

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT

Spécialité : Chimie Industrielle

# Elaboration et caractérisation d'une matrice inorganique (silicate) destinée à l'inclusion d'un polymère

M<sup>me</sup> ROUABHIA Fatima

Soutenue devant le Jury :

Mohammed H. BENHAMZA	Professeur	U. 8 Mai 1945 Guelma	Président
Abderrafik NEMAMCHA	Professeur	U. 8 Mai 1945 Guelma	Rapporteur
Mohammed CHETTIBI	Professeur	U. Badji Mokhtar Annaba	Examinateur
Fathi JOMNI	Professeur	U. El Manar, FS Tunis -Tunisie	Examinateur
Abdessalem BELHAJ AMARA	Professeur	U. Carthage, FS Bizerte-Tunisie	Examinateur
Hayet MOUMENI	Professeure	U. 8 Mai 1945 Guelma	Examinatrice

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé, en grande partie, au sein du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), sous la direction du Prof. Abderrafik NEMAMCHA. Je tiens à lui à adresser mes vifs remerciements pour tout le temps et les efforts qu'il a consacré pour m'aider et m'orienter, ainsi pour sa grande qualité humaine.

Je remercie vivement Mr. Mohamed-El Hocine BENHAMZA, professeur au département de Génie des Procédés, université 08 Mai 1945 Guelma, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je voudrais exprimer mes profonds remerciements à Monsieur Fathi JOMNI professeur à l'université EL Manar Tunis, pour tout le temps qu'il m'a accordé et de m'avoir accueilli dans son : laboratoire matériaux, organisation et propriétés (LMOP) université EL Manar, Tunis et je le remercie vivement d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Mes remerciements sont adressés à Mr Abdessalem BELHAJ AMARA, professeur à la Faculté des sciences de Bizerte (Université de Carthage), qui m'a accueilli chaleureusement, dans son laboratoire en consacrant une bonne partie de son temps à m'aider à réaliser une partie de ce travail, tout en mettant à ma disposition tous les moyens matériels pour mener à bien mes recherches. A cet effet, je lui dois ma profonde reconnaissance, et un remerciement d'avoir accepté de faire partie de jury de ma thèse.

Je remercie très chaleureusement madame Hayet MOUMENI professeure à l'université 8 Mai 1945 Guelma, qui, malgré ses nombreuses occupations, a accepté de prendre la co-direction de cette thèse, transformant ainsi les difficultés rencontrées en une expérience enrichissante. Elle m'a toujours accordé généreusement le temps nécessaire pour partager avec moi ses idées et sa grande expérience. De même, tout au long de cette thèse, elle n'a ménagé ni ses commentaires, toujours judicieux et rigoureux, ni ses encouragements. J'ai particulièrement apprécié sa très grande ouverture face à ma condition de mère doctorante et la confiance qu'elle a su garder en ma capacité à rendre ce projet à terme. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je viens également exprimer mes vifs remerciement à Mr. Mohamed CHETTIBI, professeur à université Badji Mokhtar Annaba, d'avoir accepté de participer au jury de ma soutenance.

Un grand merci à tous les ingénieurs des laboratoires pédagogiques, du laboratoire de recherche LAIGM et à tous le personnel administratif du département de génie des procédés pour leur disponibilité et leur aide.

Je tiens à remercier mes parents pour leur soutien, leur encouragement et surtout leur aide qui m'a été très utile durant le parcours de ma formation.

J'ai gardé pour le final, mon mari, qui dans les moments les plus sombres de la réalisation de ce travail, a toujours été à mes côtés, pour m'écouter, m'encourager, me soutenir, pour écarter les doutes et partager les joies. Je ne compte plus le nombre de fois où une simple discussion avec lui a relancé ma motivation pour continuer. Je lui exprime une gratitude toute particulière, merci Salah.

## *Résumé*

Le travail de recherche présenté dans cette thèse est consacré à la préparation et la caractérisation d'une matrice inorganique à base d'une argile silicatée, destinée à l'inclusion d'un polymère organique. L'élaboration des matériaux composites à base d'une matrice céramique poreuse a été réalisée en deux étapes: La première porte sur l'addition des carbonates ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour l'obtention d'une nouvelle matrice céramique poreuse. La caractérisation de cette matrice par DRX prouve que la mullite, l'anorthite et l'albite sont les principales phases cristallines présentes dans le produit. L'analyse, par DSC, montre la présence de quatre régions de températures reliées aux phénomènes de transformations thermiques de la céramique élaborée. L'investigation de la morphologie confirme la texture poreuse avec une structure spongieuse qui dépend du pourcentage des additifs. La composition optimale qui permet la coexistence des trois phases (mullite, anorthite et albite), une morphologie spongieuse et une porosité élevée sans fissures correspond à 15% en poids de  $\text{CaCO}_3$ , 15% en poids de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 70% en poids de Kaolin. La seconde partie est liée à l'élaboration d'un matériau composite par l'intercalation d'un solvant organique polaire qui est le diméthylsulfoxyde (DMSO) dans la kaolinite silicatée suivie par l'inclusion du polyéthylène glycol (PEG). Les résultats des analyses DRX et FTIR ont confirmé l'intercalation du DMSO dans les espaces interlamellaires de la kaolinite. La constante diélectrique  $\epsilon'_r$  des échantillons présente un phénomène de dispersion qui devient de plus en plus prononcé lorsque la température de mesure augmente. Ceci est attribué à un phénomène de polarisation interfaciale. La conductivité électrique en régime alternatif augmente linéairement de  $10^{-9}$  à  $10^{-3}$  S/m avec l'augmentation de la température. Ce résultat est attribué à un mécanisme de relaxation diélectrique engendré par le mouvement des porteurs de charges sous l'effet du champ électrique. Le facteur de perte atteint des valeurs importantes aux basses fréquences et hautes températures avec l'apparition des pics associés à une relaxation diélectrique dans le matériau.

**Mots clés:** Matériaux composites, kaolinite, DMSO, PEG, propriétés diélectriques.

## *Abstract*

In the present work, an inorganic matrix based on silicate clay was prepared and intended for the inclusion of an organic polymer. The composite materials elaboration based on a porous ceramic matrix was carried out in two steps: The first one deals with the addition of carbonates ( $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) to obtain a new porous ceramic matrix. The XRD results reveal that the mullite, anorthite and albite are the main crystalline phases present in the obtained materials. The DSC analysis shows the presence of four temperature regions related to the thermal transformation phenomena of the elaborate ceramics. The investigation of the morphology confirms the porous texture with a sponge like morphology that depends on the additives percentage. The optimum composition which allows the coexistence of the three phases (mullite, anorthite and albite), a sponge like morphology and a high porosity without cracks corresponds to 15 wt. % of  $\text{CaCO}_3$ , 15wt. % of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and 70wt. % of Kaolin. The second part is related to the development of a composite material by the intercalation of a polar organic solvent which is dimethylsulfoxide (DMSO) in the silicate kaolinite followed by the inclusion of the polyethylene glycol (PEG). The XRD and FTIR results confirmed the DMSO intercalation in the interlamellar spaces of kaolinite. The dielectric constant of the samples shows a dispersion phenomenon which becomes more pronounced with the increase of the measurement temperature. This is attributed to an interfacial polarization phenomenon. The AC electrical conductivity increases linearly from  $10^{-9}$  to  $10^{-3}$  S/m when the measurement temperature increases. This result is attributed to the dielectric relaxation mechanism generated by the charge movement under the effect of the applied electric field. The loss factor reaches significant values at low frequencies and high temperatures with the appearance of peaks associated with dielectric relaxation in the materials.

Keywords: Composite materials, kaolinite, DMSO, PEG, dielectric properties.

## ملخص

يتمثل العمل المقدم في هذه الأطروحة في إعداد مصفوفة غير عضوية تعتمد على طين سيليكات ، تهدف إلى إدراج بوليمار عضوي. لدراسة العلاقات بنية-خصائص قد أجريت على مركبات نانومترية تم تطويرها بطريقتين: الأولى تتضمن إضافة مضافات كيميائية ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) للحصول على مصفوفة سيراميكية مسامية جديدة. إن توصيف هذه المصفوفة بواسطة انعراج الأشعة السينية DRX يثبت أن الموليت، الأ نورتيت والأ لبيت هي البلوريات الرئيسية الموجودة في المنتج. تشير نتائج التحليل الحراري DSC إلى وجود أربع مجالات مختلفة لدرجة الحرارة تتعلق بظواهر التحول الحراري للخزف المصنع. تؤكد دراسة الشكل المورفولوجي النسيج المسامي ببنية إسفنجية ترتبط بنسبة المواد المضافة. إن التركيب الأمثل الذي يسمح بوجود (الموليت ، الأ نورتيت والأ لبيت)، المورفولوجيا الإسفنجية والمسامية العالية بدون تشققات يتوافق مع 15% من  $\text{CaCO}_3$ ، 15 من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و 70% من الكاولين. أما الطريقة الثانية فتعتمد على إعداد مركب بواسطة تداخلات مذيب عضوي قطبي وهو ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) في مادة الكاولينيت سيليكاتية متبوعاً بإدراج البولي إيثيلين جليكول (PEG). أكدت نتائج تحاليل DRX و FTIR تداخلات DMSO في المساحات الفاصلة للكاولينيت. يظهر ثابت العزل الكهربائي للعينات ظاهرة تشتت تصبح أكثر وأكثر وضوحاً عندما تزداد درجة حرارة القياس، ويعزى ذلك إلى ظاهرة الاستقطاب الوحيهي. تتزايد الموصلية الكهربائية للتيار المتردد خطياً من  $10^{-9}$  إلى  $10^{-3}$  S/m مع ارتفاع درجة الحرارة. وتعود هذه النتيجة إلى آلية الاسترخاء العازلة الناتجة عن حركة ناقلات الشحنة تحت تأثير المجال الكهربائي. بالنسبة لعامل الخسارة، يمكنه الوصول إلى قيم مهمة عند الترددات المنخفضة ودرجات الحرارة المرتفعة مع ظهور قمم مرتبطة باسترخاء العزل الكهربائي في المادة.

**الكلمات المفتاحية:** مواد مركب، الكاولينيت، PEG، DMSO ، خصائص عازلة

---

# SOMMAIRE

	Page
<b>REMERCIEMENTS</b>	
<b>RESUMES (Français, Anglais, Arabe)</b>	
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	
<b>LISTE DES FIGURES</b>	
<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	3
I.1 Les argiles.....	4
I.1.1 Introduction.....	4
I.1.2 Minéralogie et cristalochimie des argiles.....	4
I.1.3 Les minéraux type : Phyllosilicates.....	6
I.2 Les kaolins.....	10
I.2.1 Introduction.....	10
I.2.2 Formation de la kaolinite.....	10
I.2.3 Structure de la kaolinite.....	10
I.2.4 Morphologie de la kaolinite.....	11
I.2.5 Propriétés des kaolins vis à vis de l'eau.....	11
I.2.6 Lois d'adsorption de cations.....	12
I.2.7 Transformation thermique de la kaolinite .....	13
I.2.8 Activation du kaolin.....	15
I.2.9 Interaction avec des composants organiques et les sels.....	17
I.3 La Mullite.....	17
I.3.1 Formation de la Mullite dans le diagramme silice-alumine.....	17
I.3.2 Diagramme SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
I.3.3 Structure de la Mullite.....	18
I.4 L'Anorthite.....	20
I.4.1 Structure cristalline de l'anorthite.....	20
I.4.2 Diagramme d'équilibre SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO.....	21
I.5 L'Albite.....	21

I.5.1 Diagramme ternaire SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O.....	22
I.6 Les matériaux composites.....	22
I.6.1 Définition .....	22
I.6.2 Synthèse des matériaux composites.....	23
I.6.2.1 Synthèse par intercalation.....	24
I.6.2.2 Synthèse par polymérisation in-situ.....	25
I.6.3 Classification des matériaux composites .....	26
I.6.3.1 Classification suivant la nature des constituants ou composants.....	26
I.6.3.2 Classification suivant la forme des constituants.....	27
I.7 Les matériaux diélectriques.....	28
I.7.1 Définition .....	28
I.7.2 Permittivité et perte diélectrique.....	28
I.7.3 Différents types de polarisation.....	29
<b>Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>32</b>
II.1 Analyse chimique quantitative (FRX).....	33
II.2 Analyse granulométrique (DLS).....	33
II.3 Analyse structurale par DRX.....	34
II.4 Spectroscopie infrarouge .....	36
II.4.1 Origine des spectres de vibration.....	36
II.4.2 Fréquence infrarouge et structure moléculaire.....	37
II.4.3 Modes de vibration dans une molécule.....	38
II.4.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR .....	39
II.5 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
II.6 Caractérisations physiques.....	42
II.6.1 La densité .....	42
II.6.2 La porosité.....	44
II.7 Analyse thermique (DSC).....	46
II.8 Caractérisations diélectriques.....	47
II.8.1 Définition du milieu diélectrique.....	47
II.8.2 Dispositifs expérimentaux.....	47
II.8.3 La spectroscopie d'impédance.....	48

---

<b>Chapitre III : ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE MATRICE CERAMIQUE POREUSE.....</b>	<b>51</b>
III.1 Matières premières utilisées.....	52
III.1.1 Le kaolin .....	52
III.1.2 Le Carbonate de calcium $\text{CaCO}_3$ .....	53
III.1.3 Le Carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	53
III.2 Identification du kaolin .....	54
III.2.1 Analyse chimique par spectroscopie à fluorescence des rayons X .....	54
III.2.2 Analyse granulométrique.....	55
III.2.3 Analyse par spectroscopie Infrarouge.....	56
III.2.4 Identification par diffraction des rayons X.....	58
III.3 Préparation des échantillons .....	59
III.3.1 Préparation des matières premières .....	60
III.3.2 Traitement thermique .....	61
III.4 Caractérisation des échantillons.....	62
III.4.1 Etude structurale .....	62
III.4.2 Etude morphologique.....	67
III.4.3 Analyse thermique.....	70
III.5 Conclusion.....	75
<b>Chapitre IV : ETUDE DE L'INTERCALATION DU DMSO DANS LA KAOLINITE ET L'INCLUSION PEG DANS KAOLINITE/DMSO.....</b>	<b>76</b>
IV.1 Introduction.....	77
IV.2 Intercalation du DMSO dans la kaolinite .....	77
IV.2.1 Préparation du complexe Kaolinite/DMSO .....	77
IV.2.2 Analyse par spectroscopie FTIR de la Kaolinite/DMSO.....	78
IV.2.3 Caractérisation structurale du complexe Kaolinite/DMSO.....	81
IV.2.4 Propriétés diélectriques de la Kaolinite et du complexe Kaolinite/DMSO....	82
IV.3 Etude de l'inclusion du PEG dans le complexe Kaolinite/DMSO.....	85
IV.3.1 Préparation du composite PEG/Kaolinite/DMSO.....	85
IV.3.2 Analyse par spectroscopie FTIR du composite PEG/Kaolinite/DMSO.....	85
IV.3.3 Etude des propriétés diélectriques du composite PEG/Kaolinite/DMSO.....	87

---

IV.4 Conclusion.....	96
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>97</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>99</b>
<b>Annexe 1.....</b>	<b>i</b>
<b>Annexe 2.....</b>	<b>iv</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
<b>Tableau I.1:</b> Température et temps d'activation de quelques types d'argile	16
<b>Tableau III.1:</b> Composition chimique du kaolin	55
<b>Tableau III.2:</b> Paramètres granulométriques du kaolin	55
<b>Tableau III.3:</b> Analyse du spectre FTIR du kaolin	56
<b>Tableau III.4:</b> Composition chimique des échantillons	61

## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
<b>Figure I.1:</b> Structure générale des phyllosilicates	5
<b>Figure I.2:</b> Eléments structuraux des tétraèdres	5
<b>Figure I.3:</b> Eléments structuraux : les octaèdres	6
<b>Figure I.4:</b> Modèle structural de kaolinite : <b>a-</b> feuillet tétraédrique, <b>b-</b> octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, <b>c-</b> feuillet octaédrique, <b>d-</b> modèle schématique de la couche de kaolinite	7
<b>Figure I.5:</b> Représentation schématique de la structure d'une smectite	8
<b>Figure I.6:</b> Représentation schématique des différentes couches constituant une smectite	8
<b>Figure I.7:</b> Représentation de chlorite	9
<b>Figure I.8:</b> Morphologie d'une kaolinite cristallisée	11
<b>Figure I.9:</b> Localisation de l'eau dans la kaolinite	12
<b>Figure I.10:</b> Analyse thermique différentielle d'un kaolin	13
<b>Figure I.11:</b> Diagramme d'équilibre du système binaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La ligne continue représente l'état d'équilibre de la mullite. La ligne discontinue délimite la zone de métastabilité et montre la possibilité d'existence d'un liquide au-dessous de la température eutectique	18
<b>Figure I.12:</b> (a) Structure de la mullite en projection dans le plan (a b) et (b) Représentation du réseau cristallin de la mullite à trois dimensions	19
<b>Figure I.13:</b> Diagramme d'équilibre du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	21
<b>Figure I.14:</b> Diagramme d'équilibre du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	22
<b>Figure I.15:</b> Illustration schématique des trois différents types de nanocomposite argile-polymère	24
<b>Figure I.16:</b> Intercalation des petites molécules dans un phyllosilicate	24
<b>Figure I.17:</b> Intercalation par substitution hôte	25
<b>Figure I.18:</b> Polymérisation in situ à des monomères dans un matériau inorganique lamellaire	26
<b>Figure I.19:</b> Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation	31

<b>Figure I.20:</b> Variation de la polarisation de la matière en fonction de la fréquence	31
<b>Figure II.1:</b> Photographie du granulomètre laser de type MALVERN Coulter (Laboratoire LAIGM)	33
<b>Figure II.2:</b> Diffractomètre à poudre de type D8 Advance Bruker AXS (Centre de recherche et développement CRD – Boumerdès)	34
<b>Figure II.3:</b> Diffractomètre de type D8 Advance Bruker (Département de physique de la faculté des sciences de Bizerte-Tunisie)	35
<b>Figure II.4:</b> Schématisation d'une liaison chimique A–B par un ressort de Hooke	38
<b>Figure II.5:</b> Différents modes vibrationnels des molécules	39
<b>Figure II.6:</b> Photographie du spectrophotomètre FTIR de type Thermo Scientific Nicolet iS10 (Laboratoire LMANM, université de Guelma)	40
<b>Figure II.7:</b> Schéma de principe du microscope électronique à balayage	41
<b>Figure II.8:</b> Photographie du Microscope électronique à balayage de type Philips XL30 (Centre de recherche et développement CRD – Boumerdès) Microscope électronique à balayage type Philips XL30	42
<b>Figure II.9:</b> Photographie de l'appareil DSC-LabSys-Evo (LAIGM) Appareil DSC-LabSys-Evo	46
<b>Figure II.10:</b> Dispositif expérimental de caractérisations diélectriques (Laboratoire LMOP, faculté des sciences, EL Manar, Tunis)	47
<b>Figure II.11:</b> Principe de la spectroscopie d'impédance	48
<b>Figure II.12:</b> Diagramme de Nyquist	49
<b>Figure II.13:</b> Schéma électrique équivalent d'un comportement diélectrique d'un isolant(R, Rp, C et Cp sont la résistance et la capacité)	50
<b>Figure III.1:</b> Photographie d'un échantillon de kaolin	52
<b>Figure III.2:</b> Structure du carbonate de sodium	54
<b>Figure III.3:</b> Distribution de la taille des particules du kaolin	56
<b>Figure III.4:</b> Spectre d'absorption infrarouge du kaolin	57
<b>Figure III.5:</b> Diagramme de diffraction des RX du kaolin	58
<b>Figure III.6:</b> Procédé de préparation des échantillons	59
<b>Figure III.7:</b> Diffractogramme DRX de l'échantillon S0	63
<b>Figure III.8:</b> Diffractogramme DRX de l'échantillon S10	64
<b>Figure III.9:</b> Diffractogramme DRX de l'échantillon S30	65
<b>Figure III.10:</b> Diffractogramme DRX de l'échantillon S50	65
<b>Figure III.11:</b> Diffractogramme DRX de l'échantillon S70	66
<b>Figure III.12:</b> Micrographies MEB de l'échantillon (S10) avec deux grossissements différents :(a) 20 $\mu\text{m}$ et (a') 5 $\mu\text{m}$	67
<b>Figure III.13:</b> Micrographies MEB de l'échantillon(S30) avec deux grossissements différents :(b) 20 $\mu\text{m}$ et (b') 5 $\mu\text{m}$	68

<b>Figure III.14:</b> Micrographies MEB de l'échantillon (S50) avec deux grossissements différents: (c) 20 $\mu\text{m}$ et (c') 5 $\mu\text{m}$	69
<b>Figure III.15:</b> Micrographies MEB de l'échantillon (S70) avec deux grossissements différents: (d) 20 $\mu\text{m}$ et (d') 5 $\mu\text{m}$	69
<b>Figure III.16:</b> Variation de la Porosité apparente et de la densité apparente des échantillons en fonction de la concentration des additifs	70
<b>Figure III.17:</b> Thermogramme DSC de l'échantillon S0	72
<b>Figure III.18:</b> Thermogramme DSC de l'échantillon S10	73
<b>Figure III.19:</b> Thermogramme DSC de l'échantillon S30	73
<b>Figure III.20:</b> Thermogramme DSC de l'échantillon S50	74
<b>Figure III.21:</b> Thermogramme DSC de l'échantillon S70	74
<b>Figure IV.1:</b> Montage expérimental pour la préparation du complexe Kaolinite/DMSO (Laboratoire de Physique des Matériaux Lamellaires et Nanomatériaux Hybrides, faculté des sciences de Bizerte, Tunisie)	78
<b>Figure IV.2:</b> Spectres d'absorption infrarouge: (a) Kaolinite, (b) Kaolinite/DMSO	80
<b>Figure IV.3:</b> Mécanisme d'intercalation du DMSO dans la kaolinite	80
<b>Figure IV.4:</b> Evolution des diagrammes de DRX après l'opération d'intercalation. (a) complexe Kaolinite/DMSO et (b) Kaolinite	81
<b>Figure IV.5:</b> Variations de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (a) de la kaolinite et (b) du complexe Kaolinite/DMSO à la température $T=20^{\circ}\text{C}$	83
<b>Figure IV.6:</b> Variations de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (a) de la kaolinite et (b) du complexe Kaolinite/DMSO à la température $T=40^{\circ}\text{C}$	84
<b>Figure IV.7:</b> Variations de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (a) de la kaolinite et (b) du complexe Kaolinite/DMSO, à la température $T=60^{\circ}\text{C}$	84
<b>Figure IV.8:</b> Comparaison entre les spectres FTIR (a) du complexe Kaolinite/DMSO et (b) le composite PEG /Kaolinite/DMSO	86
<b>Figure IV.9:</b> Mécanisme d'inclusion du PEG dans le complexe Kaolinite/DMSO	87
<b>Figure IV.10:</b> Variations de la constante diélectrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à $40^{\circ}\text{C}$ en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure: (a) $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b) $T=40^{\circ}\text{C}$ et (c) $T=60^{\circ}\text{C}$	88
<b>Figure IV.11:</b> Variations de la constante diélectrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à $60^{\circ}\text{C}$ en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure: (a) $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b) $T=40^{\circ}\text{C}$ et (c) $T=60^{\circ}\text{C}$	89
<b>Figure IV.12:</b> Variations de la constante diélectrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à $80^{\circ}\text{C}$ en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure: (a) $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b) $T=40^{\circ}\text{C}$ et (c) $T=60^{\circ}\text{C}$	89
<b>Figure IV.13:</b> Variations de la conductivité électrique du complexe Kaolinite/DMSO en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure : (a) $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b) $T=40^{\circ}\text{C}$ et (c) $T=60^{\circ}\text{C}$	91

<b>Figure IV.14:</b> Variations de la conductivité électrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 40°C en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure : (a) T=20°C, (b) T=40°C et (c) T=60°C	91
<b>Figure IV.15:</b> Variations de la conductivité électrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 60°C en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure : (a) T=20°C, (b) T=40°C et (c) T=60°C	92
<b>Figure IV.16:</b> Variations de la conductivité électrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 80°C en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure : (a) T=20°C, (b) T=40°C et (c) T=60°C	92
<b>Figure IV.17:</b> Variations, en fonction de la fréquence, du facteur de perte tg ( $\delta$ ) du complexe Kaolinite/DMSO pour différentes températures de mesure : (a) T=20°C, (b) T=40°C et (c) T=60°C	94
<b>Figure IV.18:</b> Variations, en fonction de la fréquence, du facteur de perte tg ( $\delta$ ) du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 40°C pour différentes températures de mesure : (a) T=20°C, (b) T=40°C et (c) T=60°C	94
<b>Figure IV.19:</b> Variations, en fonction de la fréquence, du facteur de perte tg ( $\delta$ ) du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 60°C pour différentes températures de mesure : (a) T=20°C, (b) T=40°C et (c) T=60°C	95
<b>Figure IV.20:</b> Variations, en fonction de la fréquence, du facteur de perte tg ( $\delta$ ) du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 80°C pour différentes températures de mesure : (a) T=20°C, (b) T=40°C et (c) T=60°C	95

---

# INTRODUCTION

---

## INTRODUCTION

La recherche et le développement de nouveaux matériaux fonctionnels plus performants, peu onéreux, particulièrement stables et inoffensifs pour l'homme comme pour l'environnement, occupent une place de premier ordre dans le domaine de la science des matériaux. Sur le plan expérimental, un effort considérable est orienté vers l'utilisation des substances naturelles disponibles en tant que matière première pour la synthèse de ces matériaux. Ainsi, les matériaux céramiques préparés à base d'argile silicatée, une matière première naturelle, font depuis quelques décennies, l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. Ils constituent des matériaux de choix qui offrent une large gamme d'applications dans les industries pharmaceutique et cosmétique [*Silva-Valenzuela et al. 2018*], le traitement des eaux [*Unuabonah et al. 2018*], l'industrie des réfractaires [*Bhardwaj et al. 2017*] et des céramiques techniques [*Barrachina et al. 2017, Yan et al. 2017*].

Récemment, les argiles ont connu un regain d'intérêt depuis qu'ils constituent un élément de base pour la préparation des matériaux composites en association avec les polymères. Les matériaux composites ainsi obtenus possèdent des propriétés remarquablement nouvelles et souvent améliorées par rapport à celles des polymères et des silicates purs. Ces propriétés révèlent un aspect fondamental important et dépendent fortement de leur composition et de la manière dont ces systèmes ont été synthétisés. Plusieurs travaux de recherche ont montré que les composites obtenus possèdent des modules de Young élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur et à l'inflammabilité et une nette amélioration de la biodégradabilité des polymères [*Stockmeyer. 1991, Tunney et al. 1996, Letaief et al. 2005*].

L'étude des matériaux composites a été très ouverte et leurs applications constituent un outil important pour répondre aux nouveaux défis technologiques. En effet, la préparation de nouveaux matériaux composites avec des propriétés ajustables dépend de plusieurs paramètres liés à la nature, la composition chimique, la taille des particules et la répartition de l'argile utilisée d'une part, de la structure et la longueur de la chaîne du polymère d'autre part. Ces dernières décennies, de nombreuses recherches liées aux propriétés diélectriques et à la conductivité électrique des matériaux composites à matrice céramique ont été menées [*Zipkin et al. 2007, Pu et al. 2011*]. Ces propriétés sont particulièrement étudiées puisqu'ils possèdent de

larges applications dans les condensateurs, les micro-disques, les matériaux intelligents, les dispositifs mécaniques de la microélectronique et les matériaux de protection contre les ondes électromagnétiques.

C'est dans ce contexte que s'insère l'objet de notre travail qui consiste à proposer une nouvelle composition de composites à base d'une matrice silicatée (argile) dans laquelle un polymère (polyéthylène glycol, PEG) est intercalé. Notre étude est basée sur la détermination des conditions expérimentales optimales pour l'élaboration des nanocomposites PEG/Kaolinite/DMSO et l'étude de leurs structures, leurs morphologies, ainsi que les propriétés thermiques et diélectriques.

Le manuscrit est constitué d'une introduction, de quatre chapitres et d'une conclusion générale. Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique qui porte sur les connaissances utiles à la compréhension de ce travail, en particulier les propriétés chimiques et physiques, la structure et la classification des argiles et des minéraux argileux. Un rappel théorique sur les kaolins et leurs transformations thermiques ainsi que les matériaux composites qui en découlent est aussi présenté. Le second chapitre porte sur les procédés de synthèse et résume les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des céramiques et des matériaux composites élaborés (la spectrométrie à fluorescence des rayons X (FRX), la granulométrie laser (DLS), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse différentielle calorimétrique (DSC) et la spectroscopie d'impédance. Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisation des matières premières utilisées ainsi que l'étude de l'effet de la concentration des additifs ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sur la structure, la morphologie et les propriétés thermiques de la matrice céramique élaborée à partir du kaolin naturel de Djbel Debagh. Le quatrième chapitre est consacré à la description détaillée de la procédure d'élaboration du composite PEG/Kaolinite/DMSO suivant un protocole opératoire basé sur l'intercalation de la kaolinite silicatée par le diméthylsulfoxyde (DMSO) suivi par l'inclusion du polyéthylène glycol (PEG). Les résultats des analyses par DRX, FTIR et diélectriques sont soigneusement présentés et discutés en fonction des différents paramètres d'élaboration des matériaux obtenus. Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

# Chapitre

---

# I

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

*Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui porte, dans une première partie, sur les argiles, les minéraux argileux, les kaolins et les différentes phases rencontrées où on rassemble leurs propriétés physico chimiques, structurales et thermiques. La deuxième partie résume des généralités sur les matériaux composites en passant en revue les méthodes de synthèse, la classification et les propriétés diélectriques.*

# Chapitre I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1 LES ARGILES

#### *I.1.1 Introduction*

Le terme argile n'a pas une définition universelle connue, il peut avoir plusieurs significations, mais il désigne en principe la matière première naturelle qui a été utilisée depuis l'antiquité. A l'état naturel, une argile est rarement composée d'un seul minéral, elle correspond souvent à un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux et impuretés tels que les feldspaths, le quartz, la cristobalite, la tridymite, l'hématite, la magnétite), les carbonates (la dolomite, la diobertite, la sidérite, la calcite, etc.), les oxydes et hydroxydes d'aluminium (la gibbsite, le corindon, la diaspore, la boehmite) et les matières organiques. Ce mélange est caractérisé par une plasticité importante et des grains très fins de diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  [Zahaf 2016].

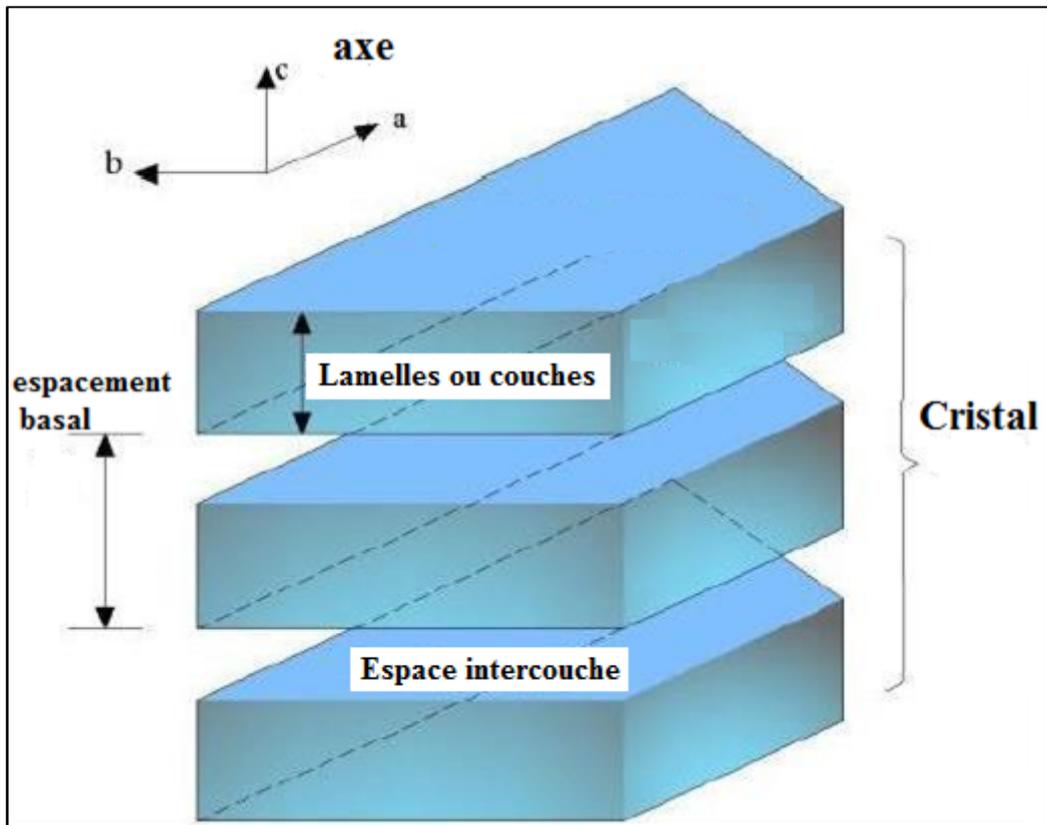
L'intérêt accordé, ces dernières années, à l'étude des argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence de charges électriques sur leurs surfaces, la capacité d'échange cationique et l'hydratation et le gonflement qui leur confèrent des propriétés hydrophiles importantes [Caillere et al. 1982a].

Les argiles sont habituellement cristallisées, on les trouve dans les sols et les roches sédimentaires. Comme les illites ou les chlorites, elles sont fréquentes dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques [Kadouche 2013].

#### *I.1.2 Minéralogie et cristallographie des argiles*

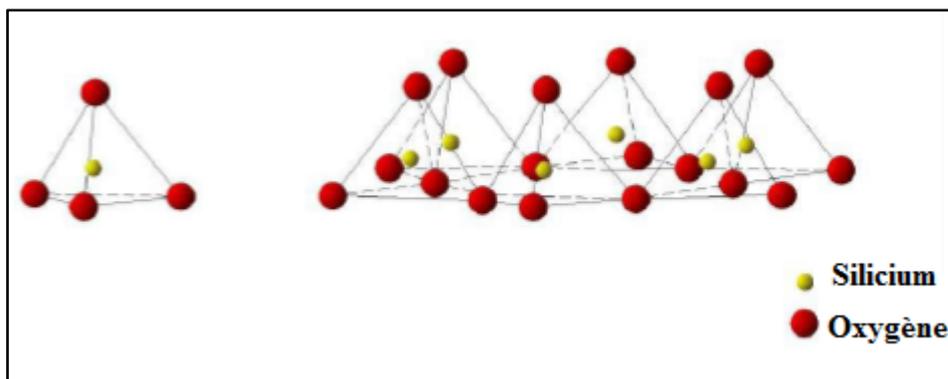
Les minéraux argileux sont essentiellement des phyllosilicates hydratés, c'est à dire des silicates hydratés ayant une structure en feuillets [White 1999] et se présentent sous forme de plans parallèles (feuillets) organisés en quatre niveaux (Figure I.1):

- Les plans qui sont constitués par des atomes;
- Les couches octaédriques ou tétraédriques représentées par une combinaison de plans;
- Les feuillets qui sont des combinaisons de couches;
- Le cristal qui résulte de l'empilement de plusieurs couches.



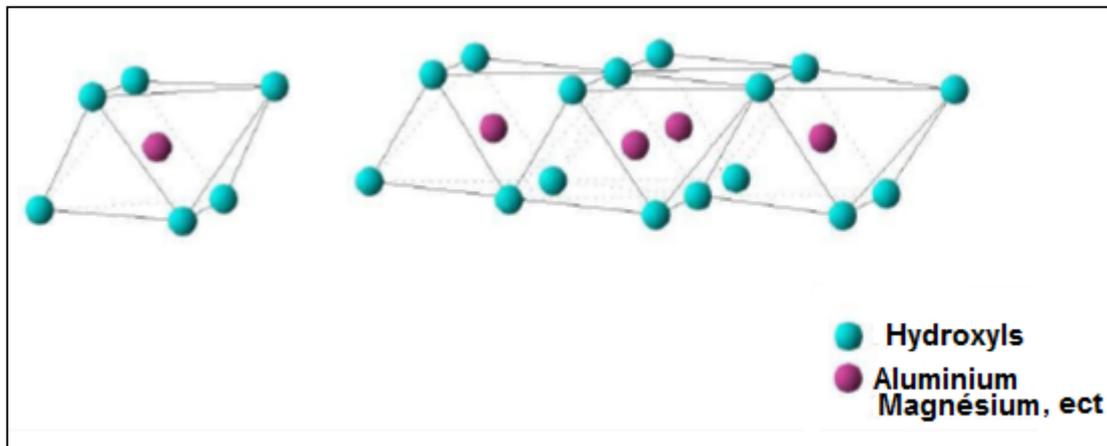
*Figure I.1: Structure générale des phyllosilicates [Caillère et al.1982a].*

Les couches tétraédriques (T) sont principalement siliceuses où les sommets des tétraèdres sont occupés par des atomes d'oxygène et le centre par un atome silicium [Luckham et al. 1999, Jozja 2003].



*Figure I.2: Éléments structuraux des tétraèdres.*

Les couches octaédriques (O) principalement alumineuses où les sommets des octaèdres sont occupés par des groupements hydroxyles alors que le centre est occupé par un atome d'aluminium.



**Figure I.3:** *Éléments structuraux : les octaèdres [Luckham et al. 1999].*

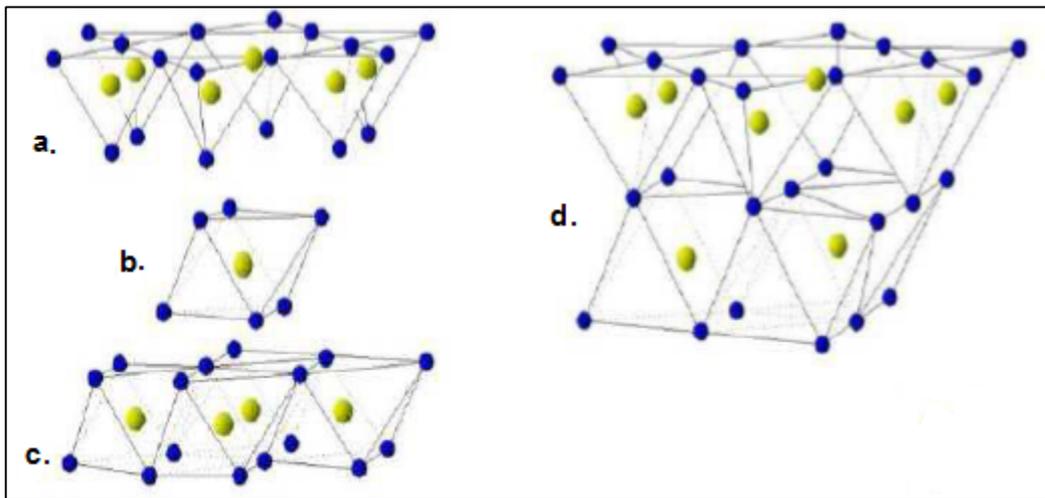
L'espace interfoliaire (espace basale) est une distance caractéristique, qui peut être libre ou occupée par des cations et/ou des molécules d'eau. Des substitutions dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) et dans les couches octaédriques ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) peuvent avoir lieu. Ces substitutions confèrent à l'ensemble du feuillet une charge négative qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [Caillère et al. 1982a].

### ***1.1.3 Les minéraux type : Phyllosilicates***

La classe des phyllosilicates est la première classification adoptée des argiles sur la base des données structurales et la localisation des substitutions [Mering et al. 1969, Deng et al. 2002]. On distingue trois grandes familles des phyllosilicates [Bailey 1980, Sposito et al. 1999].

#### **1.1.3.1 Minéraux à 7Å de type 1/1**

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique liée à une couche octaédrique avec une épaisseur d'environ 7 Å, le minéral le plus connu est la kaolinite. La kaolinite est une phyllosilicate 1/1 [M'bodj et al. 2004] fréquemment associée à d'autres minéraux. La présence du quartz est quasi systématique, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths (Figure I.4) [Celso et al. 1998]. Dans ce minéral chaque feuillet est composé d'une couche tétraédrique de silicium ( $\text{SiO}_4$ ) et une couche octaédrique d'aluminium ( $\text{AlO}_6$ ), la capacité d'échange d'ions est très faible par rapport aux autres argiles minéraux à cause de l'occupation totale des sites octaédriques ce qui limite les possibilités de la substitution des ions [Bardon et al. 1983].



**Figure I.4:** Modèle structural de la kaolinite : **a-** feuille tétraédrique, **b-** octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, **c-** feuille octaédrique, **d-** modèle schématique de la couche de kaolinite [Abdelouahab et al.1988].

### I.1.3.2 Minéraux à 10 Å de type 2/1

Dans ce type de minéraux, la structure comporte trois couches: deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique. La dimension du feuillet dépend du contenu de la couche interfoliaire et varie entre 9 Å et 15 Å:

- 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs);
- 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres ( $K^+$  groupe des micas et des micas durs);
- 12.5 Å si les cations interfoliaires échangeables sont entourés d'une couche d'eau ( $Na^+$  groupe des vermiculites);
- 15 Å si les cations interfoliaires échangeables sont entourés de deux couches d'eau.

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2/1 constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique (Figure I.5) avec une épaisseur de l'ordre de 14 Å [Clavetr 1973, Anpo et al. 1987]. Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations compensateurs. Cette charge provient du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure comme la substitution des ions  $Al^{3+}$  par des ions  $Mg^{2+}$ . Ces charges entre les feuillets sont responsables, à 80 %, de leur capacité d'échange cationique [White 1999]. Ce type d'argile présente une capacité d'échange cationique élevée et des molécules d'eau peuvent s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative conduisant à un gonflement des espaces interfoliaires «Argiles gonflantes».

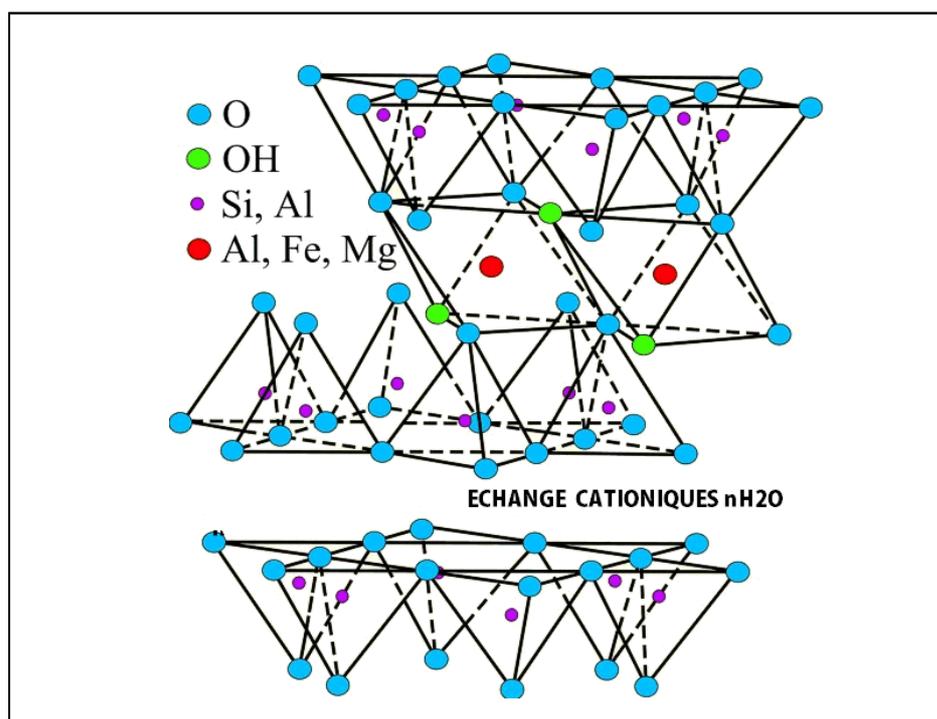


Figure I.5: Représentation schématique de la structure d'une smectite [Moore et al. 1997].

