

Année Universitaire : 2014-2015

Master Sciences et Techniques
Génie des **M**atériaux et des **P**rocédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et
Techniques

Titre
**Valorisation de quelques argiles Marocaines pour
l'élaboration de matériaux géopolymères.**

Présenté par:

Mlle. MAROUA ZERZOURI

Encadré par :

- Mme. S. ROSSIGNOL.
- Mr. N. IDRISSE KANDRI.

Soutenu Le 26 Juin 2015 devant le jury composé de :

- **Pr. A. ZEROUALE**
- **Pr. A. EL GHAZOUALI**
- **Mr. N. IDRISSE KANDRI**

Stage effectué au Laboratoire SPCTS de l'ENSCI (Limoges-France).



Science des Procédés Céramiques
et de Traitements de Surface

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Génie des **M**atériaux et des **P**rocédés

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: ZERZOURI MAROUA

Année Universitaire : 2014/2015

Titre: Valorisation des argiles Marocaines pour l'élaboration de matériaux géopolymères.

Résumé

Ce travail est basé sur la valorisation de quelques argiles Marocaines, pour l'élaboration d'un liant aluminosilicaté de type géopolymère. Les argiles utilisées ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyses : analyses thermiques (ATD, ATG), analyse par diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF). Certaines propriétés physiques des argiles utilisées ont également été déterminées : Surface spécifique, densité, Mouillabilité, angle de contact, et distribution granulométrique. En se basant sur les résultats obtenus, l'argile montrant un indice de réactivité meilleure a été calcinée pour qu'elle soit utilisée par la suite dans les tests de faisabilité. Les matériaux ainsi élaborés peuvent être classés dans deux familles de matériaux : matériaux géopolymères et matériaux stratifiés.

Mots clés : Argile ; géopolymère ; Aluminosilicate ; ATD-ATG ; Mouillabilité.



Science des Procédés Céramiques
et de Traitements de Surface

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

*La lumière de mes jours, la source de mes efforts, la
flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman
que j'adore.*

*L'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien
moral, ma source de joie et de bonheur, celui qui s'est
toujours sacrifié pour me voir réussir : mon père.*

*La personne dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour :
mon frère qui n'a pas cessé d'être pour moi un exemple de
persévérance, de courage et de générosité*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au
long de ce projet : mon fiancé.*

A toute ma famille, et mes amis,

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour
que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

Remerciements

**Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma
profonde gratitude et mes sincères
remerciements à mes tuteurs de stage ;
Mme. S. ROSSIGNOL et Mr. N. IDRISSE KANDRI
pour tout le temps qu'ils m'ont consacré, leurs
directives précieuses, et pour la qualité de leur
suivi durant toute la période de mon stage.**

**Mes plus vifs remerciements s'adressent
aussi à tout le cadre professoral et administratif
du département de chimie de la faculté des
sciences et techniques de Fès.**

**Mes remerciements vont aussi à l'ensemble
du personnel du Laboratoire SPCTS pour les
conseils qu'ils ont pu me prodiguer au cours de
cette période de stage.**

**Enfin je tiens à remercier toute personne qui
a contribué de près ou de loin à l'élaboration de
ce travail.**

Liste des abréviations

- ✿** ATD : Analyse thermique différentielle.
- ✿** ATG : Analyse thermique gravimétrique.

- ☀ ATR : Attenuated Total Reflectance.
- ☀ DRX : Diffraction des rayons X.
- ☀ ENSCI : Ecole Nationale supérieure de céramique industrielle.
- ☀ GEMH : Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes.
- ☀ IRTF : Infrarouge par transformée de Fourier.
- ☀ SBET: Surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller.
- ☀ SPCTS: Le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface.
- ☀ UMR: Unité mixte de recherches.
- ☀ XFR : Fluorescence X.

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement.	7
Tableau 2 :	Composition chimique (% massique) des échantillons B1 et B2.....	11
Tableau 3 :	Les bandes observées sur le spectre infrarouge.....	14
Tableau 4 :	La composition minéralogique des échantillons B1 et B2.....	18
Tableau 5 :	Les liaisons observées par IRTF après calcination	23
Tableau 6 :	La nomenclature des échantillons élaborés.....	25
Tableau 7 :	Photos des matériaux élaborés	25
Tableau 8 :	Les caractéristiques de l'argile B2 avant et après calcination.....	29

Liste des figures

Figure 1:	Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.	4
-----------	---	---

Figure 2:	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.....	5
Figure 3:	Structure des différentes argiles phylliteuses.....	7
Figure 4:	Argiles fibreuses: Exemple de la palygorskite.....	8
Figure 5:	Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al.....	11
Figure 6:	les étapes essentielles de géopolymérisation.....	13
Figure 7:	Structure proposée pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo).....	14
Figure 8:	Photographie des argiles utilisées B1 et B2.....	3
Figure 9:	Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.....	7
Figure 10:	schéma simplifié de l'appareil de mesure de l'angle de mouillage.....	7
Figure 11:	Schéma simplifié de la méthode de calcul de la mouillabilité.....	8
Figure 12:	Distribution en taille des particules pour les argiles (A) B1, (B) B2.....	12
Figure 13:	Diffractogrammes de l'argile B1 (A) et B2 (B) à 25°C.....	14
Figure 14:	spectres IRTF des argiles brutes B1 (A) et B2 (B).....	14
Figure 15:	Courbes d'analyse thermique de B1.....	16
Figure 16:	Courbes d'analyse thermique de B2.....	17
Figure 17:	Distribution granulométrique de B2 calcinée.....	21
Figure 18:	Diffractogrammes de l'argile B2 brute et calcinée à 750°C.....	22
Figure 19:	Spectres IRTF de l'argile B2 avant et après calcination.....	23
Figure 20:	Protocole expérimental de synthèse de matériaux géopolymères.....	24
Figure 21:	Positions des mélanges synthétisés sur le ternaire Si-Al-Na/O.....	28
Figure 22:	exemples de mesure en compression et d'évolution de la contrainte.....	34

