The aim of this work is kaolin valorization for geopolymers synthesis, which is done in different temperature in order to understand their thermal behavior.

In our work metakaolin is used as a raw material, which is obtained by the calcination of Djebel Debagh DD3 kaolin, the synthesis process consists in dissolving metakaloin in a strongly alkaline solution to obtain geopolymers which are amorphous materials or semi-crystalline generally obtained at low temperature.

The results obtained show that the optimum calcination temperature for the kaolin used is 750 °C and that the time and temperature for the synthesis of the geopolymers are 5 days and 50 °C respectively.

Key words: Geopolymer, kaolin, metakaolin.

REMERCIEMENT

*Après avoir rendu grâce à ALLAH le tout puissant et
le Miséricordieux.*

Au terme de ce travail,

*Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers les
membres du jury qui ont bien voulu consacrer
à ma thèse une partie de leur temps*

*Je tiens aussi à remercier mon encadreur
Dr.FARDJAOUI Nor-El-Houda, pour ses qualités
humaines et professionnelles, pour son encadrement,
ses directives, ses remarques constructives, et sa
disponibilité, ses conseils fructueux...et ma sœur Nadia
pour ses aides et encouragement.*

*Tous les camarades et personnes de près ou de loin
pour leurs encouragements continus et leurs aides
précieuses.*

BENAICHE LEILA



DÉDICACE

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A ma chère sœur, Nadia pour son encouragement permanent, et son soutien moral,

A mes chers frères, pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Merci de tout cœur d'être toujours là pour moi.



Liste des abréviations

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermique thermogravimétrique

CEC : Capacité d'échange cationique

DD3 : l'argile Djebel Debagh

DRX : Diffraction aux X

$_2G^{50}$: Géopolymère synthétisé à 50 °C et 2 jours de séchage

HCl : Acide chlorhydrique

FRX : Spectrométrie de fluorescence des rayons X

FTIR : Spectroscopie infra-rouge de transformée de fourier

NaCl : Chlorure de sodium

Meq : Milliéquivalents

Å : Angström

Liste des Tableaux

| | |
|---|-----------|
| <i>Tableau 1. 1. Caractéristique des minéraux</i> | <i>6</i> |
| <i>Tableau 1.1. Valeur de la surface spécifique des grandes familles argileuses</i> | <i>7</i> |
| <i>Tableau 2.1. Propriétés générales du kaolin</i> | <i>16</i> |
| <i>Tableau 2.2. Transformation du kaolin en fonction de la température de calcination</i> | <i>17</i> |
| <i>Tableau 2.3. Compositions chimiques de métakaoalins tirés de la littérature</i> | <i>20</i> |
| <i>Tableau 2.4. Les usages du Kaolin.</i> | <i>22</i> |
| <i>Tableau 3.1. Classification des structures poly(sialates) et leurs utilisations</i> | <i>29</i> |
| <i>Tableau 4.1. Composition chimique des argiles non calcinée exprimée en pourcentage massique d'oxyde.....</i> | <i>38</i> |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1. Schéma d'un tétraèdre et un octaèdre | 2 |
| Figure 1.2. Formation du gisement d'Argile de Tamazert et de Djebel Debbagh | 3 |
| Figure 1.3. Représentation schématique d'une feuille de kaolinite | 4 |
| Figure 1.4. Schéma des modèles structuraux des différents phyllo silicates | 5 |
| Figure 1.5. Représentation schématique de la structure (a) d'une argile T- de type kaolinite et (b) d'une argile T-O-T de type montmorillonite [18]. | 9 |
| Figure 2.1. Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1:1 | 11 |
| Figure 2.2. Coupe schématique d'un gisement de kaolin primaire | 12 |
| Figure 2.3. Structure de la kaolinite $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ | 13 |
| Figure 2.4. Schéma d'une plaquette de kaolinite..... | 14 |
| Figure 3.1. Structure proposée pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) | 28 |
| Figure 3.2. Application des géopolymères dans l'élaboration du ciment Pyrames..... | 30 |
| Figure 3.3. Application des géopolymères dans l'industrie du fusible | 31 |
| Figure 3.4. Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure | 31 |
| Figure 4.1. Echantillon brut de kaolin DD3 | 34 |
| Figure. 4.2. Le broyage du kaolin brut..... | 35 |
| Figure. 4.3. Le tamis utilisé | 36 |
| Figure 4.4. Four programmable de marque Nabertherm | 37 |
| Figure 4.5. Schéma de la méthode de Bragg pour la diffraction de rayons X | 39 |
| Figure 4.6. Diffractogramme du kaolin DD3 [3] | 39 |
| Figure.4.7. Schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau [4] | 40 |
| Figure.4.8 Spectre IRTF du kaolin DD3 [5] | 41 |
| Figure 4.9. Représentation schématique d'une ATG | 41 |
| Figure 4.10. Courbe ATD/TG du kaolin DD3 [6] | 42 |

| | |
|--|----|
| <i>Figure 4.11. Représentation schématique de la fluorescence X</i> | 43 |
| <i>Figure 5.1. Schéma du protocole de synthèse des matériaux géopolymères</i> | 45 |
| <i>Figure 5.2. Photo de géopolymère témoin</i> | 45 |
| <i>Figure 5.3. Géopolymères à base d'un kaolin calciné à 450 °C (à gauche) et à 750°C (à droite)</i> . | 46 |

Table des matières

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction Générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Partie Theorique

Chapitre 1 : Les Argiles

| | |
|---|---|
| 1-Définition des argiles | 2 |
| 2-formation des argiles | 3 |
| 3-Structure des argiles..... | 3 |
| 4 -Classification des argiles..... | 3 |
| 4-1-Les minéraux de type 1 : 1 | 3 |
| 4- 2-Les minéraux de type 2 :1 | 4 |
| 4- 3-Les minéraux de types 2 :1 :1..... | 4 |
| 5- Propriétés physicochimiques des argiles..... | 5 |
| 5- 1 -Capacité d'échange cationique (CEC)..... | 6 |
| 5-2-Degré d'hydratation gonflement..... | 6 |
| 5- 3-Surface spécifique des argiles | 6 |
| 5-4-Colloïdalité | 7 |
| 6- Les applications | 7 |
| 7- les types d'argiles | 8 |
| 7- 1- La montmorillonite | 8 |
| 7-2- Kaolin (type de feuillet T-O)..... | 8 |

Chapitre 2 : Les Kaolins

| | |
|---|----|
| 1-Définition | 10 |
| 2-Formation | 11 |
| 2-1-Kaolins primaires résiduelles | 11 |
| 2-2-Kaolins secondaires sédimentaires | 12 |
| 3-Structure minéralogique de la kaolinite | 12 |

| | |
|---|----|
| 4-Morphologie | 13 |
| 5-Composition chimique | 14 |
| 6-Nature des liaisons | 14 |
| 6-1- la liaison covalente ou liaison par électrons partagés | 14 |
| 6-2-la liaison ionique | 14 |
| 6-3-la liaison à caractère ionique partielle ou covalente polarisée | 14 |
| 7- cristallinité | 15 |
| 8-Composition granulométrique des kaolins | 15 |
| 9-Les propriétés des kaolins | 16 |
| 9-1-Propriétés physico-chimiques de la kaolinite | 16 |
| 9-2-Propriétés thermiques..... | 17 |
| 9-3-Couleur | 18 |
| 9-4-Forme et taille | 18 |
| 9-5-dureté | 18 |
| 10-Les métakaolins | 19 |
| 11-1-Compositions chimique et minéralogique..... | 19 |
| 11-1-la composition chimique | 19 |
| 11-2-La composition minéralogique | 20 |
| 12-Principaux usages industriels du kaolin | 20 |
| 12- 1-Céramiques | 20 |
| 12- 2- Réfractaires | 21 |
| 3-Matériaux de construction | 21 |
| 4-Papier | 21 |
| 5-Les applications médicales et cosmétiques | 21 |
| 13Intérêt | 22 |

Chapitre 3 : les géopolymères

| | |
|--------------------------------------|----|
| 1-Définitions des géopolymères | 23 |
|--------------------------------------|----|

| | |
|---|----|
| 2-Historique | 23 |
| 3-Chimie des géopolymères | 24 |
| 4-Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères | 25 |
| 4-1- Matériaux aluminosilicates | 25 |
| 4-2- Solutions alcalines | 25 |
| 5- Le mécanisme pour former un géopolymère | 26 |
| 6-Structure des géopolymères | 27 |
| 7-Propriétés des matériaux géopolymères | 28 |
| 8-Utilisations des géopolymères | 29 |

Partie Pratique

Chapitre 4 :

| | |
|---|----|
| 1- Matériels et Méthodes | 33 |
| 1-1-Matériels utilisés_..... | 33 |
| 2-Réactifs utilisés..... | 33 |
| 3- Matières premières utilisées | 34 |
| 4- Principes des caractérisations physico chimiques | 37 |
| 5- Diffraction des rayons X (DRX) | 38 |
| 6- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) | 39 |
| 7-Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/TD)_ | 41 |
| 8-Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) | 42 |

Chapitre5 :

| | |
|--|----|
| 1- Synthèse des échantillons géopolymères | 44 |
| 1-1-Préparation la solution d'activation : water glass | 44 |
| 1- 2-Formulation des géopolymères_ | 44 |
| 2- Influence de paramètres de synthèse sur la texturation des géopolymères_..... | 46 |
| 2-1-Effet de la température de calcination du kaolin | 46 |

| | |
|--|----|
| 2-1-1-Aspect physique | 46 |
| 2-2-Effet du temps de séchage | 47 |
| 2-3-Effet de la température de séchage | 48 |
| III. Perspectives | 49 |
| Conclusion générale | 50 |

Introduction générale

L'argile est l'un des matériaux les plus anciens utilisé par l'être humain. De part une structure spécifique, ainsi que des propriétés multiples, telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique. [1] Les argiles répondent à de nombreuses indications, elle est déformable, transformable, adhérente, coulante, glissante, fixant et a ainsi de nombreuses capacités parmi lesquelles le transport, la capture, la libération de substances liquides, gazeuses, mais également solides, vivantes, et mortes.

L'un de type des minéraux argileux, généralement aluminosilicates, largement utilisés pour diverses applications industrielles est le kaolin en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques, la calcination de ce matériaux provoque une destruction de la structure cristalline et laisse la place à un matériau amorphe comportant un haut degré de réactivité en milieu basique nommé le métakaolin [2] qui est utilisé dans la synthèse des géopolymères.

Les géopolymères sont une classe d'éco-matériaux innovant à large application, ils sont obtenus au cours d'une interaction de l'aluminosilicate avec un milieu très fortement basique. [3] [4] [5], ces matériaux sont des polymères inorganiques amorphes à faible coût, avec une simplicité de mise en œuvre, un procédé à basse température et de bonne résistance chimique. [6]

L'objet de ce travail porte sur la valorisation du kaolin pour la synthèse des géopolymères.

Le plan de notre travail s'articule autour de cinq chapitres:

- ❖ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les argiles et leurs propriétés
- ❖ Dans le second chapitre la définition des kaolins, usage et leur application.
- ❖ Dans le troisième chapitre des généralités sur les géopolymères et les matières premières nécessaires à leurs formulations, leurs structures et les différents domaines d'utilisation.
- ❖ Le Quatrième chapitre présente les différentes techniques, matériels et méthodes envisagés.
- ❖ Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus et leurs discussions.
- ❖ Pour finir une conclusion générale et les perspectives sont présentées.

Partie Théorique



Chapitre 1

Les Argiles



Les argiles minéralogiques proviennent de la décomposition lente des minéraux primitifs, tels que Feldspaths, Micas...ce sont des silicates d'alumine, plus ou moins hydratés, de formule générale $n \text{SiO}_2 \text{AlO}_3 m \text{H}_2\text{O}$, à structure en feuillets douées de propriétés particuliers par leurs charge négative.

1-Définition des argiles

Argile: tout minéral de faible granulométrie dont la limite étant fixée à $2 \mu\text{m}$.

Les minéraux argileux sont de types quartz, oxydes de titane de très petite taille, ce sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllo silicates hydratés, microcristallins, à structure en feuillets (phyllites) provenant de l'altération des minéraux primaires du sol contenant divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium [7]

Les feuillets sont constitués par l'association de deux à trois unités de base :

Des tétraèdres formés de quatre atomes d'oxygènes équidistants munis au centre d'un atome de silicium ou d'aluminium

Des octaèdres formés de six atomes d'oxygènes ou d'hydrogènes munis au centre d'un atome d'aluminium ou de magnésium

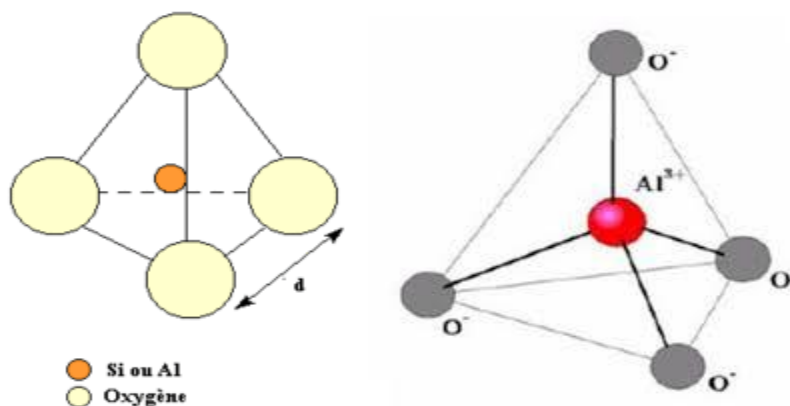


Figure 1.1. Schéma d'un tétraèdre et un octaèdre

2-formation des argiles :

Les argiles se forment de la dégradation des roches sous l'effet de la température physique et sur altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation à eu lieu, l'état d'avancement de cette dégradation explique la grande diversité des argiles [8].