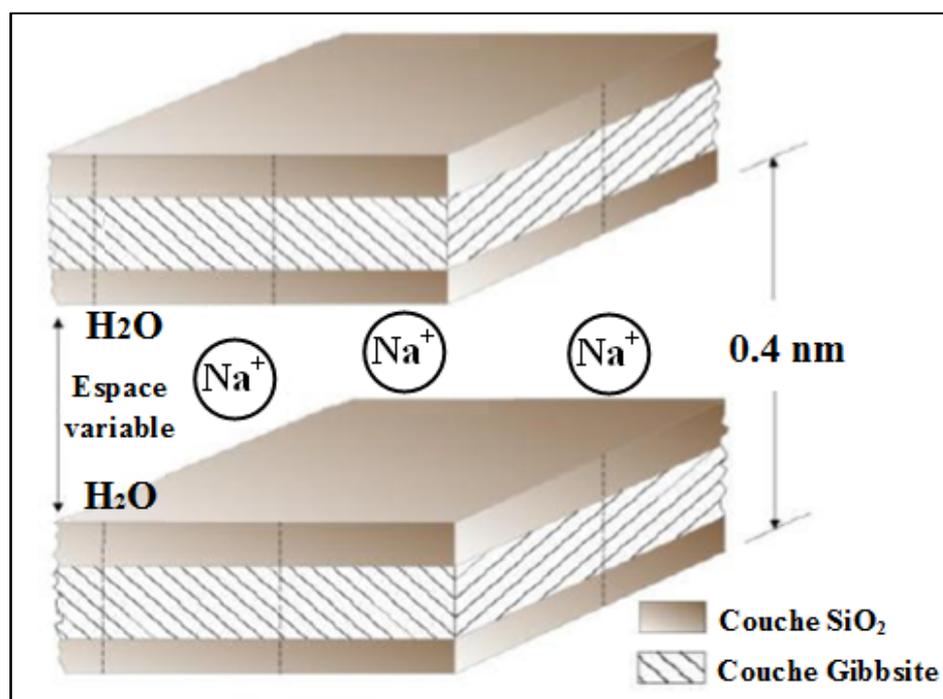


Figure I.6: Représentation schématique des différentes couches constituant une smectite [Assaad 2006].

### I.1.3.3 Groupe de minéraux à 14Å de type 2/1/1

Cette famille de minéraux est caractérisée par un feuillet à quatre couches (T, O, T, O) constitué, en plus des trois couches de la série 2/1, par une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire. Dans le cas des chlorites (Figure I.7), l'espace interfoliaire n'est pas occupé par un cation compensateur, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont plus stables dans le domaine des hautes températures [Lipatov 1988].

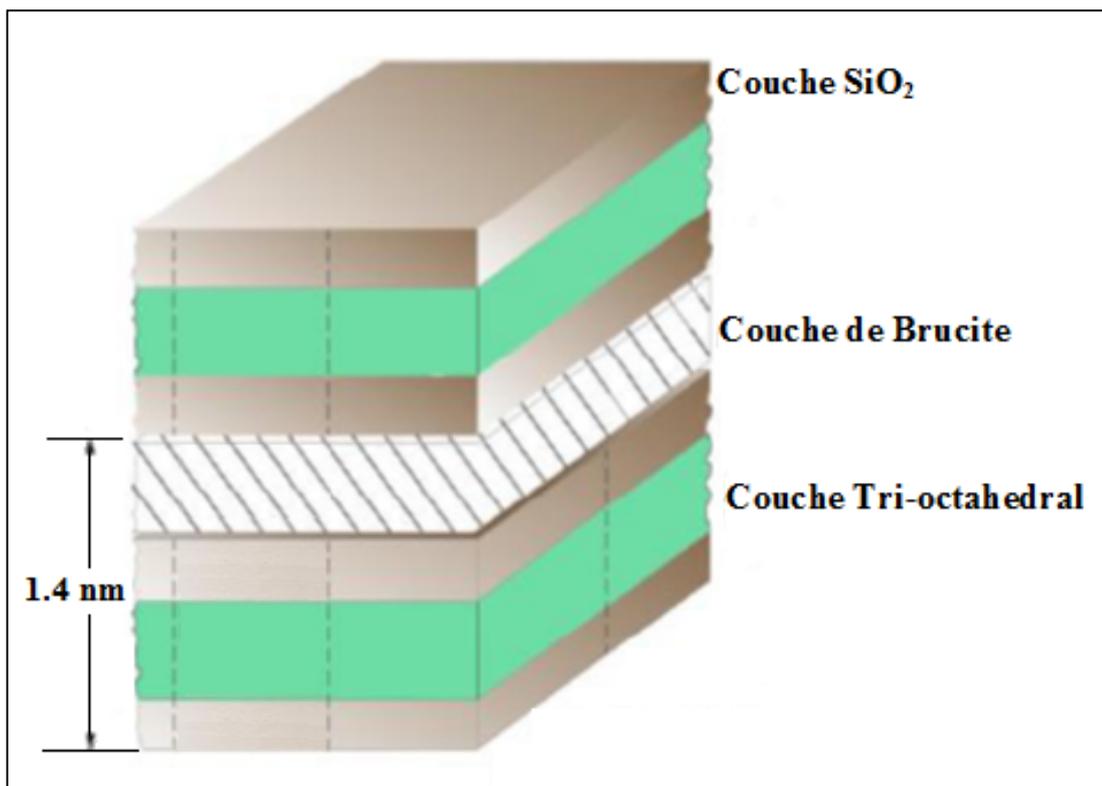


Figure I.7: Représentation de chlorite [Assaad 2006].

## I.2 LES KAOLINS

### I.2.1 Introduction

Le kaolin est une matière argileuse naturelle extraite pour la première fois en Chine (KAOLING, une ville chinoise). Le kaolin est principalement constitué par la kaolinite qui représente la partie cristalline du kaolin [Zhou *et al.* 1992]. Les kaolins constitués d'un pourcentage majoritaire de la kaolinite sont appelés argiles kaoliniques. Dans la nature, les kaolins sont souvent mélangés avec d'autres minéraux tels que: le quartz, les micas, etc.

### I.2.2 Formation de la kaolinite

La majorité des argiles et minéraux argileux résultent de la transformation des silicates primaires ou des roches volcaniques, sous l'influence des processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.

Helgeson *et al.*, ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et la formation de la kaolinite [Helgeson *et al.* 1968]. Si la déshydratation de ces roches de l'eau abondant, conduit directement à la formation de la kaolinite, les kaolins primaires peuvent être mélangés avec le sable et constituent des kaolins secondaires ou sédimentaires [Konta 1979].

### I.2.3 Structure de la kaolinite

La kaolinite appartient à la grande famille des phyllosilicates hydratés avec une structure de type 1:1 et une distance basale de l'ordre de 7 Å. La kaolinite est de type dioctaédrique où un site octaédrique sur trois reste vacant c'est un site lacunaire alors que les trois autres sites de la couche octaédrique sont remplis par deux cations d'aluminium.

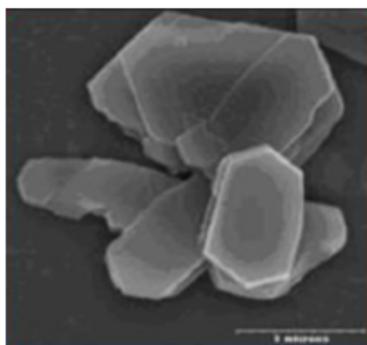
Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales sont donc de deux types et sont constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit de groupements hydroxyles en assemblage compact. La kaolinite cristallise dans le système cristallographique triclinique C1. D'après l'affinement structural, les paramètres cristallographiques de la maille sont les suivants [Tombacz *et al.* 2004, Bish *et al.* 1989]:

$$a \approx 5,16\text{Å} \quad b \approx 8,95\text{Å} \quad c \approx 7,41\text{Å}, \quad \alpha \approx 91,7^\circ \quad \beta \approx 104,9^\circ \quad \gamma \approx 89,9^\circ$$

Dans la structure de la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne contient donc pas de cations. Le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face des groupements hydroxyls du feuillet voisin. Il en résulte un clivage (001) très facile produisant des lamelles inélastiques. A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées [Sayed Hassan 2005].

#### ***1.2.4 Morphologie de la kaolinite***

La kaolinite présente une morphologie assez régulière des cristaux avec des dimensions sensiblement variables, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5 $\mu$ m et leur épaisseur varie entre 10 et 200 nm. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes hexagonales (Figure I.8), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et latérales (110) et (020). Les faces latérales portent des groupes Si-OH ou Al-OH, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu.

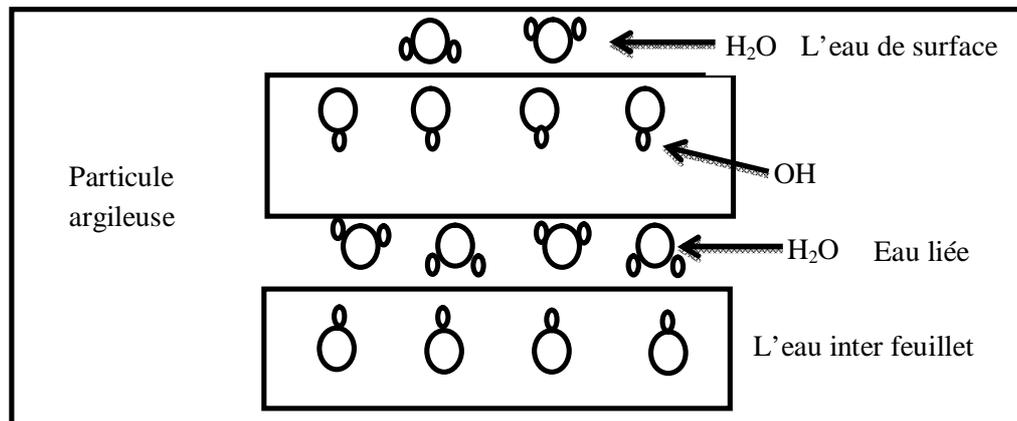


***Figure I.8: Morphologie d'une kaolinite cristallisée [Bariand et al. 1977].***

#### ***1.2.5 Propriétés des kaolins vis à vis de l'eau***

La capacité d'adsorption d'eau et le gonflement ainsi que les possibilités d'échanges ioniques par adsorption des cations sont deux propriétés qui caractérisent les argiles. L'hydratation des argiles s'accompagne d'un gonflement qui peut atteindre 95 % du volume dans le cas des smectites, vermiculites, et les interstratifiées.

Quand la quantité d'eau est suffisante pour séparer les particules argileuses, les particules d'eau sont séparées (défloculation) et on obtient ainsi les barbotines qui sont utilisées pour les produits de coulée. La propriété colloïdale des particules argileuses est liée à la finesse de leur dimension et aux charges électriques négatives qu'elles présentent à leur surface.



**Figure I.9:** Localisation de l'eau dans la kaolinite [Velde 1992].

### 1.2.6 Lois d'adsorption des cations

L'adsorption cationique est déterminée par la charge électrique que possèdent les particules argileuses. Elle se manifeste essentiellement lorsque ces particules sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents [Carrado *et al.* 1986]. On admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile [Sposito. 1984]. Dans la littérature, on distingue tout d'abord les charges négatives relativement délocalisées sur les surfaces basales. Cet excédent de charges négatives aurait pour origine les déficits de charges positives dues aux substitutions ioniques au sein de la maille cristalline, ce qui justifie l'appellation de charge permanente de l'argile. Ensuite, les sites en bordure de feuillet sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution [Zhou *et al.* 1992].

Une suspension argileuse faiblement chargée en argile se comporte comme un fluide Newtonien. A partir d'une certaine concentration, la viscosité croît brusquement et la suspension devient rapidement anormale (fluide plastique). La fluidité est plus grande au pH basique. Une granulométrie polydispersée permet une meilleure coulabilité des suspensions

argileuses, les grains fins facilitent le cisaillement et la viscosité sera faible, alors qu'une granulométrie monodispersée bloque la coulabilité et la viscosité sera plus élevée.

### 1.2.7 Transformations thermiques de la kaolinite

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de suivre toutes les transformations thermiques des matériaux sous l'effet d'un flux de chaleur et de comprendre les phénomènes s'effectuant avec une variation d'énergie. L'analyse thermique différentielle de la Kaolinite (Figure I.10) met en évidence trois phénomènes:

- **La déshydratation:** caractérisée par un pic endothermique de faible amplitude observé autour de 100°C. Cette étape ne constitue pas une transformation majeure mais il s'agit d'eau physiosorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile. Pour les kaolinites c'est l'eau qui sépare leurs feuillets.

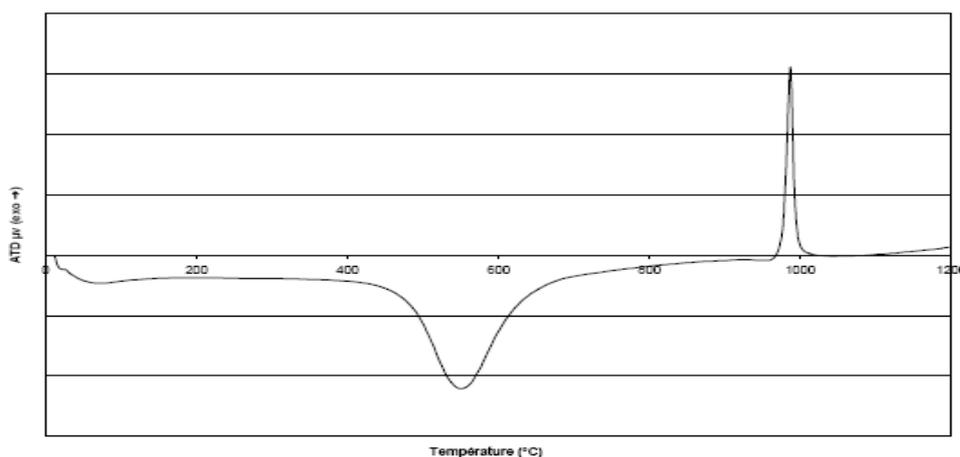


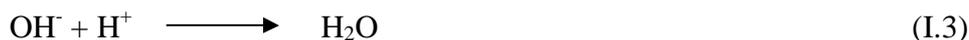
Figure I.10: Analyse thermique différentielle d'un kaolin.

- **La déshydroxylation:** Elle se traduit par la présence d'un pic endothermique de grande amplitude autour de 500°C. Il s'agit d'une réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme alors une nouvelle phase appelée métakaolinite. La température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de la vapeur d'eau. La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser de la manière suivante:



Elle peut également se décomposer en deux étapes essentielles:

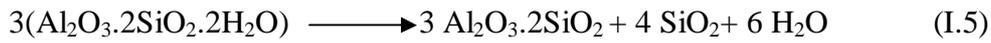
La première étape est la dissociation des groupements hydroxyles et la formation des molécules d'eau. Il s'agit du transfert d'un proton entre deux groupes hydroxyles mais également de la transformation structurale. Le mécanisme de la première étape peut être décrit par les réactions suivantes:



Premièrement, un groupement hydroxyle se dissocie en un proton hydrogène et un ion oxygène. Ensuite, le proton se combine avec un autre hydroxyle pour former une molécule d'eau. Ces deux réactions ont lieu simultanément. Birindley et al. ont confirmé que ces réactions se déroulent à partir de deux hydroxyles dits adjacents [Birindley et al.1987]. La réaction est dite homogène et les molécules d'eau sont produites à l'intérieur de la structure et migrent au travers du réseau cristallin. La déshydroxylation se propage de la surface au centre de la particule [Birindley et al. 1959]. Après dissociation du proton, l'anion  $\text{O}^{2-}$  attaque la liaison hydroxyle la plus proche et forme un pont oxygène. Taylor propose un mécanisme suivant lequel les réactions (I.2) et (I.3) se déroulent dans des régions différentes de la particule [Taylor 1962]. La déshydroxylation se développe à partir de deux groupements hydroxyles éloignés. Après dissociation du proton, celui-ci diffuse plus rapidement que les molécules d'eau à cause de sa petite taille et migre jusqu'à un site libre. Ensuite l'anion  $\text{O}^{2-}$  attaque une liaison hydroxyle favorable à la réaction.

La deuxième étape est l'élimination de l'eau formée lors de l'étape précédente, par diffusion au sein des particules. Cette étape peut constituer le processus limitant de la déshydroxylation. Les premières molécules d'eau s'échappent facilement de la structure cristalline. Ensuite les distances inter lamellaires diminuent et la structure s'effondre réduisant ainsi les distances entre les différents atomes. Les nouvelles molécules d'eau formées peuvent être piégées dans le réseau cristallin jusqu'à ce que la pression interne soit suffisamment grande pour permettre leur évacuation par éclatement des particules ou en rompant quelques liaisons chimiques.

- **La recristallisation:** elle est caractérisée par un pic exothermique autour de 1200°C. La métakaolinite subit une réorganisation structurale vers 950-980°C, liée à la présence d'un pic exothermique. Ceci conduit à la formation de la mullite primaire et/ou de phase de structure spinelle [Srikrishna *et al.* 1990, Mackenzie *et al.* 1985] avec une phase de silice, principalement sous une forme vitreuse, selon la réaction suivante [Gonon *et al.* 2001, Pask *et al.* 1991]:



Entre 1100 et 1200°C, se forme la mullite secondaire ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) qui cristallise dans le système orthorhombique et se présente sous forme d'aiguilles ou de bâtonnets. Cette réaction est irréversible à cause de la stabilité de la mullite dans tout le domaine de températures [Hamidouche *et al.* 2003]. La croissance des cristaux de la mullite est extrêmement lente. Elle présente une bonne résistance à la corrosion, un faible coefficient de dilatation et conductivité thermique, un bon fluage et résistance aux chocs thermiques. Tous ces avantages confèrent à cette phase des applications différentes dans le domaine des matériaux réfractaires [Achai *et al.* 2003, Zawrah *et al.* 2001]. Dans les argiles la plus grande partie de la silice libérée par cette mullitisation forme avec les diverses impuretés un verre très complexe qui enrobe les cristaux de mullite de première formation, les solubilise en partie puis assurera leur développement au refroidissement. Les proportions des deux phases cristalline et amorphe influent considérablement sur les propriétés physico-chimiques de l'argile cuite. Avec un contrôle précieux de la température de cuisson et du temps de maintien, on peut aboutir à un produit ayant des propriétés précises.

### 1.2.8 Activation du kaolin

Pendant la cuisson, les kaolins subissent des transformations importantes et irréversibles dans chaque domaine de températures pour donner des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques ou structurales.

L'activation des matériaux kaolinitiques est un processus de modification de la structure cristalline qui peut se faire par plusieurs méthodes: mécanique, chimique et thermique afin de rendre le matériau plus réactif envers son environnement. L'extrusion et l'attrition [Baudet *et al.* 1999] sont deux méthodes mécaniques d'activation parce qu'elles donnent une structure plus ouverte. L'alcali activation est une technique très efficace en augmentant la solubilité de la silice et de l'alumine dans le système [Elert *et al.* 1999].

L'activation thermique consiste à calciner le matériau à température élevée afin d'éliminer l'eau de constitution [Heller-Kallai et al. 2006]. L'activation thermique des argiles kaolinitiques a été largement étudiée pour utilisation dans les matériaux cimentaires [He et al. 1995, Kaloumenou 1999].

Le tableau I.1 représente les travaux de quelques auteurs qui se sont intéressés à l'étude de l'activation des kaolins par le processus du traitement thermique.

**Tableau I.1:** Température et temps d'activation de quelques types d'argile.

<b>Auteur</b>	<b>Année</b>	<b>Type d'argile étudiée</b>	<b>Température du traitement thermique</b>	<b>Temps de calcination</b>	<b>Température d'activation optimale</b>
<b>Brindley</b>	1959	Kaolinite	490°C-1400°C	48h	-
<b>Murat</b>	1983	Kaolinite française	600°C-850°C	t<3h, t<6h	750°C
<b>Salvador</b>	1995	Kaolinite française	550°C-950°C	0.54s, 2s, 6s, 12s, 5h	-
<b>Badogiannis</b>	2005	Kaolinite	550°C, 650°C, 750°C, 850°C, 950°C	3h	650°C, 750°C
<b>Chakchouk</b>	2006	Kaolinite Tunisienne	500°C, 600°C, 700°C	5h	700°C-800°C
<b>R. F. Lopez</b>	2009	Kaolinite Cubaine	500°C, 1000°C		600°C, 800°C

### ***1.2.9 Interaction avec les composants organiques et les sels***

L'intercalation des composés organiques et inorganiques dans les minéraux kaolinitiques a un impact scientifique et industriel très important. L'intercalation a une influence sur la distance basale de la couche du minéral. Les composés organiques d'intercalation les plus utilisés sont: Éthylène glycol (EG), Diméthylsulphoxide (DMSO) [Zhang *et al.* 2018], l'Hydrazine et la Formamide (FA) [Joussein *et al.* 2007].

## **I.3 LA MULLITE**

Les phases créées dans les systèmes binaires silico-aluminates et silico-aluminates hydratés ont une influence sur les propriétés des matériaux céramiques de grande diffusion. D'une part, les silico-aluminates hydratés sont les différents types d'argile couramment utilisés dans les compositions en raison de leurs propriétés spécifiques, et notamment la plasticité, lors de la mise en forme des céramiques [Norton *et al.* 1970]. D'autre part, le groupe des silico-aluminates anhydres contient les minéraux silimanite, cyanite et andalousite ( $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ainsi que le minéral mullite ( $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ), qui est la seule phase stable à pression atmosphérique. La mullite est bien connue pour son importance dans les matériaux réfractaires et dans les matériaux composites dès lors qu'elle possède de très bonnes propriétés thermomécaniques [Becher 1991, Somiya *et al.* 1991], et notamment un fluage limité et une bonne résistance aux chocs thermiques.

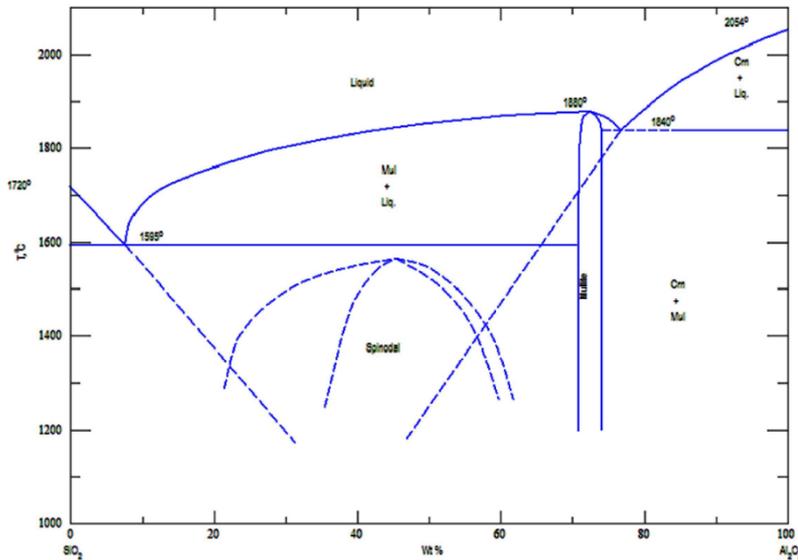
### ***1.3.1 Formation de la mullite dans le diagramme silice – alumine***

Dans le système binaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  on peut discuter la formation de la mullite en considérant les deux processus suivants:

- i. Le premier processus est associé à la cinétique de cristallisation de la mullite à partir d'un composé silico-aluminate fondu.
- ii. Le second processus permet de connaître la structure cristalline de la mullite dans un large intervalle de stœchiométrie.

### I.3.2 Diagramme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Un exemple typique et relativement récent de diagramme binaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  est présenté sur la Figure I.11 [Weisweiler 1981].



**Figure I.11:** Diagramme d'équilibre du système binaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La ligne continue représente l'état d'équilibre de la Mullite. La ligne discontinue délimite la zone de métastabilité et montre la possibilité d'existence d'un liquide au-dessous de la température eutectique.

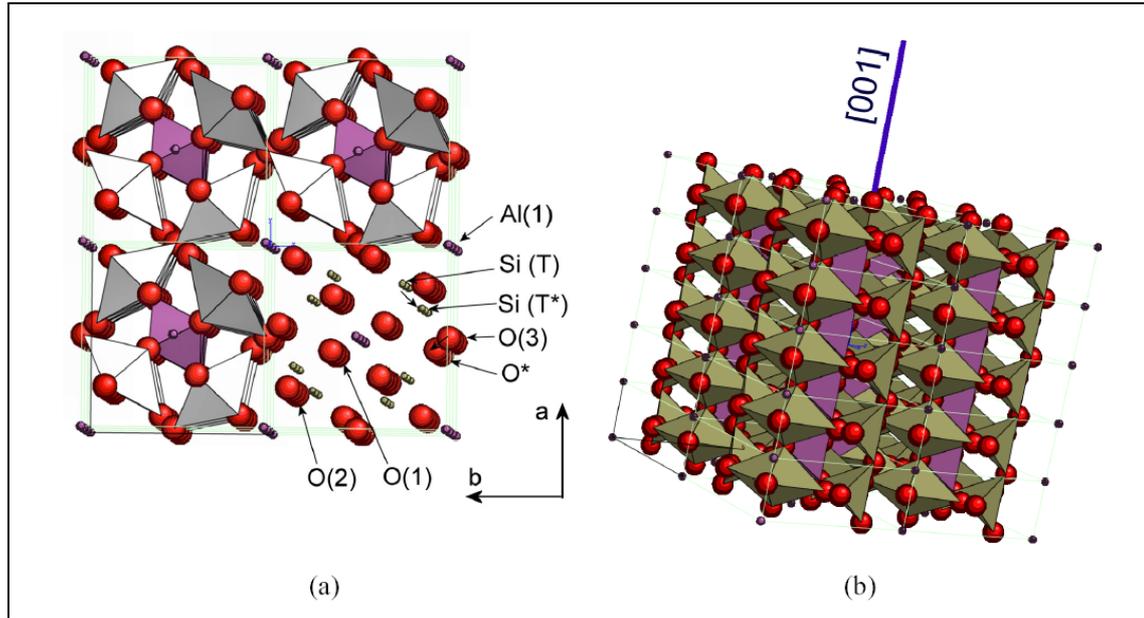
### I.3.3 Structure de la Mullite

La formule chimique de la mullite est  $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , telle que la stœchiométrie de cette structure est obtenue par la substitution de certains ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans la plupart des sites tétraédriques selon la réaction suivante:



Avec VO : Lacunes d'oxygène

La mullite cristallise dans le système orthorhombique (Figure I.12) et la stœchiométrie évolue largement dans l'intervalle  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (3/2) à  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$  (3/1). Le changement de stœchiométrie est obtenu par le départ d'un atome d'oxygène de la position O(3), qui lie deux unités tétraédriques. Simultanément, on observe le réajustement de la position des cations entre les sites T et T\* (Figure I.12). Les unités structurales  $[\text{AlO}]_6$  sont alignées en colonnes le long de l'axe  $c$  de la structure. Ces colonnes partagent les sommets et occupent les centres des unités orthorhombiques. Leur position ne change pas quand la stœchiométrie évolue.



**Figure I.12:** (a) Structure de la mullite en projection dans le plan (a b) et (b) Représentation du réseau cristallin de la mullite à trois dimensions.

La mullite peut se présenter sous des formes métastables dues à l'arrangement des lacunes d'oxygène [Güven 1971, Becher 1991, Prochazka et al. 1983, Bowen 1924]. La réorganisation structurale à partir de ces formes métastables a été étudiée par diffraction des rayons X et des électrons. L'examen des franges plus ou moins diffuses et des réflexions supplémentaires montre l'existence de formes intermédiaires S-Mullite ou D-Mullite [Agrell et al. 1960]. Dans le cas de la mullite obtenue à partir du refroidissement d'un liquide, la teneur en alumine peut atteindre 76% [Aksay et al. 1975, Kriven et al. 1983]. Pour accommoder les structures des différentes formes intermédiaires, l'arrangement structural de cette mullite est généralement maclé, avec une dimension de macule de l'ordre du nanomètre [Nakajima et al. 1981]. La stœchiométrie de la mullite ainsi obtenues varie largement avec un rapport alumine/silice = 1 à 3,17. La forme la plus stable est la mullite 3/2, qui est obtenue à l'interface de la silice et de l'alumine.

Les lacunes d'oxygène sont alignées le long des alignements O(3). Simultanément, au moins 50% des déplacements des cations se font entre les sites T et T\*. Ces déplacements favorisent la création de lacunes d'oxygène qui sont distribuées de façon aléatoire.

En général, la mullite obtenue par synthèse de poudres ou par fusion est le résultat de la coexistence de formes métastables et de formes stables. Dès lors que la distribution des lacunes d'oxygène modifie le type d'arrangement structural, il en découle que les conditions de traitement thermique, ainsi que les cinétiques de formation et les aspects thermodynamiques devraient être très influents sur la formation de formes spécifiques de mullite.

## 1.4 L'ANORTHITE

L'anorthite est un type de feldspath calcique de formule chimique  $\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$  [Weast 1977]. Elle constitue le pôle calcique de la série des plagioclases. C'est un constituant très répandu des roches éruptives volcaniques (basaltes et gabbros calco-alcalins) et de certaines roches métamorphiques. Dans les druses des roches effusives et des roches métamorphiques, elle se présente souvent en cristaux presque parfaits la plus part de forme, prismatique ou allongé.

L'anorthite cristallise soit dans le système hexagonal soit dans le système triclinique [Pascal 1967]. Le domaine de cristallisation de l'anorthite dans le diagramme silice-alumine-chaux relativement important est bordé par 5 eutectiques dont les températures varient entre 1170°C et 1520°C.

### 1.4.1 Structure cristalline de l'anorthite

La structure de l'anorthite est assez complexe, on observe une alternance des ions aluminium et silicium [Pascal 1967]. C'est ce qui explique que le feldspath anorthite soit le plus alumineux qui puisse exister. Il est constitué à partir d'anneaux de deux tétraèdres de silicium pour deux tétraèdres d'aluminium. Les ions calcium se trouvent dans les cavités de la structure et à cause de leur taille relativement petite, ils provoquent un fléchissement du réseau dont la symétrie se trouve réduite, si bien que l'anorthite cristallise dans le système triclinique. Il existe deux formes cristallines, une caractérisée par une maille simple P, l'autre par une maille sensiblement de même dimensions mais centré I.

L'anorthite P est caractérisée par les paramètres cristallins et angulaires suivants :

$$a = 8.17\text{\AA}, b = 12.877\text{\AA}, c = 14.169\text{\AA}, \alpha = 93.17^\circ, \beta = 115.85^\circ, \gamma = 91.22^\circ$$

La maille contient  $8\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , soit 16 sites tétraédriques (cristallographiquement distincts). La détermination précise de la position des atomes indique que 8 tétraèdres, avec une distance moyenne T-O (le tétraèdre et l'atome d'oxygène) de 1.614Å contient les atomes de Si, les 8 autres, plus grands, avec la distance T-O de 1.749Å, sont occupés par les atomes d'Al.

Les atomes de Si et d'Al sont donc parfaitement ordonnés. Les atomes de Ca se trouvent dans les cavités irrégulières limitées par 10 atomes d'oxygènes, dont les sept plus voisins sont à une distance moyenne de l'ordre de 2.5 Å [Davis et al. 1952].

#### I.4.2 Diagramme d'équilibre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Le diagramme d'équilibre du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  est illustré dans la figure I.13, il représente 13 régions correspondant à 13 composés chimiques dont quatre composés ternaires et six autres binaires en plus des constituants de base (chaux, alumine, silice).

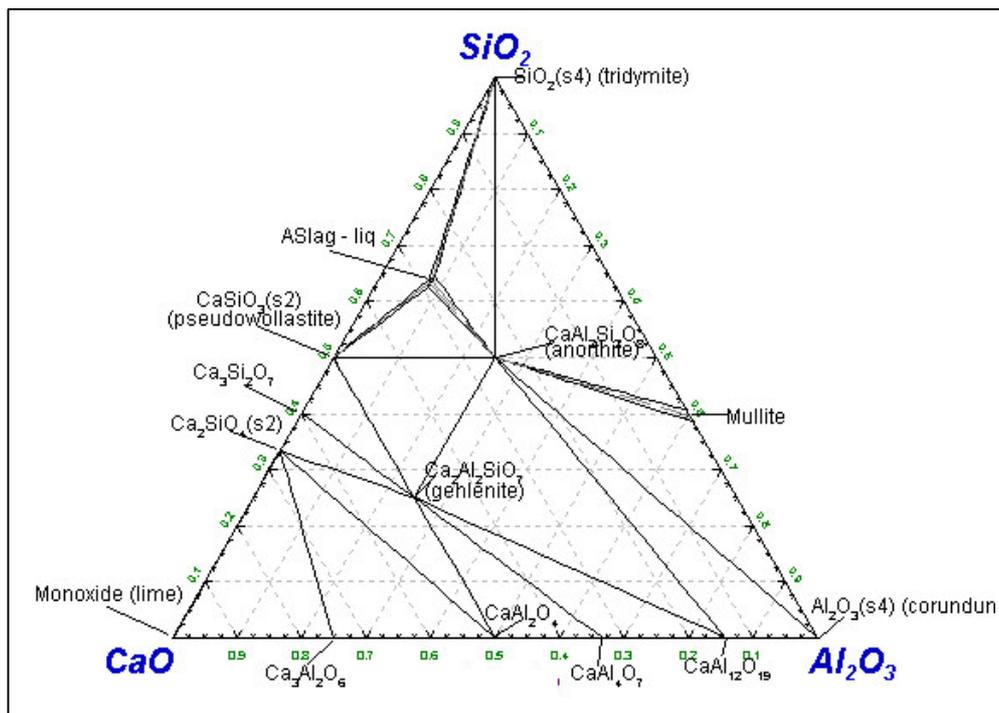


Figure I.13: Diagramme d'équilibre du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .

#### I.5 L'ALBITE

L'albite est un minéral de formule chimique  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$  qui représente deux phases cristallines différentes aux basses et hautes températures selon un système triclinique. L'examen de leurs structures montre que les atomes d'aluminium et de silicium sont répartis selon quatre tétraèdres non équivalents. Cet arrangement est hautement commandé en albite faible, le premier site Si contient presque tous les atomes d'Al, tandis que dans les albites hautes, les atomes Al et Si sont répartis au hasard dans les quatre sites tétraédriques. Une anisotropie marquée des atomes de sodium dans les deux phases dépend de la température de formation [Ribbe et al. 1969].

L'albite est habituellement blanche avec des nuances de bleu, jaune, orange et brun formées par des cristaux vitreux et transparents. Les grains d'albite ont une morphologie tabulaire et plate. Le cristal typique a une section transversale presque rectangulaire ou carrée. L'albite est un constituant commun des roches granitiques et syénites [Coelho et al. 2016].

### 1.5.1 Diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Le diagramme d'équilibre ternaire albite-néphéline montre la présence de solution solide à basse température.

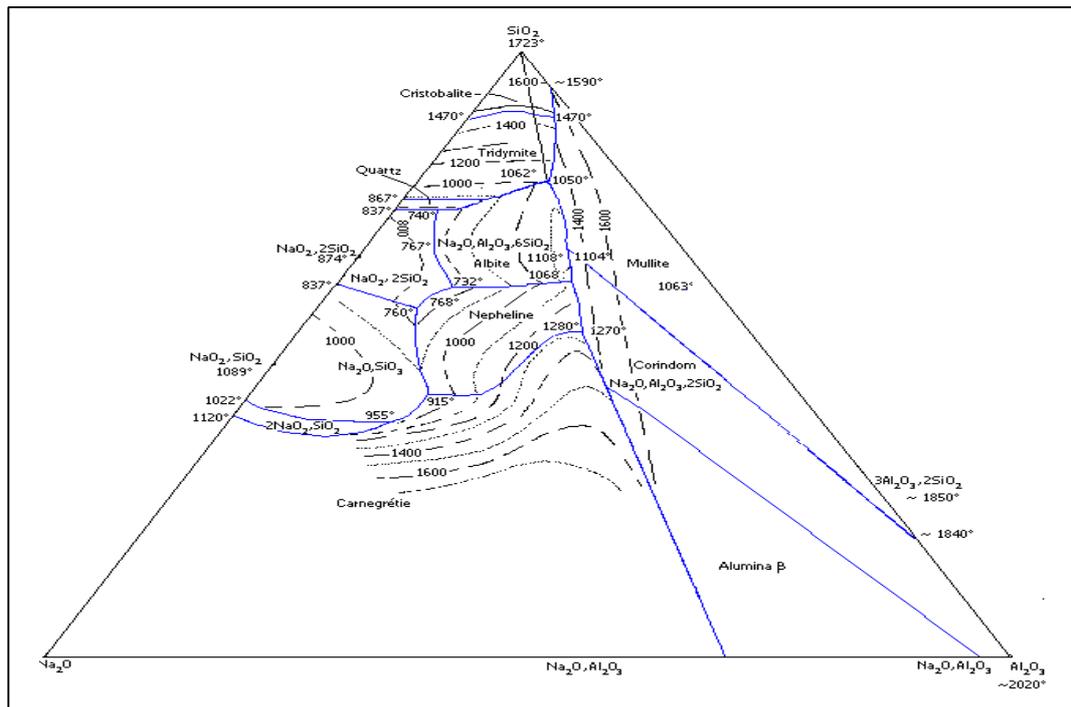


Figure I.14: Diagramme d'équilibre du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .

## I.6 LES MATERIAUX COMPOSITES

### 1.6.1 Définition

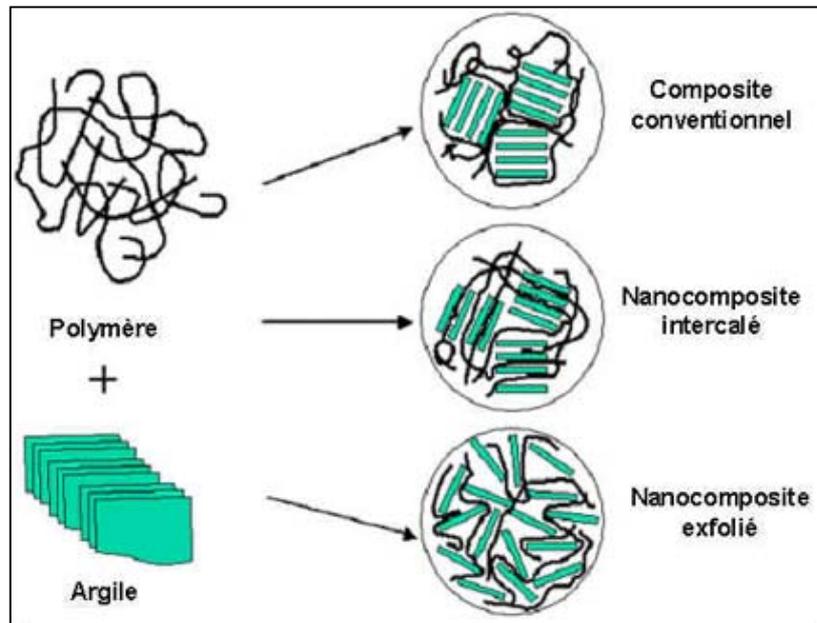
En général, les matériaux composites sont des matériaux solides, constitués à l'échelle microscopique par le groupement de deux ou plusieurs matériaux avec des caractéristiques complémentaires. Ce groupement leur confère, à l'échelle macroscopique, un ensemble de propriétés physiques qui sont liées aux propriétés des matériaux qui les constituent, à leur distribution géométrique et à leurs interactions mutuelles [Jacquinet 1991].

Un matériau composite est constitué, dans le cas le plus général, d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue est appelée la matrice, la phase discontinue est appelée le renfort ou matériau renforçant. Le renfort, le plus souvent sous forme fibreuse ou filamentaire, assure l'essentiel des propriétés mécaniques. La matrice joue le rôle de liant afin de protéger le renfort de l'environnement, de le maintenir dans sa position initiale et d'assurer la transmission des efforts. Entre le renfort et la matrice, existe une zone de liaison appelée interface. Un matériau composite est la plupart du temps hétérogène et anisotrope dont les propriétés mécaniques dépendent de la direction [Ringuette 2011].

### ***1.6.2 Synthèse des matériaux composites***

Il existe différentes méthodes utilisées pour mettre en œuvre des matériaux nanocomposites. La dispersion de la charge dans la matrice donne naissance à trois catégories de nanocomposites :

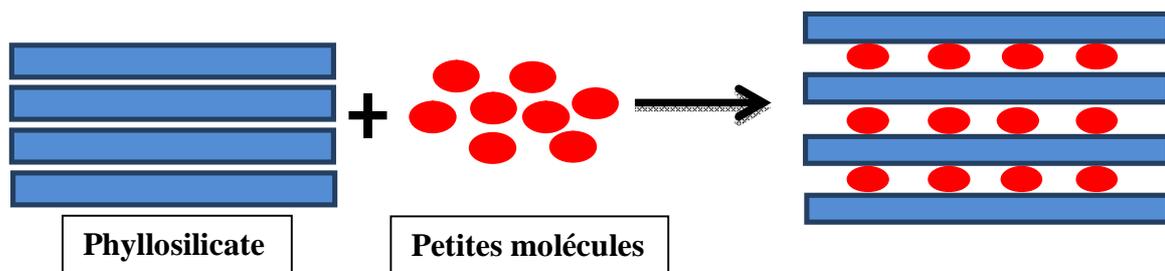
- Les nanocomposites conventionnels, dans lesquels le polymère ne s'insère pas dans l'espace interfoliaire, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice ;
- Les nanocomposites intercalés, dans lesquels la distance interfoliaire de l'argile a été augmentée par l'insertion de polymère, mais où les feuillets restent face à face à des distances inférieures à 30 Å ;
- Les nanocomposites exfoliés, dans lesquels les feuillets sont totalement dispersés dans la matrice.



*Figure I.15: Illustration schématique des trois différents types de nanocomposites argile-polymère.*

### I.6.2.1 Synthèse par intercalation

C'est la méthode de synthèse par intercalation directe des molécules organiques de tailles variables, mais non chargées, entre les lamelles inorganiques déjà formées de la matrice. Pour réaliser l'intercalation, la matrice inorganique est plongée dans un solvant organique, le solvant pénètre alors dans l'espace interfoliaire du phyllosilicate.



*Figure I.16: Intercalation des petites molécules dans un phyllosilicate.*

Si le phyllosilicate étudié fait partie des smectites, et si le solvant est polaire, les feuillets pourront même complètement s'exfolier [Caillere et al. 1982b]. L'intercalation de molécules organiques de petite taille (alcools, ester, alkylamines, etc..) est facilement réalisable par cette méthode [Theng 1982]. En effet, par leur petite taille ces molécules organiques peuvent facilement pénétrer dans l'interfeuille. Elles sont alors stabilisées sur la surface chargée des phyllosilicates par une liaison hydrogène. Les composites obtenus sont parfaitement interstratifiés, et leur distance basale varie en fonction de la taille de la molécule organique utilisée [Alexandre et al.2000].

On peut réaliser de la même manière des composites interstratifiés avec les smectites mais les molécules organiques sont de grande taille.

Pour favoriser l'intercalation de molécules d'encombrement stérique important, on peut utiliser la méthode de «substitution d'hôte» [Pinnavaia et al. 2001, Ogata et al. 1997]. Cette méthode est appliquée en deux étapes: premièrement écarter préalablement les feuillets par une molécule de petite taille "dote spacer", puis substituer le spacer par la molécule souhaitée. L'interfeuille, déjà écarté, peut alors accommoder plus facilement la molécule volumineuse (Figure I.17). Cette stratégie a, par exemple, permis d'insérer dans l'interfeuille de la kaolinite de la p-nitroaniline et du vinyl-2-pyrrolidone par substitution d'acétate d'ammonium, ainsi que des polymères comme le polyéthylenglycol (PEG) ou le polyvinylpyrrolidone (PVP) par substitution avec respectivement, du DMSO et du méthanol alors que l'intercalation de ces deux espèces est impossible [Komori et al.1999, Tunney et al. 1996].

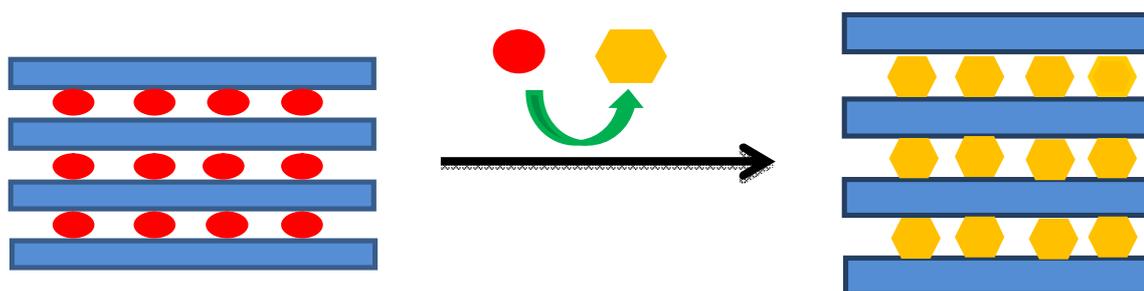
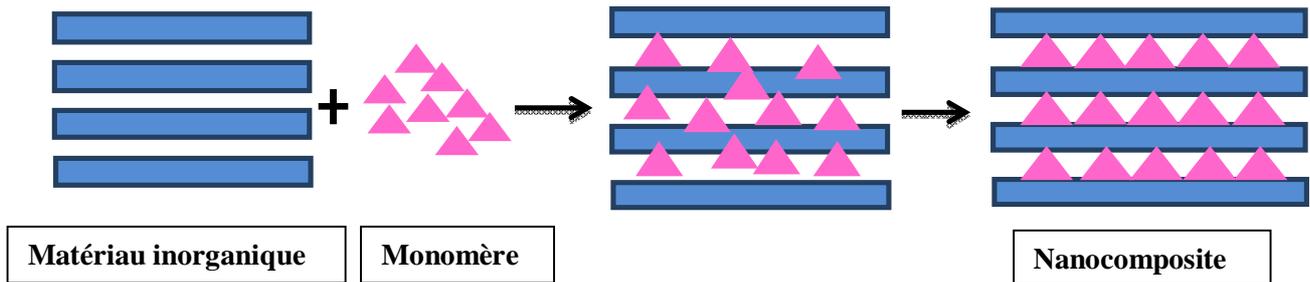


Figure I.17: Intercalation par substitution hôte.