S O M M A I R E

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Partie A.Synthèse Bibliographique

Chapitre I. Les argiles	3
1. Définition	3
2. Structure cristalline des argiles	3
3. Classification des minéraux argileux	6
4. Propriétés des argiles.....	8
Chapitre II. Les géopolymères	9
1. Définition	10
2. Mécanisme de formation.....	11
3. Structure des géopolymères	12
4. Propriétés des géopolymères.....	14
5. Utilisations des géopolymères.....	14
Conclusion	15

Partie B.Partie expérimentale

Chapitre I. Matériel argileux et méthodes de caractérisation utilisés	3
1. Matériaux Argileux utilisés.....	3
2. Techniques de caractérisation des matières premières.....	3
a) Spectrométrie de Fluorescence X (XRF).....	3
b) Analyse granulométrique (Granulométrie Laser).....	4
c) Surface spécifique (BET)	5
d) Pychnométrie à Hélium	5
e) Angle de mouillage.....	6
f) Mouillabilité (ou demande en eau).....	8
g) Diffraction aux rayons X.....	8
h) Spectroscopie d'absorption infrarouge (IRTF).....	9
i) Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATD/ATG).....	10

3.	Résultats et discussions	11
a)	Composition chimique par Fluorescence X.....	11
b)	Granulométrie	11
c)	Surface spécifique S_{BET}	12
d)	Masse volumique	12
e)	Angle de mouillage.....	12
f)	Mouillabilité (demande en eau).....	13
g)	Diffraction aux rayons X.....	13
h)	Infra-rouge à transformée de Fourier	14
i)	Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle	15
	Conclusion	18
	Chapitre II. Tests de la faisabilité des géopolymères à base d'argile	19
1.	Matières premières	19
2.	Méthodes de caractérisation utilisées.....	20
3.	Résultats de caractérisation de l'argile B2 calcinée	20
a)	Granulométrie	20
b)	Surface spécifique BET	21
c)	Angle de mouillage.....	21
d)	Mouillabilité	21
e)	Masse volumique	21
f)	Diffraction des rayons X.....	21
g)	Spéctroscopie infrarouge par transformée de Fourier	22
4.	Essais d'élaboration de matériaux géopolymères à base d'argile	23
a)	Protocole expérimental	23
b)	Nomenclature.....	24
c)	Synthèse des échantillons	25

Conclusion	29
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	29
Conclusion générale	31
Annexe	33

Introduction générale

Face aux impératifs de préservation de l'environnement et dans un esprit de développement durable, l'élaboration de nouveaux matériaux de construction plus économiques, et non polluants demeure un défi d'actualité. Depuis leur découverte en 1978 par le chimiste français Joseph Davidovits, les géopolymères ont suscité l'intérêt des chercheurs vu leurs propriétés exceptionnelles, la variété des matières premières qui peuvent être utilisées et leur large gamme d'applications dans différents domaines.

La synthèse des géopolymères consiste en une activation alcaline de matériaux aluminosilicates à la température ambiante ou légèrement élevée. Ils sont aujourd'hui des matériaux de choix du fait de leur utilisation pour la construction, et pour l'encapsulation de certains déchets toxiques, et ce grâce à leur résistance mécanique élevée, leur faible retrait, la faible émission de CO₂ au cours de leur synthèse, et leur résistance en milieu acides, ...etc.

Ce type de matériaux a l'avantage de pouvoir être formulé à partir d'une large gamme de composés d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin, comme les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux ou de minéraux naturels (les argiles). Les minéraux argileux sont aujourd'hui largement utilisés en industrielles, en raison de leurs propriétés physico-chimiques telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique.

Le Maroc présente des réserves d'argile suffisantes pour assurer totalement ou partiellement l'alimentation d'une industrie céramique. Les régions de Safi, Salé et Fès-Meknès constituent une large réserve en argile. Néanmoins, ces réserves sont utilisées principalement dans l'industrie artisanale traditionnelle pour la fabrication des briques, des tuiles et pour la construction de nombreux articles de poterie.

Il est temps de revoir l'utilisation de ces gisements d'argiles marocaines et de s'ouvrir sur des applications technologiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail pour la valorisation de ces argiles pour l'élaboration des matériaux géopolymères.

Ce rapport est subdivisé en 2 parties ;

- La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique sur les matériaux argileux et les géopolymères.

- La deuxième partie est consacrée à la présentation des matériels et méthodes utilisés dans cette étude, ainsi que les résultats de caractérisation et les tests d'élaboration de matériaux géopolymères.

Partie A.

Synthèse Bibliographique

Chapitre I. Les argiles

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [1], On trouve les minéraux argileux très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires.

Grâce à leurs propriétés physico-chimique intéressantes, les argiles font partie des minéraux industriels qui présentent une grande valeur économique et écologique. Ils sont utilisables pour différentes applications, telle que : le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique, la médecine, la fabrication des matériaux de construction et l'élaboration de matériaux géopolymères,

1. Définition

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses[2].

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [1].

2. Structure cristalline des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles, constituent le réseau cristallin fondamental. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre (Figure 1)[4].