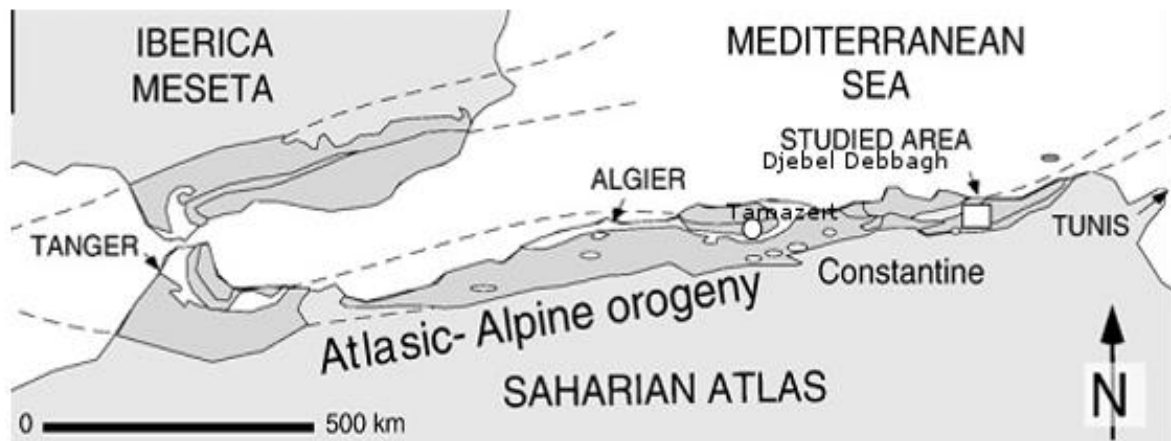


Figure 1.2. Formation du gisement d'Argile de Tamazert et de Djebel Debbagh

3-Structure des argiles :

Les argiles sont des particules formées par l'association des feuillets élémentaires et sont caractérisées par leur surface spécifique, leur capacité d'échange cationique et leur densité de charge surfacique.

Selon la structure chimique des argiles, il est possible de les classer en trois groupes les plus trouvés dans la nature [9]

4 -Classification des argiles :

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types [10]:

4-1- Les minéraux de type 1 : 1 ou (ou T-O) à une couche d'octaèdre (O) et une couche de tétraèdre (T). L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite.

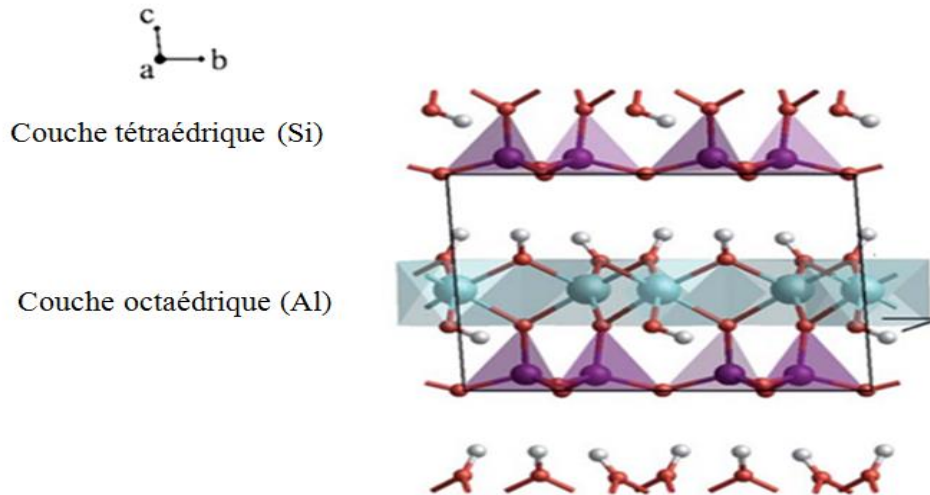


Figure 1.3. Représentation schématique d'une feuille de kaolinite

4-2 Les minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdre (O) encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas.

4-3 Les minéraux de types 2 :1 :1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres. inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite.

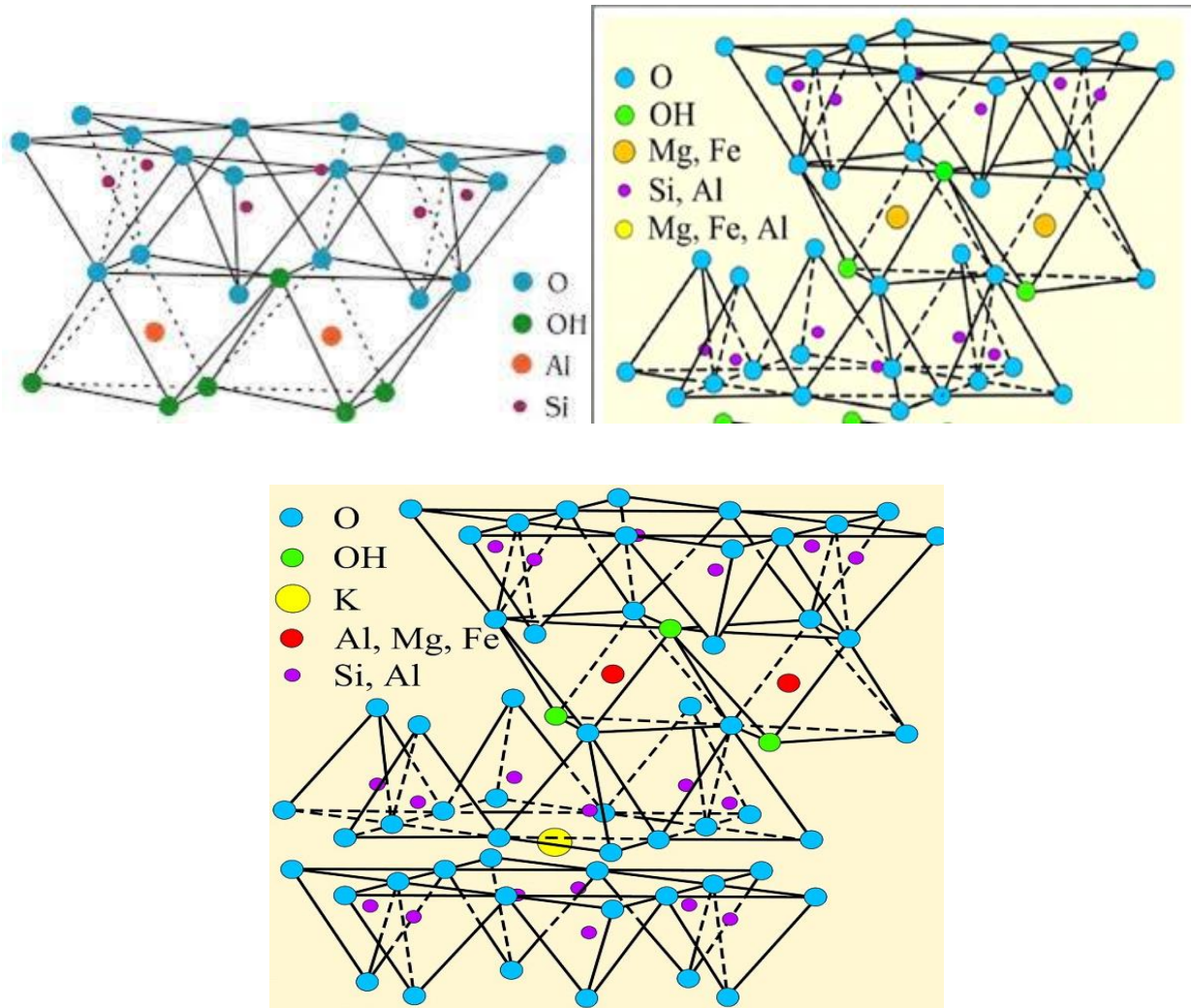


Figure 1.4. Schéma des modèles structuraux des différents phyllo silicates [11].

5- Propriétés physicochimiques des argiles

Les propriétés de minéraux des argiles ont étudiées de façon approfondie à propos des phénomènes physico-chimiques aux interfaces, les caractéristiques des minéraux liées à leur composition chimique et à leur structure et qui jouent un rôle important dans ces phénomènes [12].

5-1 .Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles fixent de façon réversible des cations en solution, la capacité d'échange cationique correspond au nombre des charges négatives susceptibles de fixer des cations dans les interfoliaires. Elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100g de produit [13].

| Minerai | Capacité d'échange cationique (meq/100g) |
|-----------------|---|
| Kaolinite | 3-15 |
| Chlorite | 10-40 |
| Illite | 10-40 |
| Montmorillonite | 80-150 |
| Vermiculite | 100-150 |

Tableau 1.1. Caractéristique des minéraux

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus importantes (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tous les minéraux d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [14].

5-2 Degré d'hydratation GONFLEMENT :

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'introduire dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement qui constitue ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Quelques argiles comme les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses [15].

5-3 Surface spécifique des argiles :

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés: [16] Il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de

Chapitre 1 : Les Argiles

méthylène). L'azote présente une faible affinité pour les espaces inter foliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de Méthylène peut au contraire solvater les actions échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale.

| Type d'argile | Surface spécifique | | |
|---------------|--------------------|-------------|--------|
| | Interne | Externe | Totale |
| Smectite | 750 | 50 | 800 |
| Vermiculite | 750 | Inférieur a | 750 |
| Illite | 5 | 25 | 30 |
| Chlorite | 0 | 15 | 15 |
| Kaolinite | 0 | 15 | 15 |

Tableau 1.2. Valeur de la surface spécifique des grandes familles argileuses.

5-4 Colloïdalité

La colloïdalité a été mesurée par la mise en suspension d'une quantité d'argile donnée, en ajoutant 0,2g de MgO pour permettre la défloculation, après une agitation de 5 min, le mélange est placé dans une éprouvette graduée. Cette propriété est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Après 24h nous mesurons le volume V (ml) occupé par le surnageant. La colloïdalité est mesurée par la formule suivante [17] :

$$C (\%) = 100 - V$$

6 - Les applications

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, ou la médecine. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, et tout particulièrement les smectites, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles gonflantes de la

famille de smectites ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière. Aussi dans l'industrie du papier, textile, cuir et comme adsorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaire contaminées par les métaux lourds, et les colorants Synthétiques [18].

7- Les types d'argiles :

7-1 La montmorillonite : est un minéral argileux de type TOT Apparition de famille smectite, dont le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Parfois il a Une substitution partielle de l'aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente (figure1.5.b.) .la montmorillonite est caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très petite [8]

7-2 Kaolin (type de feuillet T-O) : $(Si_4O_{10}) Al_4(OH)_8$:

La kaolinite est un phyllosilicate de type TO (figure 1.5.a.). On la trouve soit sous forme hydraté ou non. sa formule structurale est $2[Si_2O_5 Al_2(OH)_4]$. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 \AA

La kaolinite présente une structure de type 1:1.

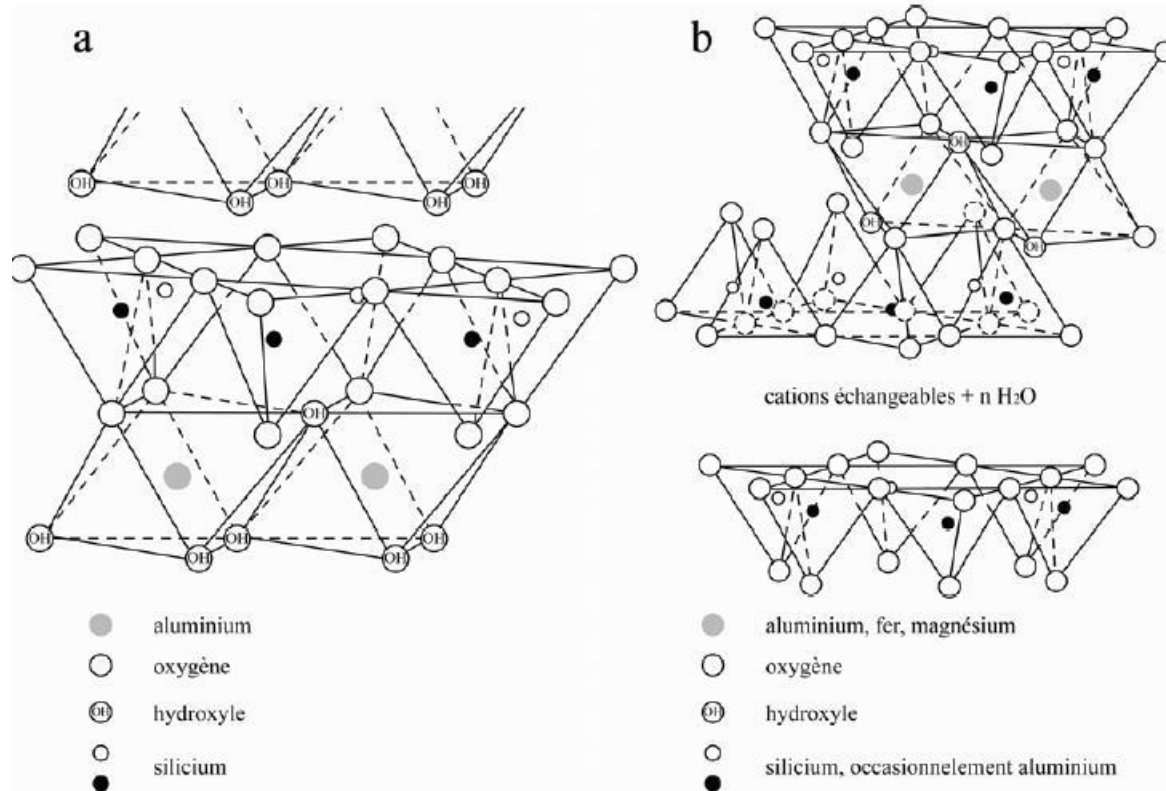


Figure 1.5. Représentation schématique de la structure (a) d'une argile T- de type kaolinite et (b) d'une argile T-O-T de type montmorillonite [18].