### I.6.2.2 Synthèse par polymérisation *in-situ*

La polymérisation *in situ* a été la première méthode utilisée dans le domaine de la synthèse des composites polymère-argile (ou nanocomposites) à base de polyamide 6. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode est décrit sur la figure I.18.



**Figure I.18:** Polymérisation *in situ* des monomères dans un matériau inorganique lamellaire.

C'est une méthode de synthèse qui se déroule en deux étapes :

La première étape consiste à intercaler le monomère dans l'interfeuillet du phyllosilicate. Cette étape peut être réalisée en utilisant une des stratégies d'intercalation développées précédemment (l'intercalation directe ou substitution hôte).

La deuxième étape : Une fois le monomère inséré dans l'espace interfoliaire, leur polymérisation est activée thermiquement, chimiquement, ou par traitement UV [Sugahara *et al.* 1988, Vaia *et al.* 2001]. En contrôlant la concentration initiale en monomère et le degré de polymérisation, il est possible aussi d'obtenir des composites interstratifiés.

### ***1.6.3 Classification des matériaux composites***

Les propriétés des matériaux composites dépendent de leur nature, la texture et de la forme du renfort, de la quantité introduite, de la qualité de l'interface matrice/renfort et enfin du procédé d'élaboration. On peut donc imaginer une infinité de combinaisons matrice/charge qui permettraient d'obtenir des matériaux composites. Ces différentes configurations dépendent de l'utilisation finale du matériau et du procédé de mise en œuvre [Boudenne 2003].

#### **1.6.3.1 Classification suivant la nature des constituants ou composants**

On peut classer les matériaux composites selon la nature et la forme des composants. En effet, la classification selon la nature nous permet de distinguer trois classes différentes:

**a. Composites à matrice organique:** Ce sont les matériaux les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication. Les composites à matrice organique sont utilisés dans le domaine où les températures ne dépassent pas 300°C. Ainsi, les matrices thermoplastiques possèdent de faibles propriétés mécaniques, leur renforcement, le plus souvent par des fibres courtes, leur confère une meilleure résistance mécanique, une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi qu'un accroissement de la tenue en température [Ringuette 2011, Berthelot 2005].

**b. Composites à matrice métallique:** ils s'appellent encore MMCs pour metal-matrix-composite se sont des matériaux développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi que leur faible coût et leurs domaine de température allant jusqu'à 600°C.

**c. Composites à matrice minérale ou céramique:** ils sont utilisés dans les applications de plus hautes températures (1000°C) par exemple les oxydes, les carbures ou les nitrures...etc. Leur utilisation est notamment limitée par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques.

### **I.6.3.2 Classification suivant la forme des constituants**

La classification des matériaux composites se fait selon la forme des constituants : les matériaux composites à fibres et les matériaux composites à particules.

#### **a. Composites à fibres**

Dans ce cas, le renfort est sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues (fibres longues), soit sous forme de fibres discontinues (fibres courtes) [Ringuette 2011, Berthelot 2005].

#### **b. Composites à particules**

Un matériau composite est dit à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, etc. Le choix de l'association matrice/particules dépend des propriétés souhaitées du composite [Ringuette 2011, Berthelot 2005].

## I.7 LES MATERIAUX DIELECTRIQUES

### I.7.1 Définition

Un matériau diélectrique est un matériau qui possède peu de charges libres et ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. C'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique (isolant électrique) dans lequel va se produire, sous l'effet d'une sollicitation extérieure (champ électrique, force mécanique), une séparation des barycentres des charges positives et des charges négatives, engendrant la création de moments dipolaires électriques. La polarisation caractérise l'aptitude des moments dipolaires du milieu (induits ou permanents) à s'orienter dans le sens du champ électrique appliqué.

### I.7.2 Permittivité et pertes diélectriques

La permittivité,  $\epsilon$ , décrit la réponse du milieu diélectrique à un champ électrique appliqué, elle se manifeste par l'augmentation de la capacité d'un condensateur que l'on constate lorsque l'espace inter-électrode initialement vide est rempli d'un isolant. Elle est définie comme le rapport entre le déplacement électrique,  $\vec{D}$ , et le champ électrique,  $\vec{E}$ , appliqué au milieu:

$$\vec{D} = \vec{E}\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{I.7})$$

Avec :

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide =  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ;

$\epsilon_r$  : Permittivité relative du milieu diélectrique.

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (\text{I.8})$$

Où  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sont, respectivement, la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité relative. On appelle la partie réelle,  $\epsilon'$ , la constante diélectrique, la partie imaginaire,  $\epsilon''$ , traduit la conductivité du milieu et c'est donc une mesure des pertes d'énergie. Ces pertes sont souvent très faibles et quantifiées par le facteur de dissipation:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{I.9})$$

### 1.7.3 Différents types de polarisation

Du point de vue macroscopique, la polarisation  $\vec{P}$  d'un matériau linéaire et isotrope est reliée. Au champ électrique appliqué  $\vec{E}$  et au déplacement électrique  $\vec{D}$ , dans le cas de faibles champs appliqués, elle s'exprime par les relations suivantes:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I.10})$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} = \vec{P} + \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{I.11})$$

Avec  $\chi$  la susceptibilité diélectrique du matériau telle que :  $\epsilon_r = 1 + \chi$

Ces équations montrent que le déplacement électrique naît de la contribution du vide et de la contribution de la polarisation du matériau  $\vec{P}$ .

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent dans la direction du champ. La polarisation est alors maximale et égale à  $P_t$ . La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur.

De manière générale, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de différents mécanismes:

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \quad (\text{I.12})$$

Où  $P_e$ ,  $P_i$ ,  $P_o$  et  $P_c$  représentent respectivement la polarisation électronique, ionique, par orientation et par charges d'espace.

- **Polarisation électronique ( $P_e$ )**

Elle est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome. Cet effet est relativement peu intense et à un temps d'établissement très court. Cette polarisation se manifeste à des fréquences de l'ordre de ( $10^{15}$  Hz).

- **Polarisation ionique (Pi)**

La polarisation ionique apparaît sous l'effet d'un champ électrique extérieur dans les matériaux à liaisons ioniques. Les ions quittent leurs positions d'équilibre moyennes et se déplacent en sens opposé, respectivement attirés par les pôles négatif et positif du champ. Cette polarisation se manifeste à des fréquences de l'ordre de  $10^{11}$  Hz. Ceci peut être expliqué par l'inertie des ions qui sont beaucoup plus lourds que les électrons. Leurs fréquences propres sont moins élevées que celles des électrons.

- **Polarisation par orientation dipolaire (Po)**

Si les molécules soumises au champ électrique possèdent un moment dipolaire permanent, elles ont tendance à s'orienter suivant le sens de ce champ. Le temps d'établissement est beaucoup plus important que lors du phénomène de polarisation précédemment cité et varie entre  $10^5$  et  $10^9$  sec en raison de la grande diversité des dipôles impliqués et de leurs environnements moléculaires. Le moment dipolaire peut être orienté sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de  $10^6$  Hz.

- **Polarisation par charges d'espace (Pc)**

Elle est due à la présence, dans le matériau, de porteurs de charges (électroniques ou ioniques) en excès. Ces charges peuvent être intrinsèques au matériau ou injectées par les électrodes au cours de l'application du champ. Elle provient de l'accumulation de ces charges aux interfaces entre deux phases qui ont des permittivités et des conductivités différentes. Ce mécanisme induit un moment dipolaire macroscopique dont le temps d'établissement est long ( $> 10^3$  s). Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences.

Les différents mécanismes de polarisation, pouvant avoir lieu dans un matériau diélectrique sous l'effet d'un champ électrique sont schématisés dans les figures (I.19, 20).

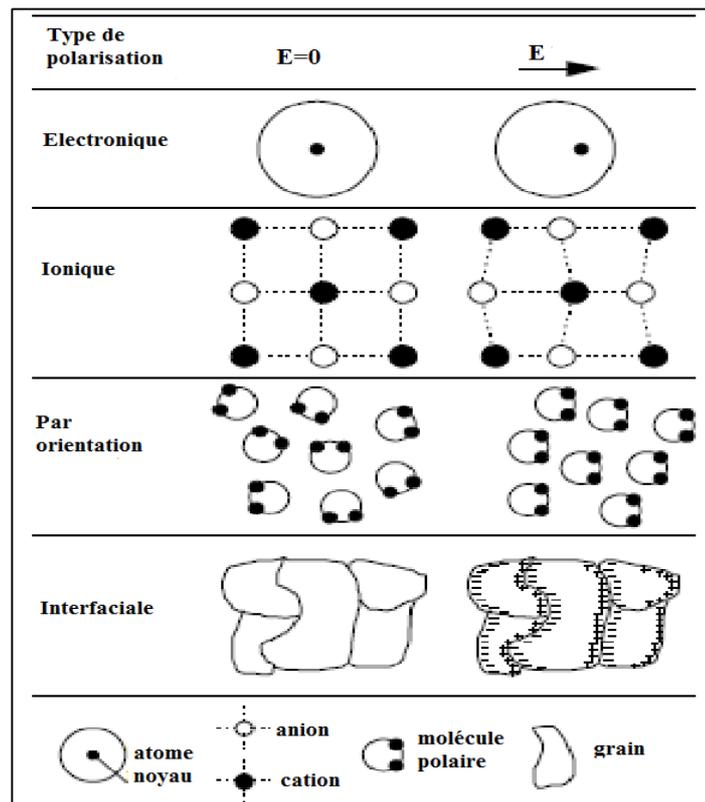


Figure I.19: Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.

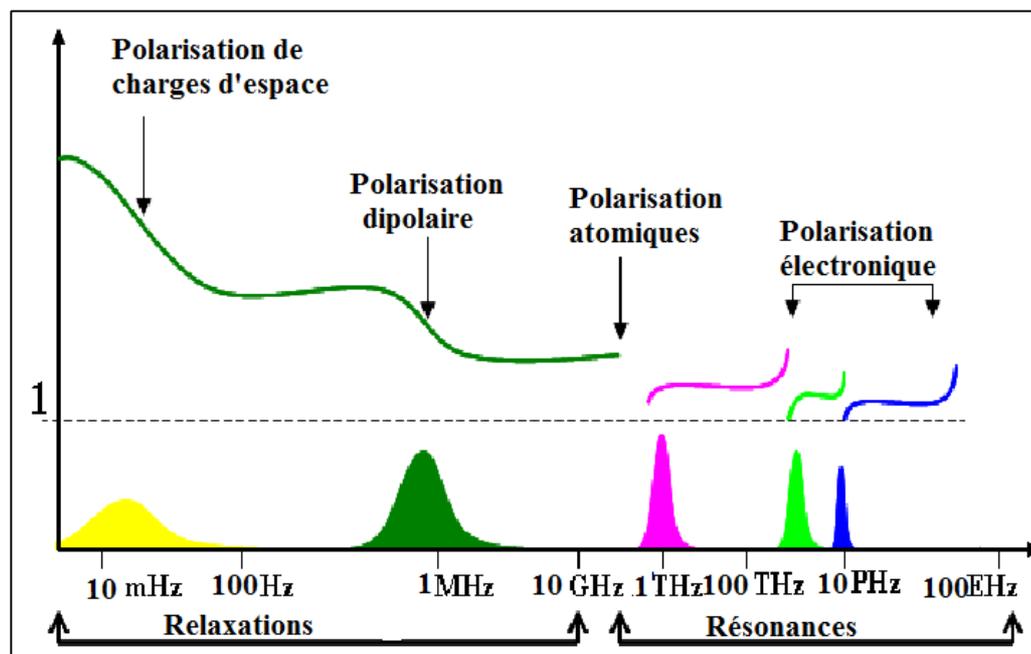


Figure I.20: Variation de la polarisation de la matière en fonction de la fréquence.

# Chapitre

---

# III

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

*Dans ce chapitre, nous allons présenter une description générale des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail :*

- *La fluorescence des rayons X (FRX) utilisée pour l'analyse chimique des échantillons.*
- *La technique de granulométrie Laser pour l'analyse granulométrique (DLS) des particules de poudre de l'argile brute utilisée.*
- *La méthode de caractérisations structurale et microstructurale par diffraction des rayons X (DRX) permettant l'identification des phases en présence.*
- *La microscopie électronique à balayage (MEB) pour suivre la morphologie des particules des différents échantillons.*
- *l'analyse différentielle calorimétrique (DSC) afin de comprendre le comportement thermique des matériaux étudiés et les transformations qui s'y produisent.*
- *La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour les caractérisations optiques des matériaux étudiés.*
- *La spectroscopie d'impédance utilisée pour l'étude des propriétés diélectriques.*
- *Les méthodes physiques d'analyse pour la détermination de la densité et la porosité des échantillons céramiques préparés.*

## Chapitre II

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.1 ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE (FRX)

L'analyse chimique quantitative des argiles a été réalisée par spectrométrie à fluorescence des rayons X. Cette technique est très adaptée pour l'analyse chimique des matériaux et est basée sur l'émission de radiations caractéristiques des éléments en présence lorsque ses derniers sont soumis à des RX de haute énergie.

Les applications les plus usuelles de cette technique sont aussi bien qualitatives que quantitatives. Elle permet d'identifier les éléments majeurs et mineurs présents dans le matériau.

### II.2 ANALYSE GRANULOMETRIQUE (DLS)

Afin de déterminer la distribution granulométrique des particules du kaolin étudiée, nous avons utilisé un granulomètre analyseur de particules laser Malvern (Hydro-2000MU) de type MALVERN Coulter du Laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'Université de Guelma. La technique de granulométrie laser permet aussi la mesure de la surface spécifique des poudres sur une surface spécifique de un mètre carré par gramme.



*Figure II.1: Photographie du granulomètre laser de type MALVERN Coulter (Laboratoire LAIGM).*

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement laser incident. En effet, lorsqu'une particule sphérique est éclairée par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique, il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité du rayonnement diffracté, mesurée en un point donné sur un détecteur, est fonction du diamètre de la particule. Le kaolin est mis en suspension dans de l'eau. Il s'agit d'un gramme par litre d'eau. La suspension obtenue est préalablement soumise pendant 5 minutes aux ultrasons pour désagglomération.

### II.3 ANALYSE STRUCTURALE PAR DRX

L'analyse structurale de nos échantillons a été réalisée par DRX. En utilisant deux types de diffractomètres: le premier est un diffractomètre D8 Advance Bruker AXS équipé d'une anticathode de Cu ( $K\alpha$ ) ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , 40 kV et 40 mA) et un monochromateur opérant dans le domaine angulaire de  $5^\circ$ - $80^\circ$  avec un pas  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  (Figure II.2).



**Figure II.2:** Diffractomètre à poudre de type D8 Advance Bruker AXS  
(Centre de recherche et développement CRD – Boumerdès).

Le deuxième diffractomètre à poudre utilisé dans ce travail est de même type D8 Advance Bruker équipé d'un tube de rayons X à anticathode de cuivre ( $\lambda=1,54004\text{\AA}$ ), installé au département de physique de la faculté des Sciences de Bizerte, Tunisie (Figure II.3).



**Figure II.3:** Diffractomètre à poudre de type D8 Advance Bruker  
(Département de physique de la faculté des sciences de Bizerte-Tunisie).

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique de rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des rayons X par les poudres signifie simplement que le faisceau des RX incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement et suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence  $\Theta$ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de  $d_{hkl}$  (distance interréticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase et que la loi de Bragg est vérifiée:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$d_{(hkl)}$ : distance entre deux plans successifs d'une famille de plans (h k l).

$\theta$ : angle d'incidence de BRAGG.

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident.

n: ordre de la diffraction.

Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité.

La méthode des poudres fournit une liste de couples ( $\theta$ , I) et comme la longueur d'onde est connue, on peut convertir directement l'angle de diffraction,  $\theta$ , en distance interréticulaire,  $d_{hkl}$ , par la formule suivante:

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta \quad (\text{II.2})$$

L'identification des phases présentes dans le matériau étudié a été réalisée à l'aide des tables JCPDS.

## II.4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge est généralement utilisée comme méthode d'analyse potentielle car il s'agit d'une méthode rapide avec des techniques d'échantillonnage faciles à manipuler. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer des analyses quantitatives et qualitatives des espèces chimiques présentes dans le matériau.

### II.4.1 Origine des spectres de vibration

Les molécules sont constituées d'atomes associés les uns aux autres par des forces de valence. Ces atomes vibrent sous l'effet de l'absorption des photons d'énergie. Chaque molécule donne ainsi une série de vibrations de résonance comparables aux modes de résonance des structures mécaniques. Ainsi, lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un matériau, seules les fréquences correspondant aux modes de vibration moléculaire absorbent ce rayonnement et un graphique traçant l'intensité du rayonnement transmis en fonction de la fréquence montre des bandes d'absorption.

L'étude de la structure des molécules par spectroscopie infrarouge nécessite l'utilisation des modèles moléculaires pour élucider les vibrations des différentes liaisons chimiques. Pour cela, on considère les noyaux des atomes comme étant des points masses et les forces qui les relient comme des ressorts obéissant à la loi de Hooke. Malgré ces simplifications, un système à N atomes est capable d'avoir un très grand nombre de vibrations complexes. Dans l'approximation harmonique, on devrait pouvoir résoudre les équations du mouvement du système par le nombre de fréquences fondamentales de vibration ou modes normaux de vibration. Pour une molécule non linéaire, six des degrés de liberté correspondent aux translations et aux rotations de la molécule dans son ensemble, il reste  $(3N - 6)$  vibrations.

Pour une molécule linéaire (2 degrés de liberté de rotation) il reste (3N - 5) vibrations [Koenig 1992, Malingrey 1977].

### II.4.2 Fréquence infrarouge et structure moléculaire

Un spectre infrarouge est enregistré en nombres d'ondes  $\nu$ , qui est le nombre d'ondes par cm. La relation entre  $\nu$  et la longueur d'onde  $\lambda$  est :

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^{-4}}{\lambda} (\mu\text{m}) \quad (\text{II.3})$$

L'énergie qui est absorbée par l'échantillon dans un spectromètre infrarouge se présente sous forme lumineuse. Il s'agit donc d'un rayonnement électromagnétique pour lequel, s'il est monochromatique, l'énergie est exprimée par la relation suivante:

$$E = h \nu \quad (\text{II.4})$$

Avec :

E (J) : énergie lumineuse,

h (J.s) : constante de Planck ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s),

$\nu$  ( $\text{s}^{-1}$ ) : fréquence de l'onde considérée.

A chaque pic, bande ou épaulement, on peut attribuer un mode de vibration d'un groupe d'atome particulier [Verdu 1982]. Les niveaux d'énergie vibrationnelle peuvent être calculés en utilisant la technique de l'analyse des coordonnées normales.

Si on prend pour modèle de la liaison chimique, les points masses liés par un ressort harmonique, la fréquence de vibration d'une liaison de valence dans une molécule diatomique A-B est exprimée par la relation suivante :

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \left[ K_f \frac{[M_A + M_B]}{M_A M_B} \right]^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

Où :

$M_A$  et  $M_B$  : les masses des 2 atomes.

$K_f$  : constante de force ou rigidité de la liaison entre  $M_A$  et  $M_B$  exprimée par

$$K_f \cong N_b \left[ \frac{x_A x_B}{d^2} \right]^3 \quad (\text{II.6})$$

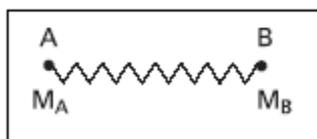
Où :

$N_b$ : ordre de la liaison,

$d$ : longueur de la liaison

$X_A$  et  $X_B$ : électronégativités des atomes A et B.

Une augmentation de la constante de force  $k_f$  (rigidité de la liaison) entraîne une augmentation de la fréquence. C'est ce qui arrive par exemple quand on passe de l'ordre 1 à l'ordre 3, autrement dit d'une hybridation  $sp^3$  à une hybridation  $sp^2$  puis  $sp$ .



*Figure II.4: Schématisation d'une liaison chimique A-B par un ressort de Hooke.*

### II.4.3 Modes de vibration dans une molécule

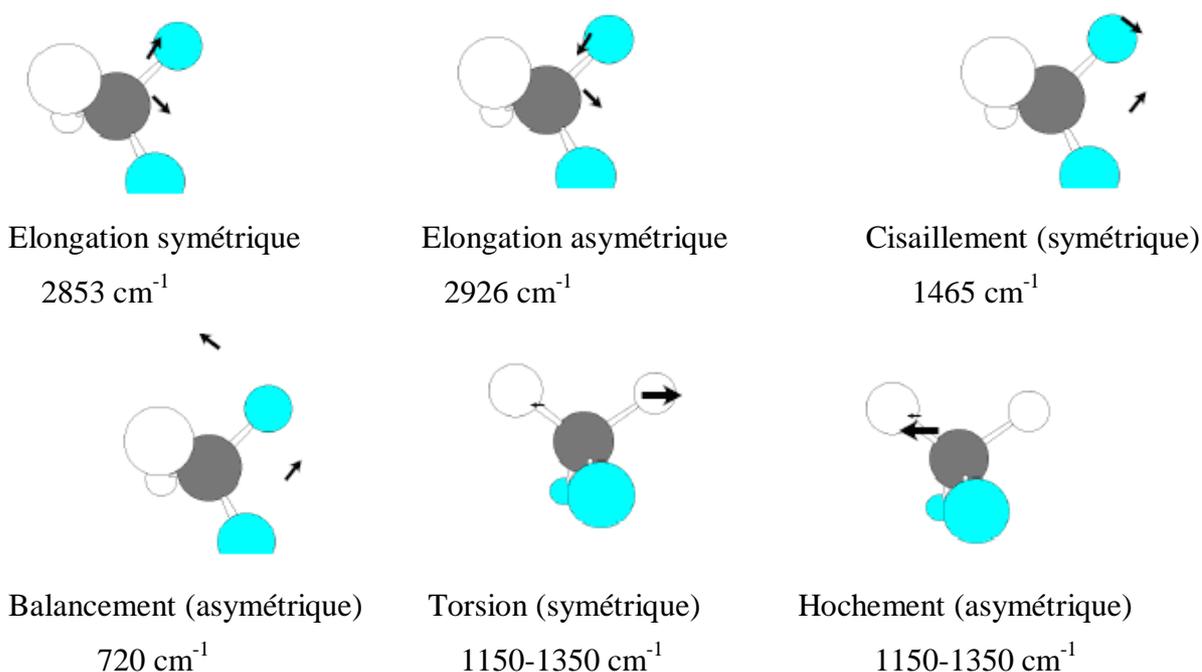
#### ▪ Vibration d'allongement

Les vibrations d'allongement sont observées lorsque deux atomes se rapprochent et s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.

#### ▪ Vibration de déformation

Lorsque les angles, entre les liaisons, sont modifiés, les vibrations sont dites vibrations de déformation.

Exemple : Modes vibrationnels du groupement méthylène ( $CH_2$ ).



*Figure II.5: Différents modes vibrationnels des molécules.*

#### **II.4.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR**

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique, elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Dans ce travail, les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de type *Thermo Scientific Nicolet iS10*, du Laboratoire de Mécanique Appliquée des Nouveaux Matériaux (LMANM) de l'Université de Guelma (Figure II.6).

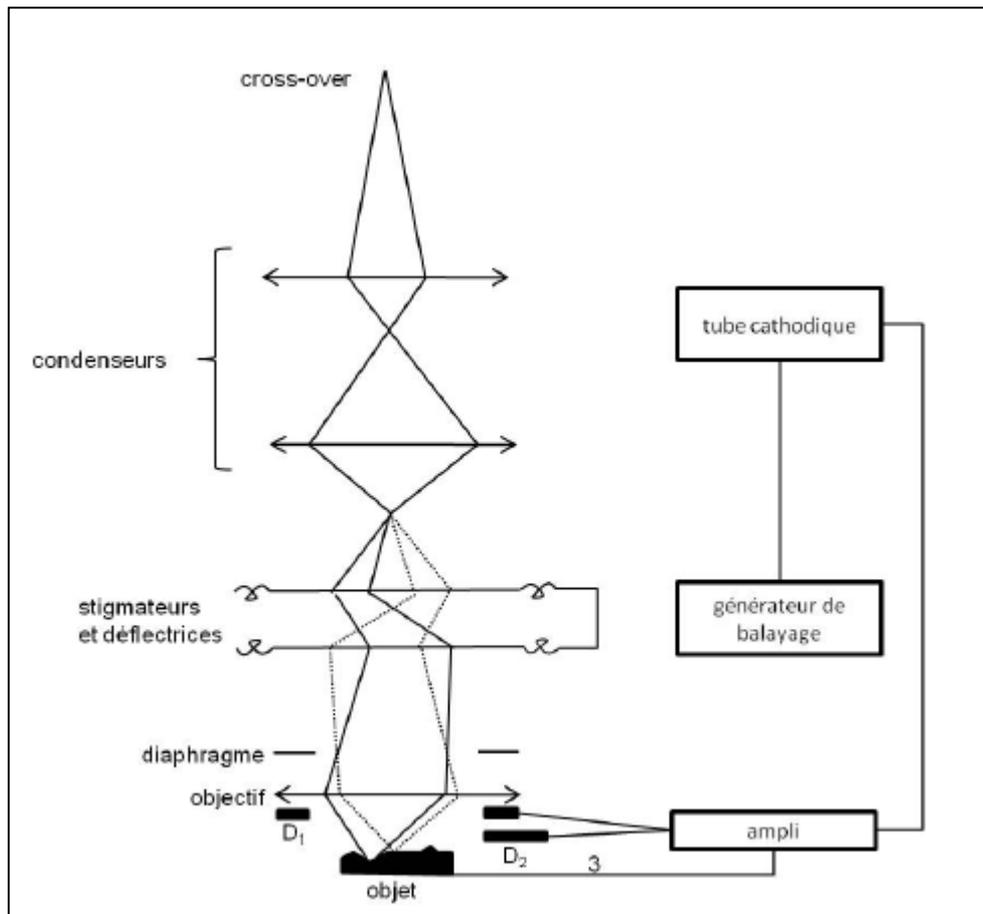


*Figure II.6: Photographie du spectrophotomètre FTIR de type Thermo Scientific Nicolet iS10 (Laboratoire LMANM, université de Guelma).*

## **II.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)**

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie des matériaux. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'une poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.



**Figure II.7:** Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

La figure II.7 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage qui compte quatre parties distinctes: un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système porte-échantillon, un ensemble de détection des divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image.

Les signaux produits par les principales interactions électron-matière sont les suivants:

- Les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents;
- Les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible;
- Les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultra-vide;
- Les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés;
- Les photons X, donnant accès à l'analyse chimique;

Les micrographies obtenues à partir des électrons secondaires sont plus sensibles à l'état de surface et représentent une topographie de l'échantillon, tandis que celles obtenues à partir des électrons rétrodiffusés, elles sont plus sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé).

La morphologie de nos échantillons a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips XL30 dont la photographie est représentée sur la (Figure II.8).



*Figure II.8: Photographie du Microscope électronique à balayage de type Philips XL30  
(Centre de recherche et développement CRD – Boumerdès).*

## II.6 CARACTERISATIONS PHYSIQUES

### II.6.1 Densité

La densité,  $\rho$ , d'une matière est définie comme le rapport de la masse,  $m$ , de la matière sur le volume correspondant. Elle est fonction de la température, surtout dans le cas des gaz. Pour les solides, on peut distinguer deux types de densité: la densité (vraie) absolue et la densité apparente. La porosité de la substance étudiée est directement liée à la densité.

La densité absolue,  $\rho_{\text{abs}}$  est une caractéristique physique des substances qui dépend du type d'arrangement des atomes du corps. La densité absolue nommée aussi densité vraie est définie comme le rapport de la masse du matériau et de son volume à l'état dense c à d sans considération des pores. Elle est obtenue en broyant le matériau assez finement pour détruire les pores. La densité absolue est calculée d'après la formule suivante :

$$\rho = \frac{m}{v} \left( \frac{g}{\text{cm}^3} \right) \quad (\text{II.7})$$

Où :

$m$  : masse du matériau sec.

$V$  : volume du matériau sans les pores.

Les paramètres  $m$  et  $v$  sont calculés comme suit :

$$\begin{cases} m = m_2 - m_1 \\ v = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_4)}{\rho_{\text{liq}}} \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Avec :  $m_1, m_2, m_3, m_4$  masses correspondant aux échantillons humide et sec.

La technique consiste à mesurer le volume du liquide déplacé par une masse connue du matériau à étudier dans un pycnomètre avec une contenance connue. En général, on utilise l'eau comme milieu liquide pour les matériaux céramiques.

- Prendre 15 à 20 g du matériau à étudier séché et le fragmenter dans un mortier puis dans un broyeur électrique;
- Faire passer les poudres à travers un tamis de 200  $\mu\text{m}$ ;
- Nettoyer et sécher puis peser les pycnomètres secs avec leurs capillaires, utiliser deux pycnomètres pour les essais parallèles;
- Prendre 5 à 6 g du matériau à étudier et les verser dans le pycnomètre;
- Déterminer la masse du matériau avec précision en faisant la différence entre la masse du pycnomètre contenant le matériau et sa masse initiale;
- Remplir les pycnomètres à moitié avec de l'eau distillée et faire bouillir l'ensemble pendant 25 à 30 min afin d'éliminer l'air;
- Ajouter une quantité d'eau distillée supplémentaire et nécessaire après l'ébullition pour combler le pycnomètre;
- Après refroidissement à température ambiante, réduire le niveau d'eau du pycnomètre jusqu'au trait du repère avec une balance analytique à 0.0001 de précision;

- Vider les pycnomètres, les laver soigneusement, les remplir d'eau distillée et les peser.

La densité absolue de l'échantillon est calculée d'après la formule suivante:

$$\rho_{ab} = \frac{m_m}{v_m} = \frac{(m_2 - m_1)\rho_{liq}}{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_4)} \quad (\text{II.9})$$

Où :

$m_1$  : masse du pycnomètre vide avec son bouchon à capillaire;

$m_2$  : masse du pycnomètre + poudre de matière + bouchon;

$m_3$  : masse du pycnomètre et son bouchon + matière + eau;

$m_4$  : masse du pycnomètre+ eau.

### II.6.2 Porosité

La céramique est une combinaison d'un corps solide cristallin et/ou amorphe et des pores. Le volume des pores, leurs dimensions ainsi que le caractère de leur distribution ont une influence importante sur les propriétés de la céramique. La porosité dépend directement de la finesse des particules, les différents types de pores sont:

1. Les pores fermés;
2. Les pores en conduits réunissant les pores séparés;
3. Les pores en cul de sac;
4. Les trous;
5. Les poches à cols étroits;
6. Les micropores.

Lorsqu'on exprime la porosité d'une matière, il est important de distinguer la porosité vraie et la porosité apparente. La première concerne le volume total de l'eau absorbée par les pores lors de l'immersion de la pièce augmenté des pores clos isolés de la matière vitrifiée. La seconde se rapporte au volume ou au poids de l'eau absorbée quand la pièce est immergée. L'une et l'autre s'expriment en pourcentage massique ou volumique. Le second mode d'expression a l'avantage de donner des indications sur le volume des pores.

La porosité des différentes matières peut être influencée par l'ensemble des facteurs suivants :

1. Forme des particules constituantes;
2. Grosseur de ces particules;

3. La granulation des particules;
4. La porosité relative de ces particules;
5. Nature des matières composant la pâte.

### II.6.2.1 Porosité apparente ( $\rho_{app}$ )

La détermination de la porosité apparente consiste à mesurer les pores ouverts. Elle consiste à évaluer la quantité de liquide (généralement l'eau pour les céramiques) absorbé par un poids donné ou un volume donné de l'échantillon. Elle est calculée par le rapport du volume de tous les pores ouverts du corps (remplis par l'eau de l'ébullition) et du volume total y compris le volume de tous les pores.

#### a) Mode opératoire

Pour une masse connue du corps, la détermination de la porosité apparente revient à mesurer son volume,  $v$ , en tenant compte du volume de tous les pores. Le mode le plus répandu est celui qui est basé sur le pesage hydrostatique d'un échantillon saturé préalablement par le liquide imprégnant on utilise, l'eau pour les corps cuits.

- Peser, au minimum trois fois, les échantillons étuvés jusqu'à la masse constante ( $m$ ) avec une précision de 0.01 g, pour la saturation des pores du corps, on utilise en général l'ébullition;
- Pour cela on place les échantillons dans un récipient rempli d'eau de telle façon que les échantillons soient complètement immergés;
- Faire bouillir ces échantillons durant une heure environ pour assurer une imbibition complète;
- Les refroidir dans l'eau jusqu'à la température ambiante;
- Peser les échantillons saturés et immergés en état suspendu par un fil très fin et noter la masse obtenue,  $m_1$ ,
- Tirer l'échantillon de l'eau et l'essuyer légèrement avec un tissu humide,
- Peser la masse  $m_2$  à l'air.

Le pourcentage de porosité peut être déduit de la manière suivante:

$$\rho_{app} = \rho_{ouv} = \frac{v_{pores}}{v+v_p} 100 = \frac{(m_2-m)}{(m_2-m_1)} \rho_{eau} 100 \quad (II.10)$$

## II.7 ANALYSE THERMIQUE (DSC)

Un des moyens les plus utilisés pour détecter les transformations thermiques d'un matériau est l'analyse différentielle calorimétrique (DSC) qui met en évidence tous les phénomènes s'effectuant avec une variation d'énergie. Cette technique principalement connue sous sa dénomination anglaise DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement.

### II.7.1 Appareillage utilisé

L'analyse thermique des échantillons a été réalisée dans le but de déterminer les valeurs des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des échantillons synthétisés. L'appareil utilisé est un DSC-LabSys-Evo (Figure II.9), piloté par un logiciel multitâche, opérant sous atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min dans le domaine de températures 25-1600 ° C. Les mesures par DSC ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux à l'Université de Guelma.



*Figure II.9: Photographie de l'appareil DSC-LabSys-Evo (LAIGM).*

## II.8 CARACTERISATIONS DIELECTRIQUES

### II.8.1 Définition du milieu diélectrique

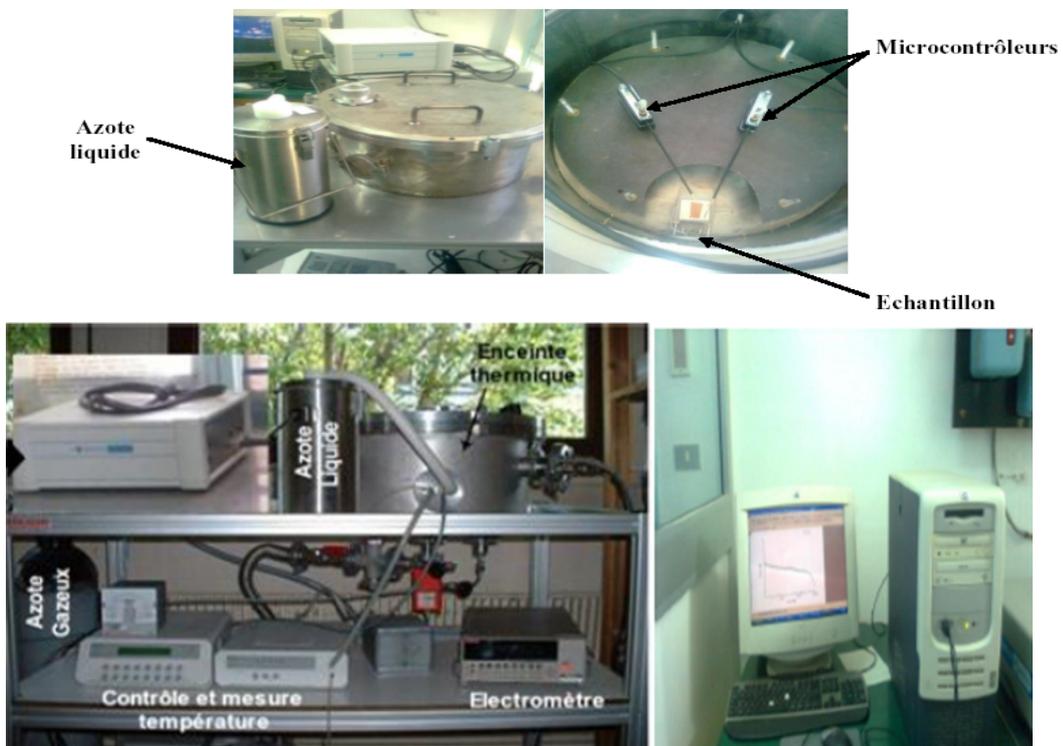
Un milieu est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Ce milieu ne peut donc pas conduire le courant électrique et par définition un isolant électrique.

Exemples: le vide, le verre, le bois sec, de nombreux plastiques, ...etc.

### II.8.2 Dispositifs expérimentaux

L'équipement expérimental de caractérisation diélectrique utilisé dans ce travail est au Laboratoire des Matériaux Optimisation et Propriétés (LMOP) à la faculté des sciences, EL Manar, Tunis. Ce dispositif se compose principalement des éléments suivants :

- Une enceinte de mesure,
- Un régulateur de température (Linkam TMS94),
- Un électromètre Keithley 6517A pour les mesures électriques,
- Un analyseur d'impédance (Solartron 1260 couplé à une interface diélectrique 1296) pour les mesures diélectriques.



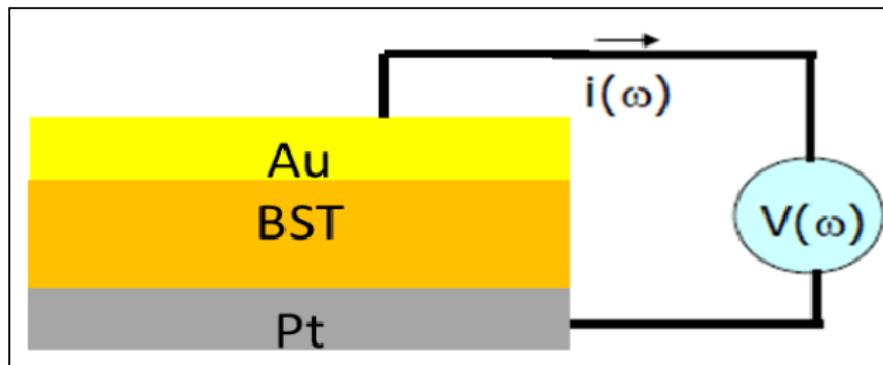
**Figure II.10:** Dispositif expérimental de caractérisations diélectriques  
(Laboratoire LMOP, faculté des sciences, EL Manar, Tunis).

Au cours des mesures réalisées à l'aide de ce montage, nous avons utilisé des structures MIM (Au Au/BST (250nm)/Pt Pt). Afin d'obtenir des mesures diélectriques fiables et reproductibles, on place l'échantillon dans une enceinte qui fonctionne sous vide primaire et sous gaz inerte (l'azote). Le gaz inerte est utilisé dans de nombreuses applications industrielles pour protéger de la contamination par des composés oxygénés. L'azote est couramment utilisé pour éviter le phénomène d'oxydation à hautes températures et le givrage à basses températures.

Deux microcontrôleurs à pointe sont utilisés pour l'application de la tension et la mesure du courant. Ces deux derniers sont conçus particulièrement pour les couches minces. Enfin, un programme a été développé au sein du laboratoire pour piloter entièrement les dispositifs de mesures électriques et la régulation en température.

### II.8.3 La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie diélectrique est utilisée pour l'étude des propriétés diélectriques des matériaux isolants. Son principe est basé sur la mesure du courant parcourant une capacité excitée par un champ électrique alternatif dans le but d'analyser le courant généré en termes d'amplitude et de déphasage avec la tension appliquée.



**Figure II.11:** Principe de la spectroscopie d'impédance.

L'application d'un signal de tension  $V(t) = V_m \sin(\omega t)$  à un circuit électrique, engendre un courant sinusoïdal de la forme  $i(t) = i_m \sin(\omega t + \Phi)$ .

Où :  $\Phi$  représente le déphasage entre la tension et le courant résultant (Figure II.11). On définit alors l'impédance comme suit :

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{i(t)}, \text{ de module } |Z(\omega)| = \frac{V_m(\omega)}{i_m(\omega)} \text{ et de phase } \Phi(t).$$

Cette impédance s'écrit comme étant un nombre complexe:

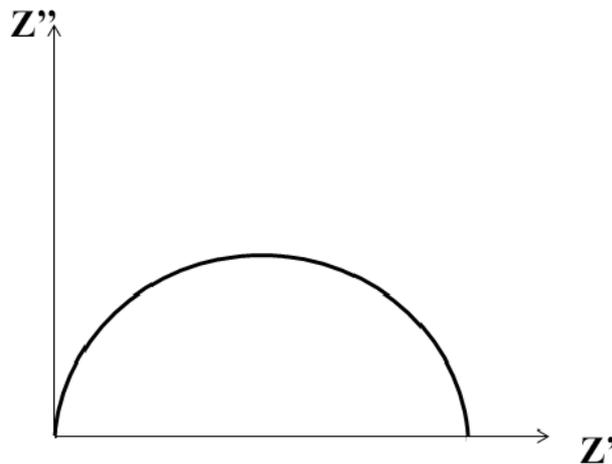
$$Z = \frac{1}{jC\omega + \frac{1}{R}} = \frac{R - jC\omega R^2}{1 + (RC\omega)^2} = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - j \frac{C\omega R^2}{1 + (RC\omega)^2} = Z' - jZ''$$

$$\text{Alors : } Z' = \frac{R}{1+(RC\omega)^2} \text{ et } Z'' = \frac{C\omega R^2}{1+(RC\omega)^2}$$

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 = \frac{R^2(1 + (RC\omega)^2)}{(1 + (RC\omega)^2)^2} = RZ'$$

$$Z''^2 + Z'^2 - RZ' = Z''^2 + Z'^2 - 2\left(\frac{R}{2}\right)Z' + \left(\frac{R}{2}\right)^2 - \left(\frac{R}{2}\right)^2$$

$$Z''^2 + \left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \text{ C'est l'équation d'un cercle de rayon } \left(\frac{R}{2}\right) \text{ et de centre } \left(\frac{R}{2}, 0\right).$$

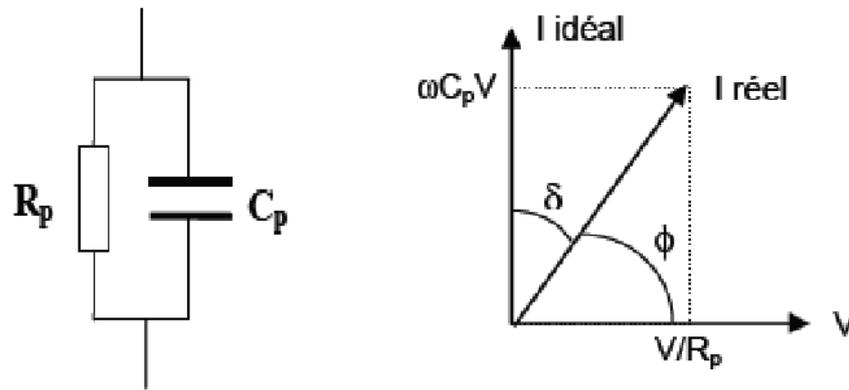


**Figure II.12:** Diagramme de Nyquist.

Les propriétés diélectriques liées à la fréquence peuvent être décrites en termes des paramètres complexes (permittivité complexe, impédance complexe, etc.).

- permittivité complexe est donnée par la relation:  $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$
- Le facteur de pertes est donné par la relation:  $\tan(\delta) = \varepsilon''/\varepsilon'$

Le comportement d'un isolant peut se représenter à partir d'un schéma électrique équivalent constitué d'une capacité et d'une résistance (Figure II.13).



**Figure II.13:** Schéma électrique équivalent du comportement diélectrique d'un isolant ( $R$ ,  $R_p$ ,  $C$  et  $C_p$  sont la résistance et la capacité).

# Chapitre

# III

## ELABORATION

## ET CARACTERISATION

## D'UNE MATRICE CERAMIQUE POREUSE

*Ce chapitre concerne l'élaboration et la caractérisation d'une matrice céramique poreuse en utilisant l'argile de Djebel Debagh et est structuré en deux grandes parties. La première partie est consacrée à la caractérisation du kaolin de Djebel Debagh à travers les analyses chimiques, granulométriques, par spectroscopie IR et diffraction des RX. La deuxième partie est réservée à la description de la méthode d'élaboration et des conditions opératoires choisies pour la préparation d'une matrice céramique à base de cette argile en additionnant les carbonates ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$ ) avec différentes concentrations. Enfin, la structure cristalline, la morphologie et l'analyse thermique des matériaux céramiques élaborés sont étudiés et discutés en fonction de la concentration des additifs.*

# Chapitre III

## ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE MATRICE CERAMIQUE POREUSE

### III.1 MATIERES PREMIERES UTILISEES

#### III.1.1 Le kaolin

Le matériau utilisé dans ce travail est une céramique à base d'argile de Djebel Debagh dans la région de Guelma. Cette argile présente d'excellentes propriétés avec une teneur élevée en alumine et en silice. Le kaolin de Djebel Debagh est une matière connue et exploitée depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées. Le gisement de Djebel Debagh s'étale sur une superficie de 391 Km<sup>2</sup> et se trouve à 17 Km de Hammam Debagh (Guelma). Ce type de kaolin est très riche en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec des pourcentages variant entre 36 et 40 %.