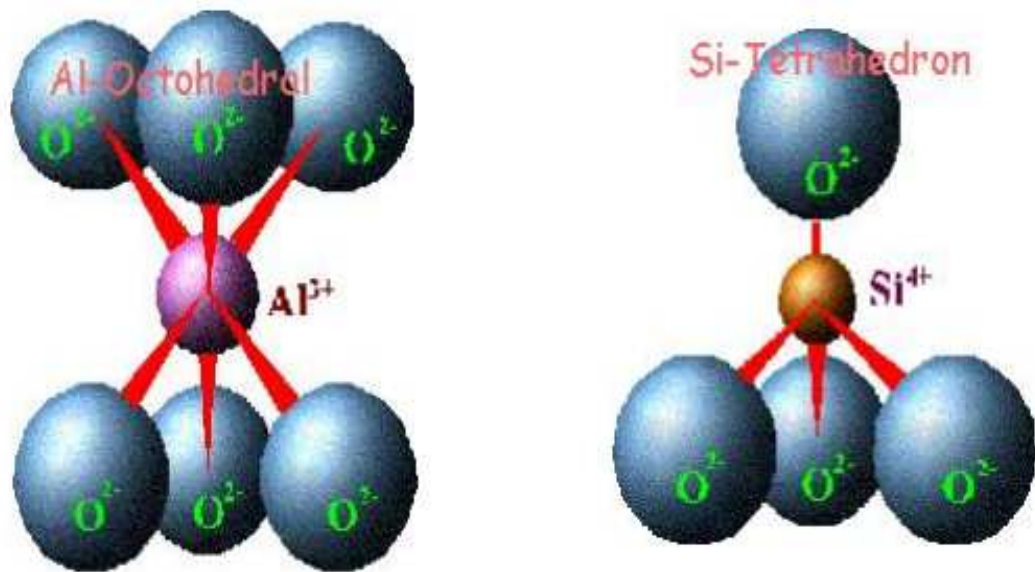


Figure 1: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale [5].

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 2.

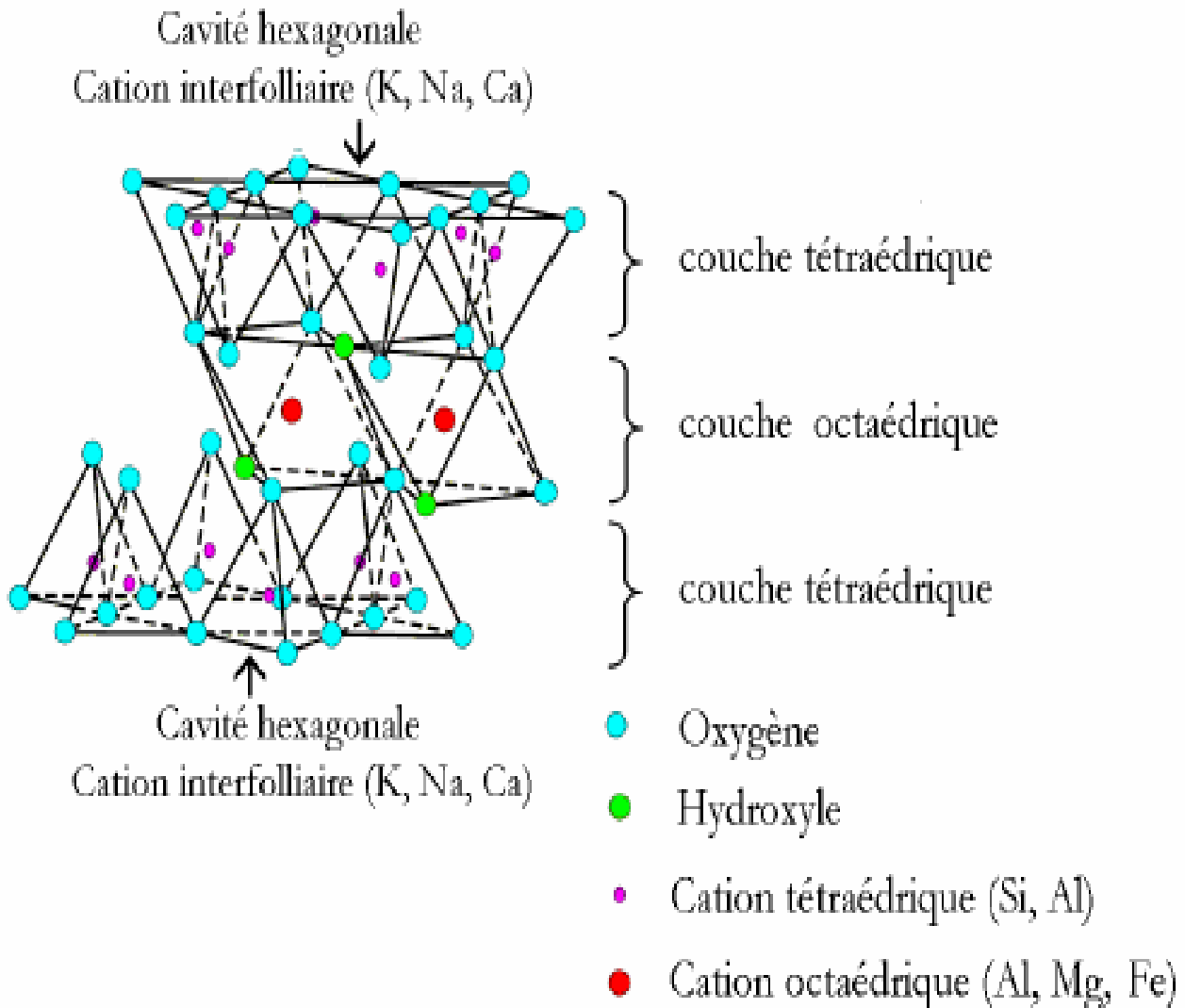


Figure 2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate

- La couche tétraédrique : est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions de Si^{4+} , Al^{3+} .
- La couche octaédrique : est constituée par un enchaînement d'octaèdre, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} . Cet enchaînement est caractérisé par :