Chapitre 2

Les Kaolins



Chapitre 2: Les Kaolins

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de « KAOLING », non d'une ville chinoise située à proximité de Yao chao- Fu dans la province de Jingdezhen, dans les environs de laquelle était exploitée cette fameuse matière base de la porcelaine chinoise à partir de 210 avant J-C. La découverte en Europe de matière semblable a permis la fabrication de la porcelaine dure comparable à la porcelaine chinoise. Par la suite le nom de kaolinite a été réservé à la partie cristalline du kaolin et de certaines argiles [20]. Les plus grands gisements de kaolins sont cependant d'origine sédimentaire. Ces kaolins sédimentaires sont souvent liés à l'érosion de couvertures d'altérations formées sous climat tropical. [21]

1-définition :

Le kaolin est un minéral composé de silicates d'aluminium hydratés, de formule $Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$ et fait partie de la famille des phyllo silicates.

"Kaoling" signifiant terre des hautes collines. La kaolinite qui est le minéral majoritaire du kaolin, les autres membres étant relativement rares tels que, l'halloysite, la dickite, la nacrite...etc. Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les oxyhydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocre) ou vert (Baronnet, 1988).

Le kaolin fait partie de la famille des phyllo silicates de type 1/1, il est constitué d'une succession alternée de feuillets en tétraèdre (silice) et de feuillets en octaèdre (aluminium).

Les deux feuillets sont liés de telle manière que les sommets du feuillet de silice et ceux d'une des couches du feuillet en octaèdre ne forment qu'une seule et même couche. Les couches de bases successives sont maintenues ensemble par les liens d'hydrogène entre les hydroxyles du feuillet en octaèdre et les atomes d'oxygène du feuillet en tétraèdre (Figure 2.1).

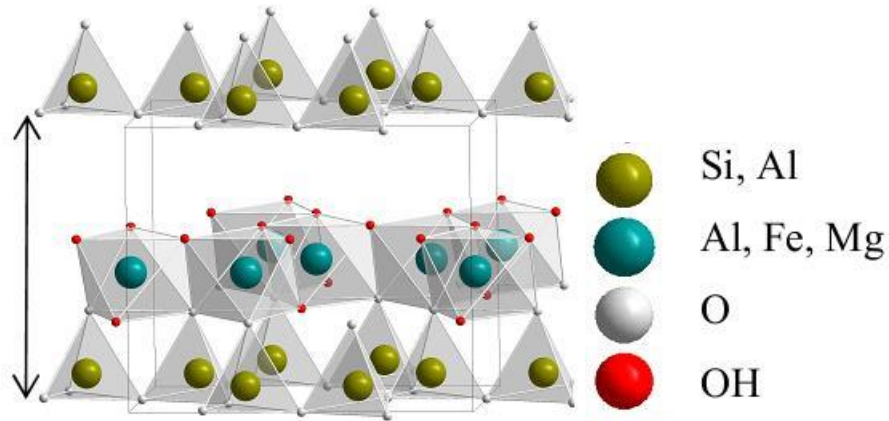


Figure 2.1. Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1:1

Les liaisons inter foliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons d'hydrogène et de la force de Van Der Waal, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement.

2-Formation :

Le kaolin est résultant de la décomposition des granites et des feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale.

On distingue deux origines du kaolin : Primaire et Secondaire [22].

2-1-Kaolins primaires résiduelles :

Dans ce cas, la kaolinite provient de l'hydrolyse de n'importe quel minéral ou verre

Silico alumineux. Par exemple, la formation de kaolinite à partir de feldspath potassique peut s'écrire comme suit :



Certaines matières, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. D'après Helgeson et

Mackenzie [23], la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et ainsi de formation de la kaolinite.

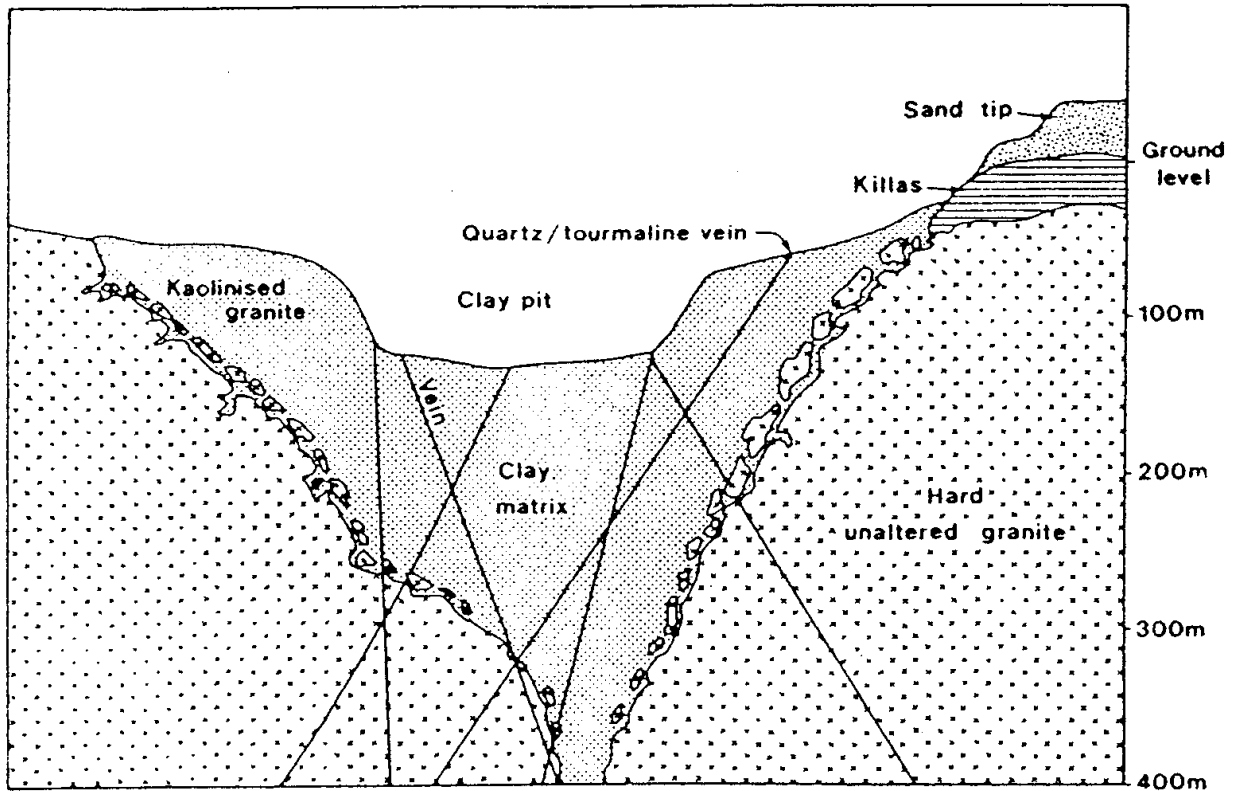


Figure 2.2: Coupe schématique d'un gisement de kaolin primaire [24].

2-2. Kaolins secondaires sédimentaires :

Les kaolins appelés secondaires ont pour origine des kaolins primaires entraînés par les eaux de ruissellement puis déposés [25].

3-Structure minéralogique de la kaolinite :

Les kaolinites sont des minéraux argileux (éléments perdu kaolin) constitués par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale: $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Figure 2.3).

Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres Si O_4 reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium: La kaolinite est un minéral à 7\AA formé de l'empilement d'une couche de cations tétraédriques et d'une couche de cations octaédriques la kaolinite est un phyllo silicate dioctaédrique.

Chapitre 2: Les Kaolins

On peut considérer le feuillet comme un empilement de 5 plans atomiques :

- un plan hexagonal non compact d'atomes d'oxygène : il constitue la base des tétraèdres SiO_4 ,
- un plan d'atomes silicium,
- un plan compact d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles (hydroxyles internes):ce plan est commun entre la couche tétraédrique et à la couche octaédrique,
- un plan d'atomes d'aluminium,
- un plan compact d'hydroxyles (hydroxyles externes).

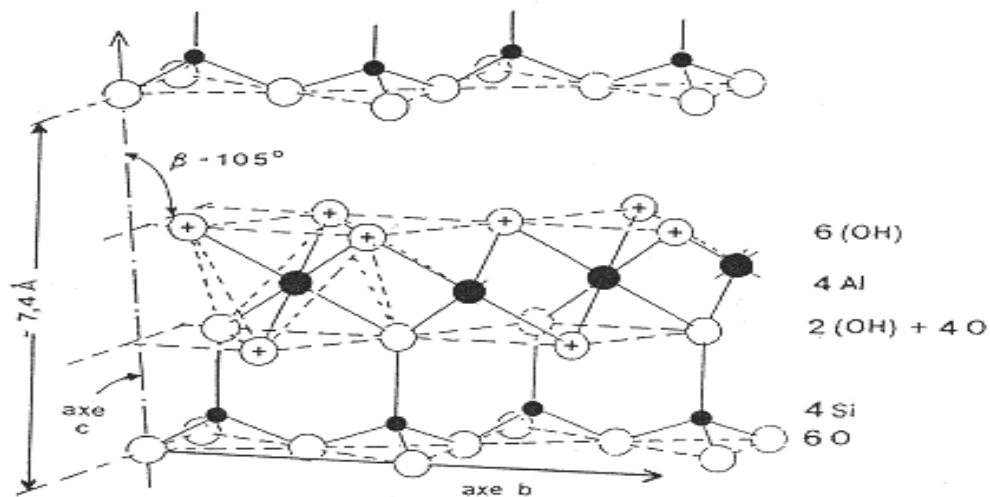


Figure 2.3: Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Les feuillets successifs sont empilés de sorte que les atomes d'oxygènes d'un feuillet sont situés faces à des hydroxyles d'un feuillet voisin. Ainsi des liaisons hydrogènes stabilisent l'empilement [26,27].

4-Morphologie :

La morphologie des cristaux de kaolinite est généralement assez régulière. Ces cristaux se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Figure 2.4), souvent allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angströms.

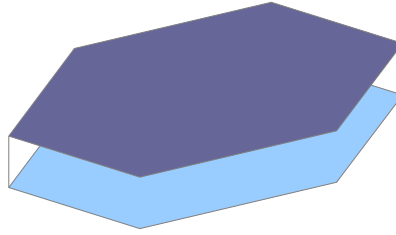


Figure 2.4 : Schéma d'une plaquette de la kaolinite

5-Composition chimique:

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ est la suivante : $\text{SiO}_2 \approx 46,5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 39,5\%$, $\text{H}_2\text{O} \approx 14\%$.

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante, cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. Nous trouvons ainsi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer est faible (Fe_2O_3 inférieur à 2%) au sein des kaolinites naturelles [28].

6-Nature des liaisons:

L'assemblage d'atomes pour former des molécules, nécessite l'établissement de liaisons plus ou moins solides. Dans la matière, on distingue trois types de liaison.

6-1- la liaison covalente ou liaison par électrons partagés :

La liaison covalente est assurée par un doublet d'électrons communs aux deux atomes. Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes. C'est le cas des atomes de silicium et d'oxygène.

6-2-la liaison ionique :

Elle présente un pôle négatif d'un pôle positif. Le bilan global de ce état est le transfert d'un électron de l'élément le moins électronégatif au plus électropositif c'est une liaison polarisée. Cette situation se rencontre lorsqu'il existe une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes

6-3-la liaison à caractère ionique partielle ou covalente polarisée :

Dans cette liaison, l'un des deux atomes, le donneur, fournit un doublet et déjà constitué dans sa

Chapitre 2: Les Kaolins

couche externe, l'autre, l'accepteur reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche externe. C'est le cas des atomes d'aluminium et d'oxygène

7- cristallinité :

Les solides cristallins sont constitués d'éléments, la plupart des casons, dans le réseau chimique, une position définie et régulière. C'est un état peut être ordonné (cristallin) ou désordonné (amorphe).

L'état ordonné se définit lorsque dans le solide, les molécules se rangent les unes par rapport aux autres, selon une disposition géométrique régulière et dépend de leur forme et des points où s'exercent plus particulièrement les forces intermoléculaires.

Les kaolinites ordonnées présentent une excellente régularité minéralogique dans le réseau cristallin donc des zones homogènes plus importantes que les kaolinites désordonnées.

8-Composition granulométrique des kaolins :

Les kaolins sont des roches poly dispersées composés de trois principales fractions de particules :

- 1- la fraction de particules inférieures à 2 microns est attribuée à la kaolinite
- 2- la fraction de particules supérieures à 20 microns est attribuée au quartz,
- 3- la fraction intermédiaire dite poussières composée de particules de 2 à 20 microns.

Chapitre 2: Les Kaolins

9-Les propriétés des kaolin :

Le tableau suivant représente les principales propriétés des kaolins.

| Propriétés | Valeurs |
|---|----------------------|
| Masse volumique (g /cm ³) | 2.60-2.63 |
| Dureté (Mohs) | 2- 2.5 |
| Coefficient de dilatation linéaire (20-700°) | 5-7.10 ⁻³ |
| Conductivité thermique (cal/cm.s.C°) | 4-5.10 ⁻³ |
| Température d'utilisation(C°) | 1400 |
| Résistance à la flexion (kg/cm ²) | 50-210 |

Tableau 2.1. Propriétés générales du kaolin [29, 30]

9-1-Propriétés physico-chimiques de la kaolinite :

Ces propriétés ont été largement étudiées par (Cases et al. 1982 et Murray, 1991). La kaolinite est considérée comme :

- un minéral non gonflant.
- faiblement biréfringente, l'indice de réfraction moyen est de 1.56 (Bundy, 1993).
- les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.
- pH neutres ou basiques.
- chimiquement inerte dans un domaine relativement large de pH (4 à 9).
- blancheur élevée.
- bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment).
- doux et non abrasif.
- plastique, réfractaire.
- faiblement conducteur à la fois de chaleur et d'électricité.