La qualité du kaolin dépend des filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métalliques inférieure à 1% en poids et parfois des concentrations inférieures à 0.5% en poids (kaolin DD 1<sup>ère</sup> nuance), ce type de kaolin à une apparence blanche et considéré comme un produit de bonne qualité.



*Figure III.1: Photographie d'un échantillon de kaolin.*

### III.1.2 Le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3$

Le calcium est présent dans la nature sous forme de carbonates,  $\text{CaCO}_3$ , principalement sous forme de calcite ou d'aragonite dans des roches calcaires qui contiennent plus de 50% de  $\text{CaCO}_3$ , des dolomies, qui contiennent de la dolomite,  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ , des marnes, la calcite.

Les autres composés naturels du calcium sont: le gypse, utilisé dans la fabrication du plâtre, les phosphates de calcium, utilisés dans l'industrie des engrais et les fluorures de calcium. Les principales caractéristiques du  $\text{CaCO}_3$  sont:

- La masse molaire : 100.087 g/mol ;
- La solubilité : dans l'eau à 25°C : 0.013 g/ml ;
- La masse volumique : 2.7-2.9 g/cm<sup>3</sup> ;
- La température de fusion : 825°C.

Le carbonate de calcium se trouve dans le commerce sous forme de pierre à chaux, calcite ou aragonite. Cependant, ces trois dernières proviennent directement du minerai et sont susceptibles de contenir plusieurs impuretés. Le carbonate de calcium pur est employé seulement dans des applications où la présence d'impuretés comme la silice cristalline empêche l'utilisation de la pierre à chaux.

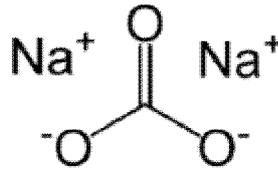
Le carbonate de calcium est ajouté dans de nombreux produits d'utilisation courante sans être un ingrédient actif. C'est un produit de remplissage entrant dans la fabrication de peintures, dentifrices, céramiques, mastic, pâte à polir, insecticides, encres, poli à chaussures, papiers, adhésifs, allumettes, crayons, linoléum, composés d'isolants, tiges à souder et dans la fabrication de plastiques et de caoutchouc synthétique.

Le carbonate de calcium est également produit synthétiquement, en quantité nettement moins importante, par précipitation du lait de chaux purifié à l'aide de  $\text{CO}_2$  selon la réaction :



### III.1.3 Le carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Le carbonate de soude aussi appelé carbonate de sodium ou dans le langage courant; « cristaux de soude » peut être obtenu de manière naturelle à partir de gisement de natron. Le carbonate de sodium n'est pas toxique pour l'environnement, mais est une substance qui n'est pas biodégradable. Sa formule chimique est  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



**Figure III.2:** Structure du carbonate de sodium.

Les caractéristiques du carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

- La masse molaire : 105.9884 g/mol ;
- La solubilité dans l'eau à 20°C : 30 g/100mL ;
- La masse volumique : 2.5 g/cm<sup>3</sup> ;
- La température de fusion : 851°C.

Le carbonate de sodium est essentiellement utilisé:

- Dans la fabrication du verre, essentiellement sodocalcique (Na-SiO<sub>2</sub>-CaO) ;
- Comme intermédiaire en chimie industrielle: phosphates, silicates (Acide phosphorique, Silice) ;
- Comme intermédiaire dans la préparation de détergents, savons et lessives (Savons) ;
- Dans la désulfuration des fontes en métallurgie ;
- Dans la préparation de céramiques pour l'émaillage (Emaux)
- L'industrie agroalimentaire comme antiagglomérant et régulateur de pH ;
- L'industrie agroalimentaire comme agent de levuration.

## III.2 IDENTIFICATION DU KAOLIN

### III.2.1 Analyse chimique par spectroscopie à fluorescence des rayons X

Les résultats de l'analyse chimique quantitative du kaolin sont représentés dans le tableau III.1. La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon. On remarque que le pourcentage en impuretés n'est pas assez élevé par rapport aux kaolins utilisés dans l'industrie, cependant la présence d'une faible concentration de l'oxyde de fer peut faire la différence en comparaison avec d'autres kaolins car celui-ci donne une couleur rouge aux minerais.

**Tableau III.1:** Composition chimique du kaolin.

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
Wt. %	48.16	38.15	1.17	0.28	0.18	1.51	0.19	0.12	0.03	0.05

### III.2.2 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet la détermination de la taille des grains qui constituent les granulats et le pourcentage de chaque taille de grains dans l'échantillon analysé. La distribution en taille des particules pour notre minéral a été déterminée sur le matériau brut noté kaolin en solution aqueuse dispersante à 1L d'eau.

La distribution granulométrique des particules est illustrée à la figure III.3. On peut observer que la courbe présente une distribution multimodale révélant la présence de trois populations de particules. 10% des particules (d<sub>10</sub>) ayant un diamètre inférieur à 5 µm avec une distribution maximale centrée aux alentours de 3,416 µm. 50% des particules (d<sub>50</sub>) qui ont un diamètre moyen inférieur à 50 µm et présentent une distribution maximale autour de 19,495 µm. Les grandes particules notées (d<sub>90</sub>) ont une distribution de la taille centrée autour de 60,453 µm.

**Tableau III.2:** Paramètres granulométriques du kaolin.

	d <sub>10</sub> (µm)	d <sub>50</sub> (µm)	d <sub>90</sub> (µm)
Kaolin	3.416	19.495	60.453

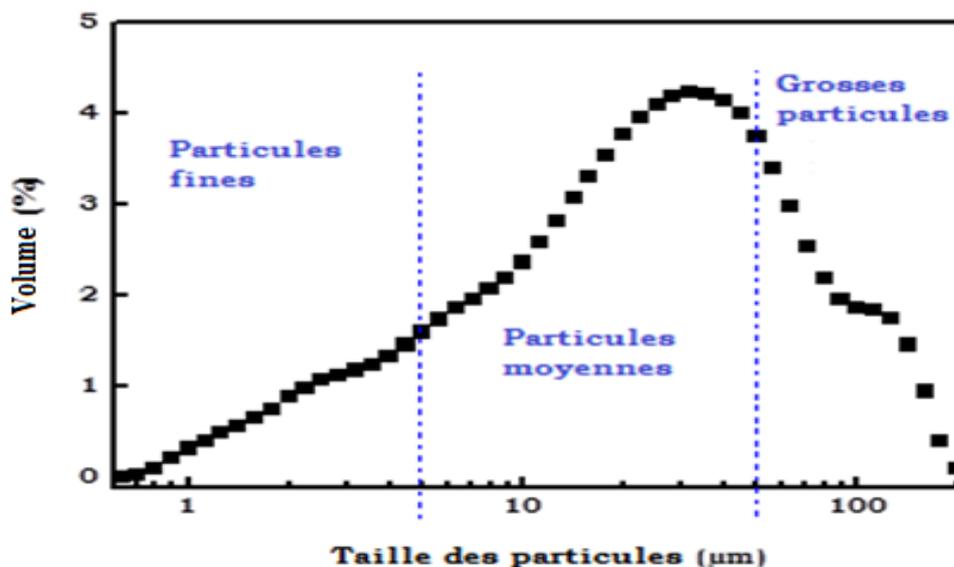


Figure III.3: Distribution de la taille des particules du kaolin.

### III.2.3 Analyse par spectroscopie Infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge obtenu pour le Kaolin est montré à la figure III.4. Les bandes d'absorption dans le domaine de l'infrarouge moyen  $500-4000\text{ cm}^{-1}$  sont les plus utilisées car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Ces bandes correspondent aux principales liaisons qui existent dans la structure chimique du kaolin (Tableau III.3):

Tableau III.3: Analyse du spectre FTIR du kaolin.

Bande (nombre d'onde)	Types de vibrations
$3695-3653-3620\text{ cm}^{-1}$	Elongation des hydroxyles OH
$1679\text{ cm}^{-1}$	Flexion des liaisons H-O-H
$1035\text{ cm}^{-1}$	Liaisons Si-O mode d'allongement
$914\text{ cm}^{-1}$	Déformation des liaisons Al-OH
$792-753\text{ cm}^{-1}$	Elongation des liaisons Si-O-Al
$693-540\text{ cm}^{-1}$	Etirement hydroxyle du quartz

Les vibrations caractéristiques sont séparées en deux groupes:

- Le premier groupe correspond aux bandes de vibration d'élongation des hydroxyles (OH) entre  $3750$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ ;
- Le second groupe de vibrations correspond aux vibrations du réseau entre  $1300$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre d'absorption infrarouge de notre échantillon est caractérisé par trois bandes de vibration d'intensités presque égales et situées respectivement à  $3695\text{ cm}^{-1}$  (hydroxyles externes),  $3653\text{ cm}^{-1}$  (hydroxyles interfeuillet) et  $3620\text{ cm}^{-1}$  (hydroxyles internes). Ces bandes caractérisent les élongations ou les distorsions des hydroxyles OH. La flexion H-O-H de l'eau est observée à  $1679\text{ cm}^{-1}$ .

Dans la région  $1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , toutes les bandes caractéristiques de la kaolinite sont également présentes avec des intensités relatives en bon accord avec celles connues pour le minéral. Des interférences de la vibration d'élongation de la liaison Si-O peuvent être observées dans le domaine  $1013\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$  [Saikia et al. 2010]. La bande située à  $914\text{ cm}^{-1}$  est due à la déformation des groupements OH liés à Al dans la kaolinite [Quantin et al. 1984]. Les bandes à  $792\text{ cm}^{-1}$  et  $753\text{ cm}^{-1}$  sont indicatives de la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Al et aux hydroxyles perpendiculairement à la surface [Qlihaa et al. 2016]. La bande observée à  $693\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement hydroxyle du quartz [Aroke et al. 2013].

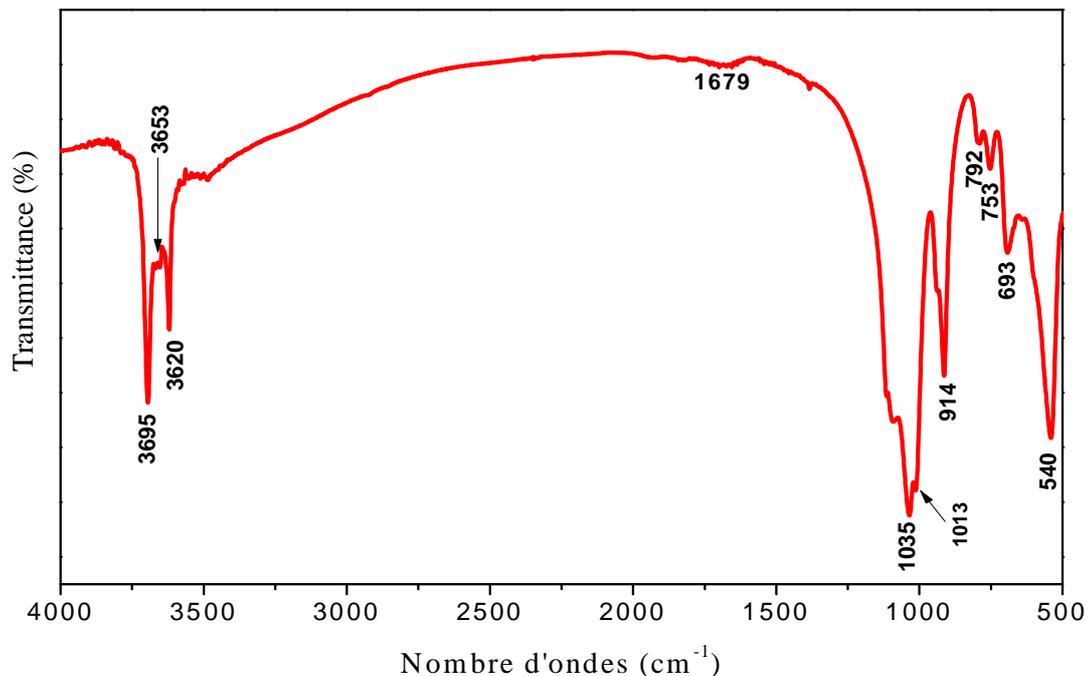


Figure III.4: Spectre d'absorption infrarouge du kaolin.

### III.2.4 Identification par diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des RX, illustré sur la figure III.5, montre que le kaolin est formé essentiellement par un mélange de deux phases cristallines de la kaolinite identifiées comme la kaolinite 1A (JCPDS-card N°14-0164) et la kaolinite 1T (JCPDS-card N°29-1488). La présence de traces d'illite et de quartz libre est également observée.

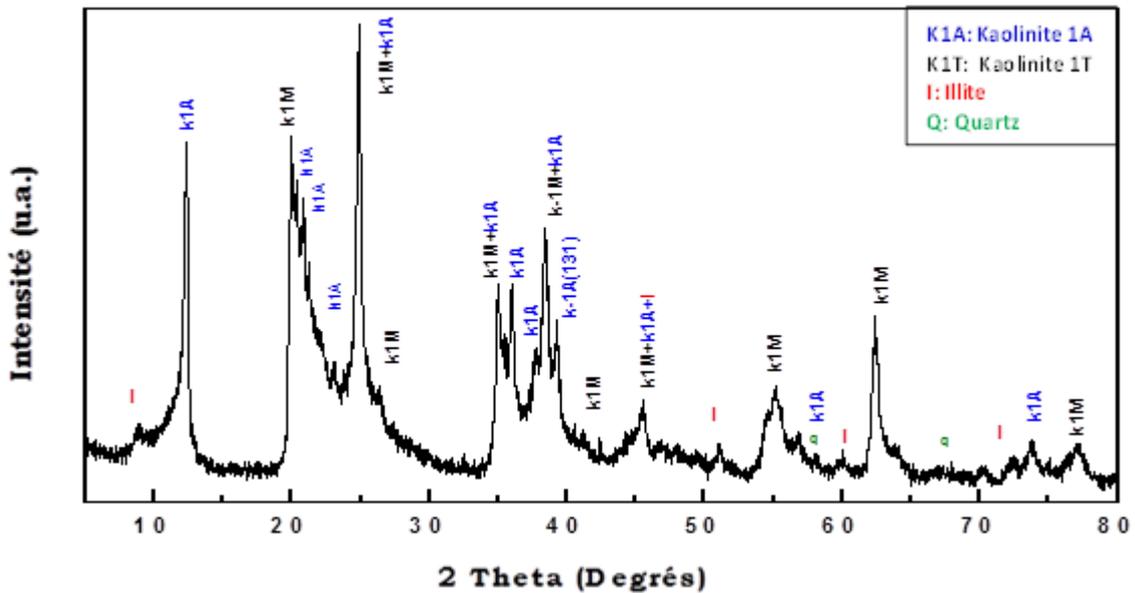


Figure III.5: Diagramme de diffraction des RX du kaolin.

### III.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS

La procédure de préparation des échantillons a été effectuée selon les étapes suivantes (Figure III.6):

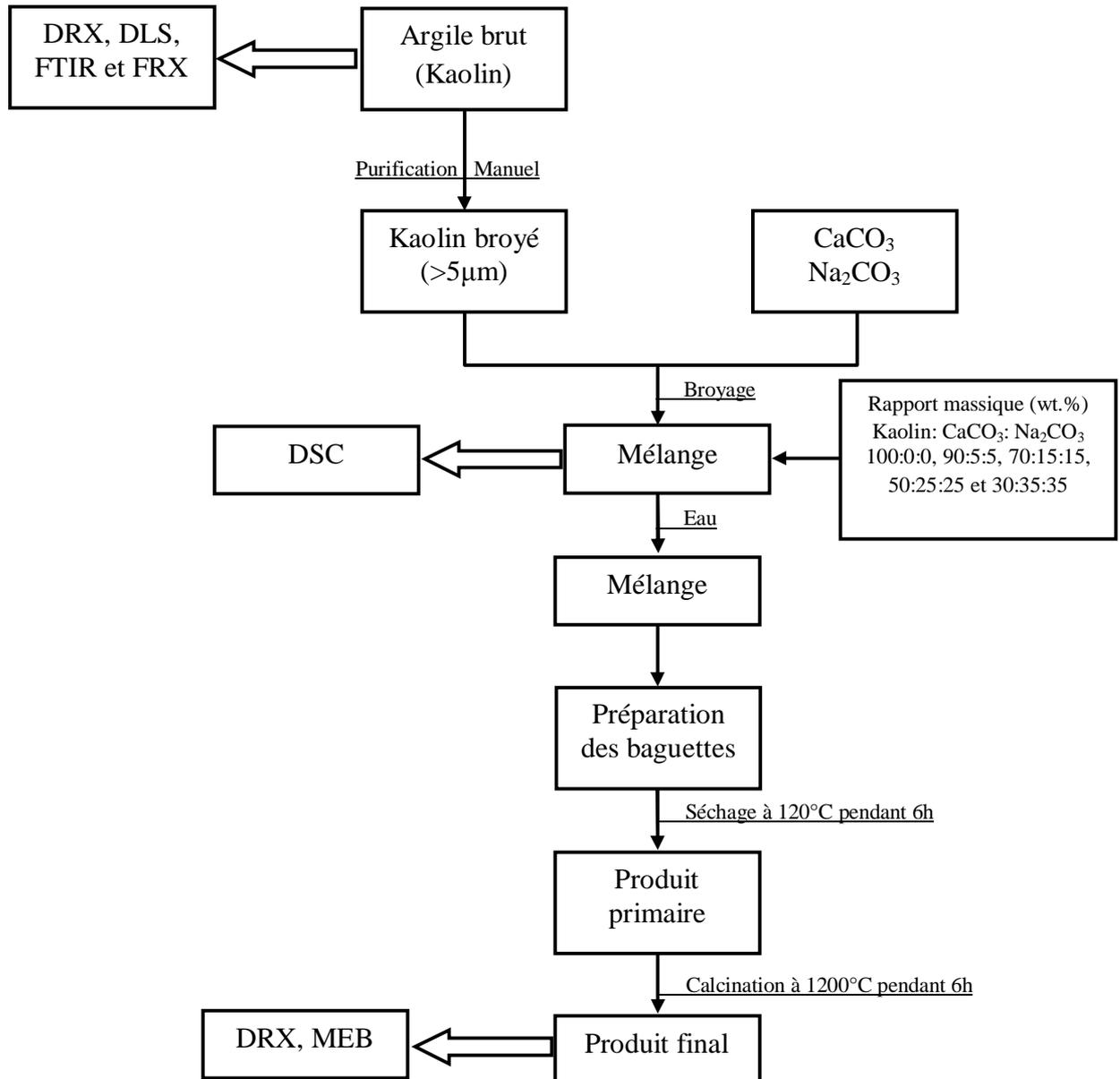


Figure III.6: Procédé de préparation des échantillons.

### **III.3.1 Préparation des matières premières**

#### **a) broyage des poudres**

Avant de procéder au mélange des différents constituants d'un échantillon, il est souvent nécessaire de réduire les matières premières en poudre de façon à obtenir un mélange homogène de poudre très fine. Le but de cette opération n'est pas seulement d'obtenir des petits fragments à partir de gros morceaux, mais aussi l'obtention d'un ensemble de fragments ayant une distribution granulométrique déterminée. Pour cela, nous avons appliqué un broyage à sec pendant 1 heure avec une vitesse de 7 tr/sec.

#### **b) Tamisage**

Le tamisage est l'opération qui suit chaque broyage, elle est destinée à séparer les différentes fractions granulométriques et est exécuté au moyen de tamis (0.05 mm). Naturellement, le tamisage s'effectue facilement pour des matières sèches, car les matières humides entraînent le colmatage des mailles de la toile. La granulométrie (pourcentage et taille des grains), déterminée par le tamisage, influe considérablement sur les propriétés des matériaux obtenus. La forme des grains, obtenus après le broyage, peut être très variable selon la nature de la matière broyée. On peut avoir des grains de forme arrondie (sphères, ellipsoïdes), grains à arrêtes, lamellaires, ...etc. La forme des grains, leurs dimensions et la répartition granulométrique dans la masse influent considérablement sur la structure et les propriétés des produits céramiques. La forme lamellaire des grains rend leur orientation facile sous l'effet mécanique du façonnage, particulièrement en pâte plastique avec formation d'une structure anisotrope, ce qui provoque des différences de retrait, de résistance mécanique, chimique et électrique.

#### **c) Dosage, mélange et mise en forme**

Le dosage est une opération très importante dans la procédure de préparation des échantillons, dont les caractéristiques et les propriétés des produits. Il peut être effectué, soit en mole soit en masse. Les compositions utilisées pour la préparation des échantillons sont résumées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4:** Composition chimique des échantillons.

Echantillon	S0	S10	S30	S50	S70
<b>Kaolin</b> (wt. %)	100	90	70	50	30
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> (wt. %)	0	5	15	25	35
<b>CaCO<sub>3</sub></b> (wt. %)	0	5	15	25	35

Après avoir effectué les opérations décrites ci-dessus et afin d'obtenir un mélange homogène de particules très fines et améliorer la réaction solide-solide entre les trois éléments, nous avons procédé à un deuxième broyage à sec pendant 1 heure avec une vitesse de 7 tr/sec. Après cette opération, nous avons rajouté de l'eau au mélange, puis nous sommes passés au façonnage des échantillons sous forme de baguettes.

### III.3.2 Traitement thermique

#### III.3.2.1 Le séchage

Avant de procéder à la cuisson des produits préparés, il est nécessaire d'évacuer l'eau qui a servi à la mise en forme afin d'éviter les déformations au cours des traitements à hautes températures. L'eau contenue dans les matières premières peut-être de trois types :

1. **L'eau interstitielle ou libre:** elle remplit les espaces libres entre les particules et dans les pores;
2. **L'eau zéolithique:** Celle qui reste autour de chaque particule par l'effet de force de liaison;
3. **L'eau de constitution:** Elle appartient au réseau cristallin de la substance.

Le séchage s'effectue en deux étapes :

- a. La première étape pendant laquelle le départ d'eau est accompagné de la perte en poids et du retrait correspondant au rapprochement des particules;
- b. La seconde étape pendant laquelle l'évacuation de l'eau est accompagnée seulement par une perte en poids, pas de retrait avec création de vides.

Lors du séchage, l'eau doit passer par les capillaires existant à l'intérieur de l'échantillon vers la surface où il pourra s'évaporer librement. Les deux facteurs qui agissent sur l'évaporation de l'eau sont:

- La vitesse de diffusion de l'eau de l'intérieur vers l'extérieur;
- La vitesse d'évaporation de cette eau de la surface.

Le séchage des matériaux inorganiques est plus efficace lorsque la vitesse d'évaporation ne dépasse pas la vitesse de diffusion de l'eau de l'intérieur à la surface de l'échantillon. L'eau peut alors diffuser et s'évaporer à une vitesse telle qu'elle n'en domage pas le produit à sécher. L'eau se déplacera à travers les canaux capillaires formés par les espaces laissés par les particules minérales qui constituent la matrice.

Le séchage appliqué à nos échantillons est effectué dans une étuve électrique à une température de 120°C pendant 6 heures.

### III.3.2.2 Cuisson

Les traitements thermiques modifient les propriétés physiques et chimiques des mélanges préparés. Pendant ce processus, se développe une mobilité atomique suffisante et même un fluide visqueux qui, après refroidissement, conduit à la consolidation et à une réduction de la porosité. Les variations dimensionnelles correspondent à une variation de la porosité qui, pour un même produit, dépend du type de fabrication et de la température appliquée. Le traitement thermique des échantillons étudiés est effectué dans un four électrique à 1200°C pendant 6 heures.

## III.4 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

### III.4.1 Etude structurale

Les figures III.7, 8, 9, 10 et 11 montrent l'évolution des diffractogrammes des matériaux obtenus en fonction de la concentration des additifs ajoutés. Le spectre de l'échantillon sans additifs (S0) présente les principaux pics de diffraction de la mullite qui est la phase majoritaire (Figure III.7). Les pics de la mullite détectés à 26.20°, 35.24°, 40.84° et 60.8° sont attribués aux plans de diffraction (210), (111), (121), (331), respectivement (carte-JCPDS: 15-0776). Trois pics de faible intensité correspondant à la cristobalite sont détectés autour des angles de diffraction 22.15°, 66.48° et 70.72°, attribués respectivement aux plans de diffraction (101), (223) et (321) (carte-JCPDS: 04-0379). *Alves et al* ont attribué la présence de la cristobalite dans les céramiques à base du kaolin à la transformation de la quantité excessive de la silice et du quartz à hautes températures [*Alves et al. 2016*].

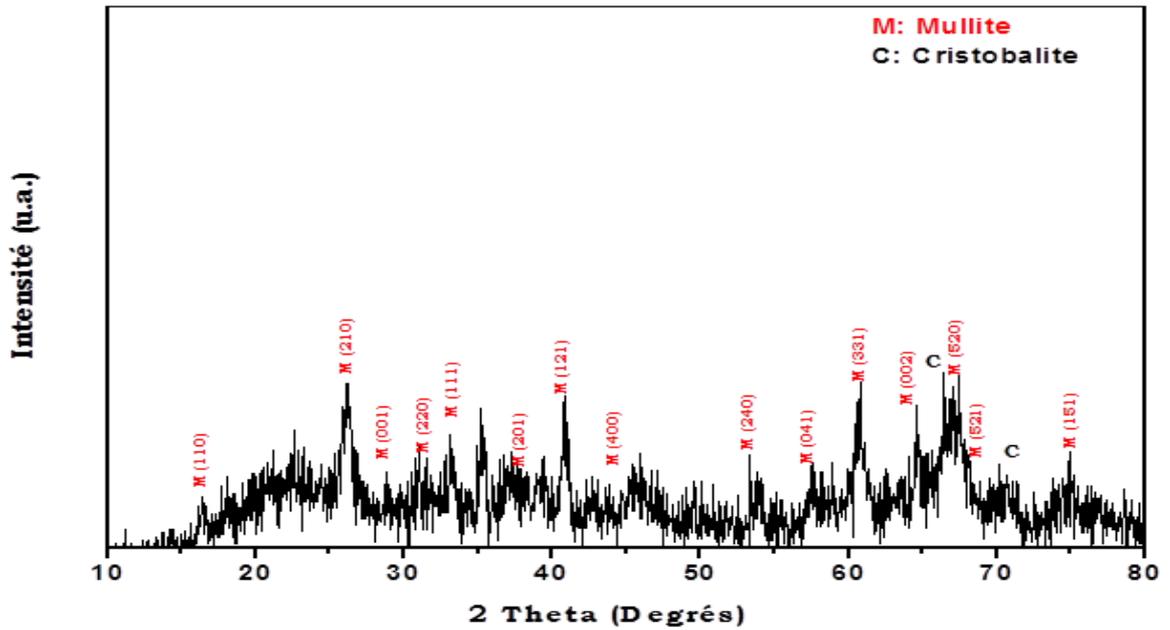


Figure III.7: Diffractogramme DRX de l'échantillon S0.

Pour l'échantillon S10, on observe l'apparition de nouveaux pics de diffraction aux angles de Bragg:  $28.04^\circ$ ,  $31.44^\circ$ ,  $49.68^\circ$  respectivement liés aux plans de diffraction de l'anorthite ( $\bar{2}23$ ), (132), (400) selon la carte-JCPDS: 12-0301. La formation de l'albite est justifiée par la présence des pics de diffraction autour des angles:  $22.16^\circ$ ,  $24.16^\circ$ ,  $42.6^\circ$ ,  $63.88^\circ$ , correspondant aux plans de diffraction ( $\bar{2}01$ ), (130), (060), ( $4\bar{3}1$ ) (carte-JCPDS: 09-0466). Les intensités des pics de l'anorthite et l'albite sont plus faibles en comparaison avec celles des pics de la mullite (Figure III.8). L'augmentation des intensités de certains pics de la mullite observée dans ce spectre est liée à l'amélioration du comportement de mullitisation.

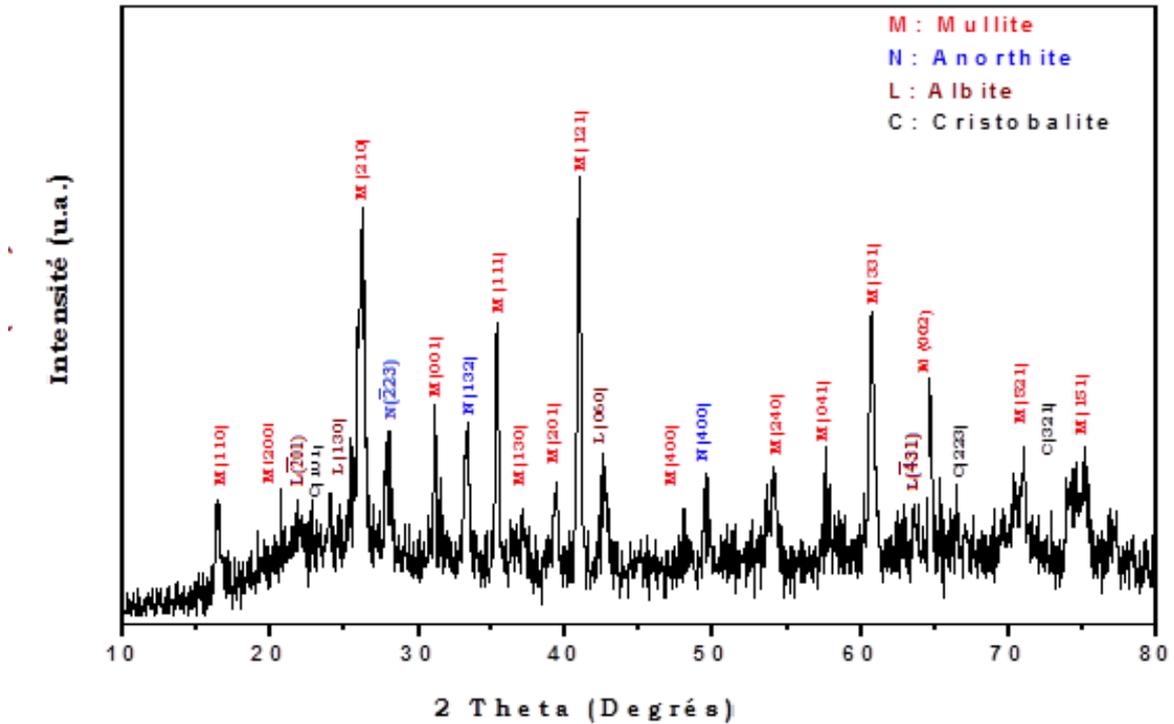


Figure III.8: Diffractogramme de l'échantillon S10.

Pour les échantillons S30 et S50, il est observé que l'intensité des pics de diffraction caractéristiques de la mullite sont plus faibles. Par ailleurs, les pics de diffraction de l'anorthite et de l'albite sont plus intenses que ceux observés dans le diffractogramme de l'échantillon S10. Ce résultat indique que la formation de la mullite est favorisée pour une concentration optimale en additifs de 10wt.%. Au-dessus de cette concentration d'additifs, l'analyse des diagrammes de DRX montre que l'augmentation du nombre et de l'intensité des pics de diffraction de l'anorthite et de l'albite est accompagnée de la diminution de ceux de la mullite (Figure III.9, 10 et 11).

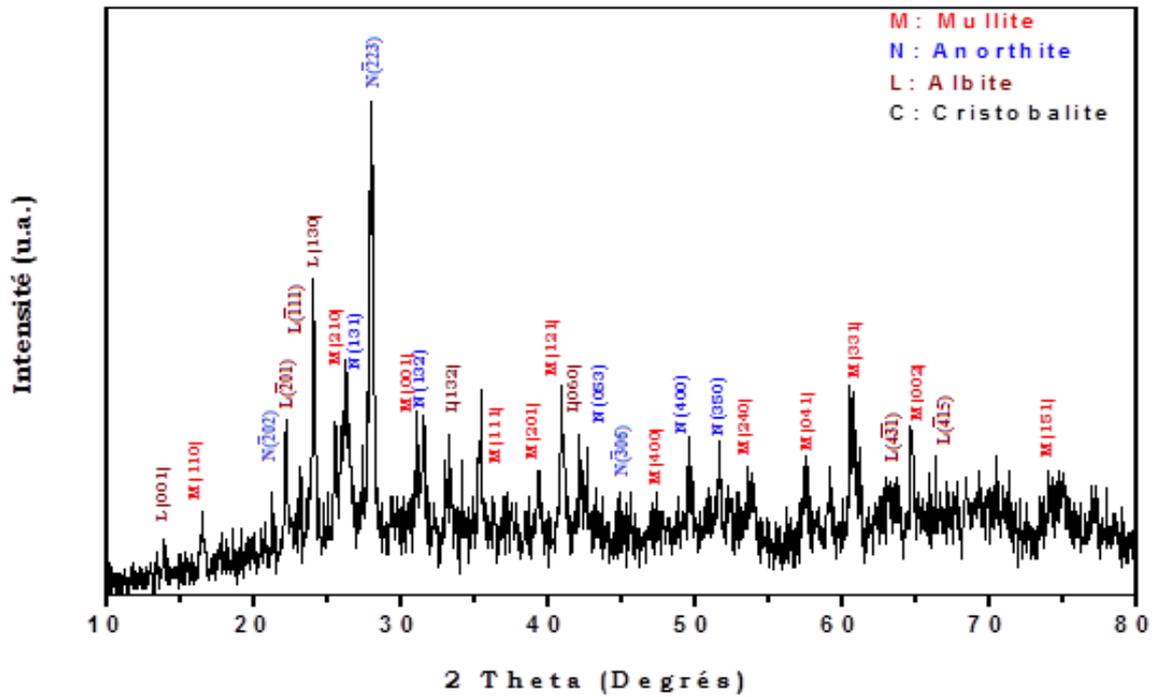


Figure III.9: Diffractogramme de l'échantillon S30.

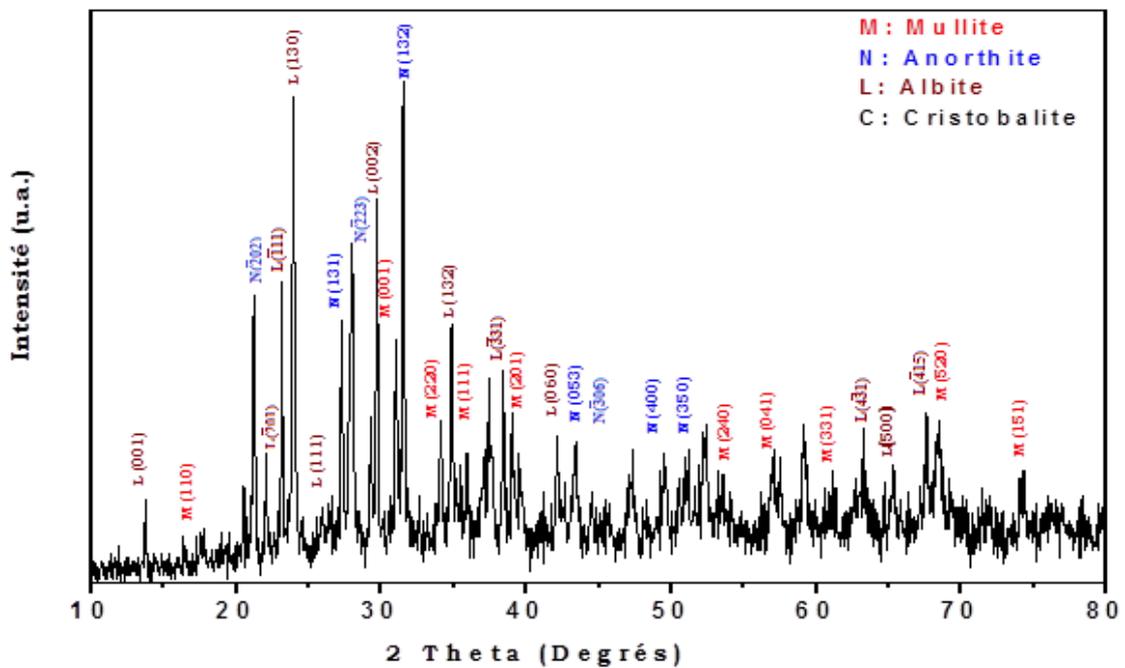


Figure III.10: Diffractogramme de l'échantillon S50.

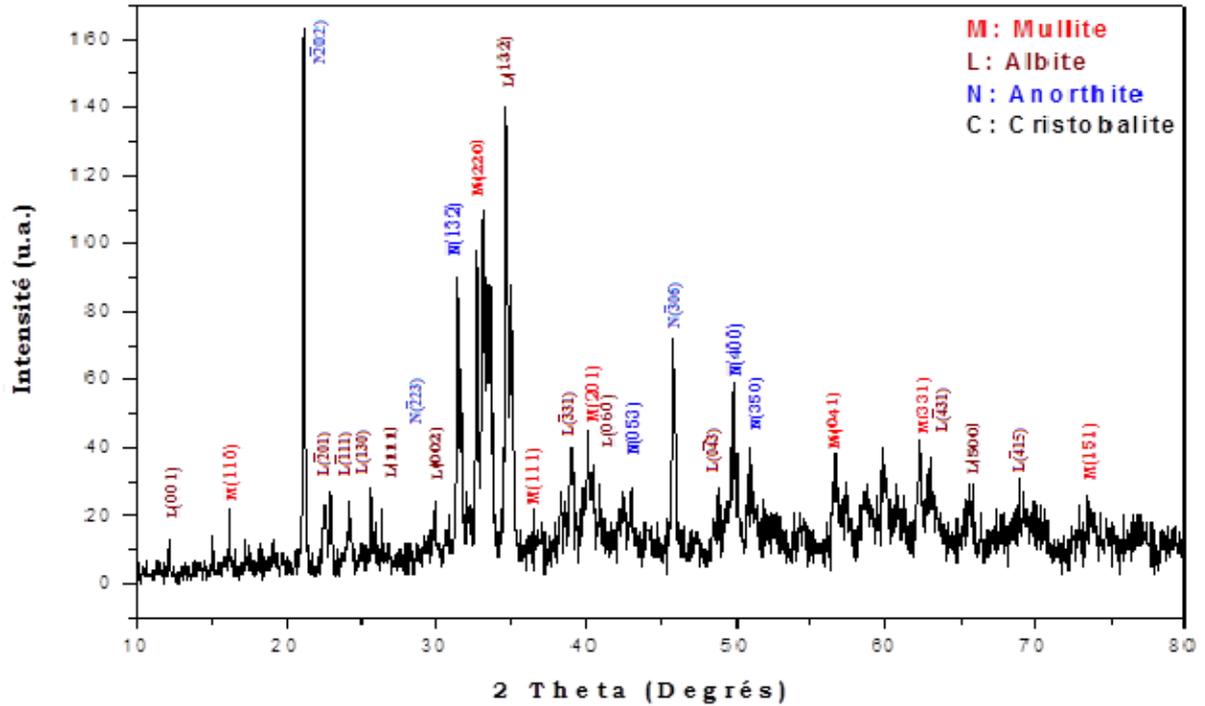
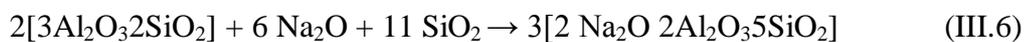


Figure III.11: Diffractogramme de l'échantillon S70.

L'augmentation de l'intensité des pics de diffraction de l'anorthite et de l'albite est directement liée à l'augmentation des concentrations des additifs. Ceci peut s'expliquer par la formation des phases anorthite et albite à haute température à travers les réactions entre les carbonates  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le kaolin selon les équations suivantes:



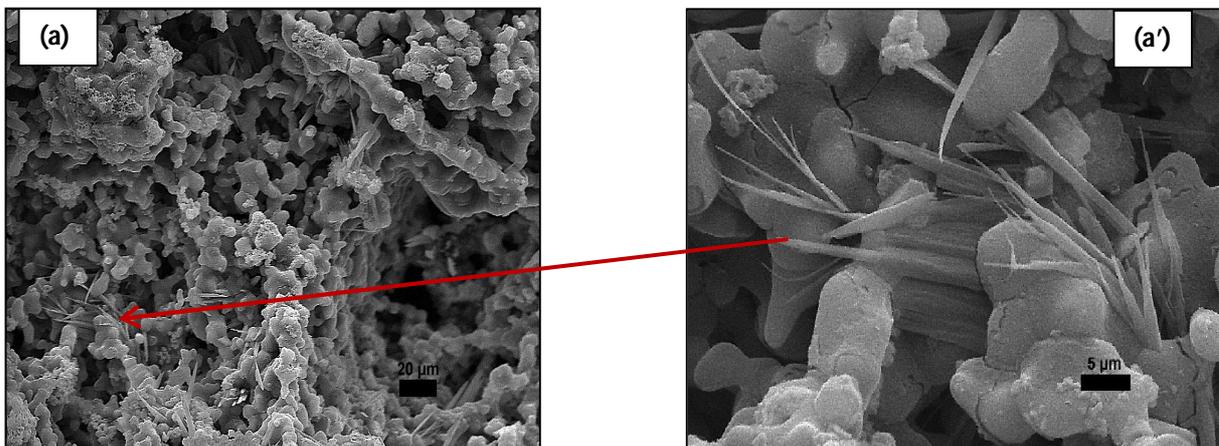
La kaolinite est un type de silicate d'aluminium hydraté avec une structure en feuillet. Chaque feuillet structural consiste en une couche  $[\text{AlO}_6]$  liée à une couche  $[\text{SiO}_4]$  à travers un oxygène de pont partagé. Certains des groupes OH appartenant au feuillet octaèdres sont liés par des liaisons hydrogène aux liaisons siloxane du feuillet suivant [Tosoni et al. 2006, Guo et al. 2016]. Les ions Si et Al participent généralement aux réactions par différents types de coordination avec l'oxygène et par les fortes liaisons chimiques de Si-O et Al-O. [Bechgaard et al. 2016].

La kaolinite a été tout d'abord transformée en métakaolinite par déshydroxylation à une température de 400°C à 500°C, ce qui a conduit au remplacement de  $[AlO_6]$  par  $[AlO_4]$  dans la structure en couches [Rocha *et al.* 1990]. En augmentant la température à 1200°C, le métakaolinite réagit avec les carbonates  $Na_2CO_3$  et  $CaCO_3$  et se transforme en zéolite (albite et anorthite). Au cours de ce processus, l'oxygène de pont partagé entre les couches de  $[AlO_4]$  et  $[SiO_4]$  avec l'oxygène de pontage dans la couche de  $[AlO_4]$  et la couche de  $[SiO_4]$  ont été brisés par du  $Na^+$  et  $Ca^+$ . Les tétraèdres générés  $[AlO_4]$  et  $[SiO_4]$  se recombinaient alternativement et forment une structure analogue à un cadre anionique en partageant l'atome d'oxygène. Pendant ce temps, les ions  $Na^+$  et  $Ca^+$  ont été ajoutés dans la structure sous forme d'anions de l'anorthite et de l'albite, en maintenant leur neutralité de charge.

### III.4.2 Etude morphologique

Les micrographies MEB, obtenues sur les céramiques élaborées, sont illustrées sur les figures III.12, 13, 14 et 15. Il est remarqué que la morphologie des échantillons préparés dépend de la quantité des additifs dans la composition.

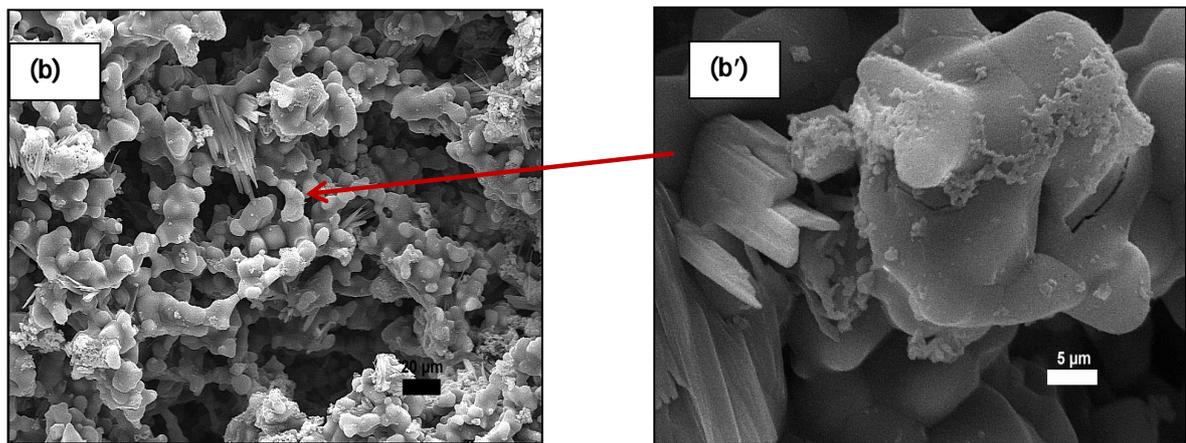
Pour l'échantillon S10 on remarque que certaines particules se présentent sous forme d'aiguilles et d'autres sont arrondies, orientées de manière aléatoire et arrangées pour former un réseau de petits pores (Figure III.12-a et -a').