- ❖ Un caractère dioctaédrique : deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations trivalents.
- ❖ Un caractère trioctaédrique : trois sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations divalents.[6]

3. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux(tableau 1) est très délicate dans la mesure où elle fait intervenir plusieurs critères différents. Sur la base du mode d'organisation des tétraèdres et des octaèdres et selon l'Association Internationale pour l'étude des argiles (AIPEA), il peut être distingué trois grandes familles : les minéraux phylliteux, fibreux et interstratifiés. [7]

a) Les argiles phylliteuses

La classification des argiles phylliteuses est basée sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interréticulaire d_{001} (Figure 3).

❖ Minéraux à 7 Å (type 1/1 ou TO)

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une structure comprenant une couche de tétraèdres SiO_4 et une couche d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ dont l'épaisseur de la feuille est de 7 Å. Ces minéraux appartiennent à la famille de la Kaolinite dont la formule est : $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

❖ Minéraux à 10 Å (type 2/1 ou TOT)

Les minéraux de ce type ont des feuillets constitués d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques de type tétra-octa-tétra comme la montmorillonite et l'illite et un espace interfoliaire contenant des molécules d'eau et ayant des distances variables suivant la direction (001).

❖ Minéraux à 14 Å (type 2/1/1 ou TOTO)

Ce type de minéraux est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques comme les chlorites.[8]

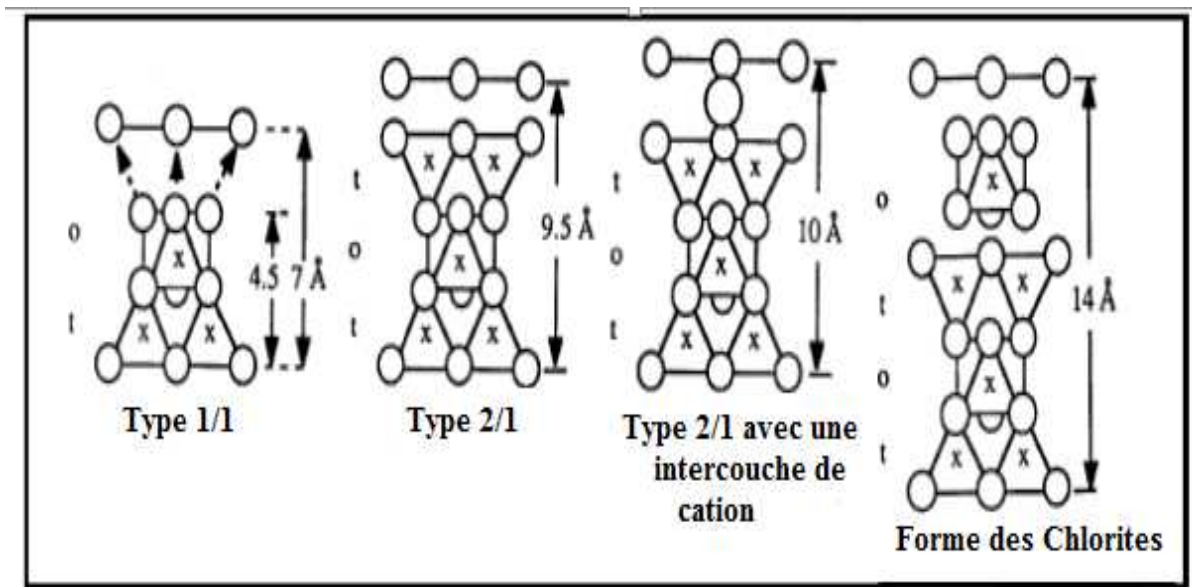


Figure 3: Structure des différentes argiles phylliteuses.

Tableau 1 : Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement.

Type de Feuillet	Nature du minéral	Formule générale
1/1	Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Halloysite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, n \text{H}_2\text{O}$
2/1	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Montmorillonite	$\text{Si}_4(\text{Al}_{2-x}\text{R}^{2+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{CE}_x n \text{H}_2\text{O}$
	Illite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{K}_x$
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{3+}_{y-x} \text{R}^{2+}_{3-y})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{CE}_{x-y}$
2/1/1	Chlorites vraies	$\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{R}^{3+}_x \text{R}^{2+}_{3-x}(\text{OH})_6$

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les pyrophyllites.[7].

b) Les argiles interstratifiés

Ce type de minéraux est formé par un mélange d'argiles phylliteuses, c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alterne de différentes manières:

- Irrégulière comme la sudoite (chlorite- montmorillonite).
- Régulière comme la bravaisite (illite- montmorillonite). [9]

c) Les argiles fibreuses

Les minéraux fibreux sont formés de pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène (plans X) séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (plans Y). [9]