Chapitre 2: Les Kaolins

9-2-Propriétés thermiques

La kaolinite est un minéral réfractaire (température de liquides d'environ 1800 °C), mais en association avec des minéraux comme les micas, les feldspaths ou les carbonates, la température d'apparition d'une phase liquide lors du frittage se trouve abaissée [31]

| Domaine de température | Étapes de la transformation du kaolin |
|------------------------|--|
| Ambiante 110°C | eau de gâchage augmente |
| 110 500 à 600°C | eau de structure augmente. retrait : 20% en volume, 7% linéaire |
| 600 700°C | Kaolinite → métakaolinite: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 700 800°C | Affaiblissement de la structure de la métakaolinite |
| 800 900°C | Décomposition de la métakaolinite → alumine ?, spinal |
| 900 1000°C | Cristallisation de la mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 1000 1100°C | Cristallisation de la cristobalite SiO_2 |
| 1100 1500°C | Développement de cristaux de mullite |
| ≥1500°C | Porosité diminue, retrait de 30% en volume et 10% linéaire ramollissement par vitrification |

Tableau 2.2: transformation du kaolin en fonction de la température de calcination. [32]

9-3-Couleur :

La couleur de kaolin est blanche ou proche du blanc. Cependant la plupart du temps, les éléments de transition sont des impuretés qui influent négativement sur les propriétés du kaolin telles que les minéraux auxiliaires contenant des oxydes, des hydroxydes, des oxydes-hydroxydes, des sulfures et des carbonates, Le fer peut être présent dans le réseau de la kaolinite, on parle alors de fer structural.

Pour choisir la méthode de traitement du kaolin en vue d'obtenir une haute qualité connaissance de l'état du fer et du titane est très importante [33]

9-4-Forme et taille :

Les cristaux de kaolinite sont plats en forme de minces feuillets d'environ 2 μ m d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés.

Différentes mesures peuvent être utilisées. Le paramètre utilisé pour quantifier la morphologie d'un kaolin a varié au fil du temps : en 1980 il s'agissait de l'épaisseur des cristaux, mais dès 1990 l'aspect ratio (rapport du diamètre à l'épaisseur) est devenu plus important [34].

La distribution granulométrique des particules joue un rôle important sur la viscosité des kaolins en suspension. Aujourd'hui, le rapport de d_{75} / d_{25} est utilisé comme caractère industriel de la morphologie des kaolins traités [34, 35].

9-5-dureté :

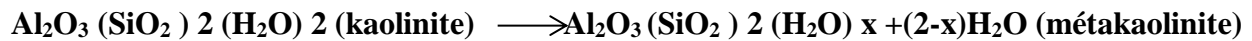
La kaolinite est tendre avec une dureté entre 1 et 2 (de ~ 1.5) sur l'échelle de Mohs ce qui signifie que les kaolins relativement purs ne sont pas abrasifs. Cette propriété est très importante dans beaucoup d'applications industrielles. Puisque le kaolin est plus tendre que presque tous les matériaux avec lesquels il entre en contact, l'usure et l'abrasion de l'équipement est minimal. La présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie bien évidemment ce paramètre [36].

10-Les métakaolins :

Les métakaolins sont obtenus par calcination d'argile kaolinique (silicate d'alumine hydraté) à des températures comprises entre 600 et 900 °C. La température de calcination dépend du degré de pureté en kaolin (autrement dénommé kaolinite) de l'argile kaolinique utilisée.

La calcination entraîne la des hydroxylation et une destruction de la structure cristalline initiale du kaolin. Le composé formé est la métakaolinite (kaolinite calcinée). La durée du traitement thermique utilisée est couramment de cinq heures.

Équation :



La métakaolinite est obtenue pour un taux de dés hydroxylation du kaolin d'environ

88 %. Sa composition stœchiométrique est de type : $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{SiO}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_{0,24}$.

Selon le taux de pureté du kaolin initial.

11-Compositions chimique et minéralogique :

11-1-la composition chimique :

Les oxydes majoritairement représentés dans la compositions chimique du métakaolin sont les oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium et de fer.

Les métakaolins contiennent principalement de l'oxyde de silicium (entre 50 et 55 %) et de l'oxyde d'aluminium (entre 40 et 45 %).

Des exemples de compositions chimiques de métakoalins tirés de la littérature sont présentés dans le tableau 2.3

Chapitre 2: Les Kaolins

| Composition | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | MgO (%) | Na ₂ O (%) | K ₂ O (%) | TiO ₂ (%) |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| [Khatib et al.,1996a] | 52,1 | 41,0 | 4,3 | | | | | |
| [Poon et al.,2001] | 53,2 | 43,9 | 0,4 | 0,02 | 0,05 | 0,2 | | 1,7 |
| [Gruber et al.,2001] | 52,1 | 45,3 | 0,6 | 0,05 | | 0,2 | 0,2 | 1,6 |
| [Staquet et al.,2004] | 55,0 | 40,0 | 0,6 | <0,1 | | 1,6 | | |
| [Batis et al.,2005] | 65,9* | 22,6 | 0,9 | 0,4 | 0,02 | | | |
| | 47,8 | 38,2 | 1,3 | 0,03 | 0,04 | | | |

Tableau 2.3 : compositions chimiques de métakaolins tirés de la littérature

11-2-La composition minéralogique :

La composition minéralogique des métakaolins dépend de la composition chimique de la roche mère du matériau et de son parcours thermodynamique : traitements thermiques (calcination, dés hydroxylation), traitements chimiques, transport par voie humide...

Les oxydes se répartissent dans les phases ci-dessous [37] :

- entre 65 et 85 % de métakaolinite sans hydroxyle résiduel ;
- entre 5 et 25 % de muscovite totalement dés hydroxylée ;
- entre 7 et 13 % de quartz (SiO₂)

12-Principaux usages industriels du kaolin :

A partir de leurs propriétés physico-chimiques citées précédemment le kaolin présente plusieurs applications industrielles.

12-1 Céramiques :

Les argiles sont les matériaux les plus consommés et aussi les plus anciens dans l'industrie de la céramique. La teneur en alumine, la pureté chimique et la couleur à la cuisson, sont les atouts principaux des produits céramiques [38]

Chapitre 2: Les Kaolins

12-2 Réfractaires :

Les matériaux réfractaires sont utilisés dans les processus de production qui impliquent un contact avec des substances corrosives à haute température. Les matériaux réfractaires doivent être inertes avec les substances avec lesquelles ils sont en contact, ils doivent être résistants mécaniquement et stables thermiquement ($T_{\text{fusion}} > 1500^{\circ}\text{C}$). Les principales utilisations de l'argile réfractaire conc, les nacelles, cornues, et pot de verrerie, utilisés dans les industries métallurgies [39,40]ernent la fabrication de briques réfractaires, de chamottes (argile cuite utilisée comme «dégraissant » dans les produits céramiques) et de divers ustensiles accessoires, tels que des creusets

12-3 Matériaux de construction :

Le kaolin est employé dans l'industrie du bâtiment ou dans la fabrication de ciment [41].

Le kaolin, en tant que source d'alumine, en remplacement des argiles communes, riches en fer, permet d'éviter la présence de fer pour la production de ciment blanc, ainsi que les fabricants de mortiers et de bétons techniques.

12-4 Papier :

Le plus grand utilisateur du kaolin est l'industrie papetière où il est employé comme matériau de remplissage (charge, voir plus loin) dans la feuille et comme couchage à sa surface. Les propriétés qui sont importantes pour le couchage du papier sont la dispersion, la blancheur, la douceur, la résistance de la pellicule à la rupture, la réceptivité à l'encre, qui conditionnent la qualité d'impression.

12-5 Les applications médicales et cosmétiques :

Le kaolin a une longue tradition d'utilisation dans :

*Des applications médicales (employé comme diluant et complément dans des médicaments et cataplasmes, comme par exemple en mélange avec de la morphine.)

Chapitre 2: Les Kaolins

*Des applications cosmétiques.(Les fonds de teint sont un mélange de la poudre teintée et parfumée employée pour améliorer l'aspect de peau)

Ces marchés exigent les niveaux les plus élevés de pureté et des spécifications de produit qui, naturellement, ont un coût assez considérable [36].

Le kaolin a de très nombreux usages. Quelques-uns sont présentés dans le Tableau2.4

| Rôle | Utilisation |
|------------------------------------|---|
| Couchage | Couchage de papier, peinture, encre. |
| Charge | Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum. |
| Matière première | Catalyseurs, fibre de verre, ciment, industrie du bâtiment, céramique, plâtre, filtre, émaux, fonderie, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite. |
| Diluant, adsorbant ou Transporteur | polissage, engrais, insecticide, détergent, produits pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie de cuirs. |

Tableau2.4 : Les usages du Kaolin .

12-Intérêt :

L'utilisation des argiles brutes, sans prétraitement thermique, telles que le kaolin serait une solution pour diminuer les émissions de gaz à effet de serre et les coûts de fabrication. Cette substitution permettrait en même temps un gain énergétique en dépassant l'étape de traitement thermique des argiles. Même avec l'activation thermique de l'argile pour aboutir au métakaolin, le procédé de calcination reste respectueux de l'environnement par rapport à la production de ciment Portland puisque la température de calcination nécessaire au cours de traitement thermique pour produire le métakaolin beaucoup plus faible et émet 80 à 90% de moins de CO₂ que le ciment portland (RR)[42]....

Chapitre 3

les Géopolymères



Avec la prise de conscience de la menace liée aux émissions de CO₂ au début des années 90, plusieurs recherches évoluent vers le développement de nouveaux matériaux plus économiques et plus écologiques. Les géo polymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux traditionnels grâce à leur stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides et/ou réducteurs. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Davidovits, 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 [43].

1-Définitions des Géopolymères:

Les géopolymères sont des éco matériaux de type polymères inorganiques aluminosilicates obtenus par activation à température ambiante, d'une source alumino-silicatée à faible teneur en calcium par une solution d'hydroxyde alcalin [44]. Ce type de matériaux a l'avantage de pouvoir être formulé à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin, comme les cendres volantes[45,46], les laitiers de hauts fourneaux ou de minéraux naturels comme les argiles [47,48].

2-Historique :

Suite aux multiples incendies catastrophiques survenus en France dans la période allant de 1970 à 1973 et dont la gravité est attribuée pour la plupart aux matériaux de décoration de type polyester utilisés [49]; [50], il est devenu impératif de produire sur le marché de nouveaux matériaux plastiques qui résistent au feu, des matériaux ininflammables et incombustibles. C'est dans ce contexte que Davidovits décide d'orienter ses travaux vers la conception de nouveaux matériaux. Dans cette quête, il remarque une similarité dans les conditions de synthèse de certains matériaux plastiques organiques d'une part, et de minéraux feldspathoïdes et zéolites résistants au feu d'autre part. Ces deux types de synthèse se déroulent en milieu alcalin concentré, à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 150° C [49], [4]. Enfin, la revue de la littérature montre qu'à cette période, l'exploitation de la géochimie de ces minéraux pour l'élaboration de liants et des polymères minéraux n'est pas encore assez investiguée [60]

Chapitre 03 : les géopolymères

Dans la période allant de 1973 à 1976, aux premiers géopolymères et leur application dans le domaine des matériaux de construction [50]. Ce sont des panneaux géopolymères agglomérés **résistants au feu**, sorte de matériau composite constitué d'une matrice de copeaux de bois recouverte par un géopolymère.

Ce géopolymère était synthétisé à partir d'un mélange de kaolinite, de quartz et d'une solution d'hydroxyde de sodium, à une température variant de 130 à 200 °C [4].

En 1983 ceci a abouti à l'élaboration d'un ciment possédant des propriétés mécaniques intéressantes et résistant aux acides.

Ce ciment présente notamment une résistance à la compression de 20 MPa, quatre heures après un maintien à 20°C [50].

Les propriétés intéressantes des géopolymères (**incombustible et inflammable**) ont dès lors suscité de nombreux travaux scientifiques pour leur potentielle application industrielle [57]. Ces matériaux sont actuellement considérés comme des alternatives aux matériaux traditionnels (plastiques, céramiques, ciment portland) et des efforts croissants de recherche sont entrepris à travers le monde pour leur possible utilisation dans divers domaines. [61]; [56]; [5].

3-Chimie des géopolymères :

La structure des géopolymères peut être décrite comme une structure tridimensionnelle analogue à celle des zéolithes, composée de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , ces tétraèdres constituant le réseau sialate qui est l'abréviation de silico-oxo-aluminate. Cette nomenclature repose sur le caractère amorphe de ces matériaux et sur la coordinence des éléments silicium et aluminium [62]. La formule chimique des géopolymères se présente sous la forme [60].



Avec: z : le rapport molaire Si/Al

M^+ : un cation monovalent

n: le degré de polymérisation

w: la quantité d'eau dans le matériau [60]

4-Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères:

Les matières premières utilisées pour synthétiser les géopolymères sont: les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines.

4-1 Matériaux aluminosilicates:

La kaolinite et la métakaolinite ont été les premières à être utilisées comme sources d'aluminosilicate pour la synthèse des géopolymères [50]. Les travaux de Xu et *al.* (2000) ont montré qu'en plus de la kaolinite ou de la métakaolinite, un grand nombre de matériaux naturels aluminosilicates peuvent être potentiellement utilisés pour la synthèse des géopolymères. Nous pouvons citer entre autres: la stilbite, la sodalite, l'augite, l'andalousite, l'illite, et l'anorthite [48]. En plus de ces minéraux naturels, de nombreux autres matériaux riches à la fois en oxydes de silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3) peuvent être utilisés: les cendres volantes, les scories volcaniques, les laitiers des hauts fourneaux, les pouzzolanes et les cendres des cosses du riz [58]; [59]; [63]; [64]; [65]

Notons qu'il reste impossible de prédire quantitativement si un matériau aluminosilicate est indiqué pour la géopolymérisation [48].

4-2 Solutions alcalines :

Les solutions alcalines (solution activatrice) utilisées pour la synthèse des géopolymères, sont des mélanges d'hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3). Des travaux ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle ne contenant que l'hydroxyde alcalin [52]. De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium par rapport à celle d'hydroxyde de potassium favorise la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères [48].