**Figure III.12:** Micrographies MEB de l'échantillon (S10) avec deux grossissements différents : (a) 20 µm et (a') 5 µm

Les particules en forme d'aiguilles peuvent être attribuées à la présence de la mullite qui est la plus dominante, comme il a été bien prouvé par les résultats de la DRX (Figure III.8). Une morphologie similaire a été observée dans le kaolin combiné avec des additifs d'alumine pour préparer des membranes de céramique poreuse à base de mullite [Chen *et al.* 2015].

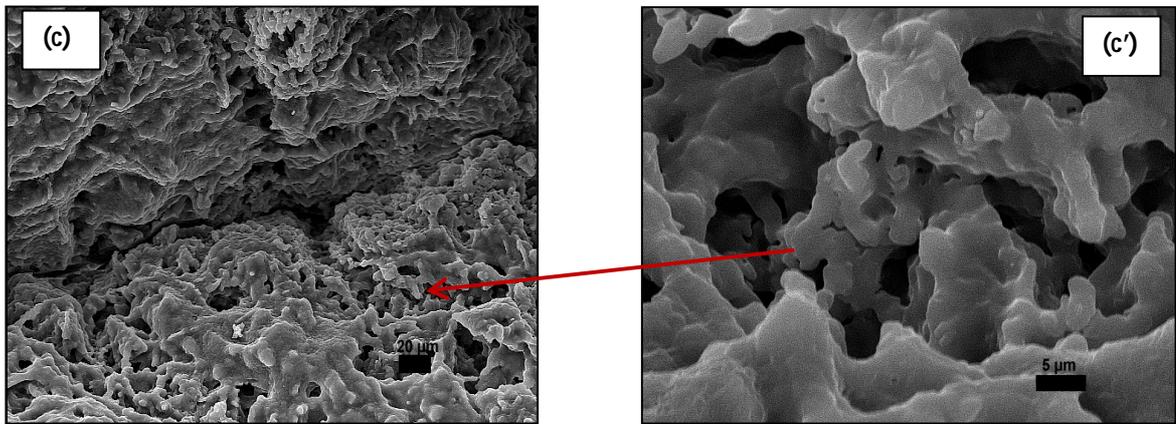
Les micrographies de l'échantillon S30 (Figure III.13-b, -b') obtenues avec deux grossissements différents (20  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ ) révèlent la coexistence de la mullite, de l'anorthite et de l'albite. En effet, on observe la présence simultanée des particules de la mullite sous forme d'aiguilles, celles de l'albite ayant la forme de plaques superposées et aussi celles de l'anorthite qui sont aussi sous forme de plaquettes (plaques empilées). Les grains observés présentent une microstructure interconnectée conduisant à la formation d'un réseau de pores avec une taille et une forme irrégulières.



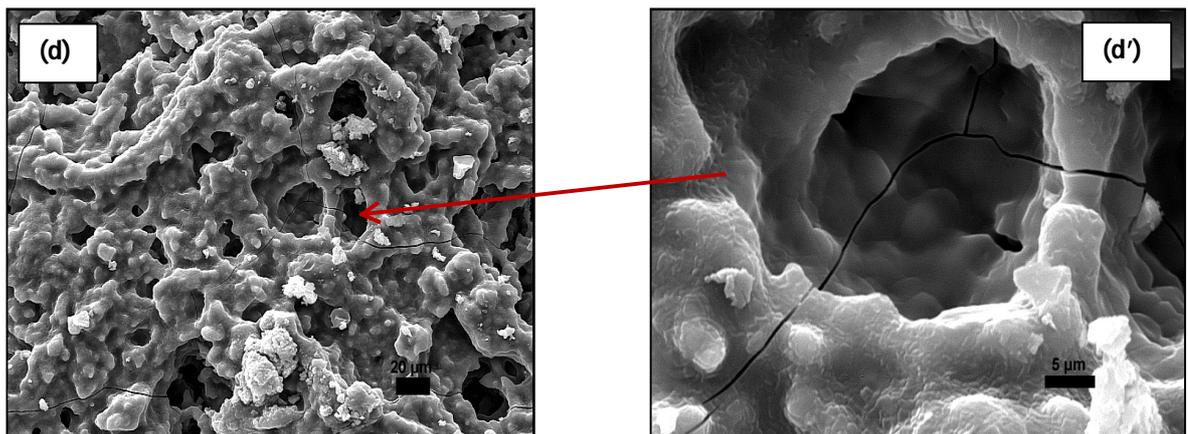
**Figure III.13:** Micrographies MEB de l'échantillon (S30) avec deux grossissements différents: (b) 20  $\mu\text{m}$  et (b') 5  $\mu\text{m}$ .

Pour les échantillons S50 et S70, l'absence des aiguilles de la mullite (Figure III.14, 15) peut être attribuée à: (i) la diminution de la proportion de la mullite dans l'échantillon, telle que révélée par les résultats de la DRX et (ii) l'enveloppement des aiguilles entre les particules d'albite et d'anorthite conduisant à la formation de particules ayant une morphologie en blocs. Par conséquent, les pores sont étendus à de grandes lacunes formées par les connexions entre les différents blocs formés. Ainsi, la morphologie des pores présente deux aspects différents : le premier aspect est celui des grands pores de forme irrégulière et le second est caractérisé par des pores de plus petites dimensions avec des formes arrondies.

Les micrographies obtenues par MEB sur les échantillons S50 et S70, avec des grossissements plus grands, révèlent une porosité élevée avec l'apparition de fissures.



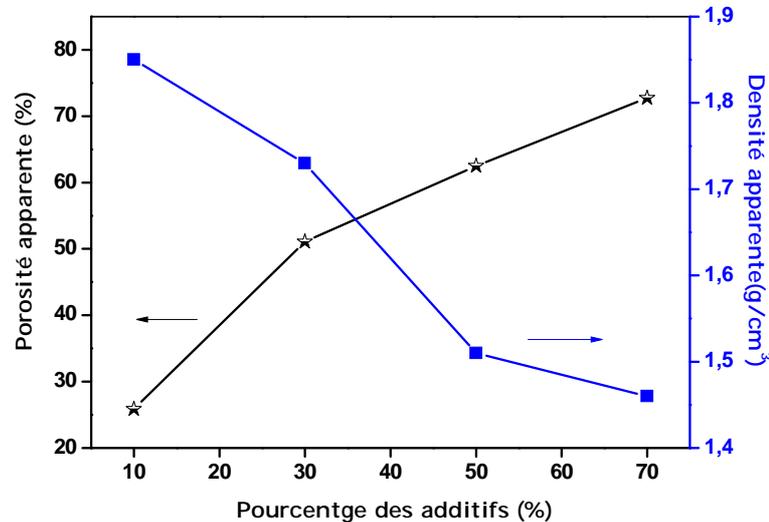
**Figure III.14:** Micrographies MEB de l'échantillon (S50) avec deux grossissements différents: (c) 20 µm et (c') 5 µm.



**Figure III.15:** Micrographies MEB de l'échantillon (S70) avec deux grossissements différents: (d) 20 µm et (d') 5 µm.

La figure III.16 représente l'évolution de la porosité apparente et de la densité apparente des différents échantillons traités thermiquement à 1200°C. Une augmentation des valeurs de la porosité apparente est observée. Des valeurs de l'ordre de 24,8% et 72,7% sont respectivement obtenues pour les échantillons S10 et S70. Simultanément, il est constaté que la densité apparente diminue de 1,85 g/cm<sup>3</sup> à 1,46 g/cm<sup>3</sup> pour les échantillons S10 et S70 respectivement. Cette faible diminution est due à la présence de la mullite en pourcentage important [Djangang *et al.* 2011]. Ces résultats peuvent être expliqués par la décomposition des minéraux argileux initialement présents dans les baguettes de céramique et à la libération du gaz CO<sub>2</sub> formé lors des réactions de décomposition des composés carbonés préparés.

Ce phénomène est favorisé par la teneur des additifs dans les échantillons ce qui provoque l'augmentation du volume des pores et la morphologie des échantillons devient spongieuse [Simão et al. 2015].



**Figure III.16:** Variation de la porosité apparente et de la densité apparente des échantillons en fonction de la concentration des additifs.

### III.4.3 Analyse thermique

Les courbes DSC des mélanges obtenus avant traitement thermique (S0, S10, S30, S50, S70) sont présentées sur les figures III.17, 18, 19, 20 et 21. Ces thermogrammes présentent quatre régions principales:

**Région 1-**  $T < 200^{\circ}\text{C}$ : Tous les échantillons présentent un pic endothermique attribué à l'élimination de l'eau adsorbée et absorbée [Celik et al 2010]. La position et l'intensité des pics augmentent avec l'augmentation de la concentration des additifs. Ceci peut être dû à la présence d'une quantité importante de l'eau absorbée dans les additifs et/ou aux valeurs élevées du pH des additifs (pH = 8-9) qui favorise la déshydratation du Kaolin.

**Région 2-**  $T = 200^{\circ}\text{C} - 820^{\circ}\text{C}$ : Un pic endothermique centré autour de  $558^{\circ}\text{C}$  est attribué au processus de déshydroxylation du Kaolin conduisant à la transformation de la kaolinite en métakaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) et à la perte des groupes hydroxyles. Le mécanisme de déshydroxylation proposé consiste en la division des groupes hydroxyles en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{O}^{2-}$ . Les ions  $\text{H}^+$  forment des molécules d'eau avec les groupes OH tandis que les ions  $\text{O}^{2-}$  sont liés au réseau de la métakaolinite nouvellement créé [Ptáček et al. 2014].

On remarque que la position et l'intensité de ce pic endothermique changent avec l'augmentation de la concentration des additifs. Cela s'explique par la diminution de la quantité du Kaolin dans les échantillons. Un nouveau pic endothermique est détecté autour de 780°C dans les thermogrammes des échantillons S30, S50 et S70 qui peut être affecté aux réactions de décomposition du carbonate (équation III. 3 et 5) [Harabi et al 2014].

**Région 3-** T= 820°C-1100°C: un pic exothermique autour de la température T=995°C avec une enthalpie de formation ( $\Delta H=-64,02\text{J/g}$ ) est observé pour l'échantillon S0 lié à la transformation de la métakaolinite en mullite [Esharghawi et al. 2010]. Avec l'augmentation de la concentration des additifs, la position et l'intensité du pic changent progressivement indiquant que la proportion de formation de la mullite diminue dans les autres échantillons (S10, S30, S50, S70).

**Région 4-** T= 1100°C-1500°C: Pour l'échantillon S0, un pic exothermique est observé à T= 1295°C avec une enthalpie de réaction de l'ordre de  $\Delta H= -21,30\text{J/g}$ . Ceci peut être dû à la cristallisation de la cristobalite [Ptáček et al. 2012]. Le thermogramme de l'échantillon S10 présente deux pics exothermiques, le premier à T= 1135°C correspondant à la formation de l'albite ( $\Delta H= -7,29\text{ J/g}$ ) et le second autour de T= 1326°C correspondant à la formation de l'anorthite ( $\Delta H= -19,24\text{J/g}$ ). L'échantillon S30 présente deux petits pics exothermiques le premier autour de la température T= 1194°C avec  $\Delta H= -4,14\text{J/g}$  et attribué à la formation des cristaux de l'albite et le second à T= 1376°C ( $\Delta H= -2,81\text{J/g}$ ) correspondant à la formation de l'anorthite. Pour l'échantillon S50, un pic exothermique de faible intensité est observé autour de T= 1218°C dû à la formation de l'albite ( $\Delta H= -9,74\text{ J/g}$ ). En outre, trois petits pics exothermiques apparaissent aux températures suivantes T= 1331°C, T= 1348°C et T= 1357°C affectés à la formation de phases polymorphes anorthites. Les pics endothermiques observés aux températures T= 1281°C et T= 1307°C sont respectivement attribués à la masse fondue eutectique  $[2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{-CaOSiO}_2\text{-3CaOSiO}_2]$  et  $[\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{-CaOAl}_2\text{O}_3\text{2SiO}_2]$  [Jouenne 1990]. Le même phénomène a été observé pour l'échantillon S70. Le premier pic exothermique à T= 1113°C correspond à la formation de l'albite ( $\Delta H=-4,4\text{ J/g}$ ). Les pics endothermiques montrent les points de fusion de l'eutectique  $[2\text{CaOSiO}_2\text{-5CaOAl}_2\text{O}_3\text{-3CaOAl}_2\text{O}_3]$  à T= 1320°C, eutectique [métakaolinite (2SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-anorthite (2SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CaO)-gehlenite (SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2CaO)] à T= 1392°C et l'anorthite (CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>) à 1430°C [Traoré et al. 2003]. Il est remarqué que l'augmentation de la concentration des additifs conduit à l'augmentation de la température de formation des minéraux existants

(mullite, anorthite et albite) et de l'enthalpie de formation correspondante pour les échantillons S0, S10, S30 et S50 puis elles diminuent à l'échantillon S70 au pourcentage des additifs est le plus élevée. Cela peut être attribué à l'énergie supplémentaire fournie par les différentes réactions des additifs ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) avec le kaolin couramment utilisés pour réduire les températures dans les réactions à l'état solide.

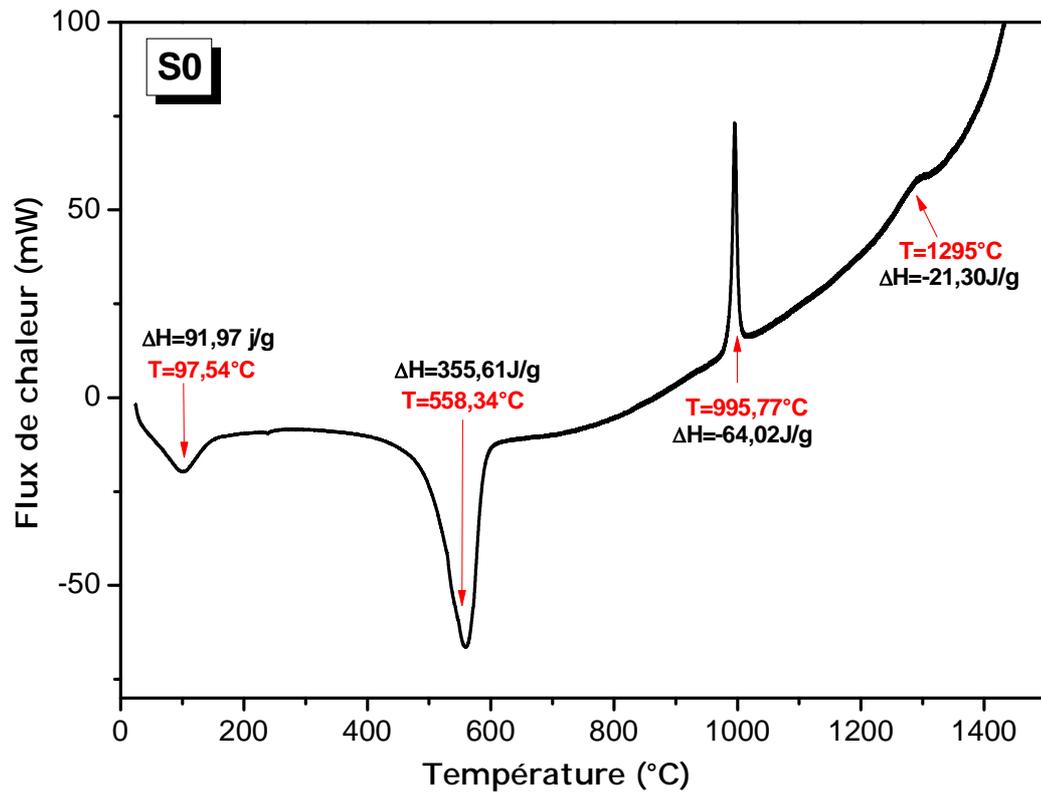


Figure III.17: Thermogramme DSC de l'échantillon S0.

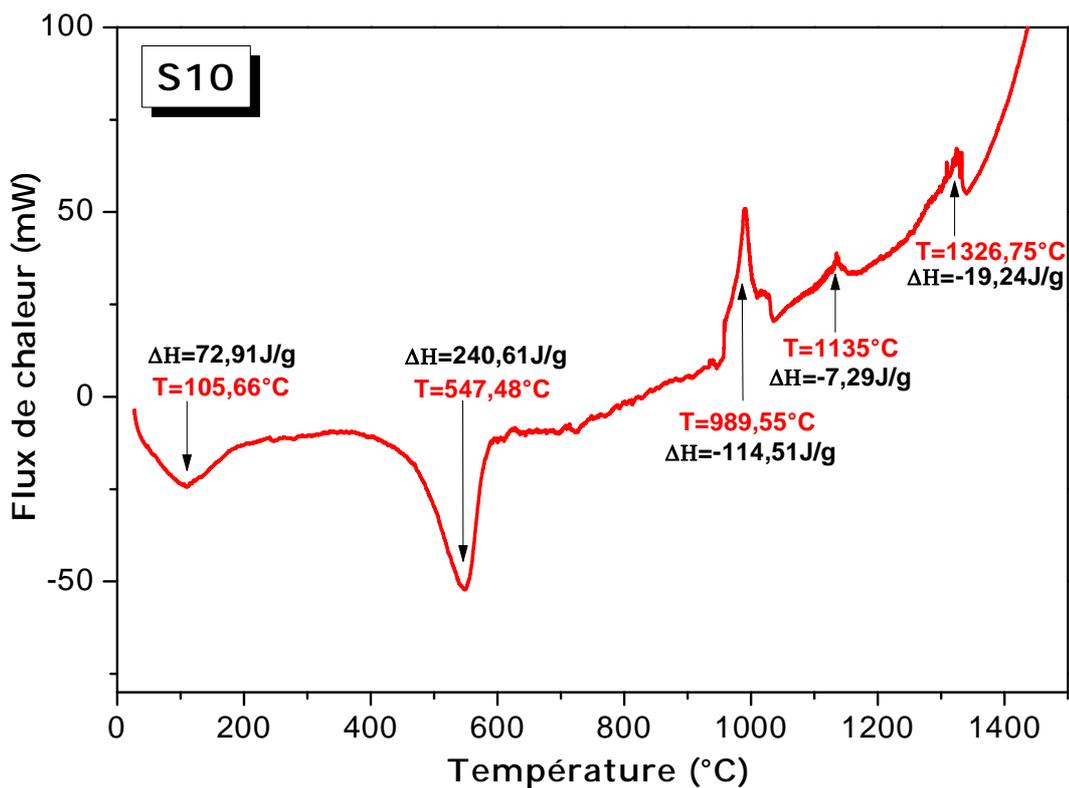


Figure III.18: Thermogramme DSC de l'échantillon S10.

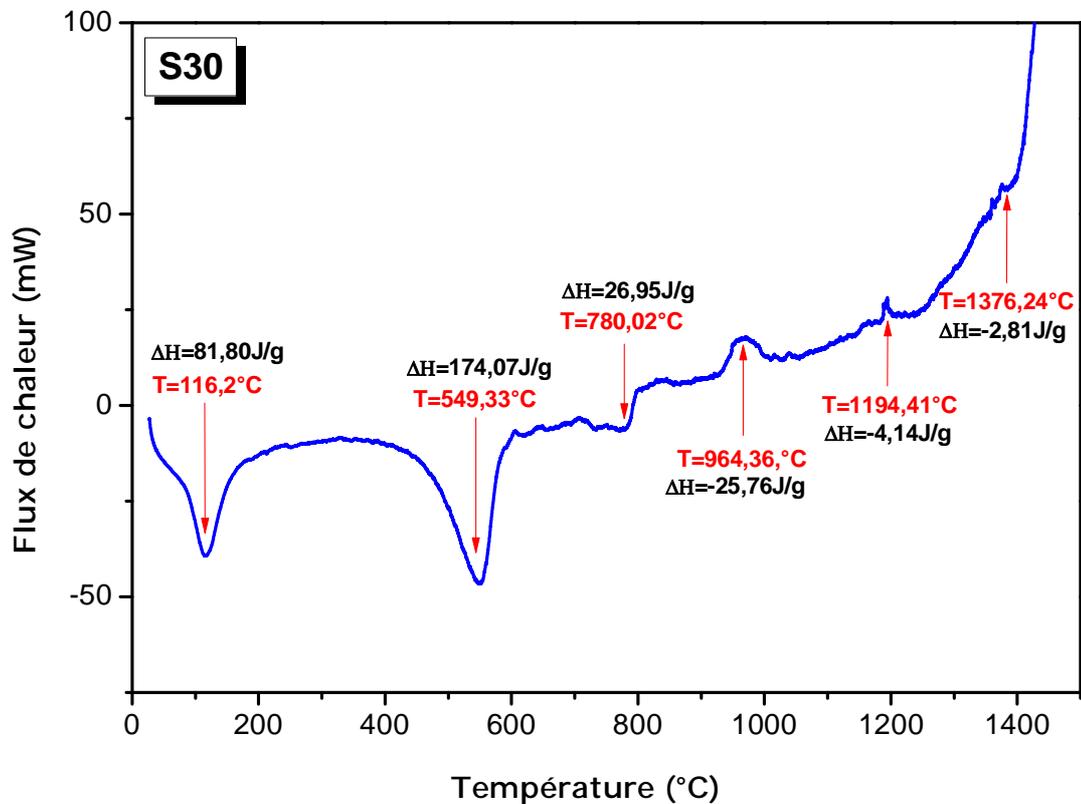


Figure III.19: Thermogramme DSC de l'échantillon S30.

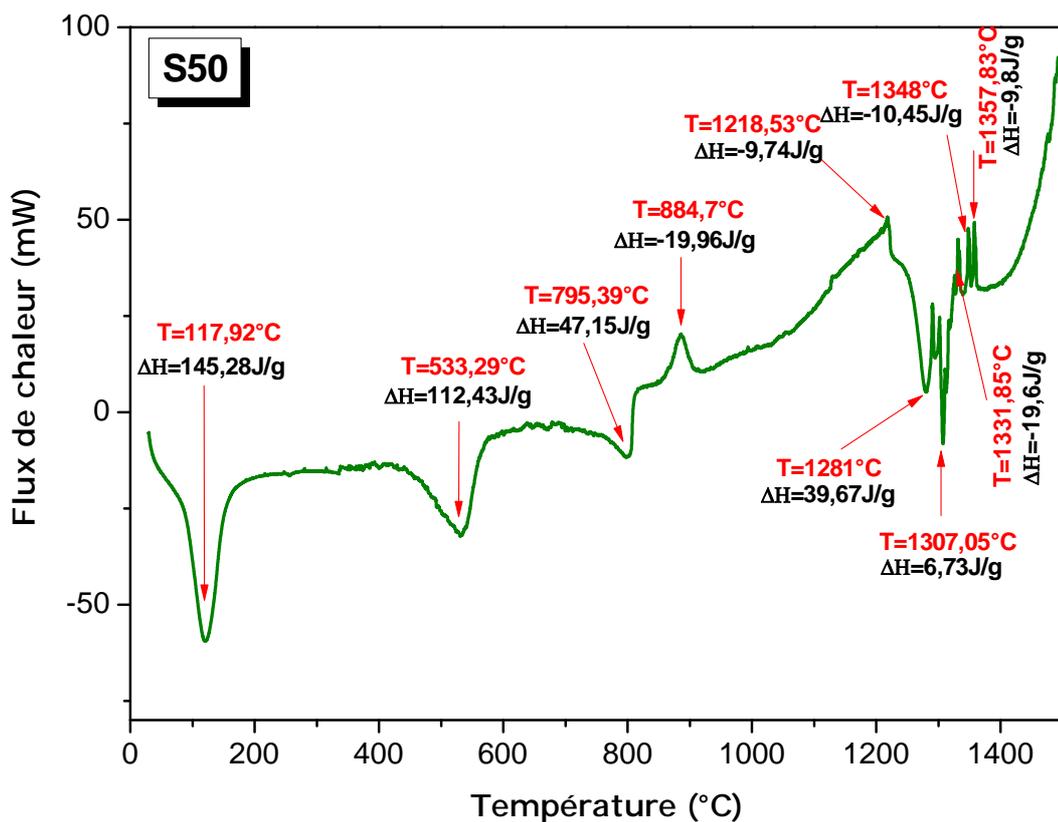


Figure III.20: Thermogramme DSC de l'échantillon S50.

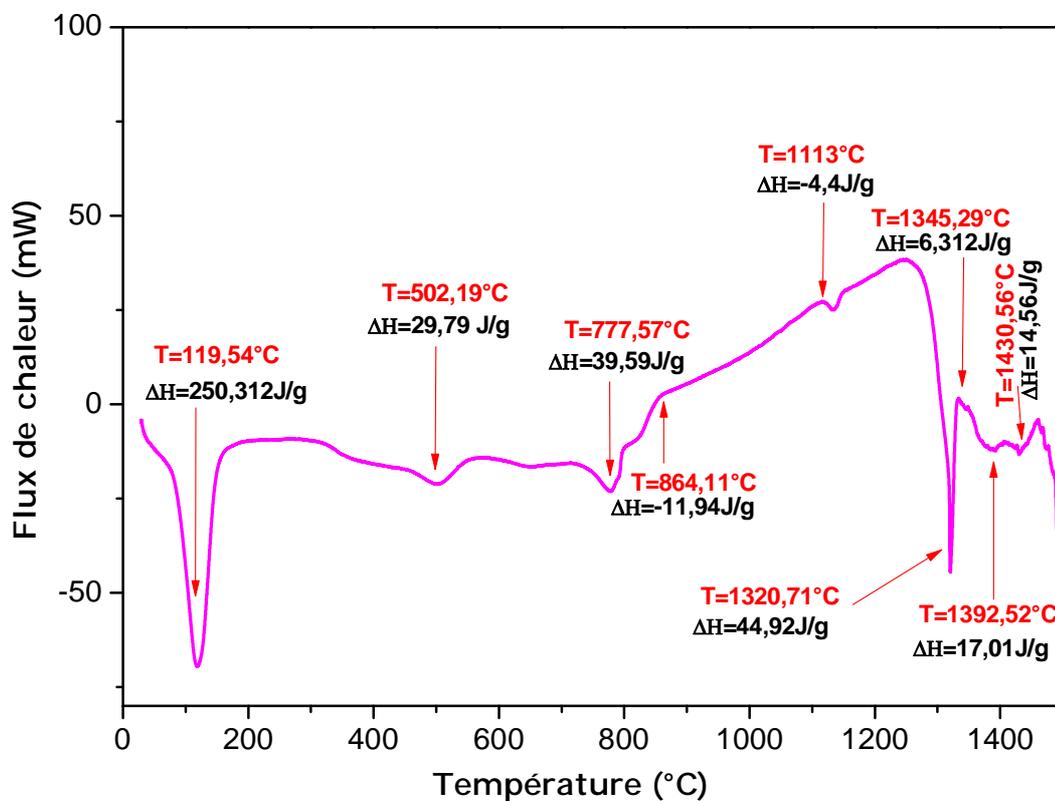


Figure III.21: Thermogramme DSC de l'échantillon S70.

### III.5 CONCLUSIONS

Une nouvelle matrice céramique poreuse a été élaborée à partir du kaolin (38.15% d'alumine et 48.16% de silice) et des carbonates de calcium et de sodium comme ajouts pour améliorer la qualité et les propriétés des produits.

Les résultats de la DRX des échantillons, traités à 1200°C, montrent que les phases cristallines présentes dans les matériaux obtenus sont: la mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), l'anorthite ( $\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) et l'albite ( $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ).

Les observations par MEB révèlent la texture poreuse des échantillons et la présence des particules sous forme de plaquettes et d'autres sous forme d'aiguilles liées respectivement à la formation de l'anorthite, l'albite et la mullite.

L'analyse thermique effectuée par DSC nous a permis de mettre en évidence les différentes transformations thermiques qui prennent place au sein des différents échantillons.

# Chapitre

---

# IV

## **ETUDE DE L'INTERCALATION DU DMSO DANS LA KAOLINITE ET L'INCLUSION PEG DANS KAOLINITE/DMSO**

*Le présent chapitre porte sur la présentation du procédé d'élaboration des échantillons par l'intercalation du diméthylsulfoxyde (DMSO) dans la Kaolinite, utilisée comme voie de rupture des liaisons hydrogène. Les mécanismes mis en jeu au cours de l'opération d'intercalation et leurs conséquences sur la structure de la kaolinite sont suivis par spectroscopie FTIR et par DRX. Le kaolin modifié (Kaolinite/DMSO) ainsi obtenu est utilisée pour la préparation d'une variété de matériaux composites par l'inclusion d'un polymère polyéthylène glycol (PEG) dans le complexe Kaolinite/DMSO.*

## **Chapitre IV**

# **ETUDE DE L'INTERCALATION DU DMSO DANS LA KAOLINITE ET L'INCLUSION DU PEG DANS LA MATRICE KAOLINITE/DMSO**

### **IV.1 INTRODUCTION**

La kaolinite a un caractère non expansible car sa structure asymétrique due à la superposition des couches tétraédrique et octaédrique induit une superposition des dipôles qui, associés à des liaisons hydrogène inter feuillet de forte énergie entre les groupes silice et alumine, confèrent à ces cristaux une forte énergie de cohésion. La distance de répétition  $d_{001}$  correspondant à l'épaisseur d'un feuillet accompagné de l'espace interfoliaire est appelé aussi espace basal. Cette distance,  $d_{001}$ , dépend de la nature du cation compensateur, du taux d'hydratation ou du traitement organique que l'argile peut avoir subi, conduisant à une augmentation de l'espace basal de 10 à 20 Å.

### **IV.2 INTERCALATION DU DMSO DANS LA KAOLINITE**

#### ***IV.2.1 Préparation du complexe Kaolinite/DMSO***

Dans la structure de la kaolinite, la liaison hydrogène entre les couches adjacentes empêche l'expansion (le gonflement de la kaolinite au-delà de son espacement basal de 0.71 nm). Cependant, cet espacement basal peut être étendu en incorporant des composés organiques polaires. De ce fait, l'intercalation de l'agent DMSO dans la kaolinite a pour objectif d'élargir l'espace intercouche facilitant ainsi le greffage chimique des molécules organiques avec des groupes hydroxyles intercouches.

Dans ce travail, la modification de la kaolinite a été effectuée avec le diméthylsulfoxyde, DMSO, un solvant organique et un agent de gonflement. Pour la préparation du complexe Kaolinite/DMSO, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Ajouter 10 g de kaolinite ayant des particules de taille 50 à un mélange de 100 mL de DMSO et de 10 mL de H<sub>2</sub>O dans un flacon en verre à fond rond (Figure IV.1).
- Chauffer le mélange ainsi obtenu à une température constante de 80°C sous agitation continu pendant 10 jours.
- Refroidir à la température ambiante avec agitation permanente pendant 5 jours.
- Le matériau résultant a été récupéré après deux séries de centrifugation et lavé avec le dioxane (2x50 mL) et l'isopropanol (2x50 mL).
- Le produit obtenu a été séché dans une étuve à 70°C.



*Figure IV.1: Montage expérimental pour la préparation du complexe Kaolinite/DMSO (Laboratoire de Physique des Matériaux Lamellaires et Nanomatériaux Hybrides, faculté des sciences de Bizerte, Tunisie).*

#### **IV.2.2 Analyse par spectroscopie FTIR de la Kaolinite/DMSO**

La kaolinite, comme tous les autres minéraux argileux contient quatre types d'hydroxyles: l'hydroxyle de la surface externe, l'hydroxyle de la surface interne, l'hydroxyle interne et l'hydroxyle aqueux absorbé. La molécule DMSO, avec son caractère dipolaire élevé peut se coordonner à l'hydroxyle de surface interne de la kaolinite et former une liaison hydrogène.

Les spectres d'absorption infrarouge de la Kaolinite et de la Kaolinite modifiée par le DMSO sont représentés sur la figure IV.2. Les quatre bandes d'absorption observées à  $3692\text{ cm}^{-1}$ ,  $3670\text{ cm}^{-1}$ ,  $3649\text{ cm}^{-1}$  et  $3619\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux groupes hydroxyliques ( $\text{OH}^-$ ) caractéristiques de la kaolinite. Des travaux antérieurs ont montré que la molécule de la kaolinite contient deux types d' $\text{OH}^-$ . Ils ont prouvé que les bandes d'absorption centrées à  $3690\text{ cm}^{-1}$ ,  $3670\text{ cm}^{-1}$  et  $3649\text{ cm}^{-1}$  correspondent au groupement  $\text{OH}^-$  de la surface interne, tandis que la bande à  $3619\text{ cm}^{-1}$  correspond aux groupes  $\text{OH}^-$  internes [Zhang et al. 2012, Prashantha et al. 2013, Duarte-Silva et al. 2014].

Dans le spectre de kaolinite traitée avec le DMSO, l'intensité des bandes  $3692\text{ cm}^{-1}$ ,  $3662\text{ cm}^{-1}$  diminue mais l'intensité de la bande d'absorption à  $3619\text{ cm}^{-1}$  a peu changé. Ce résultat montre que l'introduction des molécules du DMSO dans le réseau de la kaolinite perturbe l'absorption du groupement  $\text{OH}^-$ . A cet effet, le nombre des groupes  $\text{OH}^-$  intermédiaires non liés diminue, par contre les groupes  $\text{OH}^-$  internes du réseau de la kaolinite n'ont pas été perturbés c'est à dire que les molécules du DMSO sont insérées dans les couches intermédiaires de la kaolinite. L'apparition de deux nouvelles bandes à  $3536\text{ cm}^{-1}$  et  $3502\text{ cm}^{-1}$ , est probablement due à la formation d'une liaison hydrogène entre les molécules du DMSO intercalées et les octaèdres de l'Aluminium de la surface interne [Lopes et al. 2003, Elbokl et al. 2008].

Les bandes d'absorption situées à  $842\text{ cm}^{-1}$ ,  $1003\text{ cm}^{-1}$  et  $1113\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux différents modes de vibration de la liaison Si-O. La diminution de leurs intensités avec un léger déplacement, en présence du DMSO, sont liés à l'intercalation des molécules du DMSO avec une liaison hydrogène à la surface tétraédrique du silicium de la kaolinite à travers leurs groupes méthyle.

Les bandes d'absorption apparues vers  $937\text{ cm}^{-1}$  et  $909\text{ cm}^{-1}$  appartiennent à la vibration des déformations  $\text{OH}^-$  des hydroxyles de la surface interne et au mode de vibration de flexion du groupement  $\text{OH}^-$  de la surface interne, respectivement [Zhang et al. 2015].

L'intercalation des molécules du DMSO dans la kaolinite via la coordination de la liaison S=O à la surface interne hydroxyle est confirmée par la disparition de l'absorption à  $937\text{ cm}^{-1}$  et la diminution de l'intensité de la bande à  $909\text{ cm}^{-1}$  [Zhang et al. 2012]. De même, la présence des groupements méthyle  $\text{CH}_3$  dans le feuillet de la kaolinite entraîne le déplacement des bandes caractéristiques de la vibration des liaisons Al-O, situées à  $788\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  vers les basses fréquences.

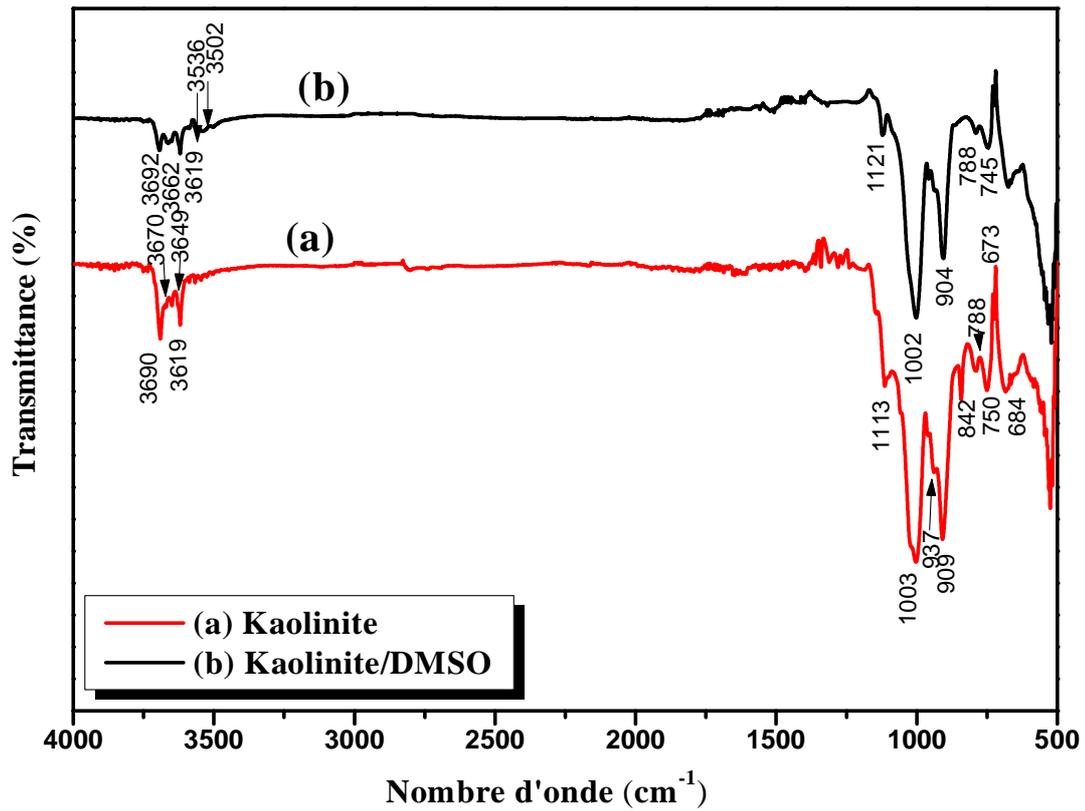


Figure IV.2: Spectres d'absorption infrarouge: (a) Kaolinite, (b) Kaolinite/DMSO

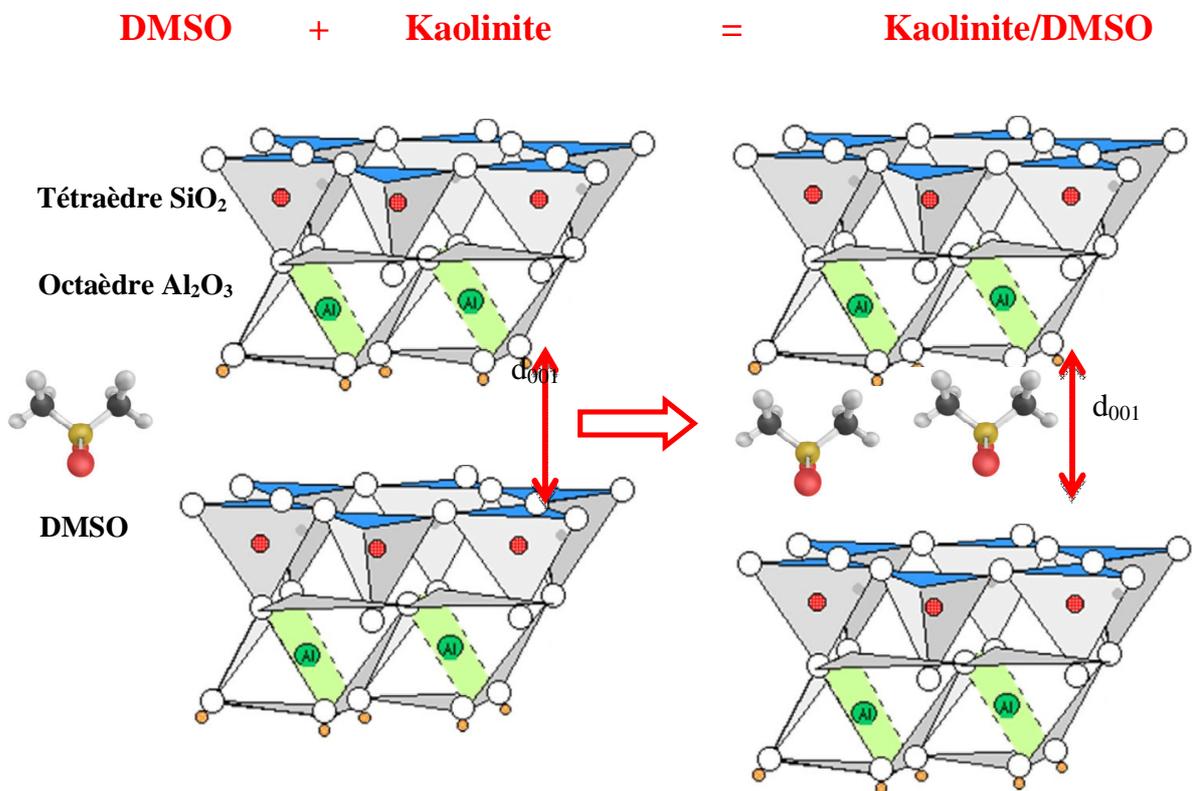
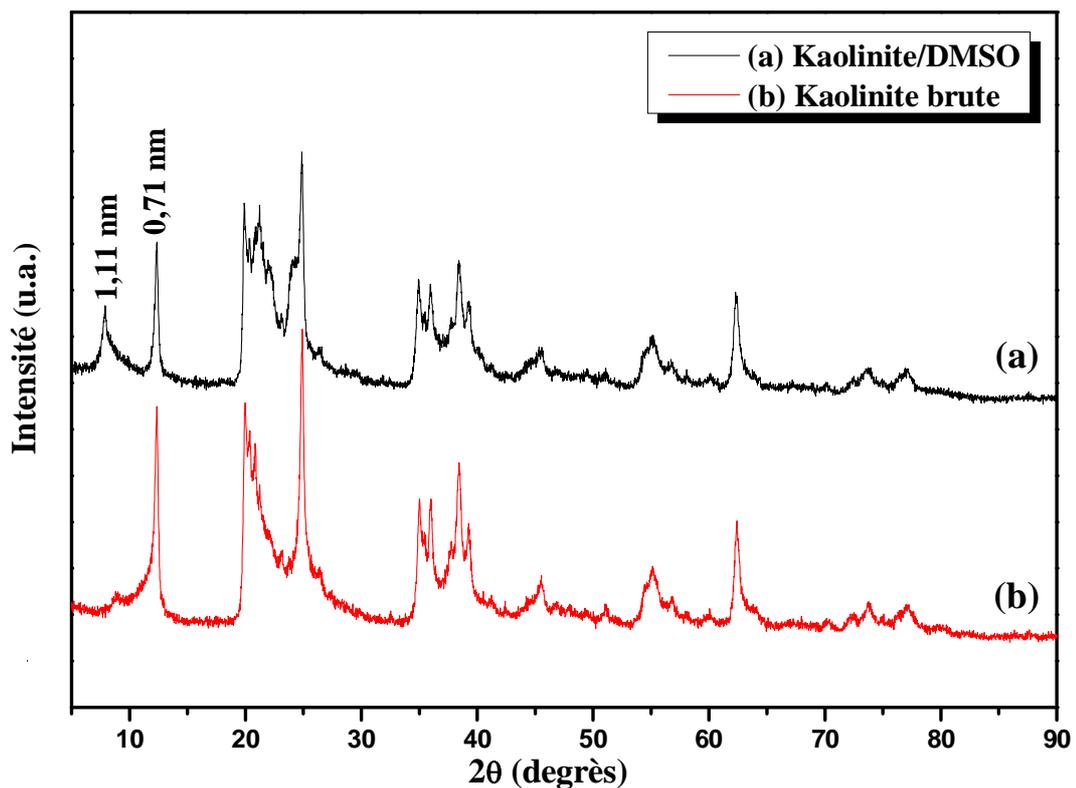


Figure IV.3: Mécanisme d'intercalation du DMSO dans la kaolinite.

### IV.2.3 Caractérisation structurale du complexe Kaolinite/DMSO

Les spectres de DRX de la kaolinite et ceux du complexe Kaolinite/DMSO sont présentés à la figure IV.4. L'espaceur  $d_{001}$ , calculé selon la relation de Bragg, est de 0,71 nm pour la kaolinite et de 1.11 nm pour le complexe Kaolinite/DMSO.

L'intercalation du DMSO dans les espaces interlamellaires de la kaolinite est clairement observée par un déplacement de la réflexion (001) vers des angles de diffraction inférieurs avec une augmentation de 0.40 nm [Frost *et al.* 1998]. L'introduction du méthyle du DMSO dans les anneaux de silicium du feuillet tétraédral, indique une organisation différente de la matière organique dans les espaces inter lamellaires de l'argile. En plus, le déplacement des pics caractéristiques de la kaolinite montre que l'augmentation de l'espaceur basal de la kaolinite observé est conforme à une disposition monocouche très ordonnée du DMSO dans les feuillets de la kaolinite [Mbey *et al.* 2013].



**Figure IV.4:** Evolution des diagrammes de DRX après l'opération d'intercalation.  
(a) complexe Kaolinite/DMSO et (b) Kaolinite.

#### **IV.2.4 Propriétés diélectriques de la Kaolinite et du complexe Kaolinite/DMSO**

Les propriétés diélectriques des matériaux peuvent être améliorées au moyen des modifications chimiques et structurales appropriées, par exemple, à travers le processus d'intercalation.