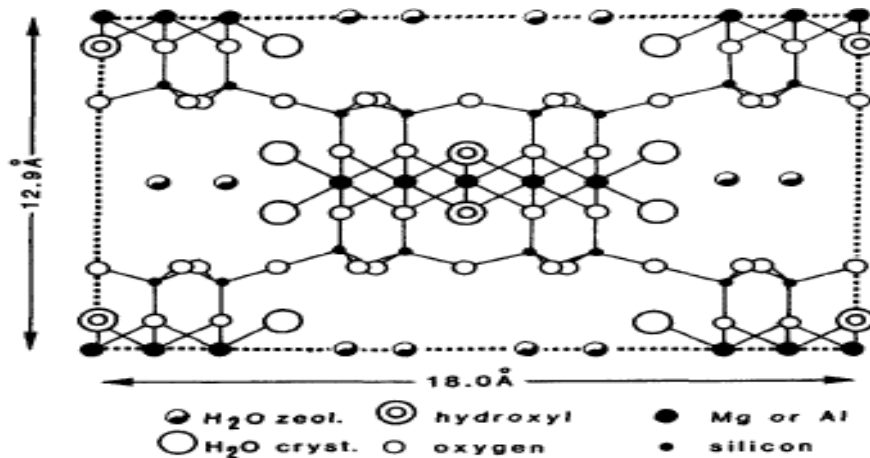


Figure 4: Argiles fibreuses: Exemple de la palygorskite

4. Propriétés des argiles

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles se justifie ; par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi compensateurs, sont les principaux éléments responsables de

l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. [10, 11, 12]

Chapitre II. Les géopolymères

Suite aux multiples incendies catastrophiques survenus en France dans la période allant de 1970 à 1973 et dont la gravité est attribuée pour la plupart aux matériaux de décoration de type polyester utilisés, il est devenu impératif de produire sur le marché de nouveaux matériaux plastiques qui résistent au feu, des matériaux ininflammables et incombustibles. C'est dans ce contexte que Davidovits décide d'orienter ses travaux vers la conception de nouveaux matériaux qui sont les matériaux géopolymères.

1. Définition

Les géopolymères sont une classe de matériaux aluminosilicates semi-cristallins, généralement synthétisés à la température ambiante ou légèrement élevée par une réaction chimique entre une poudre d'aluminosilicate amorphe et une solution alcaline très concentrée. Ils ont la formule générale $M^{+n} \{(SiO_2)_z, AlO_2\}_n, w H_2O$ où z est le rapport molaire Si/Al, M^+ le cation monovalent, n le degré de polymérisation et w la quantité d'eau. Les géopolymères se différencient par le rapport molaire Si/Al. Ce rapport est à l'origine de leur nomenclature. La Figure 5 présente quelques exemples de composés de la famille des géopolymères[13]:

(i) Si/ Al = 1 nommé le Poly Sialate (PS)

(ii) Si/ Al = 2 nommé le Poly Sialate Siloxo (PSS)

(iii) Si/ Al = 3 nommé le Poly Sialate DiSiloxo (PSDS)

(iv) Si/ Al = 21 nommé GPS (géopolymère avec une haute teneur en silicate) caractérisé par une faible quantité d'aluminium. [7]

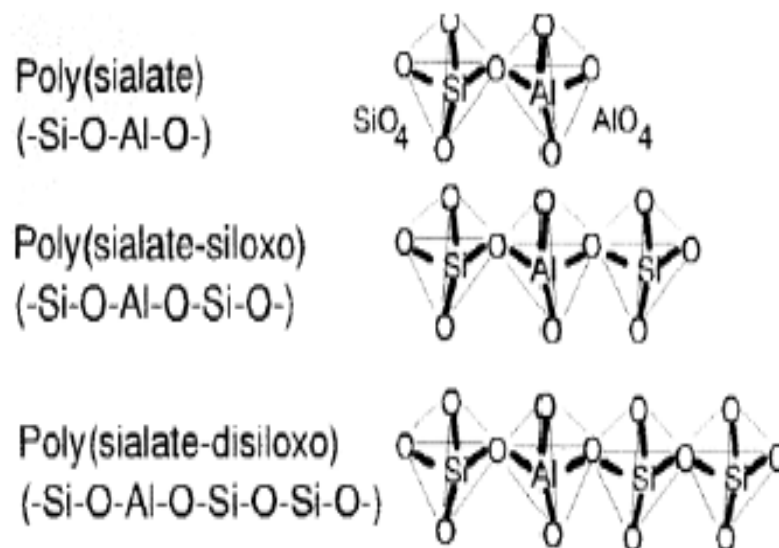


Figure 5: Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al

2. Mécanisme de formation

Le mécanisme de géopolymérisation est particulièrement complexe à étudier en raison de la rapidité de la réaction. Cependant, la plupart des auteurs s'accordent à la décrire comme un mécanisme de dissolution, suivi d'une polycondensation sous forme de gel [14]. En 1950, Glukhovsky[15] proposa un modèle pour l'activation alcaline de matériaux silico-alumineux réactifs. Son modèle comprenait alors trois étapes de formation : 1) destruction/coagulation, 2) coagulation/condensation, 3) condensation/cristallisation. Ce modèle a été par la suite ré-exploité, en se basant sur les connaissances acquises sur la synthèse des zéolites, afin de définir la réaction de géopolymérisation dans son ensemble.[16, 17, 18, 19, 20]. La Figure 6 présente une schématisation du processus proposée par Duxson et al [21].