5- Le mécanisme pour former un géopolymère :

Le mécanisme de la réaction de géopolymérisation n'est pas encore entièrement élucidé, les travaux sur le processus de cette réaction étant encore récents par rapport à la découverte des géopolymères. La majorité des mécanismes proposés dans un premier temps consistait en deux étapes :

Une dissolution du minéral d'aluminosilicate dans la solution alcaline activatrice, suivie d'une polycondensation conduisant à un gel amorphe [48].

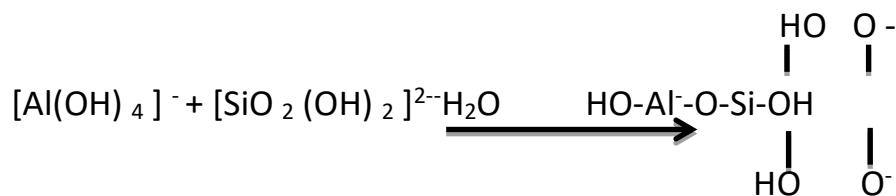
Des études plus récentes proposent un mécanisme de réaction selon trois étapes [66]:

-**La déconstruction** : il s'agit de la dissolution de l'aluminosilicate dans la solution alcaline, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al pour former des précurseurs réactifs Si(OH)_4 et Al(OH)_4^- dans la solution.

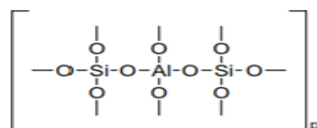
- **La polymérisation** : les monomères Si(OH)_4 et Al(OH)_4^- réagissent entre eux pour donner les oligomères $\text{AlSi}_2\text{O}_2(\text{OH})_8^-$ d'aluminosilicates qui se condensent en un gel .

- **La stabilisation** : le gel formé subit probablement une réorganisation pour donner un grand réseau.

La réaction de géopolymérisation peut être illustrée par les équations suivantes[56]:



Polycondensation



Notion de water glass

Le « **water glass** » ou **verre liquide** a été défini dans « Manuel of Chemical Technology » de Van Wagner comme tout **silicate alcalin soluble** [67], d'abord observé par van Helmont en 1640 comme une substance fluide apparaissant lorsqu'on fait fondre du sable (silice) avec un excès d'alcali. Glaubera en 1648 produit ce qu'il a appelé de la « Silice fluide » à partir de potasse et silice. Egalement von Fuchs en 1825 a obtenu du « Verre liquide » (wasserglass) par réaction d'acide silicique avec un alcali et le produit résultant était soluble dans l'eau [67].

Les matériaux du type « water glass » peuvent également être obtenus par attaque à chaud des produits silicieux par des bases concentrées selon cette réaction:



6-Structure des Géopolymères :

La majorité des géopolymères synthétisés à partir des diverses sources de matières premières sont des mélanges de particules cristallines et/ou semi cristallines d'aluminosilicates avec un gel amorphe d'aluminosilicate [68]. Selon Davidovits, les géopolymères ont une structure macromoléculaire semblable à celle des zéolites; mais sans un ordre régulier sur une grande distance. [52]; [56]

En se référant au modèle poly(sialate) proposé par Davidovits, le rapport atomique Si/Al influence la structure des géopolymères. Un ratio faible de Si/Al (1, 2, 3) confère un réseau 3D qui est très rigide. L'augmentation du rapport Si/Al fournit un caractère polymérique au matériau (Institut Géopolymère, 2012).

La figure 3.1 présente la structure proposée par Davidovits pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo). Dans cet édifice, les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 s'enchaînent de façon aléatoire en offrant une structure désordonnée qui possède des cavités occupées par des cations alcalins [69]

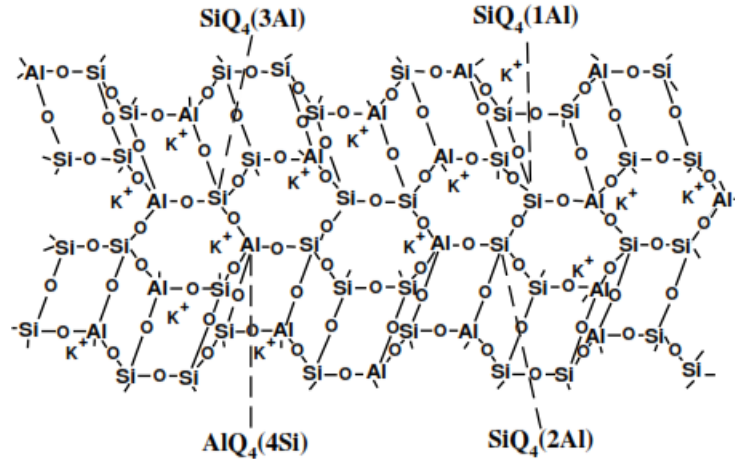


Figure 3.1. Structure proposée pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) [69]

7-Propriétés des matériaux géopolymères :

La synthèse des géopolymères à partir de diverses sources de matières premières aluminosilicates offre la possibilité d'obtenir des matériaux possédant des propriétés physiques et/ou chimiques variables

- ❖ Géopolymères possèdent de très grandes **résistances mécaniques** et se solidifient rapidement à la température ambiante ou peu élevée.
- ❖ Une **résistance à la compression** de l'ordre de 20 MPa peut être obtenue après 4 heures de séchage à 20 °C et de l'ordre de 70 à 100 MPa après 28 jours. Les ciments géopolymères ont un faible retrait [71]; [70]; [72]; [73].
- ❖ Ils ont la capacité de **résister au feu** et aux agents atmosphériques, chimiques et biologiques pendant plusieurs dizaines de milliers d'années comme le granite.
- ❖ Bonne **résistance à l'abrasion**, en particulier lorsqu'il est mélangé avec remplissage de PTFE.
- ❖ Haut niveau de **résistance** à une gamme de différents acides et les solutions à **base de sel**.
- ❖ Faible **conductivité thermique** [71], en capsulation des métaux lourds [74]. [75]
- ❖ La teneur en alcalis ne présente aucun danger pour les ciments géopolymères comparée aux ciments Portland [76].

Les propriétés des géopolymères peuvent être améliorées en faisant une adjonction des cendres volantes au metakaolin (Pacheco-Torgal etPlusieurs travaux [3]; [77] montrent que la

Chapitre 03 : les géopolymères

structure des géopolymères présente une faible perméabilité, favorisant leur utilisation pour l'immobilisation des métaux toxiques. D'après Davidovits, l'utilisation du ciment géopolymère dans le génie civil pourrait réduire les émissions de CO₂ de l'industrie cimentière actuelle de 80 %. [69]

8-Utilisations des géopolymères :

Le rapport atomique Si/Al dans la structure du poly(sialate) détermine le domaine d'utilisation des matériaux géopolymères (Tableau 3.1).

| Classification | Structures des monomères | Utilisations |
|---|-----------------------------------|--|
| Poly(sialate) PS Si/Al=1 | $M_n - (-Si-O-Al-O-)_n$ | Brique, céramique, protection anti-feu, isolation thermique, médecine. |
| Poly(sialate-siloxo) PSS Si/Al=2 | $M_n - (-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$ | Ciment et béton à teneur faible en CO ₂ , encapsulation des déchets toxiques et radioactifs, résistance au feu. |
| Poly(sialate-disiloxo) PSDS Si/Al=3 | $M_n - (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n$ | Protection anti-feu (composite en fibre de verre), composite (résistance à la chaleur de 200 à 1000 °C), équipement de fonderie. |

Tableau 3.1. Classification des structures poly(sialates) et leurs utilisations (Davidovits, 1988).

Compte tenu des propriétés physiques et chimiques des géopolymères, des progrès technologiques ont été faits dans le sens du développement de leurs applications: génie civil, automobile, aérospatiale, métallurgie, fonderie non-ferreuse, plastiques, gestion des déchets, architecture, restauration des bâtiments, etc. [3]; [4]; [5]

Dans le génie civil, on note l'élaboration de nouveaux ciments géopolymères à l'instar du ciment américain PYRAMENT ultra rapide et à haute performance, commercialisé aux États-Unis

Chapitre 03 : les géopolymères

depuis 1988. Il est un produit idéal pour la réparation et la construction des pistes d'atterrissage en bétons [4].

Dans l'aérospatiale, on note l'utilisation des moules et des outils en géopolymères réfractaires pour le coulage en toute sécurité des alliages très corrosifs Aluminium/Lithium à l'état liquide (Institut Géopolymère, 2012).

Dans le domaine automobile, on note l'utilisation du composite carbone géopolymères pour la protection thermique des voitures de courses (Institut Géopolymère, 2012).

Dans le domaine du traitement des déchets, on note l'utilisation des ciments géopolymères pour l'encapsulation des déchets toxiques et radioactifs.[3]

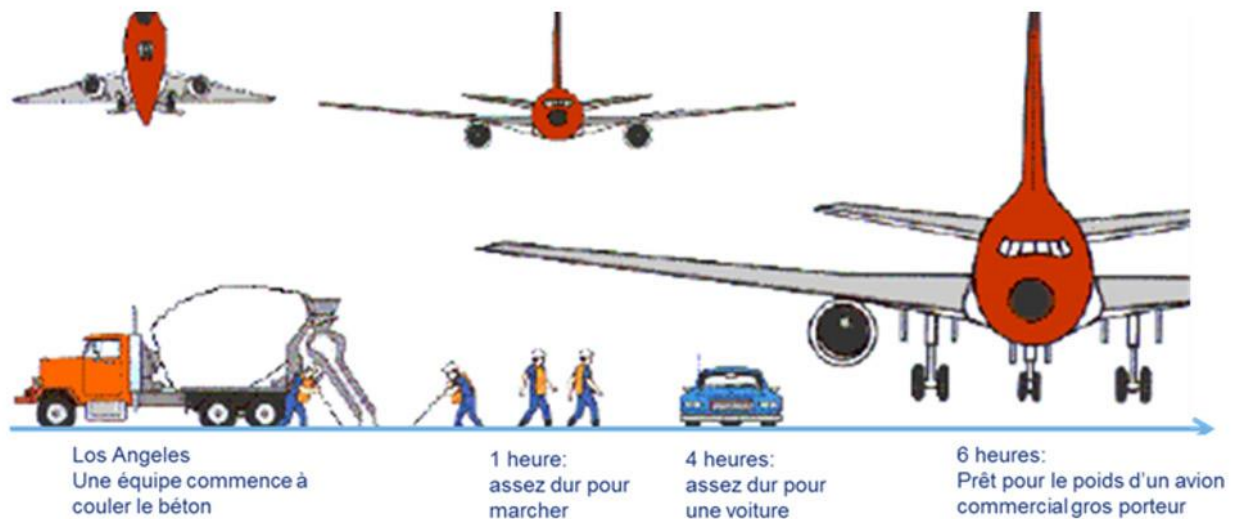


Figure 3.2. Application des géopolymères dans l'élaboration du ciment Pyrames



Figure 3.3. Application des géopolymères dans l'industrie du fusible et dans la décoration Ils sont également utilisés dans la rénovation structurelle sous forme de composites en fibre à base de géopolymère [60].

La figure 3.3 résume les applications réussies réalisées depuis 1979 avec des géopolymères de différents types suivant le rapport Si/Al.

D'autres applications des géopolymères :

- Applications ignifuges de haute technologie, intérieur de l'avion;
- médecine (biomatériaux et comblement osseux.)
- Industrie militaire et aérospatiale;
- Panneaux de géopolymères mousseux (expansés) pour isolation thermique;

Chapitre 03 : les géopolymères

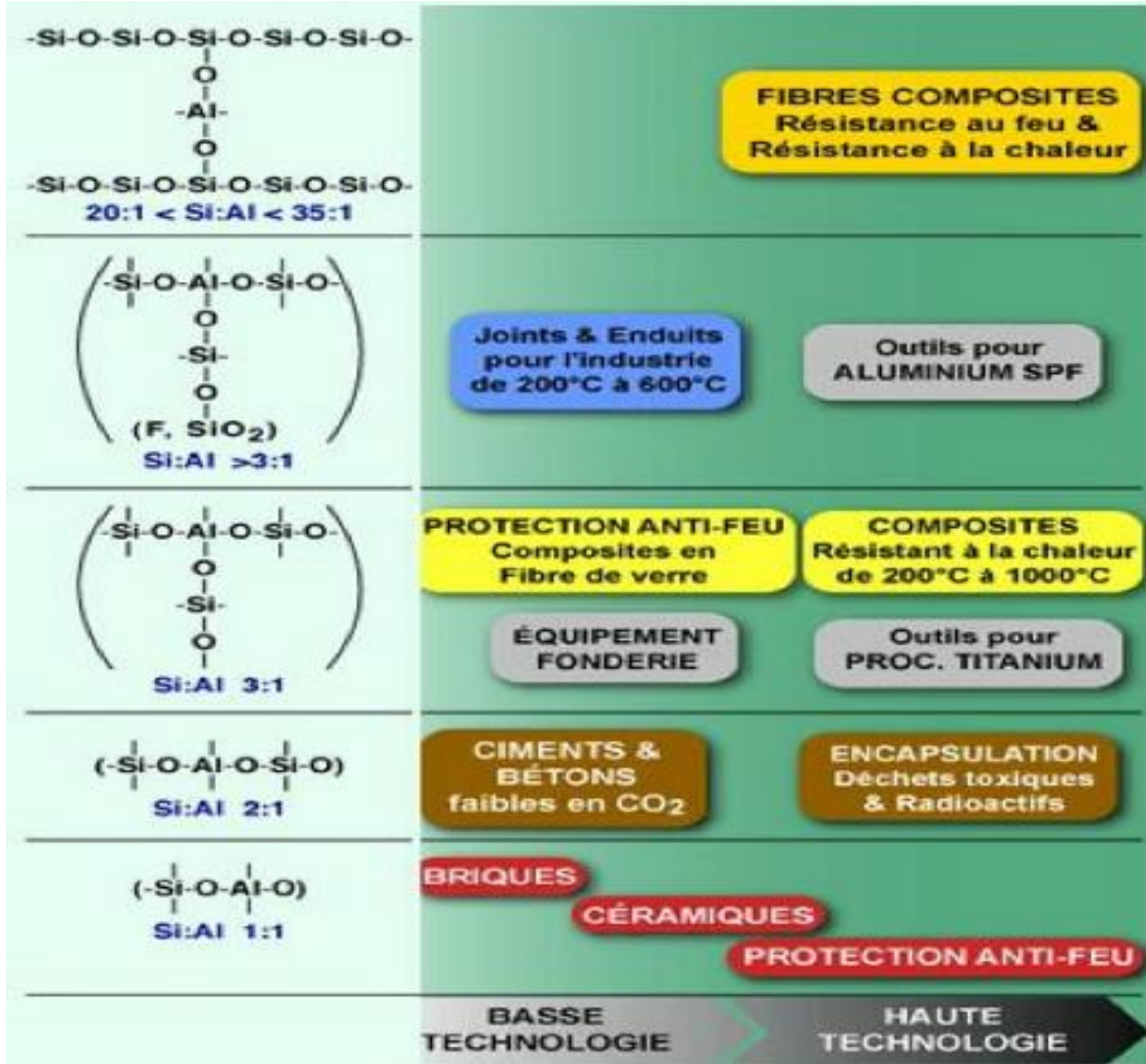


Figure 3.4. Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure.