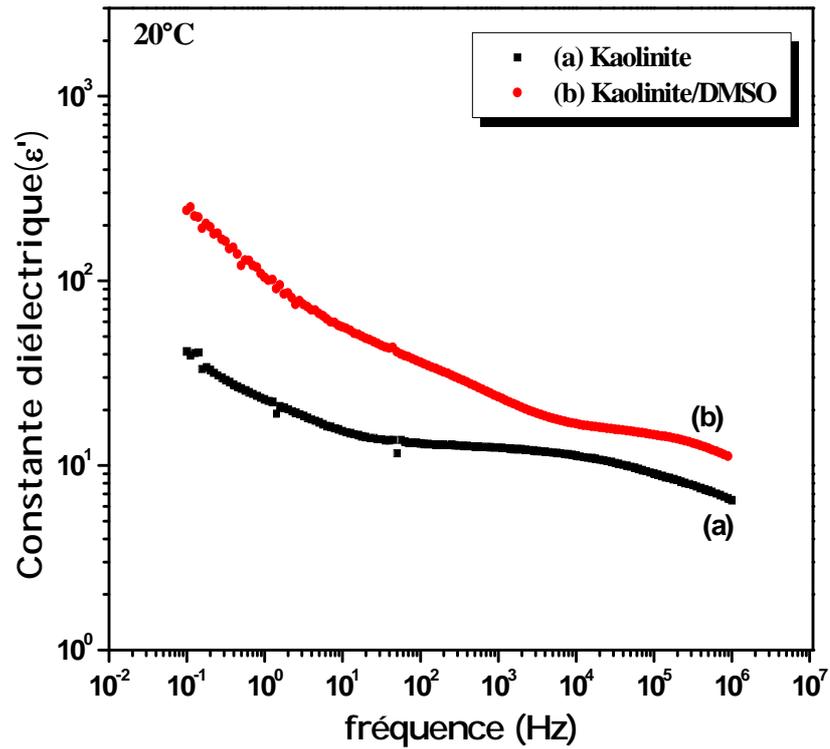
Les résultats expérimentaux des propriétés diélectriques de la kaolinite et du complexe Kaolinite/DMSO ont été obtenus sur des échantillons sous forme de pastilles de 1 mm d'épaisseur placées entre deux électrodes en alumine de forme circulaire ayant des diamètres différents (100  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ ). Cette étude est menée dans une gamme de fréquences allant de 0,1 Hz jusqu'à  $10^6$  Hz pour différentes températures de mesures 20°C, 40 °C et 60 °C.

L'évolution de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) de la kaolinite en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure (20°C, 40°C, 60°C) est représentée sur les figures IV.5, 6 et 7. On remarque que la constante diélectrique augmente aux basses fréquences et présente des valeurs plus élevées après l'intercalation du DMSO dans la kaolinite [Guerra et al. 2012]. Le DMSO est un solvant dipolaire avec une constante diélectrique élevée, ainsi, l'interaction dipolaire forte peut interagir directement avec la couche tétraédrique de la kaolinite. Ce résultat est dû à la modification des surfaces hydroxylées de la kaolinite causant des troubles sur les liaisons OH<sup>-</sup> ce qui augmente la constante diélectrique aux basses fréquences.

A la température (T=20°C), la constante diélectrique de la kaolinite diminue vers les hautes fréquences. Il est aussi remarqué que la constante diélectrique du complexe Kaolinite/DMSO reste toujours supérieure à celle de la kaolinite brute. Pour les températures de 40°C et 60°C, on observe un comportement dispersif aux basses fréquences suivi par une forte diminution pour les hautes fréquences qui peut être attribuée aux processus de relaxation électrique dans le matériau. Le chauffage de la kaolinite naturelle conduit à une élimination progressive de l'eau qui influence considérablement sur les valeurs de la constante diélectrique. Des travaux antérieurs ont prouvé que l'eau adsorbée à la surface du matériau augmente la constante diélectrique aux basses fréquences, par contre elle diminue dans la région des hautes fréquences [Leluk et al. 2010]. Par conséquent, on a une polarisation interfaciale au niveau de l'interface qui se traduit par l'augmentation de la valeur de la constante diélectrique. Pour les hautes fréquences, les porteurs de charge ne suivent pas le champ électrique.

La valeur de la constante diélectrique est pratiquement constante et indépendante de la température. C'est une caractéristique typique des matériaux diélectriques.

On peut ainsi conclure que pour les hautes températures et les basses fréquences, la polarisation du complexe Kaolinite/DMSO est plus élevée qu'aux basses températures et aux hautes fréquences, en particulier, la contribution de la polarisation interfaciale est la plus dominante.



**Figure IV.5:** Variations de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (a) de la kaolinite et (b) du complexe Kaolinite/DMSO à la température  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

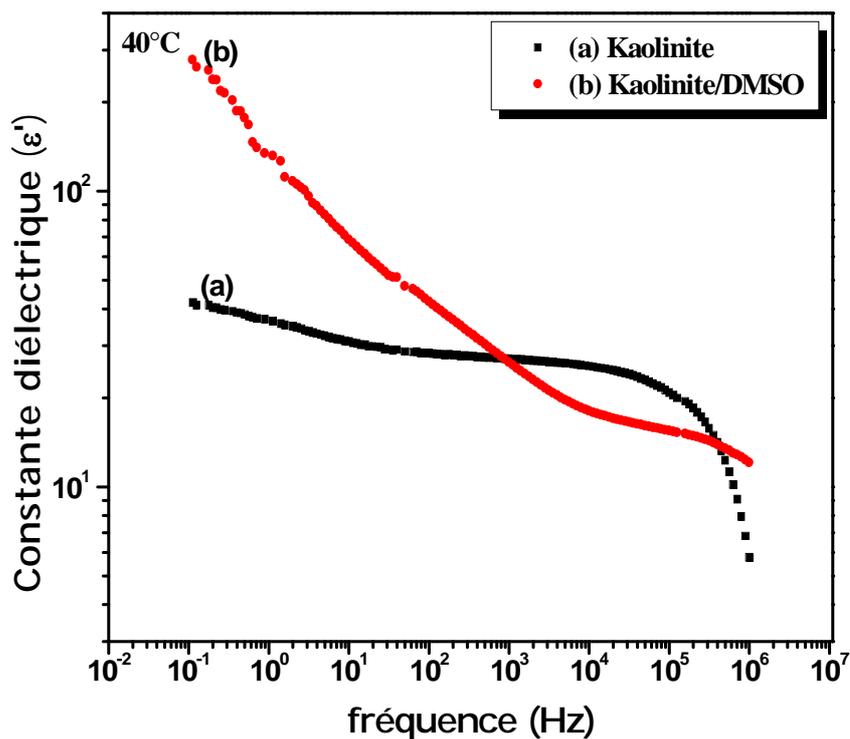


Figure IV.6: Variations de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (a) de la kaolinite et (b) du complexe Kaolinite/DMSO à la température  $T=40^\circ\text{C}$ .

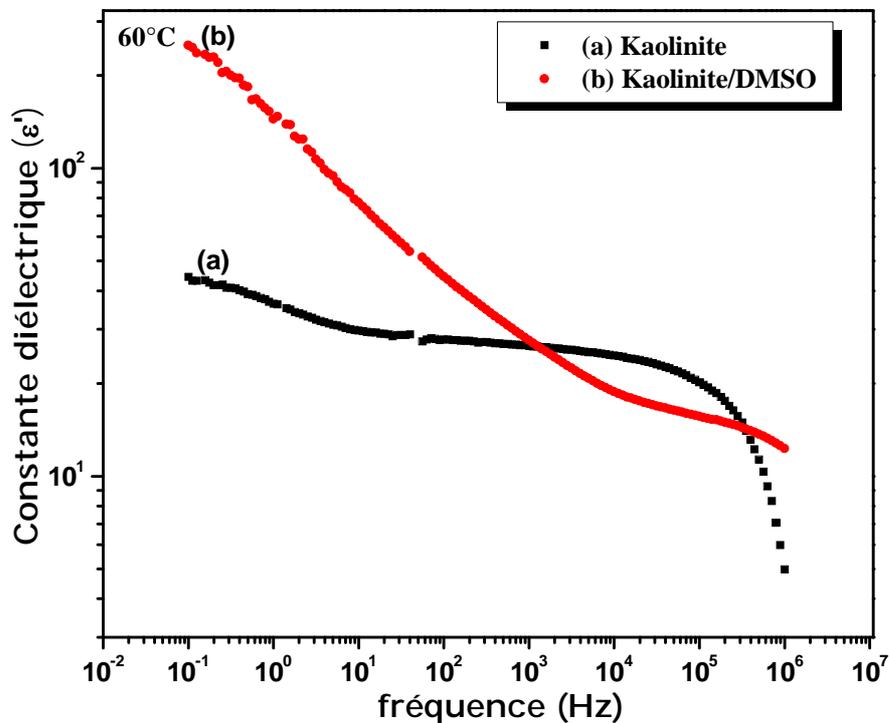


Figure IV.7: Variations de la constante diélectrique en fonction de la fréquence (a) de la kaolinite et (b) du complexe Kaolinite/DMSO, à la température  $T=60^\circ\text{C}$ .

### IV.3 ETUDE DE L'INCLUSION DU PEG DANS LE COMPLEXE KAOLINITE/DMSO

Le polyéthylène glycol (PEG) est l'un des polymères hydrosolubles les plus connus, alors qu'il peut également être dissous dans l'eau et aussi dans de nombreux solvants organiques.

#### IV.3.1 Préparation du composite PEG/Kaolinite/DMSO

La préparation des échantillons a été réalisée par l'association du polyéthylène glycol (PEG) au complexe Kaolinite/DMSO en suivant le procédé expérimental suivant:

- Chauffage du mélange (0.1 g de PEG ajouté à 10 mL d'eau) à une température de 50°C pour obtenir un mélange visqueux à l'état fondu.
- Ajouter 1g du complexe Kaolinite/DMSO.
- Le mélange résultant est dispersé à différentes températures (40°C, 60°C et 80°C) pendant 24 heures sous agitation.
- Le produit solide ainsi obtenu est successivement lavé puis centrifugé avec de l'isopropanol.
- Séchage des échantillons à différentes températures: 40°C, 60°C et 80°C pendant 24 h.

#### IV.3.2 Analyse par spectroscopie FTIR du composite PEG/Kaolinite/DMSO

Le spectre d'absorption infrarouge du composite PEG/Kaolinite/DMSO est représenté à la figure IV.8. Un changement important est observé par rapport à celui du complexe Kaolinite/DMSO. Ainsi, les bandes d'absorption situées à 3692  $\text{cm}^{-1}$ , 3662  $\text{cm}^{-1}$  et 3650  $\text{cm}^{-1}$  liées aux vibrations du groupement  $\text{OH}^-$  de la surface interne et la bande située à 3619  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupes  $\text{OH}^-$  internes sont toujours observées avec une légère diminution de leurs intensités. Ceci peut être expliqué par la coordination des molécules du PEG avec les groupements  $\text{OH}^-$  de la surface ce qui réduit le nombre des groupes  $\text{OH}^-$  libres. De nouvelles bandes d'absorption caractéristiques de la présence du PEG dans le composite PEG/Kaolinite/DMSO sont également détectées sur le spectre d'absorption IR [Berthelot et al. 2005]. Ainsi les bandes d'absorption observées sont situées autour de (959  $\text{cm}^{-1}$ , 946  $\text{cm}^{-1}$ , 841  $\text{cm}^{-1}$ , 2773  $\text{cm}^{-1}$ , 2740  $\text{cm}^{-1}$ , 2694  $\text{cm}^{-1}$ ) et sont attribuées aux différents modes de vibrations du  $\text{CH}_2$  [Li et al. 1984].

Les bandes détectées à ( $1359\text{ cm}^{-1}$ ,  $1341\text{ cm}^{-1}$ ,  $1279\text{ cm}^{-1}$ ,  $1241\text{ cm}^{-1}$  et  $1147\text{ cm}^{-1}$ ) sont dues aux modes d'allongement des groupements C-H. Les bandes à ( $1102\text{ cm}^{-1}$  et  $1059\text{ cm}^{-1}$ ) sont assignées aux vibrations d'élongation de C-O-C et celle à  $2801\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation  $\text{CH}_2$ . Le mécanisme schématisé sur la figure IV.9 explique le phénomène de l'inclusion du PEG dans le complexe Kaolinite/DMSO.

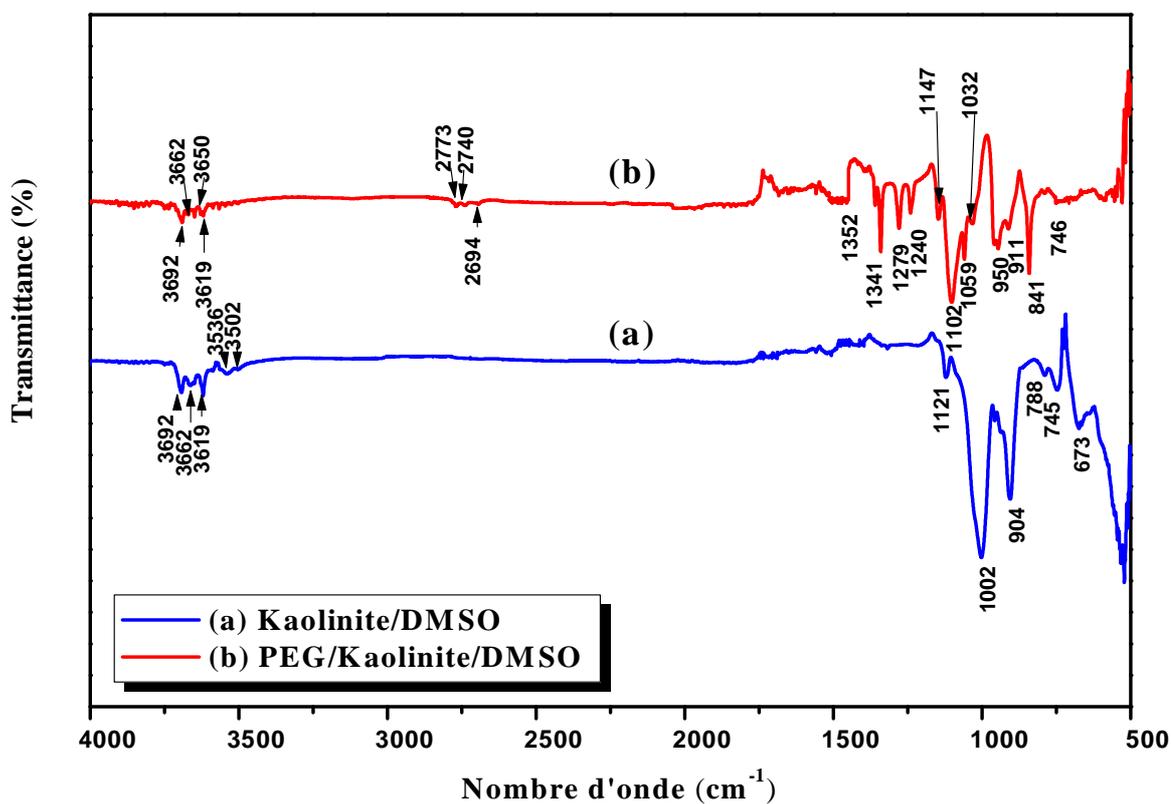


Figure IV.8: Comparaison entre les spectres FTIR (a) du complexe Kaolinite/DMSO et (b) le composite PEG /Kaolinite/DMSO

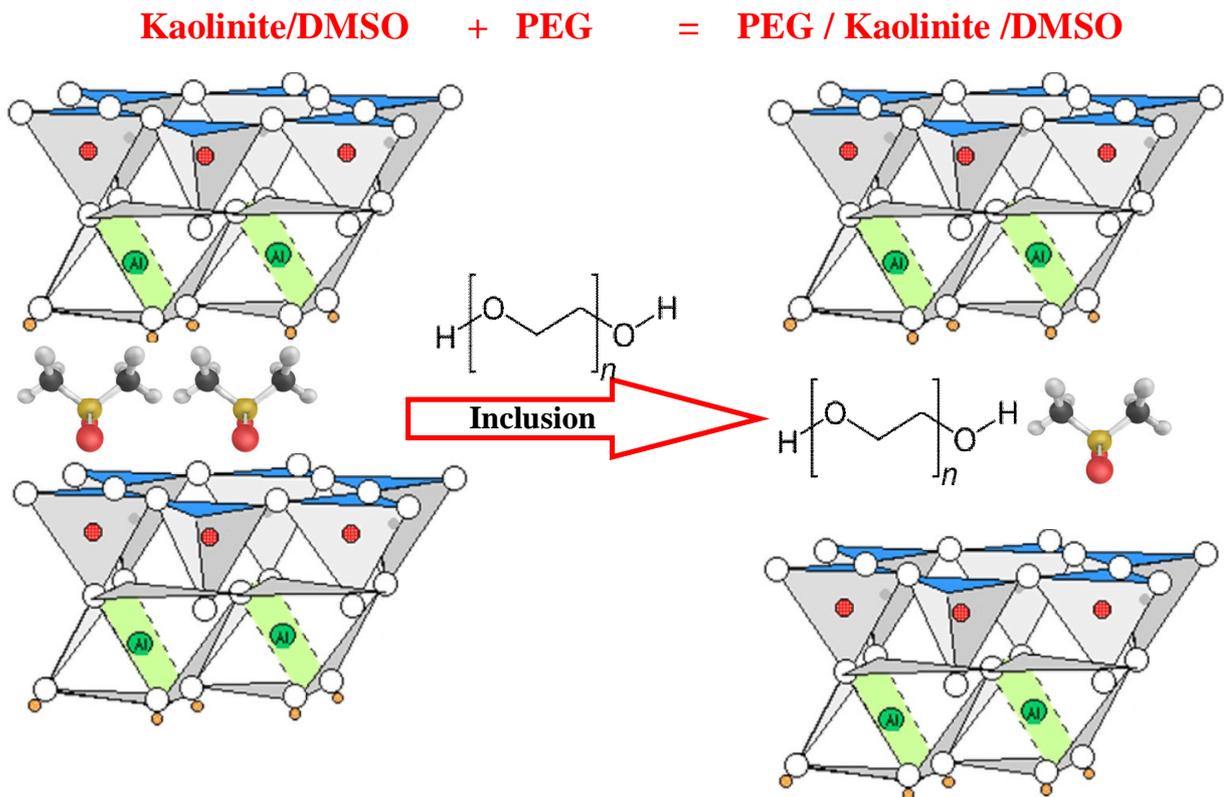


Figure IV.9: Mécanisme d'inclusion du PEG dans le complexe Kaolinite/DMSO

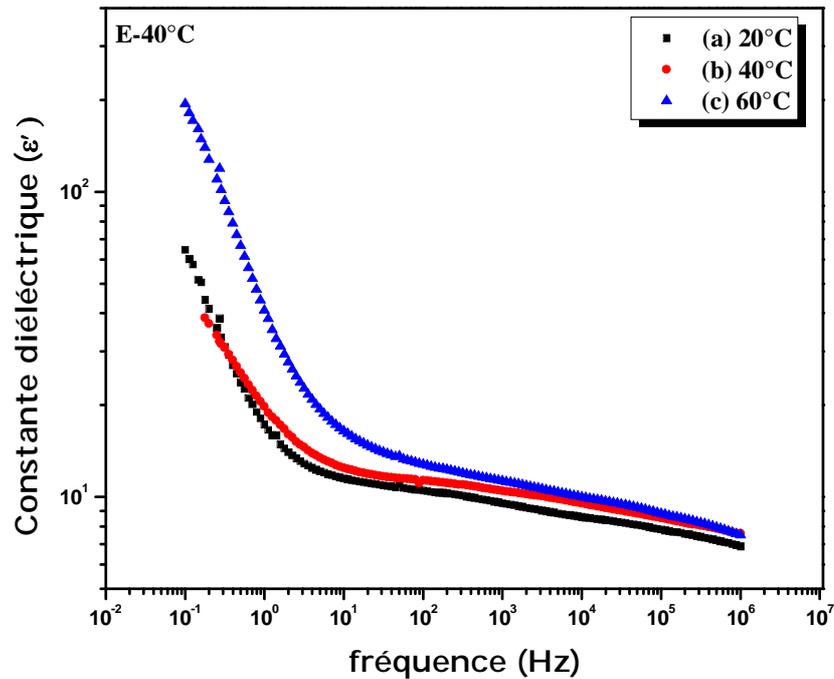
### IV.3.3 Etude des propriétés diélectriques du composite PEG/Kaolinite/DMSO

#### IV.3.3.1 La constante diélectrique

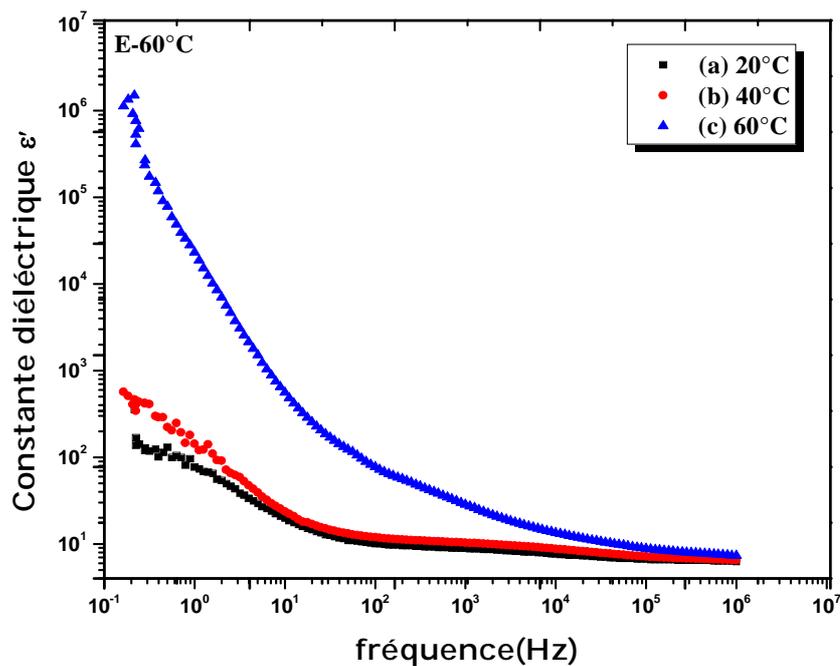
Les figures IV.10, 11 et 12 représentent l'évolution, en fonction de la fréquence appliquée (0,1 Hz-10<sup>6</sup> Hz), de la constante diélectrique  $\epsilon'$  des différents échantillons préparés à différentes températures de mesure (20°C, 40°C et 60°C). On remarque que la constante diélectrique est une fonction décroissante de la fréquence. Elle atteint des valeurs élevées de l'ordre de 10<sup>6</sup> pour l'échantillon E-60. A très hautes fréquences, la constante diélectrique atteint des faibles valeurs inférieures à 10<sup>2</sup>. Cette évolution montre un comportement légèrement dispersif aux basses fréquences qui devient plus prononcé avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est dû à la dispersion diélectrique à la suite du retard des molécules derrière l'alternance du champ électrique à une fréquence plus élevée. Ce phénomène a été observé antérieurement sur des matériaux composites à base d'argile et polymères [Nada et al. 2004].

La constante diélectrique du composite élaboré en fonction de la température de l'expérience augmente à basse fréquence (supérieure à 10<sup>3</sup> Hz). Selon les résultats obtenus, on constate que l'ajout du PEG et l'augmentation de la température de recuit provoquent un effet

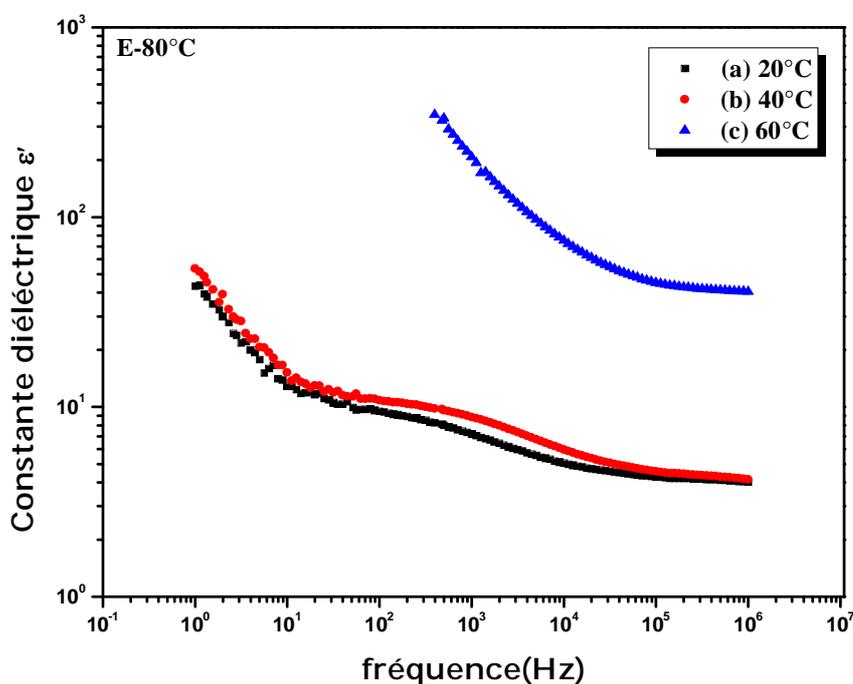
important sur la constante diélectrique surtout dans la gamme des faibles fréquences. Ceci peut être attribué au renforcement de l'interaction intermoléculaire par la liaison hydrogène. La rigidité de la structure formée par l'interaction intermoléculaire hydrogène réduira la mobilité des molécules [Nada et al. 2004]. La constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de mesure, en raison de l'augmentation de la polarisation totale résultant de l'orientation des dipôles et des porteurs de charges piégés.



**Figure IV.10:** Variations de la constante diélectrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 40°C en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure: (a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .



**Figure IV.11:** Variations de la constante diélectrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 60°C en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure: (a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .



**Figure IV.12:** Variations de la constante diélectrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 80°C en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure: (a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

### IV.3.3.2 La conductivité électrique

Les variations, en fonction de la fréquence, de la conductivité électrique du complexe Kaolinite/DMSO et des composites PEG/Kaolinite/DMSO traités à différentes températures, pour différentes températures de mesure est représentée sur les figures IV. 13, 14, 15 et 16. Pour le complexe Kaolinite/DMSO, on observe que la conductivité électrique augmente linéairement et varie dans un large domaine entre  $10^{-9}$  à  $10^{-3}$  S/m avec l'augmentation de la fréquence et de la température de mesure (20°C, 40°C, 60°C). Pour les composites PEG/Kaolinite/DMSO, il est remarqué que la conductivité électrique obtenue, pour les échantillons traités à une température de recuit de 60°C, augmente très fortement sur un intervalle de  $10^{-10}$  à  $10^{-2}$  (S/m). Ce phénomène est observé exceptionnellement pour les basses fréquences. Les conductivités électriques, obtenues pour les échantillons traités aux températures 60°C et 80°C, sont supérieures à celles obtenues pour les échantillons traités à 40°C. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'augmentation de la température provoque un effet important sur les conductivités électriques, dans toute la gamme de fréquences.

Le PEG est un polymère non ionique avec des groupes  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  dans son squelette. Habituellement, il peut être adsorbé à la surface des échantillons par liaison hydrogène, force de Vander Waals, et/ou interaction électrostatique faible, qui est prioritaire avec la formation d'une liaison hydrogène. La conductivité électrique du polymère dépend de la présence d'ions libres liés chimiquement à la macromolécule. La chaîne moléculaire ne participe pas au transfert de charge électrique. Le polymère lié à l'hydrogène a généralement une conductivité plus élevée par rapport aux polymères non liés à l'hydrogène [Nada et al. 2004]. Plus la conductivité électrique est élevée, plus la polarisation est grande et étendue aux fréquences plus élevées [Koizumi et al. 1964].

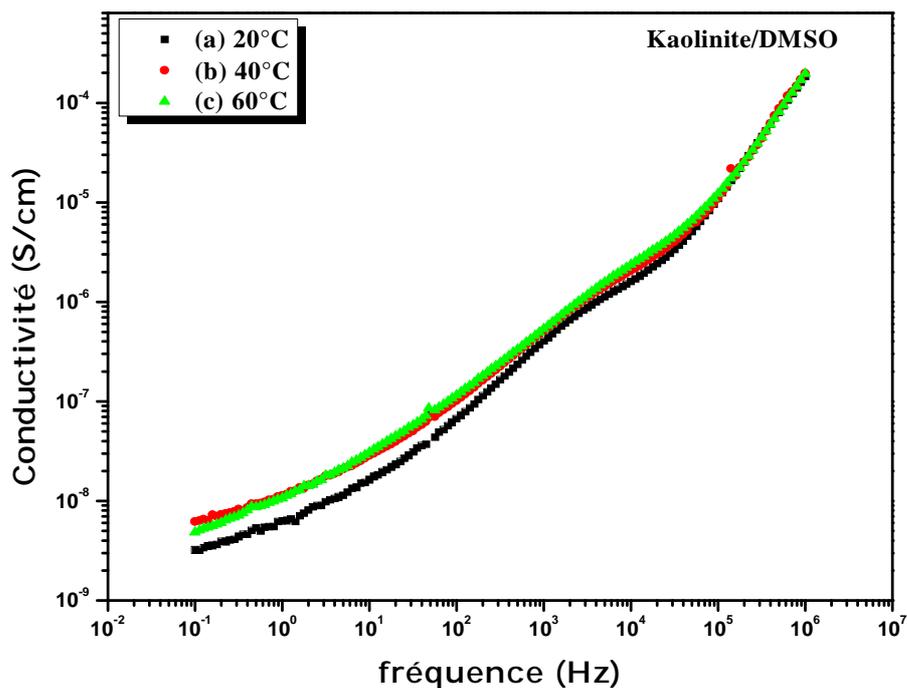


Figure IV.13: Variations de la conductivité électrique du complexe Kaolinite/DMSO en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure :

(a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

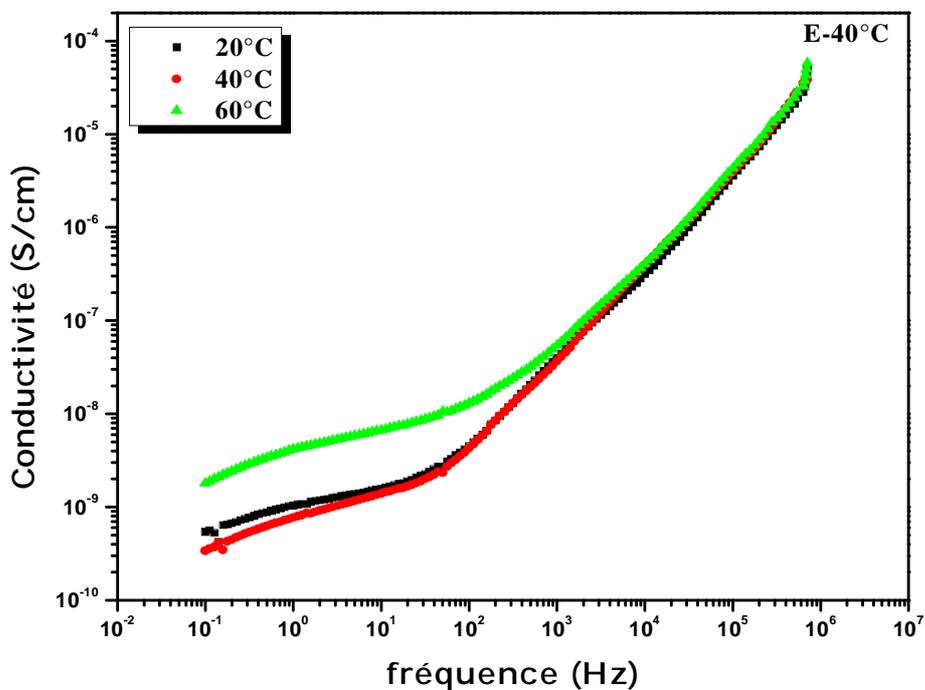


Figure IV.14: Variations de la conductivité électrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à  $40^{\circ}\text{C}$  en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure :

(a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

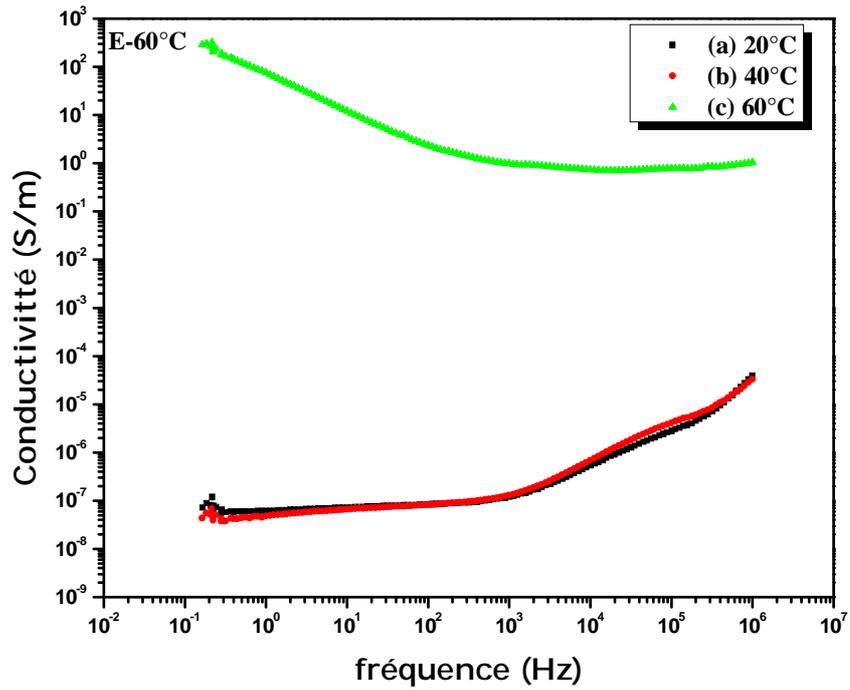


Figure IV.15: Variations de la conductivité électrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 60°C en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure : (a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

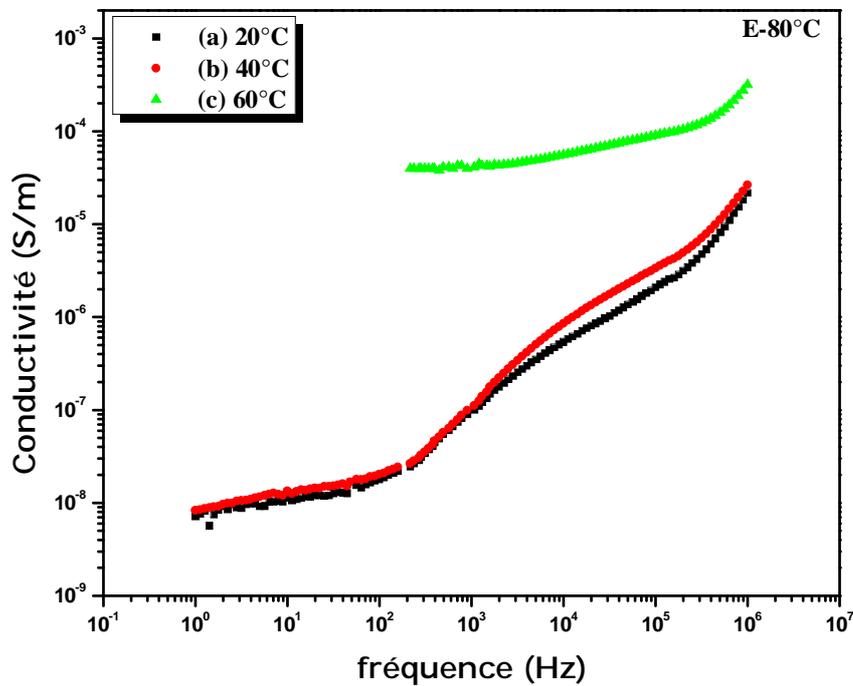


Figure IV.16: Variations de la conductivité électrique du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 80°C en fonction de la fréquence pour différentes températures de mesure: (a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

### III.3.3.3 Etude du facteur de pertes diélectriques

Il est important de connaître l'origine des pertes pour améliorer la qualité du matériau élaboré. En effet, les pertes diélectriques d'un matériau peuvent être attribuées aux défauts de charge (lacunes d'oxygène ou de groupement hydroxyle), à la présence des régions polaires locales (joints de grains, dislocations, lacunes et/ou atomes substitués) et/ou à l'interaction du champ électrique avec les phonons du matériau.

L'analyse des figures IV.17, 18, 19 et 20, montre que le facteur de perte peut atteindre des valeurs importantes à basses fréquences et à haute température. On observe également l'apparition de deux pics qui se déplacent légèrement vers les hautes fréquences lorsque la température augmente pour le complexe Kaolinite/DMSO probablement à cause des molécules H<sub>2</sub>O liées [Ishida *et al.* 2000]. Pour le composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à 60°C, on observe un large pic aux basses fréquences. Ce pic est probablement lié à un phénomène de relaxation attribué au mouvement de rotation des groupes hydroxyles (OH) fixés sur les surfaces du PEG. En effet, il a été constaté que ces groupes présentent un moment dipolaire du même ordre de grandeur que celui des molécules d'eau [Choudhary *et al.* 2011].

En effet, des travaux antérieurs ont montré l'existence d'un pic de relaxation pour la température de mesure. Ce dernier se déplace vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. Ces auteurs ont constaté que ce pic est associé à la propriété caractéristique de la relaxation diélectrique dans le matériau, qui apparaît lorsque les dipôles électriques sont influencés par le champ électrique appliqué [Pradhan *et al.* 2009, Douiri *et al.* 2017].

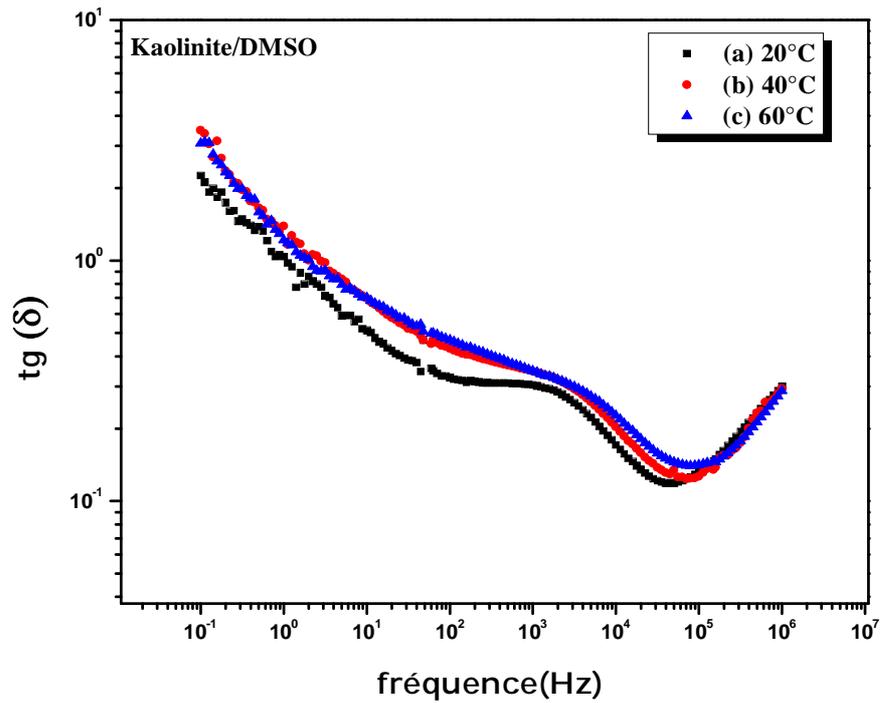


Figure V.17: Variations, en fonction de la fréquence, du facteur de perte  $tg(\delta)$  du complexe Kaolinite/DMSO pour différentes températures de mesure :

(a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

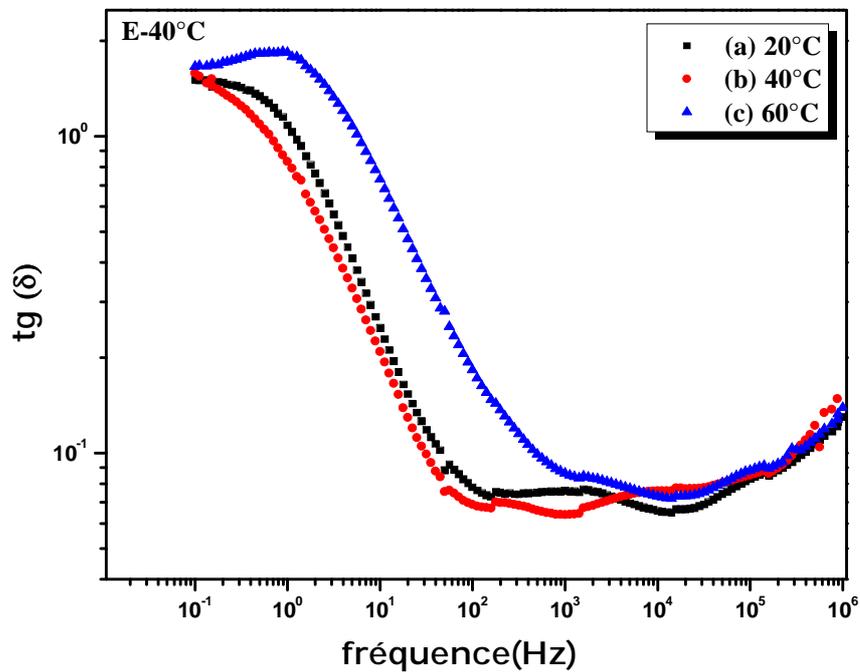
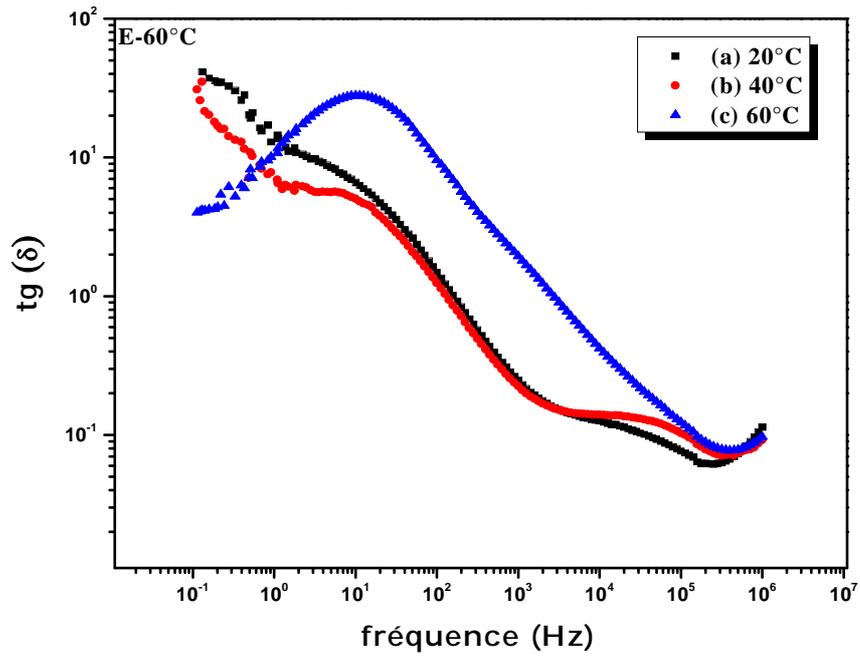
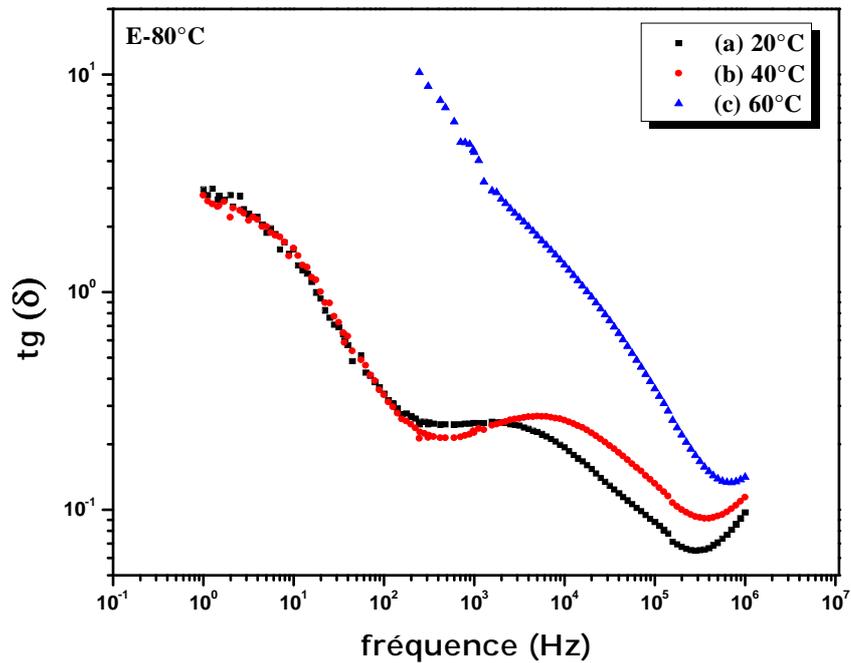


Figure IV.18: Variations, en fonction de la fréquence, du facteur de perte  $tg(\delta)$  du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à  $40^{\circ}\text{C}$  pour différentes températures de mesure :

(a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .



**Figure IV.19:** Variations, en fonction de la fréquence, du facteur de perte  $tg(\delta)$  du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à  $60^{\circ}\text{C}$  pour différentes températures de mesure :  
 (a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .



**Figure IV.20:** Variations, en fonction de la fréquence, du facteur de perte  $tg(\delta)$  du composite PEG/Kaolinite/DMSO traité à  $80^{\circ}\text{C}$  pour différentes températures de mesure :  
 (a)  $T=20^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=40^{\circ}\text{C}$  et (c)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

#### **IV.4 CONCLUSION**

Dans ce chapitre, le processus d'intercalation du DMSO dans l'espace interlamellaire de la kaolinite et l'inclusion du PEG dans le complexe ont été réalisés avec succès. L'analyse par spectroscopie FTIR montre que l'intercalation du DMSO dans la kaolinite se déroule en deux étapes: (i) l'introduction des molécules du DMSO entre les feuillets de la kaolinite et (ii) la formation des liaisons hydrogène avec la kaolinite pour former une structure plus stable. La présence de nouvelles bandes d'absorption caractéristiques du PEG dans les spectres obtenus confirme sa présence dans le matériau composite PEG/Kaolinite/DMSO.

Les résultats de la DRX confirment la modification de l'espacement basal de la kaolinite, qui s'est élargi de 0.71 nm à 1.11 nm par l'introduction du DMSO.

L'étude des propriétés diélectriques montre que l'augmentation de la constante diélectrique peut être liée à l'augmentation du mouvement moléculaire. L'augmentation de la conductivité électrique avec la fréquence et la température est due à la relaxation diélectrique dans le matériau. Le comportement de perte diélectrique peut être dû à l'orientation des groupes polaires présents à la fois dans le polymère et dans la matrice.

---

# **CONCLUSION GENERALE**

---

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration de nouveaux matériaux céramiques et composites à base d'argile ayant des propriétés diélectriques particulières. L'étude est focalisée sur le mécanisme d'inclusion d'un polymère organique (PEG) dans une matrice argileuse silicatée modifiée et la détermination des propriétés texturales, structurales, thermiques et diélectriques des matériaux céramiques et composites élaborés.

Les résultats de la caractérisation, par FRX, DRX et FTIR, du kaolin naturel et la détermination de l'effet de l'addition des ajouts (carbonates  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$ ) indiquent que le kaolin utilisé dans notre travail est principalement constitué de la silice ( $\text{SiO}_2$ ), de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de la kaolinite et des traces d'illite et de quartz. Les caractéristiques de la céramique à base de kaolin obtenue dépendent fortement de la teneur des additifs ( $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ). En effet l'étude par DRX et MEB confirment la formation de nouvelles phases cristallines: la mullite, l'anorthite et l'albite avec une texture poreuse pour tous les échantillons contenant des ajouts. La porosité apparente augmente de 24,8% à 72,7% pour les échantillons S10 à S70, par contre la densité apparente diminue de 1,85  $\text{g/cm}^3$  pour l'échantillon S10 à 1,46  $\text{g/cm}^3$  pour l'échantillon S70. L'augmentation du pourcentage des additifs provoque l'augmentation du volume des pores. Une morphologie (spongieuse) est observée avec 15% en poids de  $\text{CaCO}_3$ , 15% en poids de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 70% en poids de Kaolin. L'analyse thermique des échantillons révèle la présence de quatre régions principales qui traduisent les différents phénomènes ainsi que les températures de transformation du kaolin en présence des additifs.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'intercalation d'un solvant organique (DMSO) dans une matrice argileuse à base du kaolin modifié. Les analyses par FTIR montrent que la déformation de la matrice (kaolinite/DMSO) est caractérisée par la formation de nouvelles liaisons chimiques entre les groupements  $\text{OH}^-$  de la surface interne de la kaolinite et les molécules du DMSO. Les résultats de la DRX révèlent l'élargissement de l'espacement interlamellaire qui se traduit par l'augmentation de la distance interréticulaire ( $d_{001}$ ) de 0.71 nm à 1.11 nm. L'intercalation du (PEG) à l'intérieur de la kaolinite modifiée a été réalisé avec un agencement de type monocouche par l'intercalation du DMSO.

Les résultats des propriétés diélectriques obtenues pour les différents échantillons montrent le rôle important joué par le PEG et la température de recuit pour l'amélioration de ces propriétés. En effet, la constante diélectrique présente un phénomène de dispersion même à température ambiante, cette dispersion devient de plus en plus prononcée au fur et à mesure que la température de mesure augmente. Ceci est attribué à un phénomène de polarisation interfaciale amélioré par le caractère polaire du PEG. La conductivité électrique augmente linéairement de  $10^{-9}$  à  $10^{-3}$  S/m avec l'augmentation de la température, reliée à un mécanisme de relaxation diélectrique. Le facteur de dissipation augmente avec l'augmentation de la température de mesure en plus d'un léger décalage du pic de relaxation vers les hautes fréquences. Ces pertes sont provoquées par les défauts structuraux qui peuvent être présents dans les matériaux élaborés.

En perspective, il serait intéressant de poursuivre cette étude par l'utilisation d'autres polymères pour l'élaboration de nouveaux composites et étudier leurs effets sur les différentes propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques.

---

# **REFERENCES**

# **BIBLIOGRAPHIQUES**

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [*Abdelouahab et al. 1988*] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov and A. Gaid, Physicochemical and structural characteristic of some bentonitic clays for north-western Algeria, *Analysis* **16** (1988) 292-299.
- [*Achai et al. 2003*] S. Achai and L. N. Satapathy, Mullite-based refractories for molten metal applications, *American Ceramic Society Bulletin* **82** (2003) 33.
- [*Agrell et al. 1960*] S.O. Agrell and J.V Smith, Cell dimensions, solid solution, polymorphism, and identification of mullite and sillimanite, *American Ceramic Society* **43** (1960) 69-76.
- [*Aksay et al. 1975*] A. Aksay and J.A. Pask, Stable and Metastable Equilibria in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , *American Ceramic Society* **58** (1975) 507-512.
- [*Alexandre et al. 2000*] M. Alexandre and P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering* **28** (2000) 1-63.
- [*Alves et al. 2016*] H. P. A. Alves, J.B. Silva. L.F.A. Campos. S.M. Torres and D.A. Macedo, Preparation of mullite based ceramics from clay-kaolin waste mixtures, *Ceramic International* **42** (2016) 19086-19090.
- [*Anpo et al. 1987*] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates, *Journal of Physics and Chemistry* **91** (1987) 4305-4310.
- [*Aroke et al. 2013*] U. O. Aroke, A. Abdulkarim and R. O. Ogubunka, Fourier transform Infrared Characterization of Kaolin, Granite,

- Bentonite and Barite, *Journal of Environmental Technology* **6** (2013) 42-53.
- [Assaad 2006] E. Assaad, *Mémoire présente comme exigence partielle de la maîtrise en chimie*, Université Du Québec A Montréal (2006) Canada.
- [Bailey 1980] S. W. Bailey, Structure of layer silicates and Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification, *Mineralogical Society* (1980) 1-123.
- [Bardon et al. 1983] C. Bardon, M.T. Bieber, L. Cuies, C. Jacquine and A. Nectowm, *Revue de l'institut français du pétrole (I.F.P)* (1983).
- [Bariand et al. 1977] P. Bariand, F. Cesbron and J. Geffroy, Les minéraux : leurs gisements, leurs associations, *Minéraux et Fossiles* **123** (1977) 7-78.
- [Barrachina et al. 2017] E. Barrachina, I. Calvet, D. Fraga and J.B. Carda, Ceramic porcelain stoneware production with Spanish clays purified by means of the removal of iron compounds and organic matter using physical methods, *Applied Clay Science* **143** (2017) 258-264.
- [Baudet et al. 1999] G. Baudet, V. Perrotel, A. Sero and M. Stelatelli, Two dimensions comminution of kaolinite clay particles, *Powder Technology* **105** (1999) 125-134.
- [Becher 1991] P.F. Becher, Microstructural design of toughened ceramics, *American Ceramic Society* **74** (1991) 255-269.
- [Bechgaard et al. 2016] T. K. Bechgaard, A. Goel, R. E. Youngman, J. C. Mauro, S. J. Rzoska, M. Bockowski, L. R. Jensen and M. M. Smedskjaer, Structure and mechanical properties of compressed sodium aluminosilicate glasses: Role of non-bridging oxygens, *Journal of Non-Crystalline Solids* **441** (2016) 49-57.

- [Berthelot 2005] J. M. Berthelot, *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*, 4<sup>ème</sup> Edition (2005) Paris.
- [Bhardwaj et al. 2017] A. Bhardwaj, S.K.S. Hossain and M. R. Majhi, Preparation and characterization of clay bonded high strength silica refractory by utilizing agriculture waste, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **56** (2017) 256-262.
- [Birindley et al. 1959] G. W. Birindley and M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series: I survey of outstanding problems. II metakaolin. III the high temperature phase, *American Ceramic Society* **42** (1959) 311-324.
- [Birindley et al. 1987] G. W. Birindley and J. Lammatize, Chemistry of clay and clay minerals, edited by A. C. D. Newmen, *Mineralogical Society* (1987) London.
- [Bish et al. 1989] D.L. Bish and R. Von Dreele, Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite, *Clays and Clay Minerals* **37** (1989) 289-296.
- [Boudenne 2003] A. Boudenne. Étude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère. *Thèse Doctorat*, Université Paris XII – Val de Marne (2003) France.
- [Bowen et al. 1924] N.L. Bowen, J.W. Greig and E.G. Zies, Mullite, à silicate of alumina, *Journal of Wash Academic Science* **14** (1924) 183-91.
- [Caillère et al. 1982a] S. Caillère, S.Hénin and M. Rautureau, Minéralogies des argiles: Structures et propriétés physico-chimiques, Tome 1, 2<sup>ème</sup> Edition Masson (1982) Paris.
- [Caillère et al. 1982b] S. Caillère, S. Heni and M. Rautureau, Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature, Tome 2, Edition Masson (1982) Paris.

- [Carrado et al. 1986] K. A. Carrado, A. Kostapapas and S. L. Suib, Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ions, *Solide States Ionics* **22** (1986) 117-125.
- [Celik et al. 2010] H. Celik, Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry, *Applied Clay Science* **50** (2010) 245-254.
- [Celso et al. 1998] G. Celso. J Velho and C. Ramirez, *Minerais industriais, Geologia, proprieolades, tratamentos, aplicaçoes, especificaçoes, produçoes e mercados*, Edition Université d'aveiro (1998) 591.
- [Chen et al. 2015] G. Chen, X. Ge, Y. Wang, W. Xing and Y. Guo, Design and preparation of high permeability porous mullite support for membranes by in-situ reaction, *Ceramic International* **41** (2015) 8282-8287.
- [Choudhary et al. 2011] S. Choudhary and R. J. Sengwa, Dielectric spectroscopy and confirmation of ion conduction mechanism in direct melt compounded hot-press polymer nanocomposite electrolytes, *Ionics* **17** (2011) 811-819.
- [Clavetr 1973] R. Clavetr, Hydratation de la montmorillnite et diffusion des cations compensateurs. I. Saturation par des cations monovalents, *Ann. Agnon* **24** (1973) 77-133.
- [Coelho et al. 2016] J. L. Coelho, H. C. M. Lengler and S. R. Bragança, Use of waste from mineral processing of a pergmative with albite and spodumene in the development of firits and ceramic glazes, *Cerâmica* **62** (2016) 15-20.
- [Davis et al. 1952] G. L. Davis and O. F. Tuttle, Two new crystalline phases of the anorthite composition  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , *American Ceramic Society* **250** (1952) 107-114.
- [Deng et al. 2002] Y. Deng, G. N. White and J. B. Dixon, Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science* **250** (2002) 379-393.

- [Djangang et al. 2011] C. N. Djangang, E. Kamseu, M. K. Ndikontar, G. L. L. Nana, J. Soroe, U. C. Melo, A. Elimbi, P. Blanchart and D. Njopwouo, Sintering behaviour of porous ceramic kaolin–corundum composites: Phase evolution and densification, *Materials Science and Engineering* **528** (2011) 8311-8318.
- [Douiri et al. 2017] H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, M. Arous and Z. Fakhfakh, Structural and dielectric comparative studies of geopolymers prepared with metakaolin and Tunisian natural clay, *Applied Clay Science* **139** (2017) 40-44.
- [Duarte-Silva et al. 2014] R. Duarte-Silva, M.A. Villa-García, M. Rendueles and M. Díaz, Structural, textural and protein adsorption properties of kaolinite and surface modified kaolinite adsorbents, *Applied Clay Science* **90** (2014)73-80.
- [Elbokl et al. 2008] T. A. Elbokl and C. Detellier, Intercalation of cyclic imides in kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science* **323** (2008) 338-348.
- [Elert et al. 1999] K. Elert, E. Sebastián, I. Valverde and C. Rodriguez-Navarro, Alkaline treatment of clay minerals from the Alhambra Formation: Implications for the conservation of earthen architecture, *Applied Clay Science* **39** (1999) 122-132.
- [Esharghawi et al. 2010] A. Esharghawi, C. Penot and F. Nardou, Elaboration of porous mullite-based materials via SHS reaction, *Ceramic International* **36** (2010) 231-239.
- [Frost et al. 1998] R. L. Frost, J. Kristof, G. N. Paroz and J. T. Kloprogge, Molecular structure of dimethyl sulfoxide intercalated kaolinites, *Journal of Physics and Chemistry* **102** (1998) 8519-8532.
- [Gonon et al. 2001] M. Gonon, G. Fantozzi, H. Osmani, M. Hamidouche, M.A. Madjoubi, K. Loucif and N. Bouaouadja, Etude de la

- transformation de trois nuances de kaolin en fonction de la température, *Silicates Industriels* **65** (2001) 119-1247.
- [Guerra et al. 2012] D. L. Guerra, Silze P. Oliveira, R. A. S. Silva, E. M. Silva and A. C. Batista, Dielectric properties of organofunctionalized kaolinite clay and application in adsorption mercury cation, *Ceramics International* **38** (2012) 1687-1696.
- [Guo et al. 2016] Y. Guo, K. Yan, L. Cui and F. Cheng, Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification, *Powder Technology* **302** (2016) 33-41.
- [Güven 1971] N. Güven, The crystal structures of 2M1 phengite and 2M1 muscovite, *Zeitschrift für Kristallographie* **134** (1971) 196-212.
- [Hamidouche et al. 2003] M. Hamidouche, N. Bouaouadja, C. OLAGNON and G. FANTOZZI, Thermal shock behaviour of mullite ceramic, *Ceramics International* **29** (2003) 599-609.
- [Harabi et al. 2014] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi and L. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO<sub>3</sub>, *Journal of the European Ceramic Society* **34** (2014) 1329-1340.
- [He et al. 1995] C. He, B. Osbaeck and E. Makovicky, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects, *Cement and Concrete Research* **25** (1995) 1691.
- [Helgeson et al. 1968] H. C. Helgeson, R.M.Garrels and F.T.Mackenzie, Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - II. Applications: *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39** (1968) 853-877.
- [Heller-Kallai 2006] L. Heller-Kallai, Thermally modified clay minerals, *Handbook of clay science*, Elsevier (2006).

- [Ishida et al. 2000] T. Ishida, T. Makino and C. Wang, Dielectric-relaxation spectroscopy of kaolinite, montmorillonite, allophane, and imogolite under moist conditions, *Clays And Clay Minerals* **48** (2000)75-84.
- [Jacquinet 1991] P. Jacquinet, *Utilisation des matériaux composites*, (1991) Paris.
- [Jouenne 1990] C. A. Jouenne, *Traité de céramiques et des matériaux*. Edition Septima, (1990) Paris.
- [Joussein et al. 2007] E. Joussein, S. Petit and B. Delvaux, Behavior of halloysite clay under formamide treatment, *Applied Clay Science* **35** (2007) 17-24.
- [Jozja 2003] N. Jozja, Étude de matériaux argileux Albanais, Caractérisation "multiéchelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, *Thèse de doctorat*, Université d'Orléans (2003) France.
- [Kadouche 2013] S. Kadouche, Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, *Thèse de doctorat*, Université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2013) Algérie.
- [Kaloumenou 1999] M. Kaloumenou, Effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the Metakaolinite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **56** (1999) 901-907.
- [Koenig 1992] J. L. Koenig, *spectroscopy of polymers*, ACS professional reference book (1992) Washington.
- [Koizumi et al. 1964] N. Koizumi and T. Hana, Dielectric Properties of Polyethylene Glycols Dielectric Relaxation in Solid State, *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University* **42** (1964)115-127.
- [Komori et al. 1999] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, Direct Intercalation of Poly (vinylpyrrolidone) into Kaolinite by a Refined Guest Displacement Method, *Chemistry of Materiel* **11** (1999) 3-6.

- [Konta 1979] J. Konta, *Deposits of ceramic raw materials*, Ceramic Monographs- Handbook of Ceramics (1979) 800.
- [Kriven et al. 1983] W. M. Kriven and J.A. Pask, Solid-Solution range and microstructure of Melt-Grown mullite, *American Ceramic Society* **66** (1983) 649-54.
- [Leluk et al. 2010] K. Leluka, K. Orzechowskia, K. Jerieb, A. Baranowskib, T. Slonka and J. Glowński, Dielectric permittivity of kaolinite heated to high temperatures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71** (2010) 827-831.
- [Letaief et al. 2005] S. Letaief, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, Influence of iron in the formation of conductive polypyrrole-clay nanocomposites, *Applied Clay Science* **28** (2005) 183-198.
- [Li et al. 1984] X. Li and S. L. HSU, An Analysis of the Crystallization Behavior of Poly (ethylene Oxide) /Poly (methyl Methacrylate) Blends by Spectroscopic and Calorimetric Techniques, *Journal of Polymer Science* **22** (1984) 1331-1342.
- [Lipatov 1988] I. Lipatov, Colloid chemistry of polymers, Amsterdam, *Elsevier* **450** (1988).
- [Lopes et al. 2003] P. C. Lopes and F. A. Dias, L. R. Damasceno da Silva, Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide, *Materials Letters* **57** (2003) 3397-3401.
- [Luckham et al. 1999] P. F. Luckham and S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science* **82** (1999) 43-92.
- [M'bodj et al. 2004] O. M'bodj, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha, *Journal of Colloid and Interface Science* **273** (2004) 675-684.

- [Mackenzie et al. 1985] K. J. D. Mackenzie, Brown I.W.M, R. H. Meinhold and M. E. Bowden, Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by Si <sup>29</sup>et Al<sup>27</sup>, *American Ceramic Society* **68** (1985) 298-301.
- [Malingrey 1977] B. Malingrey, *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*, Techniques de l'ingénieur (1977) 2845-3.
- [Mbey et al. 2013] J. A. Mbey, F. Thomas, C. J. Ngally Sabouang, Liboum and D. Njopwouo, An insight on the weakening of the interlayer bonds in a cameroonian kaolinite through dmsO intercalation, *Applied Clay Science* **83** (2013) 327-335.
- [Mering et al. 1969] J. Mering and G. Pedro, Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1, *Bulletin du groupe français des argiles* **21** (1969) 1-30.
- [Moore et al. 1997] D. M. Moore and R.C. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford University 2<sup>ème</sup> Edition (1997).
- [Nada et al. 2004] A. M. A. Nada, M. Dawy and A. H. Salama, Dielectric properties and ac-conductivity of cellulose polyethylene glycol blends Materials, *Chemistry and Physics* **84** (2004) 205-215.
- [Nakajima et al. 1981] Y. Nakajima and P. H. Ribbe, Twinning and superstructure of Al-rich mullite, *American Mineral* **66** (1981) 142-147.
- [Norton et al 1970] F. H. Norton, *Fine Ceramics, Technology and Applications*, McGraw-Hill (1970) 1-91, New York.
- [Ogata et al. 1997] N. Ogata, S. Kawakage and T. Ogihara, Poly (vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent, *Journal of Applied Polymere Science* **66** (1997) 573-581.
- [Pascal et al. 1967] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie général*, Tome 3, Edition Masson & CIE (1967)130-217.

- [Pask et al. 1991] J. A. Pask and A. P. Tomsia, Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, *American Ceramic Society* **74** (1991) 2367-2373.
- [Pinnavaia et al. 2001] T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, Polymer-Clay nanocomposites, *Polymer Science And Technology General* (2001) Paris.
- [Pradhan et al. 2009] D. K. Pradhan, R.N.P. Choudhary and B.K. Samantaray, Studies of dielectric and electrical properties of plasticized polymer nanocomposite electrolytes, *Materials Chemistry and Physics* **115** (2009) 557-561.
- [Prashantha et al. 2013] K. Prashantha, M. F. Lacrampe and P. Krawczak, Highly dispersed polyamide-11/ halloysite nanocomposites: thermal, rheological, optical, dielectric, and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science* **130** (2013) 313-321.
- [Prochazka et al. 1983] S. Prochazka and F.J. Klug, Infrared-Transparent mullite ceramic, *American Ceramic Society* **66** (1983) 874-880.
- [Ptáček et al. 2012] P. Ptáček, M. Křečková, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica and J. Brandštetr, The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I. The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite, *Powder Technologie* **232** (2012) 24-30.
- [Ptáček et al. 2014] P. Ptáček, F. Frajkorová, F. Šoukal and T. Opravil, Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite, *Powder Technologie* **264** (2014) 439-445.
- [Pu et al. 2011] Y. Pu, K. Chen, H. Wu, Effects of Kaolinite addition on the densification and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011) 8561-8566.
- [Qlihaa et al. 2016] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji and A. Srhiri, Physico-chemical characterization of a morrocan clay, *Journal of Materiel and Environmental Science* **7** (2016) 1741-1750.

- [*Quantin et al. 1984*] P. Quantin, A. J. Herbillon, C. Janot and G. Sieferman, L'halloysite blanche riche en fer de vate (vanuatu). hypothese d'un edifice interstratifié halloysite-hisingerite, *Clay Minerals* **19** (1984) 629-643.
- [*Ribbe et al. 1969*] P. H. Ribbe, H.D. Megaw, W.H. Taylor, The Albite structures, *Acta Cryst* **25** (1969) 1503-1518.
- [*Ringuette 2011*] B. Ringuette, Matériaux composites à base de fibres de chanvre, *Mémoire de maîtres sciences*, Université de Laval (2011) 126, Québec.
- [*Rocha et al.1990*] J. Rocha and J. Klinowski, Solid-state NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite, *Angewandte Chemie International Edition* **29** (1990) 553-554.
- [*Saikia et al. 2010*] B. J. Saikia and G. Parthasarathy, Fourier Transform Infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and meghalaya, Northeastern India, *Journal of Modern Physics* **1** (2010) 206-210.
- [*Sayed Hassan 2005*] M. Sayed Hassan, Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz, *Thèse de Doctorat*, l'institut national polytechnique de Lorraine (2005).
- [*Simão et al. 2015*] L. Simão, R.F. Caldato, M. D. M. Innocentini and O.R.K. Montedo, *Ceramic International* **41** (2015) 4782-4788.
- [*Silva-Valenzuela et al. 2018*] M. D. G. Silva-Valenzuela, M. M. Chambi-Peralta, I. J. Sayeg, F. M. de Souza Carvalho, S. H. Wang and F. R. Valenzuela-Díaz, Enrichment of clay from Vitoria da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics, *Applied Clay Science* **155** (2018) 111-119.

- [Somiya et al. 1991] S. Somiya and Y. Hirata, Mullite powder technology and applications in Japan, *American Ceramic Society* **70** (1991) 1624-1632.
- [Sposito et al. 1999] G. Sposito and D. Grasso, Interfacial forces and fields theory and applications, *Surfactant Science Series* **85** (1999) 207-249.
- [Sposito 1984] G. Sposito, The surface chemistry of soils, oxford university press (1984) 277.
- [Srikrishna et al. 1990] K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M. P. Corral, S. D. Aza and J. S. Moya, Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study, *Materials Science* **25** (1990) 607-612.
- [Stockmeyer 1991] M. R. Stockmeyer, Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites, *Applied Clay Science* **6** (1991) 39-57.
- [Sugahara et al. 1988] Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda and C. Kato, Evidence for the Formation of Interlayer Polyacrylonitrile in Kaolinite, *Clays and Clay Minerals* **36** (1988) 343-348.
- [Taylor 1962] H. F. W. Taylor, Homogenous and inhomogenous mechanisms the déshydroxylation of minerals, *Clay Minerals Bulletin* **5** (1962) 44-55.
- [Theng 1982] B. K. G. Theng, Clay-polymer interactions: summary and perspectives, *Clays and Clay Minerals* **30** (1982) 1-10.
- [Tombacz et al. 2004] E. Tombacz, Z. Libor, E. Illés, A. Majzik and E. Klumpp, The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in 2 interaction of clay mineral and iron oxide particule, *Organic Geochemistry* **35** (2004) 257-267.
- [Tosoni et al. 2006] S. Tosoni, K. Doll and P. Ugliengo, Hydrogen bond in layered materials: structural and vibrational properties of kaolinite by a periodic B3LYP approach, *Chemistry of Materiel* **18** (2006) 2135-2143.

- [Traoré et al. 2003] K. Traoré, T. S. Kabré and P. Blanchart, Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, *Ceramic International* **29** (2003) 377-383.
- [Tunney et al. 1996] J. J. Tunney and C. Detellier, Aluminosilicate nanocomposite materials, poly (ethylene glycol)-kaolinite intercalates, *Chemistry of Materials* **8** (1996) 927-935.
- [Unuabonah et al. 2018] E. I. Unuabonah, C. G. Ugwuja, M. O. Omorogie, A. Adewuyi and N. A. Oladoja, Clays for efficient disinfection of bacteria in water, *Applied Clay Science* **151** (2018) 211-223.
- [Vaia et al. 2001] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, Polymer nanocomposites: Status and opportunities, Hybrid Organic-Inorganic, *Materials* **26** (2001) 394-401.
- [Velde 1992] B. Velde, *Introduction to clay minerals, chemistry, origins, uses and environmental significance* (1992) 198, London.
- [Verdu 1982] J. Verdu, Spectrométries infrarouge et Raman A 3272-1, *Techniques de l'ingénieur* **8** (1982).
- [Weast 1977] R. C. Weast, *HandBook of Chemistry and Physics*, Press 85 (1977).
- [Weisweiler 1981] W. Weisweiler, Quantitative erfassung des phase nwachstums in oxidischen Stoff systemen mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrobereichs analyse, Teil III: Reaktionen im System SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei subsolidbus temperaturen, *Sprechsaal* **114** (1981) 450-454.
- [White 1999] White, *Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource*, Blackwell (1999).
- [Yan et al. 2017] K. Yan, Y. Guo, L. Fang, L. Cui, F. Cheng and T. Li, Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate, *Applied Clay Science* **147** (2017) 90-96.

- [Zahaf 2016] F. Zahaf, Etude Structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants, *Thèse Doctorat*, Université Mustapha Stambouli de Mascara (2016), Algérie.
- [Zawrah et al. 2001] M. F. Zawrah and N. M. Khalil, Effect of Mullite formation on properties of refractory castables, *Ceramics International* **27** (2001) 689-694.
- [Zhang et al. 2012] Y. Zhang, Q. Liu, Z. Wu, Q. Zheng and H. Cheng, Thermal behavior analysis of kaolinite dimethylsulfoxide intercalation complex, *Journal of Thermal Analyses Calorimetry* **110** (2012) 1167-1172.
- [Zhang et al. 2015] S. Zhang, Q. Liu, H. Cheng and F. Zeng, Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide, *Applied Surface Science* **331** (2015) 234-240.
- [Zhang et al. 2018] S. Zhang, Q. Liu, H. Cheng, F. Gao, C. Liu and B.J. Teppen, Mechanism responsible for intercalation of dimethyl sulfoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulations, *Applied Clay Science* **151** (2018) 46-53.
- [Zhou et al. 1992] Z. Zhou and W. D. Gunter, The nature of the surface charge of kaolinite, *Clays And Clay Minerals* **40** (1992) 365-368.
- [Zıpkın et al 2007] H. Zıpkın, L. Israel, S. Güler and Ç. Güler, Dielectric properties of sodium fluoride added kaolinite at different firing temperatures, *Ceramics International* **33** (2007) 663-667.

---

# **ANNEXES**

---

# ANNEXE 1

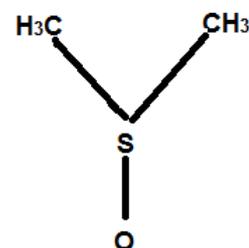
## *DIMETHYLSULFOXYDE (DMSO)*

### *A.1 Définition*

Le *diméthylsulfoxyde*, abrégé en DMSO, est un produit d'oxydation du diméthylsulfure. Le DMSO est un liquide organique incolore de formule chimique  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$  contenant du sulfoxyde utilisé comme solvant industriel organique à partir de 1940, comme cryoconservateur en 1961 et en tant que médicament pour réduire la douleur et les inflammations. Alexander Zaytsev a découvert le diméthylsulfoxyde en 1866, en tant que sous-produit obtenu lors de la transformation de bois dans la fabrication de pâte à papier, la matière première pour la production de papier et nano-cellulose, entre autres. Le diméthylsulfoxyde (DMSO), solvants organiques les plus puissants, est utilisé de manière commerciale depuis plus de quarante ans.

### *A.2. Propriétés physiques typiques du DMSO*

- Chaleur de dissolution dans l'eau à 25 °C = -54 cal/g.
- Masse moléculaire = 78,13.
- Masse volumique =  $1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .
- Point d'ébullition (1 atmosphère) = 189 °C.
- Gaylord Chemical Company, L.L.C.



Formule semi-développée du DMSO

Le DMSO est un liquide organique hautement polaire et miscible à l'eau et à la plupart des liquides organiques. Il est essentiellement inodore, incolore et possède un faible degré de toxicité. Le DMSO est un solvant aprotique bipolaire dont le point d'ébullition est relativement élevé. La polarité de la liaison S-O implique la formation de fortes liaisons hydrogène responsables de cette importante solubilité. Une étude démontre que les liaisons hydrogène entre l'eau et le DMSO sont environ 30% plus fortes que les liaisons eau-eau. Laissé en contact avec une atmosphère humide, il absorbe rapidement l'eau jusqu'à atteindre 66% v/v. Le DMSO est soluble dans l'éthanol, l'acétone, le benzène, l'éther diéthylique et le chloroforme. Il solubilise de nombreux composés organiques y compris certaines résines et

polymères ainsi que plusieurs composés inorganiques et sels métalliques, comme par exemple l'iode ou le nitrate d'argent. Cependant les composés à longue chaîne aliphatique (par exemple certaines huiles) ne sont pas solubles dans le DMSO.

### ***A.3 Utilisation du DMSO***

Le DMSO, grâce à sa forte polarité et à son caractère aprotique, peut interagir de façon importante avec les molécules organiques sans altérer leur structure ou leur formule moléculaire. Sa structure en solution aqueuse lui permet de plus de former des complexes stables avec certains ions métalliques. Il possède par conséquent un champ d'utilisations très large.

### ***A.4 Utilisations en tant que solvant réactionnel***

#### **A.4.1 Solvant de polymérisation et de filage**

Le DMSO est utilisé comme solvant de polymérisation en solution pour l'acrylonitrile et d'autres monomères de vinyle en raison d'une obtention de poids moléculaires plus élevés que dans d'autres solvants. Le DMSO est également le solvant de synthèse des polymères d'éthers aromatiques haute performance (Heteroaromaticpolymers), qui sont utilisés comme additifs pour améliorer les propriétés physiques d'autres fibres et polymères.

#### **A.4.2 Solvant pour les réactions de substitution**

Il est notamment utilisé comme solvant dans les réactions de substitution nitro-aromatique pour la synthèse d'éthers aromatiques en vue de leur polymérisation.

#### **A.4.3 Solvant pour les réactions à catalyse alcaline**

La capacité des bases à arracher les protons est meilleure dans le DMSO que dans l'eau ou les alcools. Il est par conséquent utilisé dans des réactions où ce facteur est critique, comme l'isomérisation d'oléfines, la synthèse d'oléfines par élimination ou la substitution hydrogène / deutérium.

#### **A.4.4 Solvant de réactions électrolytiques**

Grâce à ses excellentes propriétés de solvatation et à sa résistance aux faibles agents oxydants ou réducteurs, le DMSO est largement utilisé en polarographie. Il a notamment permis la réduction électrolytique de nombreux ions métalliques dont la forme solide réagit avec l'eau.

#### **A.4.5 Solvant de la cellulose**

Le DMSO, utilisé en mélanges binaires ou ternaires avec d'autres composés comme la méthylamine ou le trioxyde de soufre, est un bon solvant de la cellulose.

### ***A.5 Utilisations en tant qu'agent solubilisant***

#### **A.5.1 Solvant d'extraction**

Non miscible avec les alcanes (paraffines), le DMSO solubilise la plupart des composés insaturés et aromatiques. Il est notamment utilisé comme solvant d'extraction en chimie analytique, ainsi que dans la pétrochimie.

#### **A.5.2 Solvant de pesticides**

La majorité des pesticides, fongicides et insecticides organiques sont solubles dans le DMSO, y compris les composés très difficilement solubles comme les urées substituées et les carbamates. Le DMSO peut aussi être utilisé comme cosolvant pour améliorer le pouvoir solubilisant d'autres solvants.

#### **A.5.3 Solvant de nettoyage et de décapage**

Le DMSO est utilisé pour le nettoyage du matériel de synthèse des polyuréthanes, de pièces électroniques dans l'industrie des semi-conducteurs, ainsi que pour l'enlèvement d'autres produits difficilement solubles.

## Annexe 2

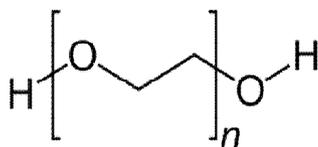
### POLYETHYLENE GLYCOL (PEG)

#### A.1 Définition

C'est un polymère fabriqué à partir de monomères d'éthylène glycol. Leurs propriétés hydrosolubles et liposolubles en font des produits utilisés dans un grand nombre d'industries (médical, cosmétique, etc.). On les appelle également **macrogol** dans le domaine médical.

#### A.2 Structure chimique

Le polyéthylène glycol fait partie de la famille des polyéthers dont la formule chimique est donnée en Figure A.1. Il est généralement admis que les dénominations polyéthylène glycol (PEG), polyethylene oxide (PEO) et polyoxyde d'éthylène (POE) font référence à la même molécule, bien que Lee fasse une distinction d'un point de vue chimique (le PEG se terminerait par des groupements hydroxyles, tandis que le PEO se terminerait par des groupements méthyles). La dénomination PEG est communément utilisée pour des masses molaires inférieures à 20 000 g.mol<sup>-1</sup>, et POE pour des masses plus élevées. POE et PEO étant les équivalents français et anglais respectivement.



**Figure A.1:** Formule chimique du polyéthylène glycol.

Le polyéthylène glycol est un polymère semi-cristallin biocompatible à caractère hydrophile qui peut être synthétisé par polymérisation anionique, cationique ou par ouverture de cycle d'un monomère d'éthylène glycol. La polymérisation anionique est souvent préférée car c'est un procédé avec peu de transfert de chaînes et d'étapes de terminaison, ce qui permet d'obtenir une distribution en masse étroite. Les poids moléculaires obtenus varient généralement entre 200 g.mol<sup>-1</sup> et 2 000 000 g.mol<sup>-1</sup>. Le PEG se présente sous forme d'un liquide visqueux et incolore lorsque sa masse est inférieure à 600 g.mol<sup>-1</sup> et d'un solide cireux et blanc lorsque sa masse est supérieure à 800 g.mol<sup>-1</sup>.

### ***A.3 Solubilité***

Le PEG est totalement soluble dans l'eau, le toluène, le dichlorométhane, l'alcool, le tétrahydrofurane et l'acétone. Il n'est pas soluble dans les hydrocarbures tels que l'hexane ou le cyclohexane par exemple. Sa solubilité dépend de la température de la solution : le PEG est totalement soluble à température ambiante dans l'eau et insoluble dans l'eau chaude. La concentration et la masse molaire du PEG en solution sont également des facteurs défavorisant la solubilité du PEG. Une concentration élevée favorise les interactions entre chaînes et une masse molaire élevée diminue le nombre de groupements hydroxyles favorables à la solubilité. Cette solubilité peut être modifiée en liant chimiquement une queue hydrophobe au PEG. C'est le cas par exemple d'un copolymère PEO-PPO contenant plus de 50% en masse de PPO où le PEG est alors rendu insoluble dans l'eau à température ambiante.

### ***A.4 Cristallinité***

Le polyéthylène glycol est un polymère semi-cristallin dont les températures caractéristiques et le taux de cristallinité pour des masses molaires comprises entre 1000 g.mol<sup>-1</sup> et 35 000 g.mol<sup>-1</sup>, sont présentés dans le Tableau II. Les températures caractéristiques dépendent directement de la masse molaire du polymère. En effet, les températures de fusion et de cristallisation augmentent avec la masse molaire croissante. Les températures de transition vitreuse des PEG sont très peu étudiées dans la littérature, du fait de la cristallinité de ces polymères très importante. On passe d'un taux de cristallinité de 87,2% pour un PEG de masse 3400 g.mol<sup>-1</sup> à une cristallinité de 99,2% pour un PEG de masse 20 000 g.mol<sup>-1</sup>. Une augmentation du taux de cristallinité avec la masse molaire est ainsi observée.

**Tableau A.1** : Propriétés thermiques ( $T_f$  : température de fusion,  $T_g$  : température de transition vitreuse,  $T_c$  : température de cristallisation et  $X_c$  : taux de cristallinité) du PEG de différentes masses molaires.

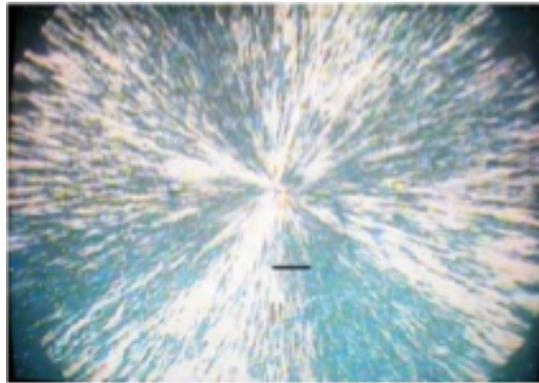
Masse Molaire (g/mol)	$T_f$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_c$ [°C]	$X_c$ [°C]
1000	40,7 [34]			92.7
2000	56,8[34]68,5[34]			94
3400	56,4 [36]		38.3	87.2
4000	51,6 [36] 62,9 [34]			96.5
6000	58,7 [36] 64,8 [34]			97.8
8000	63 [37]		48	97
10000	66.8   64	-61	45	98.4   72
20000	67.7	-34		99.2
35000	-68.3   65	65	44.7	96.4

Bien qu'il soit démontré par des études d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) que le taux de cristallinité augmente avec la masse molaire, certaines valeurs du Tableau II ne suivent pas systématiquement cette tendance. Par exemple, le taux de cristallinité du PEG de masse molaire  $1000 \text{ g.mol}^{-1}$  est supérieur à celui du PEG de masse  $3400 \text{ g.mol}^{-1}$ , ou encore celui du PEG de masse  $35\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  est inférieur à celui du PEG de masse  $20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Un facteur important non négligeable, intervenant dans le calcul du taux de cristallinité, est la valeur de l'enthalpie de fusion du PEG 100% cristallin. On retrouve dans la littérature plusieurs valeurs: 204 J/g, 197 J/g, 203 J/g, 205 J/g, 213 J/g, 219 J/g pouvant être à l'origine de ces tendances non systématiques.

### A.5 Structure cristalline

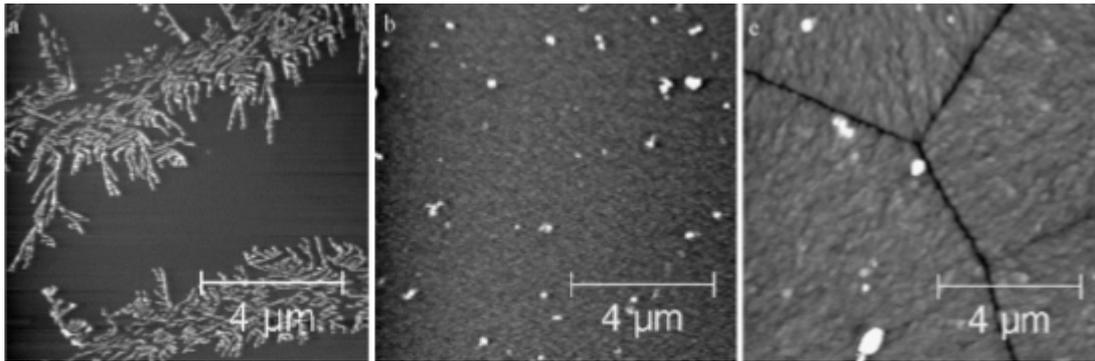
A l'état cristallin, le polyéthylène glycol possède une structure hélicoïdale qui contient sept unités de répétition ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) et possède une succession de conformations (CCOC), trans (COCC), et gauche (OCCO) dans son squelette. Les paramètres de la maille monoclinique du PEG sont égaux à:  $a=8,05 \text{ \AA}$ ,  $b=13,04 \text{ \AA}$  et  $c=19,84 \text{ \AA}$ . Les études de la

morphologie du polyéthylène glycol par microscopie optique montrent que le polymère cristallise sous forme de sphérolites de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs cm de rayon (Figure A.2), accolées les unes aux autres en formant éventuellement des multi-couches de structures lamellaires. Les sphérolites représentent la morphologie la plus connue des structures cristallines du PEG à partir de l'état fondu ou de solutions. Ces structures sphériques sont composées d'un empilement radial de lamelles cristallines séparées par des zones amorphes inter-lamellaires. La croissance des sphérolites se fait linéairement dans le temps pour une température de cristallisation donnée. Dans le cas d'un PEG de masse molaire égale à  $20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Peirera observe des sphérolites de 2 à 5 cm de rayon et une vitesse maximale de croissance égale à  $0.14 \text{ cm/s}$ .



**Figure A.2 :** Morphologie d'une sphérolite de PEO obtenue au microscope optique à lumière polarisée. Le trait noir représente  $100 \mu\text{m}$ .

Des solutions de PEO peuvent être déposées sur des substrats afin d'obtenir des films. La morphologie de films de PEO de différentes épaisseurs déposés sur des wafers de silicium (Si) à partir de solutions de polymère dans l'eau et dans le chloroforme a été étudiée par microscopie à sonde locale. L'influence de l'épaisseur et de la nature du solvant sur la morphologie des films est mise en évidence en Figure A.3.



**Figure A.3 :** Images obtenues par microscopie à sonde locale (SFM) de films de PEO déposés sur des wafers de Si pour une épaisseur de a) 7 nm (solvant eau), b) 8 nm (solvant chloroforme) et c) 105 nm (solvant chloroforme).

La cristallinité du film PEO, organisée sous forme de sphérolites pour des épaisseurs importantes (105 nm), disparaît totalement pour des épaisseurs plus fines (7 nm). Pour une épaisseur très fine du même ordre de grandeur (8 nm), les cristallites observées pour le PEO obtenu après dissolution dans l'eau disparaissent pour le cas du PEO dissout dans le chloroforme. Une diminution d'épaisseur et la dissolution du polymère dans un solvant nonaqueux sont des paramètres modifiant la morphologie et donc la cristallinité du PEO.

## A.6 Applications

Les polyéthylènes glycol entrent dans la composition d'un grand nombre de produits industriels comme:

- Liant et base dans les formulations cosmétiques.
- Plastifiant dans les adhésifs.
- Détergent dans les produits ménagers du fait de leur solubilité dans l'eau, de leur volatilité et toxicité faible.
- Co-solvant de l'eau : il fait baisser la polarité de la solution pour permettre une meilleure solubilité des produits organiques.

Le PEG est ainsi un polymère de grand intérêt pour diverses applications et particulièrement dans le domaine des biotechnologies. En effet, étant à la fois biocompatible et non-toxique, le PEG n'endommage pas les protéines ou les cellules biologiques. Son caractère hydrophile lui permet de repousser d'autres polymères par sa présence en milieu aqueux, ce qui fait de lui un très bon candidat comme agent d'encapsulation.