Dans un premier temps, la dissolution (1) de la source d'aluminosilicate par hydrolyse alcaline consomme une partie de l'eau du mélange et produit des aluminates et des silicates. Ces espèces passées en solution par dissolution sont ensuite incorporées à la phase aqueuse, qui contient normalement le silicium déjà présent dans la solution d'activation. Un mélange complexe de silicates, d'aluminates et d'aluminosilicates est alors formé, dont l'équilibre de spéciation a été déjà largement étudié (2)[22,23] La dissolution d'aluminosilicate amorphe est particulièrement rapide pour de hautes valeurs de pH, créant ainsi une solution d'aluminosilicate sursaturée. La solution étant particulièrement concentrée, il en résulte la formation d'un gel constitué d'un large réseau d'oligomères condensés (3). Le temps nécessaire pour atteindre la sursaturation dépend fortement des matières premières, de la composition et des conditions de synthèse [24, 25].Après la formation du gel, le système poursuit sa cinétique de réaction par un réarrangement et par une réorganisation (4), augmentant la connectivité du réseau du gel et formant un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates. Durant les étapes 4 et 5, l'eau consommée par la dissolution est en partie éliminée du matériau. Cependant, une partie reste bloquée dans les pores formant un matériau bi-phasique, où le liant et l'eau forment les deux composants. Ce mécanisme de réorganisation structurale détermine la

microstructure et la distribution des pores dans le matériau, qui sont des paramètres majeurs des propriétés physiques [26].

3. Structure des géopolymères

La majorité des géopolymères synthétisés à partir des diverses sources de matières premières, sont des mélanges de particules cristallines et/ou semicristallines d'aluminosilicates avec un gel amorphe d'aluminosilicate.

Selon Davidovits, les géopolymères ont une structure macromoléculaire semblable à celle des zéolites ; mais sans un ordre régulier sur une grande distance.

En se référant au modèle poly(sialate) proposé par Davidovits, le rapport atomique Si/Al influence la structure des géopolymères. Un ratio faible de Si/Al (1, 2, 3) confère un réseau tridimensionnel qui est très rigide. L'augmentation du rapport Si/Al fournit un caractère polymérique au matériau. La figure 7 présente la structure proposée par Davidovits pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo) (Figure 7) [14].

Dans cet édifice, les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 s'enchaînent de façon aléatoire en offrant une structure désordonnée qui possède des cavités occupées par des cations alcalins.