Chapitre 4

Matériels et Méthodes



Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

Ce chapitre décrit les matières premières adoptées pour la synthèse des différents échantillons géopolymères et leurs méthodes d'élaborations ainsi que le matériel utilisé.

Le matériau faisant l'objet de ce travail est l'argile de Djbel Debagh (DD3), cette argile présente d'excellentes propriétés avec une forte teneur en alumine et en silice.

1- Matériels et Méthodes :

1-1 Matériels utilisés

pH-mètre: Le pH des différentes solutions ont été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique muni de deux électrodes combinées, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température.

Balance analytique: Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique.

Four: Les calcinations ont été réalisées dans un four électrique avec limiteur de température de marque KR 170 E et de température maximum de 1200°C.

Étuve: Une étuve de laboratoire est un appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique et permettant d'effectuer divers traitements thermiques à température régulée.

Une plaque chauffante VELP scientifique: La plaque chauffante électrique est un uniforme de la chaleur dispositif utilisé en laboratoire menée d'un agitateur. La machine utilisé haute qualité fils d'alliage à chauffage, avec des fonctionnalités de propre et pratique.

2-Réactifs utilisés:

- Hydroxyde de potassium NaOH
- Acide nitrique HNO₃
- Acide chlorhydrique HCl
- Dioxyde de silicium (SiO₂)

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

- Water glass (synthétisé au niveau de laboratoire)

-Bleu de Méthylène

3- Matières premières utilisées

3.1 Kaolin

Notre étude dans ce chapitre, concerne l'argile naturelle en abondance dans l'Est Algérien: l'argile de Djebel Debagh DD3, dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouve, d'une manière générale, des sources thermales réputées. Principalement utilisées

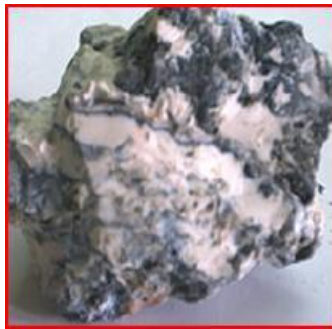


Figure 4.1. Echantillon brut de kaolin DD3

Toutes les analyses ont été réalisées avec le matériau argileux réduit en poudre de granulométrie inférieure ou égale à 0.02 mm.

Le kaolin utilisé dans ce travail a subi les opérations unitaires suivantes:

✓ **Séchage à l'étuve**

Cette étape sert à réduire le taux de l'humidité dans les échantillons solides et poudres de

Kaolin pour faciliter le broyage et le tamisage

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

✓ Broyage

Le broyage permet de réduire la taille des grains du matériau. Un mortier en porcelaine a été utilisé pour cette opération (figure 4.2).



Figure. 4.2 : Le broyage du kaolin brut.

✓ Tamisage

Cette opération permet d'éliminer les agglomérats et d'obtenir une granulométrie bien déterminée. L'argile obtenue par broyage a été tamisée à travers un tamis de maille **125 μm** (**Retsch®**)



Figure. 4.3. Le tamis utilisé.

✓ **Calcination**

La calcination est un traitement thermique effectué en présence de l'air sur des corps solides utilisée en métallurgie pendant, pour transformer les métaux en leurs oxydes ou la transformation du calcaire en chaux et la destruction totale de la matière organique, qui en présence d'oxygène, conduit à sa volatilisation sous forme de dioxyde de carbone. La calcination consiste à introduire une quantité de poudre de kaolin (Figure 4.4.) à différents température pendant 4 heures [78].



Figure 4.4. : Four programmable de marque Nabertherm

4-Principes des caractérisations physico chimiques:

Le **tableau IV.1** montre les résultats de l'analyse chimique d'argile brute utilisée dans cette étude. Les résultats de la composition chimique d'argiles DD3 nous est été fournis par la société de céramique de Guelma ETER..

| Composants | DD3 |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 41,97 |
| Al ₂ O ₃ | 38,00 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,12 |
| MgO | 0,07 |
| CaO | 0,20 |
| Na ₂ O | - |
| K ₂ O | - |
| TiO ₂ | - |
| BaO | - |

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

| | |
|-----------------|-------|
| SO ₃ | 0,75 |
| NO ₂ | - |
| MnO | 1,34 |
| PAF* | 16,80 |

PAF* : la perte au feu

Tableau 4.1 : Composition chimique des argiles non calcinée exprimée en pourcentage massique d'oxyde.

5- Diffraction des rayons X (DRX) :

Les propriétés minéralogiques des matières premières et des matériaux synthétisés ont été déterminées à l'aide des analyses par diffraction des rayons X, destinées à la détermination des phases cristallines des échantillons soumis à ces analyses. Cette technique d'analyse est fondée sur l'interaction entre les rayons X et la matière. Lorsque la longueur d'onde (λ) d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires (d_{hkl}) d'un cristal ou d'une poudre, il y a interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg

[79] .
$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Avec

- d = distance interréticulaire (Å)
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) (rad)
- n = ordre de réflexion (nombre entier)
- λ = longueur d'onde des rayons X (Å)

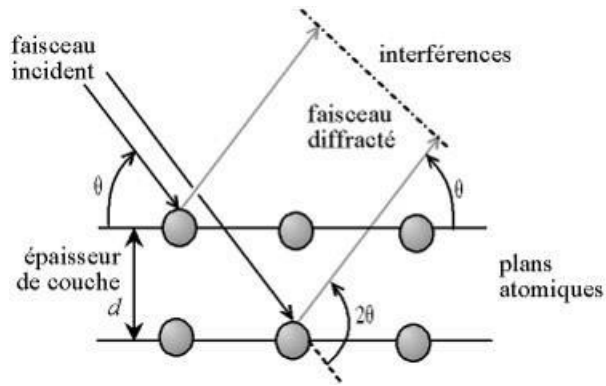


Figure 4.5 : Schéma de la méthode de Bragg pour la diffraction de rayons X.

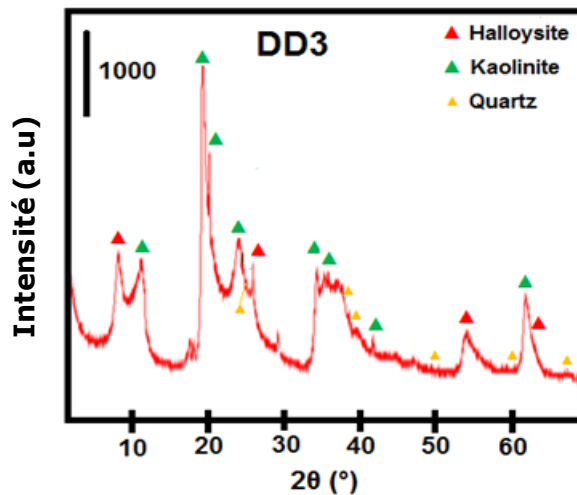


Figure 4.6.: Diffractogramme du kaolin DD3 [80].

6- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR):

La spectroscopie infrarouge est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles ; En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon [4].

La préparation de l'échantillon consiste à mélanger la poudre (1 %) préalablement séchée avec (99 %) de KBr et de former avec ce mélange une pastille de 10 mm de diamètre.

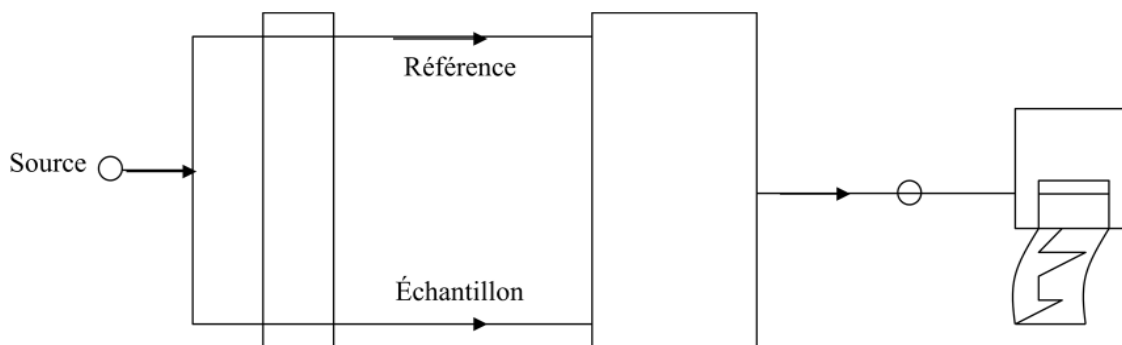


Figure.4.7 Schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau [81].

Une source de lumière IR émet un rayonnement qui est affaibli en fonction des fréquences qui traverse l'échantillon. Le rayonnement résultant est enregistré et transformé électroniquement en un spectre. Le détecteur a la charge de saisir le rayonnement sortant et de transformer les signaux optiques en signaux électriques. Le plus utilisé est le détecteur dit DTGS (sulfate de tri glycine deutérium).

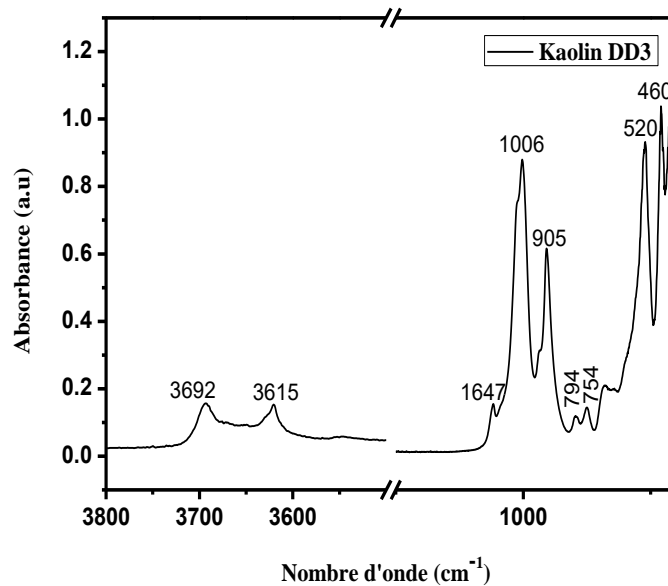


Figure.4.8 Spectre IRTF du kaolin DD3 [80].

7-Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/TD) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à enregistrer les pertes de masse d'un échantillon de matériau en fonction de la température, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations étant souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

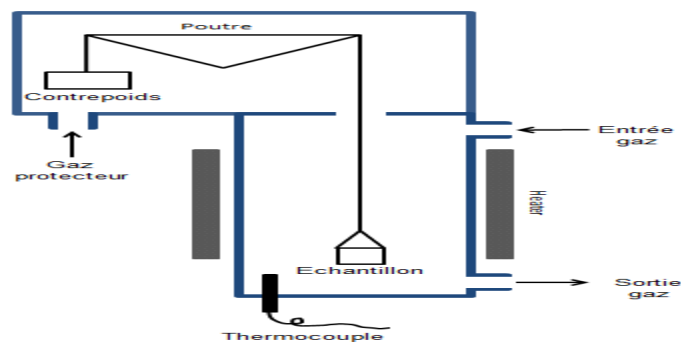


Figure 4.9 . Représentation schématique d'une ATG.

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

Pour cette analyse, la masse d'échantillon à analyser est comprise entre 10 et 20 mg. Le matériau est placé dans un porte-échantillon en céramique d'une balance de précision. Ce porte échantillon est introduit dans un four permettant de soumettre le matériau à des cycles de températures (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant l'évolution de sa masse en fonction de la température de manière continue. Les diagrammes qui sont présentés correspondent à la perte de masse en fonction de la température, et à la courbe dérivée de cette première.

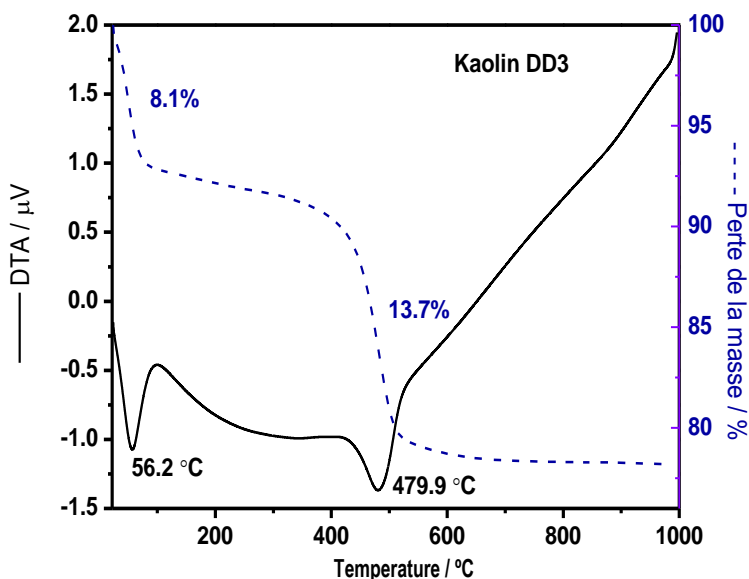


Figure 4.10 Courbe ATD/TG du kaolin DD3 [80] .

8- Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) :

La spectrométrie de fluorescence X est une technique permettant l'analyse élémentaire; cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X), et permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eaux, ciments, polymères, verres... etc, cependant, elle ne permet pas de doser les éléments légers (faible numéro atomique Z) : la mesure des teneurs en

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

hydrogène H, lithium Li et du fluor F est délicate

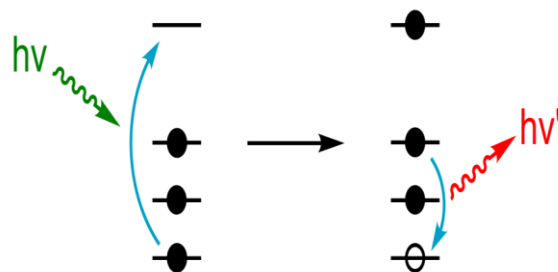


Figure 4.11. Représentation schématique de la fluorescence X.

Les references de la partie théorique

- [1] HERNOT François(2016), L'ARGILE, SON UTILISATION A L'OFFICINE , Thèse pour le Diplôme d'État de Docteur en Pharmacie, université deangers UFR sante.
- [2] Raphaëlle POUHET(2015), vers une utilisation rationnelle des métakaolin flash] ,these de doctorat de Universit´ e Paul Sabatier – Toulouse
- J. [3]Hermann E., Kunze c., Gatzweiler R., Kiebig G. and Davidovits, (1999). Solidification de différents résidus radioactifs avec le géopolymère pour une stabilité à long-terme. *Géopolymère 99 Proceedings*, 1-15.- Institut des Géopolymères. Articles sur les géopolymères
- [4] Davidovits J., (2002). Geopolymer Conference: 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. October 28-29, Melbourne (Australia), 16 p.
- [5] Liew Y. M., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri A. M., Luqman M., Khairul Nizar I. and Heah C. Y., (2011). Investigating the possibility of utilization of kaolin and the
- [6]Prune STEINS(30/09/2014), Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères, thèse de doctorat de l'université de LIMOGES .
- [7] Caillere S, Henin S (1966). Et Rautureau M. Minéralogie des argiles : Tome I. Et II. Paris.
- [8] GAOMBALET Jérôme(2004), Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage .Ecole polytechnique. P.30.
- [9] P.DUCHAUFOR (2001), Introduction à la Science du Sol, 6^{ième} édition, Dunod, Paris .
- [10] T.CHERIFI, K.HARBI (2005/2006), « Analyses physico-chimiques des sous produits du kaolin GW1 et GW2 du complexe d'El Milia ».Mémoire de fin d'étude de l'université de Béjaia.
- [11] L.BOUNA (02/11/2012), « fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO 2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux ». Mémoire de doctorat de l'université de Toulouse.
- [12]. R. Calvet. (2003) « Le sol propriétés et fonctions tome 1 constitution et structure, phénomène aux interfaces» édition France agricole Dunod , pages 122-123.
- [13]. M. ghayaza. (2012) Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barriers argileuse des sites de stockages déchets. Thèse de Doctorat ; Orléans.
- [14] J. M. Adams and S. Evans(24/04/1978), Determination of cation-exchange capacity (layer charge)of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K.

- [15] R. Calvet. (1973) Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. Ann. Agronomie, 24 (1), 77-133.
- [16]. K.S. Sing and J. Gregg. (1982) Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York.
- [17] Gillot, E. Jack (1998), Clay engineering geology. John Wiley et Sons, Inc .
- [18] M.A. ELDIB et al (1978). Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinkink
- [19] M. Bouvet ; 2005 , Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia.
- [20] Z. Zhou et W.D. Gunter (1992). "The nature of the surface charge of kaolinite"; Clays. And. Clay Minerals, Vol 40N°3, pp365-368.
- [21] O. LIETARD , Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins, Thèse, Nancy, INP Lorraine , 280, 197
- [22] F. Roussac et A. Roussac (1994), « Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes », 2ème édition, Edition Masson .
- [23] COVAPHOS II Volume 4 (2006). EVALUATION DU POUVOIR ADSORBANT DU PHOSPHATE NATUREL DANS LE TRAITEMENT DES REJETS TEXTILES : COMPARAISON AVEC LE CHARBON ACTIF. N. BARKA1 , A. NOUNAH2 , A. ASSABBANE1 , Y. AÏT ICHOU1.
- [24] Rashid. M. A, Buckley. D. E, Robertson. K. R, Geoderma, 8, pp 11-18, 1992
- [25] Upendra Kum (octobre 2011), International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 2, No. 5, Thermodynamics of the Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solution on NCRH.
- [26] Nathalie Fagel (2005), " Géologie des argiles, chapitre 3, département de géologie, unité argile et paléoclimat (URAP) ". Université de Liège Belgique.
- [27] M. Eslinger, D.J Peaver (1988). "Clay Minerals for the Petroleum Geologists and Engineers ". SEPM Short Course Notes, v.84(2), p. 464-465. Review written by P.A. Schroeder.
- [28] S. CAILLERE, S. HENIN, M. RAUTUREAU (1982), Minéralogie des argiles, Paris, Masson, 189.
- [29] M. A. HILMI (1997), "Métallurgie", Ed. ANGELOT, Egypte, p. 100-300.

[30] R. ARTHAR, ET V. HIPEL(1961), "Les diélectrique et leurs applications", Ed. DUNOD, Paris, p. 232-234 .

[31]Holm J.L., (2001). Kaolinites-mullite transformation in different Al₂O₃-SiO₂ systems : Thermo-analytical studies, Phys. Chem. Chem. Phys., N° 3, pp. 362-1365.

[32] E.GALAN, P.APARICIO, I.GONZALEZ, A.MIRAS, (1999), « Contribution of multivariate analysis to the correlation of some properties of kaolin with its mineralogical and chemical composition ». Clay Minerals, Vol.33, N° 1, pp. 65-75.

[33]Chandrasekhar. S., Ramaswamy. S., (2006). Iron minerals and their influence on theoptical properties of two Indian kaolin, Applied Clay Science, Vol. 33, N°. 3-4, August 2006, pp. 269-277.

[34] M.KONESHLOO (16/11/2007), « Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes ».Thèse de doctorat de l'école des mines de Paris,

[35] H.BAOUCHÉ, S.BENMAMMAR(2004/2005), « Essais de flottation du kaolin de Tamazert, dans le but de l'élimination des impuretés oxydes Fe₂O₃, MnO et Cr₂O₃ ». Mémoire de fin d'étude de l'université de Bejaïa .

[36] H.C Helgeson, R.M Garrels (1961), F.T Mackenzie. "Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions: II applications Geochim. Cosmochim". Acta, 33, 455-481 .

[37] Garcia-Diaz E (1995).,Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites,Thèse de Doctorat de l'École des Mines deSaint-Etienne.

[38] Delineau T, (1994). Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France): Analyses typologique, cristalochimique, spéciation du fer et applications, Thèse de doctorat (Sous la direction de J. Cases), Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.

[39] M. Kolli (2007), "Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin", Ceramics international N° 33;pp 1435–1443.

[40] J.F. Pasquet (1988), "Le kaolin, mémento roches et minéraux industriels", BRGM .

[41] P..Bormans(2004), "ceramics are more than clay alone". Cambridge international science publishing.

[42] Imen BEN MESSAOUD , la discipline matériaux et environnement Synthèse et caractérisation des matériaux géopolymères à base d'une argile Tunisienne , These de doctorat Dans L'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax.

[43] Raouf Achour (11 décembre 2013),« valorisation et caractérisation de la durabilité d'un matériau routier et d'un béton à base de sédiments de dragage » thèse doctorat , Lille 1.

[44]] T. Bakharev (2005),. Resistance of geopolymer materials to acid attack, Cement & Concrete Research35 658-670

[45] J.W. Phair & J.S.J, Van Deventer (2002), Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate, Industrial & Engineering Chemistry Research 41 4242-4251

[46] J.G.S. Van Jaarsveld & J.S.J, Van Deventer (1999),. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers, Industrial & Engineering Chemistry Research 38 3932-3941

[47] L. Weng & K. Sagoe-Crentsil (2007). Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I – Low Si/Al ratio systems, Journal of Materials Science 42 2997-3006 .

[48] H. Xu, & J.S.J. Van Deventer.The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing. 59 247-266

[49] Delatte J. et Facy G., (1993). Des bétons antiques aux géopolymères. *Arts et Métiers Magazine*, 180, 8-16

[50] Davidovits J., (2011). « Geopolymer Chemistry and Applications », 3^e éd., Institut Géopolymère, France, p. 3-32.

[51]- Delatte J. et Facy G., (1993). Des bétons antiques aux géopolymères. *Arts et Métiers Magazine*, 180, 8-16

[52]Davidovits J., (1991). Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, **37**, 1633-1656

[53] Davidovits J(1994). First international conference of alkaline cements and concretes: Properties of geopolymer cements. Kiev (Ukraine), (1994) 131-149.

- [54] Xu H. and Van Deventer, J. S. J., (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59, 247-266
- [55] -Xiao Y., Zhang Z., Zhu H. and Chen Y., (2009). Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, 493, 49
- [56] Rovnanik P., (2010). Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 24, 1176-1183
- [57] Xu H. and Van Deventer, J. S. J., (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59, 247-266.
- [58]- Van Jaarsveld J. G. S., Van Deventer J. S. J. and Lukey G. C., (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering*
- [59] Lemougna N. P., Mackenzie D. J. K. and Melo C. U. F., (2011). Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymer) for structural and refractory applications from volcanic ash. *Ceramics International*, 37, 3011-3018.
- [60] Davidovits *Journal*(2008), 89, 63-7-[J. Geopolymer Chemistry and Application, second edition. Institut Géopolymère, Paris.
- [61]- Yunsheng Z., Wei S. and Zonglin L., (2010). Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. *Applied Clay Science*, 47, 271-275.
- [62] Prud'Homme E(2011). Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [63]- Cheng T. W. and Chiu J. P., (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering*, 16, 205-210.
- [64] Saikia J.B. and Parthasarathy G., (2010). Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics*, 1, 206-210.
- [65] Wongpa J., Kiatttikomol K. and Jaturapitakkul C., (2006). International Conference on Pozzolan, Concrete and Geopolymer: New geopolymer from rice husk-bark ash. May 24-25, Khon Kaen (Thailand), 299-304.
- [67] 136. Wagner, J.R., et al., *Manual of Chemical Technology*. 1895: D. Appleton & Company.

[68] Xu H. and Van Deventer, J. S. J., (2002). Microstructural characterization of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. *Cement and Concrete Research*, **32**, 1705-1716.

[69] Davidovits J., (1994). First international conference of alkaline cements and concretes: Properties of geopolymer cements. Kiev (Ukraine), 131-149.

[70] Elimbi A., Tchakoute K. H. and Njopwouo D., (2011). Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, **25**, 2805-2812.

[71]* Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J (2007). Geopolymer technology : the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42 - 2917-2933.

[72]- Tchakoute Kouamo H., Elimbi A., Dikko Kenne B.B., Mbey J.A., Njopwouo D (2013a). Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al₂O₃/Na₂O molar ratio of soda-volcanic ash. *Ceramics International* 39 -269-276.

[73]- Tchakoute Kouamo H., Mbey J.A., Elimbi A., Dikko Kenne B.B., Njopwouo D. (2013b), Synthesis of volcanic ash-based geopolymer mortars by fusion method: Effects of adding metakaolin to fused volcanic ash. *Ceramics International* 39 -1613-1621.

[74] Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y (2009). Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochemica Acta* 493 -49-54.

[75]* Cheng T.W., Lee M.L., Ko M.S., Ueng T.H., Yang S.F.(2012), The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 56 -90-96.

[76]- Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D(2005)., Thaumaturgo C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymeric of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2 -309-317

[77] van Jaarsveld J. G. S. and Van Deventer J. S. J., (1996). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I Theory and applications. *Minerals Engineering*, 10, 659-669.

[78] Pouliot N. et al « Comportement de fondations stabilisées au ciment et au bitume dans un climat de grand froid » Congrès annuel de l'Association des Transports du Canada, Québec 2004 .

[79] J. Davidovits «Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis» vol. 37, p.1633-1656, (1991).

[80] Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine) FARDJAOUI, Nor-El-Houda (2018).

[81] W.S. Lau (1999), " Infrared characterization for microelectronics, World Scientific " ; 1999.

Partie Pratique



Chapitre 5

Résultats et discussions



Chapitre 5: Résultats et discussions

Dans ce chapitre, la démarche a consisté à étudier l'influence de la température de calcination du kaolin DD3 sur la texturation et la structuration des géopolymères, ainsi que la température et le temps de séchage dans l'étuve selon ce tableau:

| <i>Température de calcination (°C)</i> | <i>Temps de séchage (jours)</i> | <i>Température de séchage (°C)</i> |
|--|---------------------------------|------------------------------------|
| 450 | 2 | 30 |
| 750 | 3 | 40 |
| | 5 | 50 |
| | 8 | 60 |

1- Synthèse des échantillons géopolymères

1-1 Préparation la solution d'activation : water glass

La première étape de synthèse des géopolymères est la préparation de la solution d'activation « Water Glass ». Ce dernier résulte d'un mélange d'une solution aqueuse de soude fortement basique (La solution d'hydroxyde de sodium a été obtenue par dissolution dans l'eau distillée des pastilles de soude ayant une pureté de 99% jusqu'à la saturation avec un pH ~ 14) avec la solution de silice (SiO₂) avec un rapport SiO₂ / NaOH = 1.05, Le mélange a été laissé sous agitation magnétique pendant 24h pour permettre le refroidissement et l'équilibrage des espèces

1-2 Formulation des géopolymères :

Pour élaborer les géopolymères, d'une part l'argile brute est broyée à l'aide d'un mortier en porcelaine, et ensuite tamiser à travers un tamis de 2 nm.