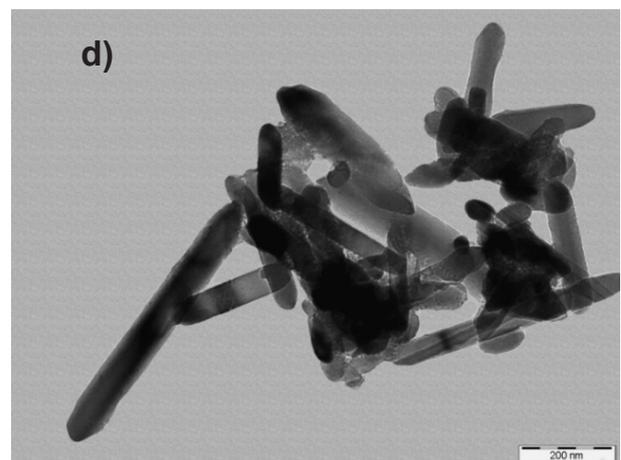
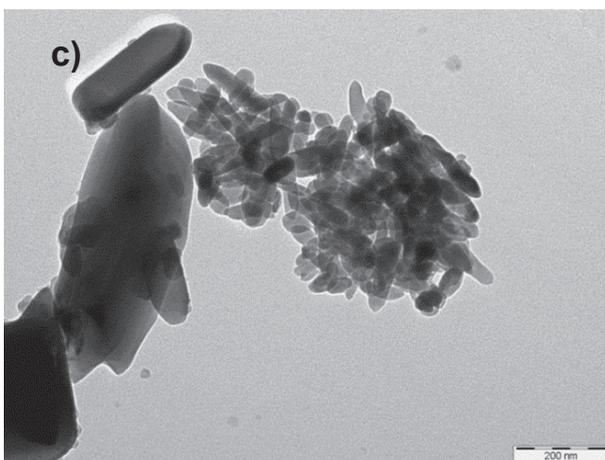
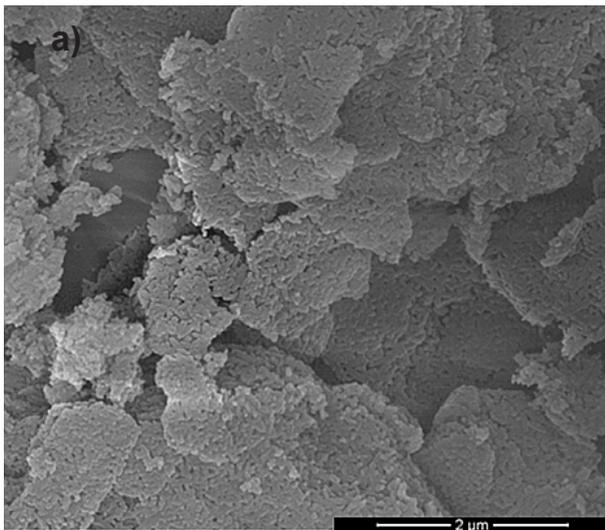
Cette propriété est exploitée par Péan pour stabiliser une protéine durant le processus d'encapsulation, par l'utilisation d'un PEG de masse molaire  $400 \text{ g.mol}^{-1}$  qui permet de réduire le contact avec la phase organique. L'hydrophilicité du PEG a également permis à Albertsson de découvrir qu'un mélange de PEG et de Dextran forme un système polymère biphasé permettant de purifier des composés biologiques. En plus de ne pas endommager les cellules biologiques, le PEG peut interagir avec les membranes cellulaires pour enclencher la fusion des cellules, qui est un procédé clé dans le domaine des biotechnologies. Des PEG de masses molaires variant entre  $200 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $20000 \text{ g.mol}^{-1}$  permettent d'accéder à des propriétés encore plus variées dans le domaine biomédical lorsqu'elles se lient de façon covalente avec des protéines. Abuchowski et Davis ont montré que l'attachement par liaison covalente du PEG aux protéines augmente le temps de vie de sérums biologiques. Nagoaka démontra que l'attachement par liaison covalente du PEG sur une surface retarde considérablement l'adsorption des protéines sur ces surfaces.

# Cerâmica

ISSN-0366-6913

ÓRGÃO OFICIAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA - ANO LXIV - VOL. 64, 369 - JAN/FEV/MAR 2018

A S S O C I A Ç Ã O  
B R A S I L E I R A



D E C E R Â M I C A

# Elaboration and characterization of mullite-anorthite-albite porous ceramics prepared from Algerian kaolin

## *(Elaboração e caracterização de cerâmicas porosas de mulita-anortita-albita preparadas a partir de caulim argelino)*

F. Rouabhia, A. Nemamcha\*, H. Moumeni

Group Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Laboratory of Industrial Analysis and Materials Engineering,  
Department of Chemical Engineering, Faculty of Sciences and Technology, University 8 Mai 1945,  
Guelma 24000, Algeria

*fatirouabhi@yahoo.fr, arnemamcha\_dz@yahoo.fr, hmoumeni@yahoo.fr*

### Abstract

Mullite-anorthite-albite porous ceramic materials were successfully prepared by a solid-state reaction between kaolin clay and two different additives ( $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). The starting raw material was characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction (XRD) and dynamic light scattering techniques. The effect of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentration (10 to 70 wt%) on structure, morphology and thermal properties of the obtained ceramics was investigated by XRD, scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The XRD patterns showed that mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), anorthite ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) and albite ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) were the main crystalline phases present in the materials. The morphology investigation revealed the porous texture of obtained ceramics characterized by the presence of sponge-like structure mainly due to the additive decomposition at high temperatures. The DSC results confirm the presence of four temperature regions related to the kaolin thermal transformations and the formation of minerals. The temperature and enthalpy of mineral formation are additive concentration dependent. As a result, the optimal content of additives which allowed the coexistence of the three phases, a sponge-like morphology, and high porosity without cracks corresponded to 15 wt%  $\text{CaCO}_3$ , 15 wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and 70 wt% kaolin.

**Keywords:** clay materials, kaolin, porous ceramics, structure, morphology, thermal analysis.

### Resumo

*Materiais cerâmicos porosos de mulita-anortita-albita foram preparados com sucesso por reação no estado sólido entre argila caulinitica e dois aditivos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). A matéria-prima foi caracterizada por técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X (DRX) e dispersão de luz dinâmica. O efeito da concentração de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 a 70% em massa) na estrutura, morfologia e propriedades térmicas das cerâmicas obtidas foi investigado por técnicas de DRX, microscopia eletrônica de varredura e calorimetria de varredura diferencial (DSC). A análise de DRX mostrou que mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e albita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) foram as principais fases cristalinas presentes nos materiais. A investigação da morfologia revelou textura porosa das cerâmicas obtidas, caracterizadas pela presença de estrutura tipo esponja principalmente devido à decomposição dos aditivos em altas temperaturas. Os resultados de DSC confirmaram a presença de quatro regiões de temperatura relacionadas às transformações térmicas do caulim e à formação de minerais. A temperatura e a entalpia da formação de minerais são dependentes da concentração de aditivos. Como resultado, o conteúdo ótimo de aditivos que permitiu a coexistência das três fases, morfologia na forma de esponja e alta porosidade sem trincas correspondeu a 15%  $\text{CaCO}_3$ , 15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 70% caulim.*

**Palavras-chave:** materiais de argila, caulim, cerâmica porosa, estrutura, morfologia, análise térmica.

## INTRODUCTION

During the last decade, many studies have been devoted to the development and production of new technical ceramics, using available and low-cost natural raw materials. Ceramic materials prepared from natural raw clays are currently used as biomaterials [1], catalyst supports [2], gases filters [3], sensors [4], membrane reactors [5], and water treatment systems [6]. Clays based ceramics are aluminosilicates with layered structure where every layer is composed by two, three or four sheets. The sheet is formed by siliceous

tetrahedrons and by aluminum octahedrons. The center of tetrahedrons and octahedrons contains metal cations and their apices are occupied by oxygen atoms or hydroxyl groups [7, 8]. The final composition of raw clays depends on the geological transformations of the parent rocks. The most important group of clays minerals is the double-sheet phyllosilicate kaolinite. The kaolinite (hydrated aluminosilicate,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) is composed by stacked sheets of tetrahedral silica layer  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  and an alumina octahedral layer  $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$  [9]. The heat treatment at high temperatures of kaolinite-clays leads to the formation

of various minerals based on alumina-silica system such as mullite, gehlenite, anorthite and albite [10, 11].

Mullite (aluminum silicate,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) is one of the most important component of the conventional and advanced ceramics. This mineral is usually obtained by the transformation of kaolinite to mullite with orthorhombic structure. The crystal structure of mullite is closely related to that of sillimanite, characterized by a backbone constituted of parallel chains of connected octahedra  $[\text{AlO}_6]^{6-}$  running parallel to crystallographic *c* axis. These very stiff chains are cross-linked by tetrahedral chains of  $[\text{AlO}_4]^{4-}$  and  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetrahedra with bridging oxygen atoms [12]. The anorthite (calcium aluminum silicate,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) structure consists of the framework of four membered rings of  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and  $[\text{AlO}_4]^{4-}$  tetrahedra, where  $\text{Ca}^{2+}$  ions occupy the cavity and compensate the negative charge of aluminosilicate framework [10]. For more details, anorthite structure is characterized by an alternate of Si and Al tetrahedra, each oxygen atom has one Si atom and one Al atom neighbor without Si/Al disorder. The number of calcium atoms present near the O atoms regulates the Si-O and Al-O bond lengths [13]. The anorthite crystallizes in triclinic system with theoretical density of about  $2.75 \text{ g/cm}^3$  [14]. Usually, anorthite is prepared by devitrification of glass, with addition of a nucleation agent, or from kaolin and calcium carbonate mixtures at high temperature. The albite (sodium aluminum silicate,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) mineral presents two different crystalline phases at low and high temperatures according to a triclinic system. The examination of their structures shows that the aluminum atoms and siliceous atoms are distributed according four non-equivalent tetrahedra. This arrangement is highly ordered in low albite, the first site Si contains nearly all the Al atoms while in high albite the Al and Si atoms are randomly distributed throughout the four tetrahedral sites. A marked anisotropy of sodium atoms in both phases depends on the formation temperature [15]. The albite mineral is usually white with shades of blue, yellow, orange and brown formed by vitreous and transparent crystals. The albite grains have a tabular and platy morphology. The typical crystal has a nearly rectangular or square cross-section with slightly slanted dome and pinacoid terminations. Albite is a common constituent of granitic and syenite rocks [16].

Many works [17-19] have proved that porous mullite-ceramics, obtained from clays, are useful refractory materials for water treatment, high-temperature applications due to their high porosity, low thermal expansion coefficient, high creep resistance and corrosion resistance. Indeed, low cost alumina-mullite composites have been produced in [20] via reactive sintering of kaolinite clay and aluminum hydroxide with flexural strength reaching 70 MPa for a sintering at  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Recently, a pure-mullite based ceramics have been prepared by reactive sintering method from a mixture of kaolin and mica-rich kaolin waste [21]. In addition, high strength mullite whisker network reinforced ceramic materials were successfully achieved by firing a bauxite-kaolin-coal fly ash mixture with addition of varying mixtures of feldspar-talc-pyrolusite [22]. Other studies [23, 24] have confirmed that

the presence of anorthite increases the strength and chemical stability of the material and improves its physical properties such as low thermal expansion coefficient, high thermal shock resistance, and low dielectric constant. Actually, porous anorthite ceramics with high compressive strength are obtained from mixtures of paper processing residues and clays [25]. Anorthite based ceramics with an important dielectric resistance were also prepared from kaolin DD2 and calcite [26]. Moreover, it has been found that the albite promotes the chemical properties of albite-ceramics [27, 28]. Furthermore, the use of the diopside-albite system permits obtaining glass-ceramics with high mechanical properties [29]. On the other hand, albite and anorthite compounds are very useful for microwave dielectric application [30]. In order to achieve all these important properties, the present work reports the synthesis and characterization of porous ceramics containing simultaneously mullite, anorthite and albite phases prepared from kaolin clay (cheap raw materials and easily accessible in Algeria) and different amounts of calcite,  $\text{CaCO}_3$ , and sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , as additives. The influence of additive content on ceramics properties (structure, morphology, thermal transformations) is investigated.

## MATERIALS AND METHODS

Ceramic samples (S0, S10, S30, S50 and S70) were prepared by a mixture of kaolin clay ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) from Guelma region (Algeria) and different proportions of calcite,  $\text{CaCO}_3$ , and sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , as shown in Table I, according to the main steps resumed in Fig. 1. In order to obtain homogeneous mixture of very fine particles and improve the solid-state reaction, the mixtures were dried at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h and milled using a Pulverisette P4 ball mill with an agate vial during 1 h at 400 rpm. The obtained powders were classified at  $50 \text{ }\mu\text{m}$  (particle size) using an appropriate molecular vibrating sieve. After milling, small samples ( $3 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ ) were prepared by a progressive addition of water to allow the shaping. The samples were dried at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h and heat treated at  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  in an electric furnace during 6 h with a heating rate of  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

The chemical composition of kaolin was determined using X-ray fluorescence (XRF) technique. The particle size distribution of kaolin clay was performed with a Malvern laser particle analyzer (Hydro-2000MU) on dispersed particles in deionized water. The crystalline phases formation was followed by X-ray diffraction (XRD) technique using a D8 Advance Bruker AXS diffractometer equipped with

Table I - Sample compositions (wt%).

[Tabela I - Composições (% em massa) das amostras.]

Sample	S0	S10	S30	S50	S70
Kaolin	100	90	70	50	30
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0	5	15	25	35
$\text{CaCO}_3$	0	5	15	25	35

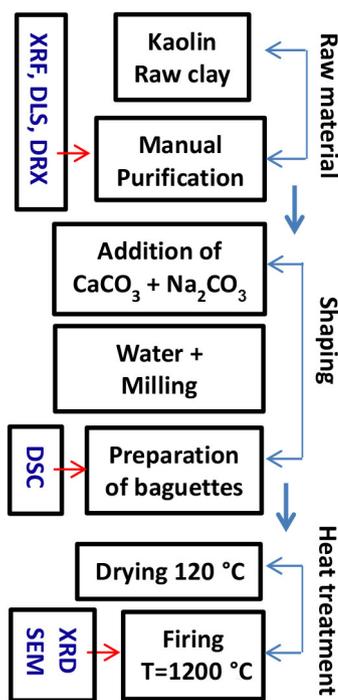


Figure 1: Experimental procedure of sample preparation.  
[Figura 1: Procedimento experimental de preparação das amostras.]

a  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , 40 kV and 40 mA) and a monochromator in the angular range  $5^\circ$ - $80^\circ$  with a step size  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ . Differential scanning calorimetry (DSC) was performed in a DSC-LabSys-Evo under nitrogen atmosphere at a heating rate of  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  in a temperature range of  $25$ - $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . The sample morphology was observed by a scanning electron microscope (SEM, Hitachi S-2500). The bulk density and apparent porosity were estimated by Archimedes' method using deionized water.

## RESULTS AND DISCUSSION

*Characterization of starting raw materials:* the chemical composition of natural clay (Table II) showed that the main components were  $\text{SiO}_2$  (48.16 wt%) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (38.15 wt%) which favors the formation of aluminosilicate compounds. In addition, the clay contained 1.17% of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.28% of  $\text{CaO}$ , and 0.12% of  $\text{Na}_2\text{O}$  which were considered as impurities. The large proportions of alumina and silica indicated the predominance of kaolinite mineral in this clay. The  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio was about 1.26 which confirmed the high plasticity of the kaolin. The analysis of the XRD pattern of the raw material (Fig. 2) showed that the kaolin

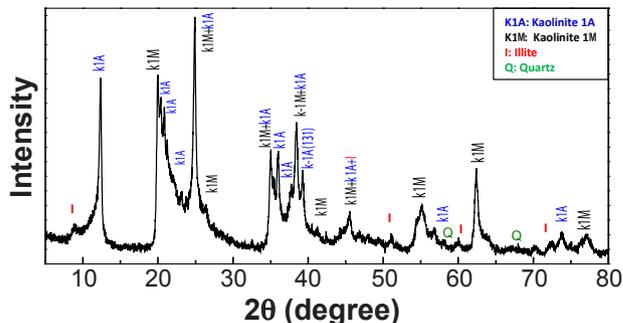


Figure 2: X-ray diffraction pattern of starting clay.  
[Figura 2: Difratoograma de raios X da argila inicial.]

was formed essentially by a mixture of two kaolinite crystalline phases identified as kaolinite 1A (JCPDS 14-0164) and kaolinite 1M (JCPDS 29-1488). Traces of illite and free quartz were also detected.

The particles size distribution of kaolin is shown in Fig. 3. The curve exhibits a likely heterogeneous large size distribution with a multimodal behavior revealing the presence of three particle populations: 10% of particles ( $d_{10}$ ) have a diameter less than  $5 \mu\text{m}$  with a maximum distribution centered at  $3.42 \mu\text{m}$ ; 50% of particles ( $d_{50}$ ) which have a medium diameter less than  $50 \mu\text{m}$  present a maximum distribution around  $19.5 \mu\text{m}$ ; and the clay also contained big particles ( $d_{90}$ ) with a size distribution centered at  $60.45 \mu\text{m}$ .

*Structural investigation of ceramics:* Fig. 4 shows the evolution of XRD patterns of the studied materials as a function of additive concentration. The XRD pattern of sample without additives (S0) exhibited the mullite diffraction peaks as a major component (Fig. 4a). High

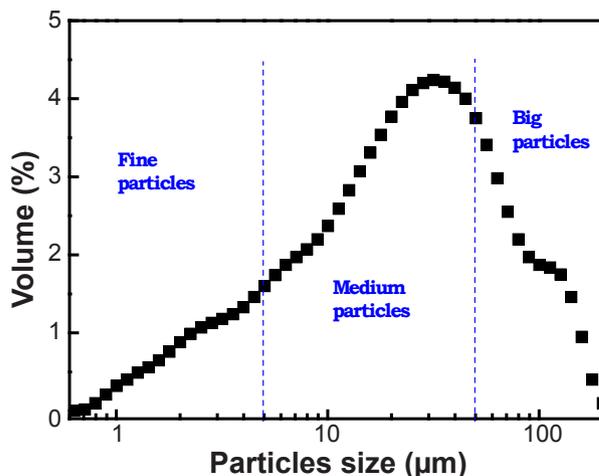


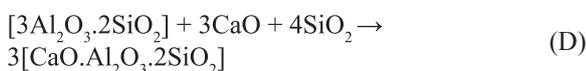
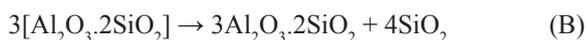
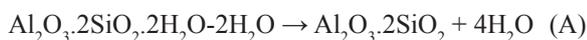
Figure 3: Particles size distribution curve of kaolin clay.  
[Figura 3: Curva de distribuição de tamanho de partículas da argila caulinitica.]

Table II - Chemical composition (wt%) of raw material (clay).

[Tabela II - Composição química (% em massa) da matéria-prima (argila).]

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$
48.16	38.15	1.17	0.28	0.18	1.51	0.19	0.12	0.03	0.05

intensity mullite peaks were detected at  $26.20^\circ$ ,  $35.24^\circ$ ,  $40.84^\circ$  and  $60.8^\circ$  attributed to (210), (111), (121) and (331) diffraction planes, respectively (JCPDS 15-0776). The mullite diffraction peaks were superimposed to a broad halo typical of a highly disordered amorphous phase. Three weak peaks corresponding to the cristobalite phase detected at  $22.15^\circ$ ,  $66.48^\circ$  and  $70.72^\circ$  were attributed to (101), (223) and (321) diffraction planes, respectively (JCPDS 04-0379). Alves *et al.* [31] have expected the presence of cristobalite in the kaolin based ceramics due to the transformation of excess amount of silica and the quartz at high temperature. For S10, one observes the appearance of new peaks at  $28.04^\circ$ ,  $31.44^\circ$  and  $49.68^\circ$ , assigned to anorthite phase diffraction planes ( $\bar{2}23$ ), (132) and (400) according to JCPDS 12-0301 file and at  $22.16^\circ$ ,  $24.16^\circ$ ,  $42.6^\circ$  and  $63.88^\circ$ , attributed to albite phase diffraction planes ( $\bar{2}01$ ), (130), (060), ( $4\bar{3}1$ ), according to JCPDS 09-0466 file. The anorthite and albite peak intensities were smaller as compared to those of mullite (Fig. 4b). The increased mullite peak intensities observed in this XRD pattern is related to enhanced mullitization behavior. The mullite peak intensities were higher in the case of S10 sample as compared to S30 and S50 samples, which implies that mullitization was enhanced by additives at this concentration. These results suggested that the mullite formation was favored by an optimum additive concentration of 10 wt%. Above this additive concentration, XRD patterns showed the increase of the number and the intensity of anorthite and albite diffraction peaks accompanied with decreasing of those of mullite (Figs. 4c to 4e). The increase of anorthite and albite peaks was directly linked to the increase of additive concentrations. This can be explained by the formation of the anorthite and albite phases at high temperatures by the reactions between  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and kaolin according to the following reactions:



**Morphology investigation:** in order to follow the microstructure changes of obtained ceramics, the SEM micrographs are illustrated in Fig. 5. It was clearly observed that the samples morphology was additive content dependent. The sample S10 was rich in needle-like whisker structure and rounded like phases, which were randomly oriented and interwoven to form a short pore network structure (Figs. 5a and 5a'). The needle-like whisker structure may be attributed to the mullite phase which is the dominant one

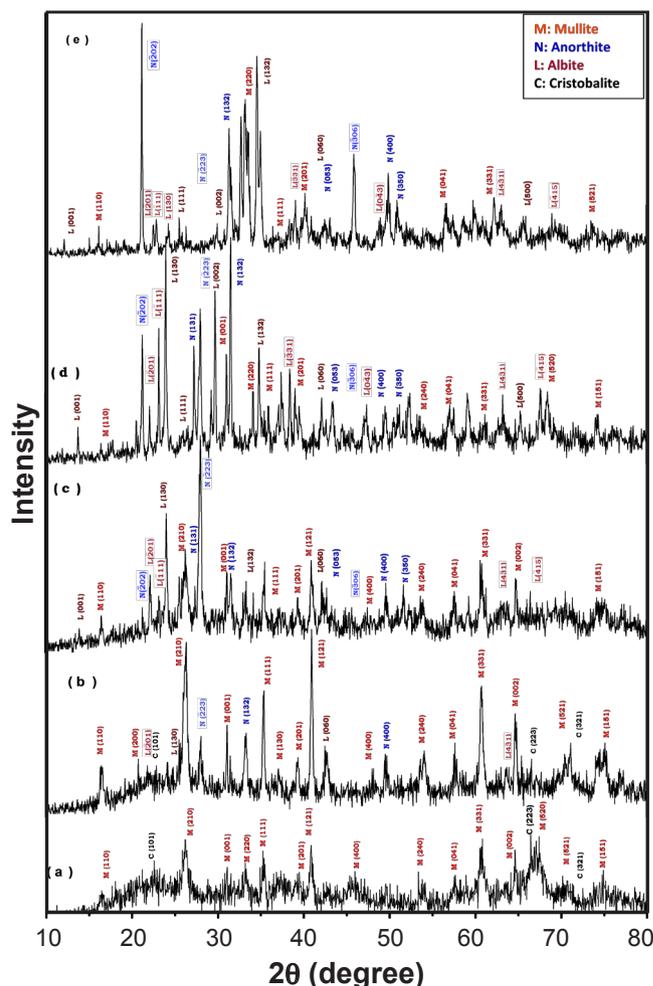


Figure 4: X-ray diffraction patterns of prepared ceramics: (a) S0, (b) S10, (c) S30, (d) S50, and (e) S70.

[Figura 4: Difratogramas de raios X das cerâmicas preparadas: (a) S0, (b) S10, (c) S30, (d) S50 e (e) S70.]

as revealed by XRD results (Fig. 4b). A similar morphology was observed in kaolin combined with alumina additives to prepare porous mullite ceramic membranes [32]. As additive concentration increased, the S30 micrograph (Fig. 5b) revealed the coexistence of the mullite, anorthite and albite grain morphologies. Indeed, the needle-like whisker mullite grains, the tabular crystals (stacked plates) of albite and the plate-like morphology of anorthite grains were simultaneously observed on the corresponding SEM image with high magnification (Fig. 5b'). The grains were strongly bounded together resulting in an interlocking microstructure leading to the formation of a pore network structure with irregular size and shape. In fact, the XRD results prove the presence of the mullite, albite and anorthite phases at this sample composition. For the samples S50 and S70, the absence of mullite whiskers (Figs. 5c and 5d) can be attributed to: i) the decrease of mullite proportion in the sample, as revealed by XRD results; and ii) the wrap of the whiskers between albite and anorthite particles leading to the formation of blocks. As a result, the pores have been expanded to large gaps formed by the blocks connections.

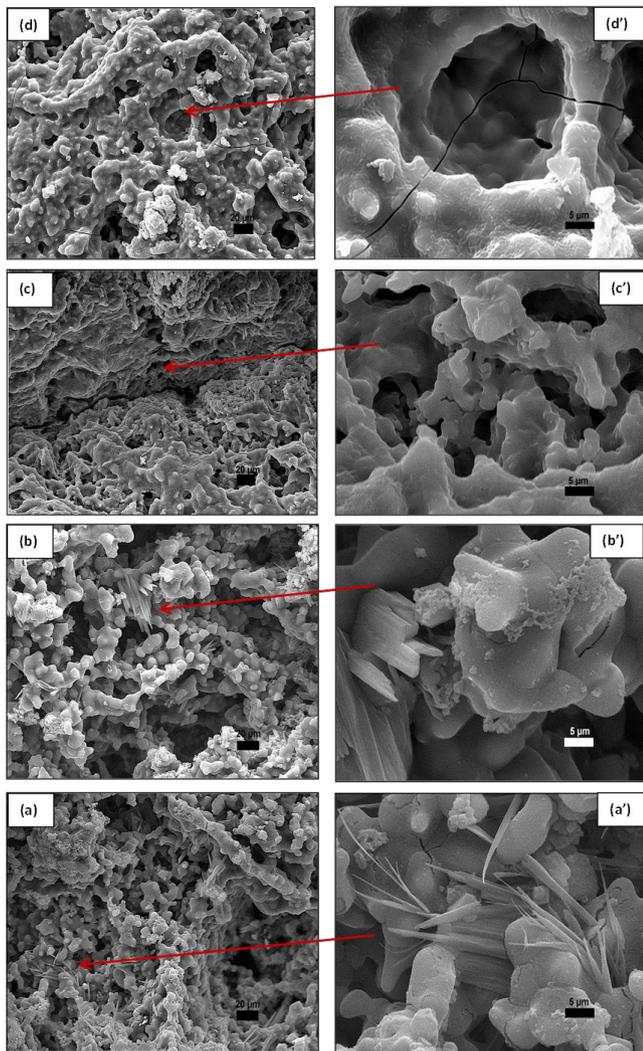


Figure 5: SEM micrographs of sintered samples: (a,a') S10, (b,b') S30, (c,c') S50, and (d,d') S70.

[Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas: (a,a') S10, (b,b') S30, (c,c') S50 e (d,d') S70.]

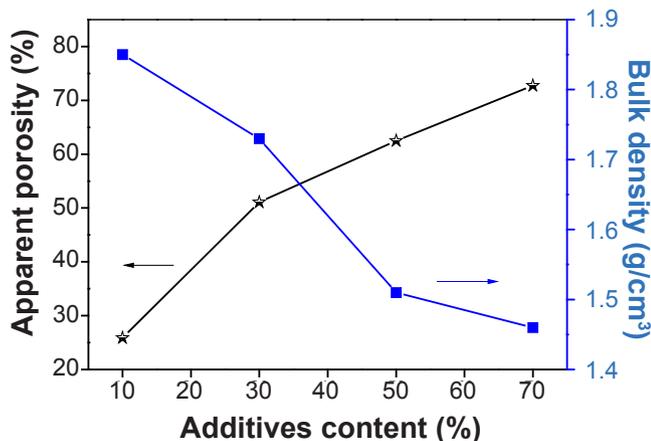


Figure 6: Apparent porosity and bulk density as function of additive content.

[Figura 6: Porosidade aparente e densidade aparente em função da fração de aditivos.]

Hence, the pore structure presented two types of pores: larger and irregular pores, and smaller and rounded pores. The high magnification SEM images showed that S50 and S70 presented a high porosity with the appearance of cracks (Figs. 5c' and 5d'). This result was supported by the estimation of the apparent porosity and bulk density of different samples (Fig. 6). An increase of the apparent porosity values between 24.8% and 72.7% for S10 and S70, respectively, was observed. Moreover, it can be seen that the bulk density decreased from 1.85 g/cm<sup>3</sup> for S10 to 1.46 g/cm<sup>3</sup> for S70. This may be due to the release of CO<sub>2</sub> gas formed during carbonate compound decomposition reactions favored by the increase of additive content in the samples which caused the increase of pore volume and the samples exhibited a sponge-like morphology [33].

**Thermal transformation analysis:** the DSC curves of obtained mixtures before heat treatment (S0, S10, S30, S50, S70) are presented in Fig. 7. The DSC curves exhibited four main regions: i) region 1 (T<200 °C): all samples showed an endothermic peak attributed to elimination of adsorbed and absorbed water [34]; the peak position and intensity increased with increasing additive concentration; this may be due to the presence of high percentage of absorbed water in additives and/or the high pH values (8-9) of additives which improved the kaolin dehydration; ii) region 2 (T=200-820 °C): an endothermic peak centered at 558 °C was assigned to dehydroxylation process of kaolin leading to the transformation of kaolinite to metakaolinite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) and the loss of structural hydroxyl groups; the proposed dehydroxylation mechanism consists of the division of hydroxyl groups into H<sup>+</sup> and O<sup>2-</sup> ions; the H<sup>+</sup> ions form water molecules with OH<sup>-</sup> groups while the O<sup>2-</sup> ions are bonded to the newly created metakaolinite lattice [35]; it was noticed that the peak position and intensity decreased with the increase of additive concentration; this can be explained by the decrease of kaolin amount in the samples; a new endothermic peak was detected around 780 °C in S30, S50 and S70 samples which may be assigned to the decomposition reactions of carbonate (Eqs. C and E) [14]; iii) region 3 (T=820-1100 °C): the exothermic peak at about 995 °C with a formation enthalpy, ΔH, of -64.24 J/g observed for S0 was related to the transformation of metakaolinite to mullite phase [36]; with the increase of additive concentration, both the peak position and intensity decreased progressively indicating that the mineral formation proportion decreased in all samples; iv) region 4 (T=1100-1500 °C): for the sample S0, an exothermic peak was observed at 1295 °C with a stored enthalpy of about ΔH= -21.30 J/g; this may be due to the crystallization of cristobalite [37]; S10 exhibited two exothermic peaks, the first at 1136 °C corresponding to the formation of albite phase (ΔH= -7.29 J/g) and the second at 1325 °C corresponding to anorthite phase formation (ΔH= -19.24 J/g); sample S30 exhibited two small exothermic peaks at 1194 °C attributed to the albite crystal formation (ΔH= -4.14 J/g) and at 1376 °C (ΔH= -2.81 J/g) corresponding to the anorthite formation; for the sample S50, a small exothermic peak was observed at around 1218 °C which was due to the formation of albite

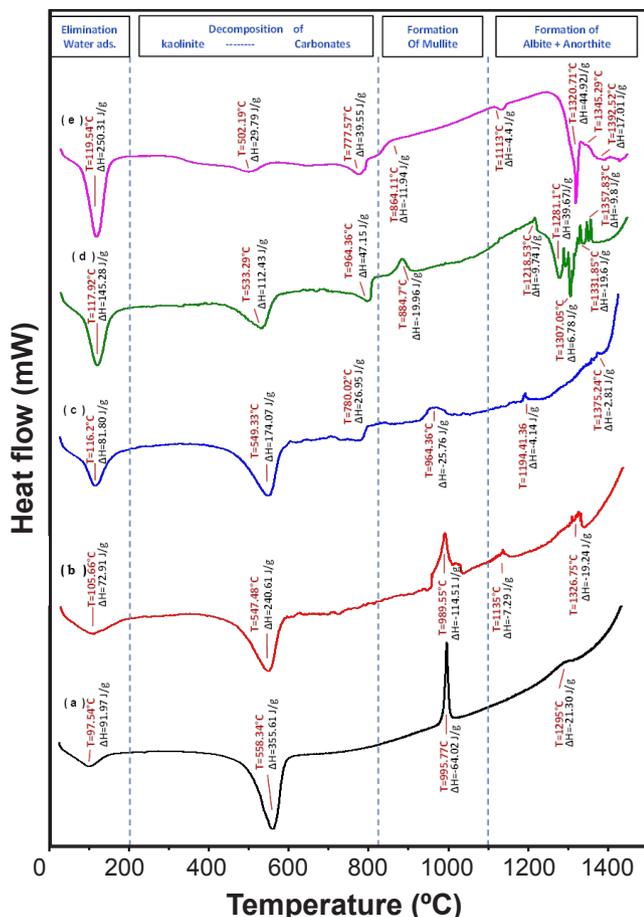


Figure 7: DSC curves of mixtures: (a) S0, (b) S10, (c) S30, (d) S50, and (e) S70.

[Figura 7: Curvas de DSC das misturas: (a) S0, (b) S10, (c) S30, (d) S50 e (e) S70.]

phase ( $\Delta H = -9.74$  J/g); in addition, three small exothermic peaks appeared at 1331, 1348 and 1357 °C assigned to the formation of anorthite polymorphic phases; the endothermic peaks appeared at 1280 and 1343 °C attributed, respectively, to the eutectic melts  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  [38]; the same phenomena were observed for the sample S70; the first exothermic peak at 1113 °C corresponded to the formation of albite ( $\Delta H = -4.4$  J/g); the endothermic peaks showed the melt points of eutectic  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  at 1320 °C, eutectic metakaolinite ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )-anorthite ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ )-gehlenite ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ ) at 1392 °C [39]; here in, it can be concluded that the increase of additive concentration led to the decrease of both formation temperature and their corresponding formation enthalpy of the existing minerals (mullite, anorthite and albite). This may be attributed to the additional energy provided by the different reactions of the additives ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$ ) commonly used to reduce the temperatures in solid-state reactions.

## CONCLUSIONS

In this work, a novel ceramic (mullite-anorthite-albite) was prepared from natural kaolin and chemical additives

( $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) by a solid-state reaction at high temperature (1200 °C). The XRD analysis showed that mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), anorthite ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), and albite ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) were the main crystalline phases present in the product. The DSC curves revealed the presence of four temperature regions related to the ceramic thermal transformation phenomena. The formation temperature and enthalpy of obtained phases were additive concentration dependent. The morphology investigations confirmed the porous texture of obtained ceramics characterized by the presence of a sponge-like structure. The optimal composition, which allowed the coexistence of the three phases (mullite, anorthite and albite), a sponge-like morphology and high porosity without cracks corresponded to 15 wt%  $\text{CaCO}_3$ , 15 wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and 70 wt% kaolin.

## ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (CNEPRU project N° A16N01UN240120150004).

## REFERENCES

- [1] H. Dai, X. Wang, Y. Han, X. Jiang, S. Li, J. Mater. Sci. Tech. **27** (2011) 431.
- [2] J.T. Richardson, Y. Peng, D. Remue, Catal. A: General **204** (2000) 19.
- [3] J. Li, H. Lin, J. Li, J. Eur. Ceram. Soc. **31** (2011) 825.
- [4] S. Basu, M. Saha, S. Chatterjee, K.Kr. Mistry, Mater. Lett. **49** (2001) 29.
- [5] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, J. Membr. Sci. **181** (2001) 3.
- [6] D.M. EL-Mekkawi, M.M. Selim, J. Environ. Chem. Eng. **2** (2014) 723.
- [7] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, J. Mater. Proc. Tech. **209** (2009) 2812.
- [8] H. Celik, Appl. Clay Sci. **50** (2010) 245.
- [9] M. Sakizci, B. Erdogan Alver, J. Therm. Anal. Calorim. **98** (2009) 429.
- [10] P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, J. Havlica, R. Holešinský, Solid State Sci. **26** (2013) 53.
- [11] N. Mu, Y. Fu, H.M. Schulz, Sedimentary Geology **331** (2016) 30.
- [12] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, J. Eur. Ceram. Soc. **28**, 2 (2008) 329.
- [13] H.D. Megaw, C.J.E. Kemtster, E.W. Radoslovich, Acta Cryst. **15** (1962) 1017.
- [14] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali, J. Eur. Ceram. Soc. **34** (2014) 1329.
- [15] P.H. Ribbe, H.D. Megaw, W.H. Taylor, Acta Cryst. **B25** (1969) 1503.
- [16] J.L. Coelho, H.C.M. Lengler, S.R. Bragança, Cerâmica **62**, 361 (2016) 15.
- [17] M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi, Desalination **278** (2011) 438.
- [18] J.H. She, T. Ohji, Mat. Chem. Phys. **80**, 3 (2003) 610.

- [19] A.V. Hmelov, *Refract. Ind. Ceram.* **55**, 4 (2014) 341.
- [20] S.G. Medeiros, R.P.S. Dutra, J.P.F. Grilo, A.E. Martinelli, C.A. Paskocimas, D.A. Macedo, *Cerâmica* **62**, 363 (2016) 266.
- [21] H.P.A. Alves, R.A. Junior, L.F.A. Campos, R.P.S. Dutra, J.P.F. Grilo, F.J.A. Loureiro, D.A. Macedo, *Ceram. Int.* **43** (2017) 9319.
- [22] X. Chen, T. Li, Q. Ren, X. Wu, H. Li, A. Dang, T. Zhao, Y. Shang, Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* **700** (2017) 37.
- [23] R. Sokolář, L. Vodová, S. Grygarová, I. Štubňa, P. Šín, *Ceram. Int.* **38** (2012) 6607.
- [24] C. Li, C. Bian, Y. Han, C.A. Wang, L. An, *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** (2016) 761.
- [25] M. Sutcu, S. Akkurt, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** (2010) 1785.
- [26] S. Zaiou, A. Harabi, E. Harabi, A. Guechi, N. Karboua, M.-T. Benhassine, S. Zouai, F. Guerfa, *Cerâmica* **62**, 364 (2016) 317.
- [27] M. Dal Bó, V. Cantavella, E. Sánchez, D. Hotza, F.A. Gilabert, *J. Non-Cryst. Solids* **363** (2013) 70.
- [28] N.F. Cano, L.H.E. dos Santos, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe, *Spect. Chim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spec.* **137** (2015) 471.
- [29] Al. Karamanov, L. Arrizza, I. Matekovits, M. Pelino, *Ceram. Int.* **30** (2004) 2129.
- [30] M.M. Krzmann, M. Valant, D. Suvorov, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 2835.
- [31] H.P.A. Alves, J.B. Silva, L.F.A. Campos, S.M. Torres, D.A. Macedo, *Ceram. Int.* **42**, 16 (2016) 19086.
- [32] G. Chen, X. Ge, Y. Wang, W. Xing, Y. Guo, *Ceram. Int.* **41** (2015) 8282.
- [33] L. Simão, R.F. Caldato, M.D.M. Innocentini, O.R.K. Montedo, *Ceram. Int.* **41** (2015) 4782.
- [34] H. Celik, *Appl. Clay Sci.* **50** (2010) 245.
- [35] P. Ptáček, F. Frajkorová, F. Šoukal, T. Opravil, *Powder Technol.* **264** (2014) 439.
- [36] A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou, *Ceram. Int.* **36** (2010) 231.
- [37] P. Ptáček, M. Křečková, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr, *Powder Technol.* **232** (2012) 24.
- [38] C.A. Jouenne, *Traité de céramiques et des matériaux*, Septima, Paris (1990).
- [39] K. Traoré, T.S. Kabré, P. Blanchart, *Ceram. Int.* **29** (2003) 377.
- (Rec. 05/05/2017, Rev. 25/06/2017, Ac. 25/07/2017)

Conversão catalítica do etanol sobre catalisadores suportados em ZSM-5 (Catalytic conversion of ethanol over ZSM-5-supported catalysts) D. S. Lima, O. W. Perez-Lopez .....	01
Influência da composição e das variáveis de processamento de formulações à base de argilas - uso em materiais refratários (Influence of composition and processing variables of clay-based formulations - use in refractory materials) J. M. R. Figueiredo, I. M. M. Fernandes, V. J. Silva, G. A. Neves, H. C. Ferreira, L. N. L. Santana .....	10
Influência dos sais $MgCl_2$ e $CaCl_2$ no comportamento de hidratação do $MgO$ (Influence of $MgCl_2$ and $CaCl_2$ salts on $MgO$ hydration behaviour) A. M. Santos, A. E. M. Paiva, A. P. Luz, V. C. Pandolfelli .....	20
Isolantes térmicos fibrosos: motivos para sua utilização como revestimentos de trabalho em equipamentos industriais que operam em altas temperaturas - revisão da literatura - parte II (Fibrous thermal insulations: reasons of its use as a wear lining in industrial equipment which work at high temperatures - a review - part II) D. G. M. Silva, W. L. Vasconcelos .....	30
Placas de refratários aluminosos do sistema de válvula gaveta de painéis de aciaria: análise <i>post mortem</i> da degradação química (Refractory alumina plates used in the sliding gate system of steelmaking ladle: chemical degradation analysis of post mortem plates) B. B. de Sousa, S. R. Bragança .....	41
Caracterização de materiais cerâmicos à base de $CuCr_2O_4$ preparados pelo método da reação de combustão em solução para uso como pigmentos (Characterization of $CuCr_2O_4$ -based materials prepared by solution combustion synthesis for use as pigments) M. B. M. Coelho, M. M. Oliveira, I. C. Nogueira, J. H. G. Rangel, J. S. Vasconcelos, E. Azevedo, A. P. Maciel, E. Longo .....	49
Factorial design and statistical analysis of smectite clay treatment by hydrocyclone (Planejamento fatorial e análise estatística do tratamento de argilas esmectíticas por hidrociclone) A. J. A. Gama, J. M. R. Figueirêdo, A. L. F. Brito, M. A. Gama, G. A. Neves, H. C. Ferreira .....	57
Structural changes of Cr-beidellite treated up to 1350 °C in oxygen or nitrogen atmospheres (Alterações estruturais de Cr-beidélita tratada até 1350 °C em atmosferas de oxigênio ou nitrogênio) H. S. Santos, A. M. Cesio, M. Gauna, V. F. Justo, C. Volzone .....	64
Avaliação de novos depósitos de argilas provenientes da região sul do Amapá visando aplicação na indústria cerâmica (Evaluation of new deposits of clays from the southern region of Amapá for application in the ceramic industry) A. L. Silva, C. B. B. Luna, A. C. Chaves, G. A. Neves .....	69
Optimization of the process of obtaining $RE_2O_3$ from xenotime using statistical design (Otimização do processo de obtenção de $RE_2O_3$ a partir da xenotima usando planejamento estatístico) Y. F. Gomes*, S. Ribeiro <sup>2</sup> , M. C. B. Costa <sup>1</sup> , F. V. Motta .....	79
Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in nitric acid (Cinética de dissolução de um metacaulim amazônico em ácido nítrico) P. E. A. Lima, R. S. Angélica, R. F. Neves .....	86
Comparative study on zinc oxide nanocrystals synthesized by two precipitation methods (Estudo comparativo em nanocristais de óxido de zinco sintetizados por dois métodos de precipitação) M. R. Bodke, Y. Purushotham, B. N. Dole .....	91
Welding lines formation in holes obtained by low pressure injection molding of ceramic parts (Formação de linhas de solda em furos no processo de injeção a baixa pressão de peças cerâmicas) C. A. Costa, A. F. Michels, M. E. Kipper .....	97
Layered niobate $KNb_3O_8$ synthesized by the polymeric precursor method (Niobato lamelar $KNb_3O_8$ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos) J. K. D. de Souza, L. M. C. Honório, J. M. Ferreira, S. M. Torres, I. M. G. Santos, A. S. Maia .....	104
Influência dos cátions lítio ( $Li^+$ ), sódio ( $Na^+$ ) e potássio ( $K^+$ ) na reologia de bentonitas brasileiras para uso em fluidos de perfuração base aquosa (Influence of lithium ( $Li^+$ ), sodium ( $Na^+$ ) and potassium ( $K^+$ ) on the rheology of Brazilian bentonites for use in water-based drilling fluids) I. A. da Silva, F. K. A. de Sousa, R. R. Menezes, H. S. Ferreira, G. de A. Neves, H. C. Ferreira .....	109
Influence of the geometry of ceramic specimens on biaxial flexural strength: experimental testing and finite element analysis (Influência da geometria do corpo de prova cerâmico na resistência flexural biaxial: ensaio experimental e análise de elementos finitos) J. da S. Ramos, S. Fraga, G. F. Vogel, L. G. May .....	120
Elaboration and characterization of mullite-anorthite-albite porous ceramics prepared from Algerian kaolin (Elaboração e caracterização de cerâmicas porosas de mullita-anortita-albita preparadas a partir de caulim argelino) F. Rouabhia, A. Nemamcha, H. Moumeni .....	126
Dosimetria externa em minas de caulim na região do Seridó do Nordeste do Brasil (External dosimetry in kaolin mines in the Seridó region of Northeast Brazil) I. C. G. Spacov, A. N. C. da Silva, R. dos S. Amaral, J. A. dos Santos Jr., J. D. Bezerra, E. E. N. de Araújo, M. C. A. Costa .....	133
The historical glazed tiles from Nossa Senhora da Soledade Cemetery, Northern Brazil: microstructural, physical and mineralogical characterization (Azulejos históricos do Cemitério Nossa Senhora da Soledade, Norte do Brasil: caracterização microestrutural, física e mineralógica) S. A. M. Gasparetto, T. A. B. C. Sanjad .....	141