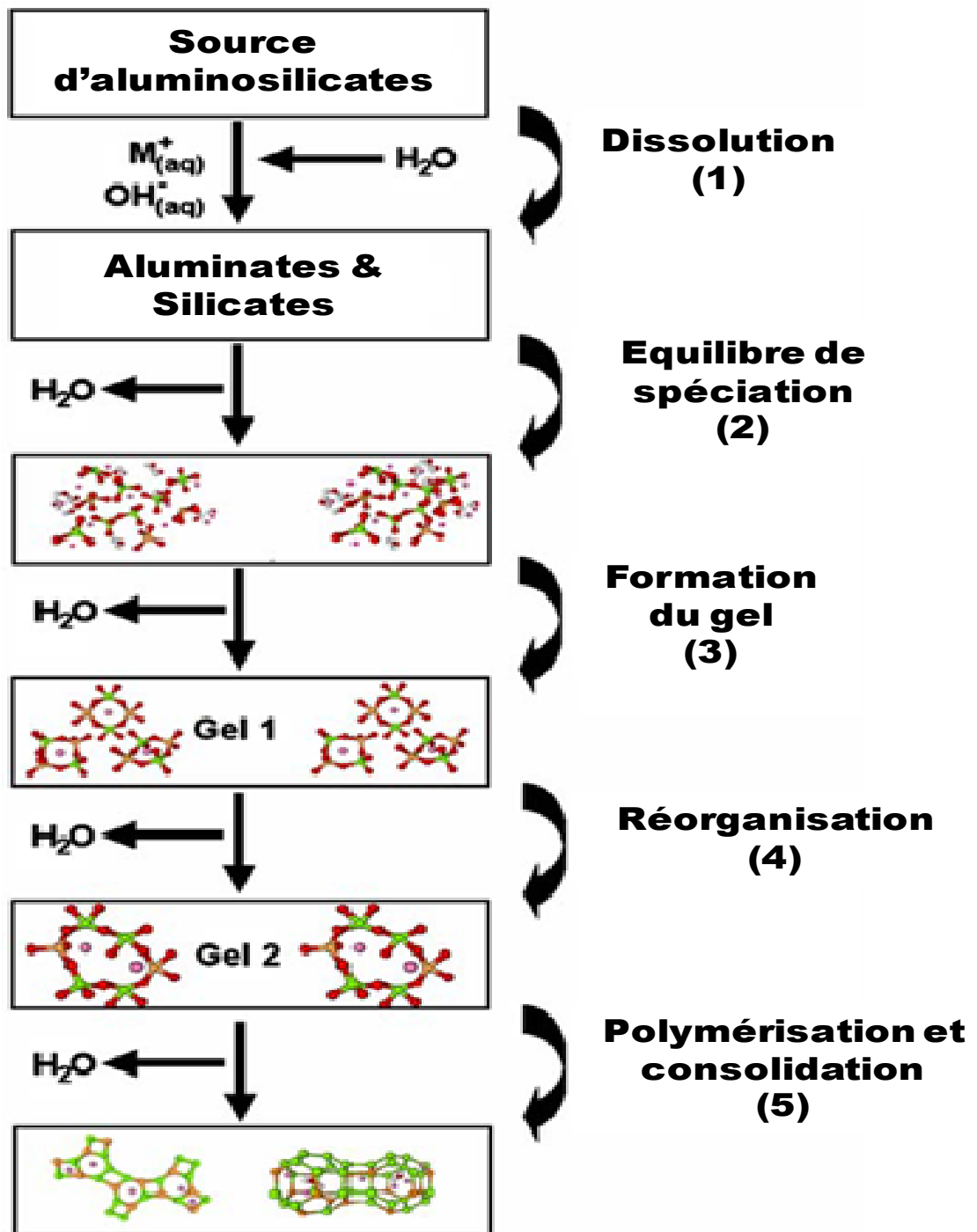


Figure 6: les étapes essentielles de géopolymérisation

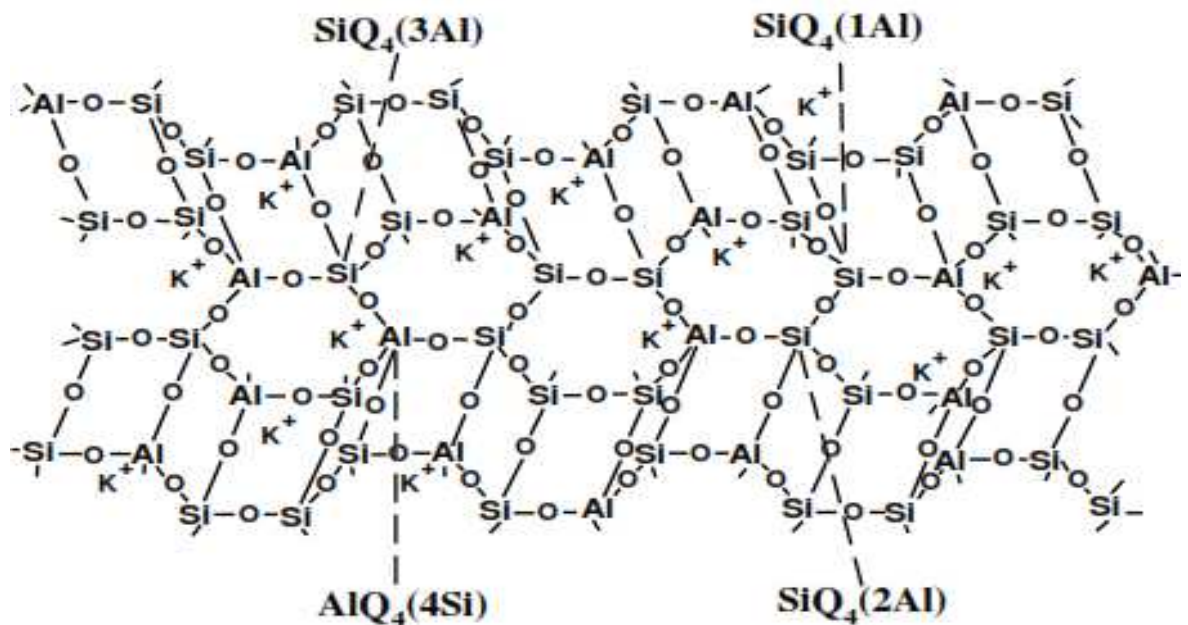


Figure 7: Structure proposée pour le géopolymère K-Poly(sialate-siloxo)

4. Propriétés des géopolymères

La synthèse des géopolymères à partir de diverses sources de matières premières aluminosilicates offre la possibilité d'obtenir des matériaux possédant des propriétés physiques et/ou chimiques variables. En effet la réaction de géopolymérisation a lieu à une température inférieure à 100 °C. En fonction des conditions de synthèse, les produits obtenus peuvent acquérir 70% de leurs propriétés mécaniques finales durant les quatre premières heures. En particulier, certains géopolymères présentent une résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa après 4 heures de maintien à 20°C. Après 28 jours, l'on obtient une résistance à la compression de l'ordre de 70 à 100 MPa. Par ailleurs les géopolymères résistent assez au feu et aux attaques acides, présentent un faible retrait et une bonne résistance aux cycles gel-dégel. [16, 27, 28, 29]

Plusieurs travaux montrent que la structure des géopolymères présente une faible perméabilité, favorisant leur utilisation pour l'immobilisation des métaux toxiques. D'après Davidovits, l'utilisation du ciment géopolymère dans le génie civil pourrait réduire les émissions de CO₂ de l'industrie cimentière actuelle de 80%. [16, 30, 31]

5. Utilisations des géopolymères

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

Dans le génie civil, on note l'élaboration de nouveaux ciments géopolymères à l'instar du ciment américain PYRAMENT ultra rapide et à haute performance, commercialisé aux États-Unis depuis 1988. Il est un produit idéal pour la réparation et la construction des pistes d'atterrissage en bétons. Dans l'aérospatiale, on note l'utilisation des moules et des outils en géopolymères réfractaires pour le coulage en toute sécurité des alliages très corrosifs Aluminium/Lithium à l'état liquide. Dans le domaine automobile, on note l'utilisation des composites carbone/ géopolymères pour la protection thermique des voitures de courses. Dans le domaine du traitement des déchets, on note l'utilisation des ciments géopolymères pour l'encapsulation des déchets toxiques et radioactifs[16].

Conclusion

Les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates constitués par un empilement de feuillets, tétraédrique et octaédrique, qui sont composés principalement respectivement par SiO_4^{4-} et Al^{3+} , entourés d'oxygène et d'hydroxyles. Selon le mode

d'organisation des tétraèdres et octaèdres, il peut être distinguées trois grandes familles de minéraux argileux : phylliteux, fibreux, et interstratifiés.

Grâce à leurs propriétés physicochimiques, les argiles deviennent des matériaux de choix pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour le stockage de déchets, le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique, la médecine ou encore l'élaboration de matériaux géopolymères en réagissant avec une solution alcaline.