Le poudre obtenu est mis dans un four à moufle à une température de 750 °C pendant 4 heures de temps afin de transformer le kaolin au métakaolin, et d'autre part on a préparé la solution activatrice qui est le water glass en mélangeant des 10 g des pastilles d'hydroxyde de sodium et 5g de silicate de sodium Na₂ SiO₃ dans 10 ml de l'eau distillée, le mélange est

Chapitre 5: Résultats et discussions

versé dans une bouteille en Teflon et laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante.

En effet, les masses du métakaolin et le water glass sont mélangés pendant 10 minutes avec un rapport massique (water glass / metakaolin) égal à 1,1.

Le mélange ainsi obtenu est placé dans des flacons cylindriques (15 mm de diamètre et de hauteur de 30 mm) en polystyrène qui sont conservés fermés à l'étuve à 70 °C pendant 24 h [82]

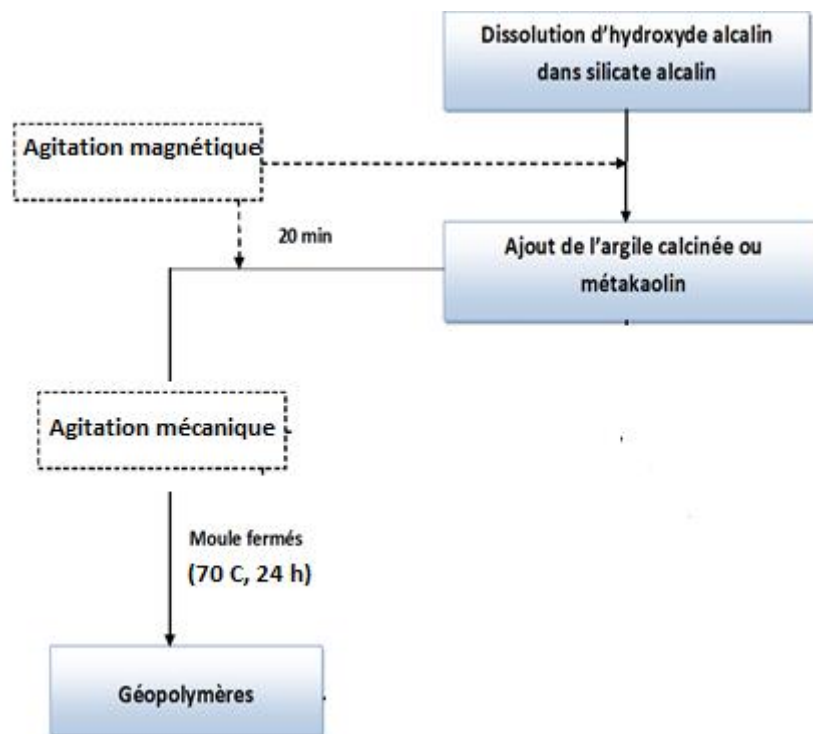


Figure 5.1 : Schéma du protocole de synthèse des matériaux géopolymères.

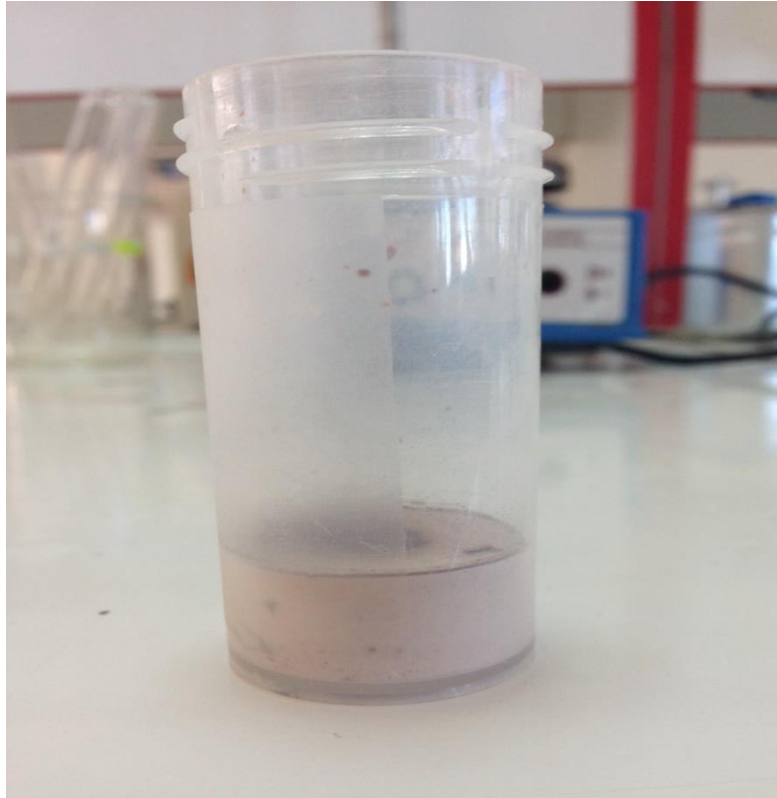


Figure 5.2: Photo de géopolymère témoin.

2- Influence de paramètres de synthèse sur la texturation des géopolymères

Au regard de la littérature, il est admis que la formation du géopolymères procède selon un mécanisme dépend de la composition de la source aluminosilicatée, la solution d'activation, la concentration en silice, la teneur en eau ainsi que les conditions de séchage.

2-1 Effet de la température de calcination du kaolin:

Wan et al, 2017 [83] ont fait la synthèse des géopolymères à base d'un métakaolin préparé à différentes températures [550 °C- 950 °C].

On ce sens, on a synthétisé deux échantillons avec des métakaolin calciné à 450 °C et 750 °C afin de trouver la température optimale pour l'obtention d'un géopolymère stable et avec une surface apparente lisse et imperméable.

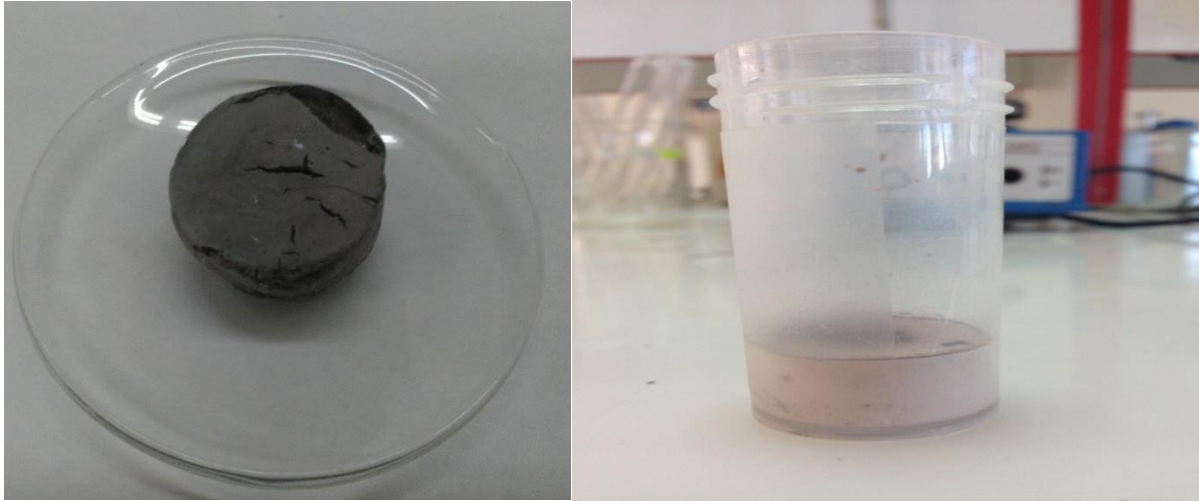


Figure 5.3. Géopolymères à base d'un kaolin calciné à 450 °C (à gauche) et à 750°C (à droite).

2-1-1 Aspect physique :

La différence de couleur est due à la présence des impuretés colorantes telles que Fe_2O_3 et TiO_2 . L'état de valence de Fe^{2+} et Fe^{3+} accentue la couleur du beige à température ambiante au grise après calcination.

On observe à la surface des géopolymères une couche blanchâtre. Cette couche blanche est caractéristique de l'efflorescence

L'efflorescence est un dépôt de sels solubles qui apparaît généralement comme une poudre cristalline blanche sur la surface d'un mur lorsque s'évapore l'eau interne. Pour les géopolymères, ce phénomène a lieu avec les matériaux ayant un rapport molaire Na/Al élevé, et correspond à la réaction entre l'excès de sodium ou potassium et n'ayant pas réagi au cours de la géopolymérisation avec le CO_2 de l'air. Ces sels n'ayant pas participé à la réaction diffusent à la surface du matériau au cours de séchage à travers les pores laissés par l'élimination de l'eau [84]




On note aussi que le géopolymère synthétisé avec un métakaolin 450 °C subit plusieurs fractures au niveau de la surface

2-2 Effet du temps de séchage :

Pour comprendre l'effet du temps de séchage on a préparé 4 géopolymères selon les conditions opératoires indiquées dans le tableau dessous, les échantillons sont laissés à la même température 50 °C durant un temps différent, entre 2 et 8 jours et au cours de cette

Chapitre 5: Résultats et discussions

période on a suivi l'état du géopolymère final. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

| Les conditions expérimentales | | | | |
|-------------------------------|---------------|------------------|--|--|
| Nom de l'échantillon | Temps (jours) | Température (°C) | Photo | |
| $2G^{50}$ | 2 | 50 |  | |
| $3G^{50}$ | 3 | 50 |  | |
| $5G^{50}$ | 5 | 50 | / | |
| $8G^{50}$ | 8 | 50 |  | |

La température est un accélérateur de réaction dans la géopolymérisation. Il a été montré qu'une température de traitement élevée et un temps de gâchage long donnent un matériau géopolymère avec une résistance à la compression élevée. La teneur en eau affecte aussi les propriétés des géopolymères [85].

La couleur des différents échantillons n'est pas la même; elle est marron claire pour le géopolymère noté $2G^{50}$, veut dire que l'échantillon n'est pas sec, mais plus homogène en comparant avec l'échantillon $3G^{50}$ qu'elle a des trous sur sa surface (un géopolymère macroporeux).


L'échantillon $8G^{50}$ a une couleur blanchâtre mais la lente exposition à la chaleur a causé des fractures sur sa surface apparente.

2-3 Effet de la température de séchage :

La température est parmi les facteurs importants dans la synthèse des géopolymères, on a fait la synthèse des 4 échantillons qui ont laissé dans l'étuve pendant 8 jours, mais à température

Chapitre 5: Résultats et discussions

différent, l'échantillon $8G^{30}$ à 30 °C, $8G^{40}$ à 40°C, $8G^{50}$ à 50°C, et l'échantillon $8G^{60}$ à 60 °C selon ce tableau:

| Les conditions expérimentales | | | | |
|-------------------------------|---------------|------------------|---|--|
| Nom de l'échantillons | Temps (jours) | Température (°C) | Photo | |
| $8G^{30}$ | 8 | 30 | / | |
| $8G^{40}$ | 8 | 40 | / | |
| $8G^{50}$ | 8 | 50 | / | |
| $8G^{60}$ | 8 | 60 |  | |

Rovnanik. 2010 [86] a étudié l'effet de la température sur les propriétés des géopolymères à base de la métakaolinite. Il ressort de ses travaux que l'augmentation de la température de synthèse des géopolymères améliore leurs propriétés mécaniques et augmente la taille et le volume total des pores.

Vu l'échantillon $8G^{60}$, on peut conclure qu'un séchage prolongée à haut température [87] conduit à une évaporation de l'eau des pores.

3- Perspectives :

Notre but dans un autre travail est arrivé à comprendre quelques propriétés des géopolymères comme:

- La résistance chimique dans les milieux acides et alcalins
- L'inflammabilité
- La résistance à la compression

Et pour la valorisation de ces matériaux on va tester la capacité d'adsorption des polluants dans les eaux usées.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail a pour but de comprendre le comportement thermique des géopolymères à base de kaolinite.

Notre objectif est la valorisation des argiles très abondantes en Algérie, notamment dans l'Est de l'Algérie : l'argile Djebel Debagh DD3 pour la synthèse des géopolymères.

L'ensemble de ces résultats permet de mettre en exergue l'efficacité de la température au cours de la synthèse des géopolymères.

On a conclu que:

- Le géopolymère synthétisé avec un métakaolin calciné à 450 °C contient plusieurs impuretés.
- Une température de séchage plus que 60 °C et un temps supérieur à 5 jours causent des fractures à la surface apparente des géopolymères.
- La température optimale de calcination pour le kaolin utilisé est 750 °C et que le temps et température de synthèse des géopolymères sont 5 jours et 50 °C respectivement.

Références de la partie pratique

[82] X.X Michaud, E. Joussein, S. Rossignol. Gao, P(2013). «Behavior of metakaolin-based potassium geopolymers in acidic solutions». *Journal of Non-Crystalline Solids* 380 - 95–102.

[83] Wan et al(2017), Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and recrystallization, *Journal of Non-Crystalline Solids* 460 -74-80

[84] N. BOUZIDI, S. AISSOU, N. CONCHA-LOZANO, P. Gaudon, G. Janin, L. Mahtout, D. Merabet(2014), *Research Color and Application* Volume (39) issue (5) pp 499-505 .

[85] Mo, B.-h.(2014), et al., Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. *Applied Clay Science*, Vol. 99p. 144-148.

[86] Rovnaník, P(2010)., Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, Vol. 24(7) p. 1176-1183.

[87] la référence est van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J. & Lukey, G.C.(2002), The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal* 89, 63-73 (2002).