Les géopolymères sont une classe de matériaux synthétiques obtenus à partir de certains matériaux aluminosilicates au cours de leur interaction avec un milieu très fortement basique. Ces géopolymères deviennent des matériaux de valeur économique et écologique, ils sont utilisés dans des domaines divers : génie civil, automobile, aérospatiale, métallurgie, fonderie non-ferreuse, plastiques, gestion des déchets, architecture, restauration des bâtiments, ...etc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Bouktah H «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister en chimie de l'université de Skikda-Algérie (2008).

- [2] Ferhat M « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des floculants minéral et biologique» mémoire de magister en Chimie de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou –Algérie (2012).
- [3] Kadouche S«Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux»Thèse de doctorat de l'université deMouloud Mammeri Tizi-Ouzou –Algérie .(2013).
- [4] Benguella B. « Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie (2009).
- [5] R. Stevens, Géologie-surv., Bull, 950 (1945) 101.
- [6] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau « Minéralogie des argiles », 1ère édition, Masson, Paris, 1963.
- [7] Essaidi N. « Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes» Thèse de doctorat DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES(2013).
- [8] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau « Minéralogie des argiles », tome II, 2ème édition, Masson, Paris (1982).
- [9] I. Horvath, G. Kranz, A thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements. Silikaty, 1980, vol. 24, p. 149-156.
- [10] Abdellaoui C. « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie (2007).
- [11] Kribi S.« Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage » Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliqués de Lyon-France (2005).
- [12] Aissa Mamoune S.M.« Caractérisation et modélisation des argiles de la région de Tlemcen en utilisant les réseaux de neurones » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie (2009).

- [13] S. Lee, Y.J. Kim, H.S. Moon, Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy- filtering transmission electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, vol. 82, p. 2841-2848.
- [14] K.E. Atchholi, E. Padayodi, J.C. Sagot, T. Beda, O. Samah, J. Vantomme, Thermomechanical behavior of the structures of tropical clays from Togo (wesr Africa) fired at 500 °C, 850 °C and 1060 °C, *Construction and building Materials*, 2012, vol. 27, p. 141-148.
- [15] S. Wild, J.M. Khatib, O. Farrell, Sulphate resistance of mortar containing ground brick calcined at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 1997, vol. 27, p. 697-709
- [16] Davidovits J. First international conference of alkaline cements and concretes: Properties of geopolymer cements. Kiev (Ukraine), 131-149 (1994).
- [17] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems". *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, p. 2997-3006.
- [18] V.D. Glukhovsky, "Soil silicates". Gosstroyizdat, Kiev, 1959.
- [19] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model". *Cem. Conc. Res.*, 2005, vol. 35 (6), p. 1204-1209.
- [20] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes". *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, 91 (1-3), p. 111-119
- [21] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, "Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A re-examination of existing results". *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 3075-3085.
- [22] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, "The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology". *Chem. Eng. Res. Des.*, 2005, vol. 83 (7A), p. 853-860.

- [23] J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, "Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products" (2006) *J. Hazard. Mater.*, 2006, vol. 139 (3), 506-513.
- [24] P. Duxson A. Fernández-Jiménez J.L. Provis, G.C. Lukey A. Palomo J.S.J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art". *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, p. 2917–2933.
- [25] T.W. Swaddle, J. Salerno, P.A. Tregloan, "Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates" *Chem. Soc. Rev.*, 1994, vol. 23 (5), p. 319-325.
- [26] T.W. Swaddle, "Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems". *Coord. Chem. Rev.*, 2001, vol. 219, p. 221–665.
- [27] R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, B. Subotic, F. Testa, "Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors. Part 1. Chemical and thermal properties". (1991) *Zeolites*, 1991, vol. 11 (8), p. 767-775.
- [28] I.I. Ivanova, R. Aiello, J.B. Nagy, F. Crea, E.G. Derouane, N. Dumont, A. Nastro, B. Subotic, F. Testa, "Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors. II. Multinuclear magnetic resonance characterization" *Micropor. Mater.*, 1994; vol. 3 (3), p. 245-257.
- [29] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties". *Colloid Surf. A*, 2005, vol. 269, p. 47-58.
- [30] Van Jaarsveld J. G. S. and Van Deventer J. S. J., The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I Theory and applications. *Minerals Engineering*, 10, 659-669 (1996).
- [31] Liew Y. M., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri A. M., Luqman M., KhairulNizar I. and Heah C. Y., Investigating the possibility of utilization of kaolin and the potential of metakaolin to produce green cement for construction purposes. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5, 441-449 (2011).

Partie B.

Partie expérimentale

Chapitre I. Matières premières et méthodes de caractérisation utilisées

Les propriétés de surface des argiles mettent en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux. Les substitutions, l'état d'empilement des feuillets et les impuretés sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface ainsi que la réactivité des minéraux argileux. D'où la nécessité de les caractériser avant tout usage.

1. Matières premières utilisées

Les deux échantillons étudiés sont notés B1 et B2 ; proviennent de la région de Berrechid (30 Km de Casablanca), se différencient par leur couleur ; rouge (B1) et grise (B2) (Figure 8).



Figure 8: Photographie des argiles utilisées B1 et B2

Ces argiles sont d'abord concassées, broyées, puis tamisées à 80 μm . La fraction dont le diamètre des grains est inférieur 80 μm est utilisée pour la suite de cette étude expérimentale.

2. Techniques de caractérisation des matières premières

a) Spectrométrie de Fluorescence X (XRF)

❖ Définition



La spectrométrie de fluorescence X (XRF) permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative, c'est-à-dire qu'elle permet d'identifier la nature et la quantité des atomes qui sont présents dans l'échantillon (liquide, céramique, polymères) à l'exception des éléments très légers (H, B, Be, Li,...). Malgré tous ces avantages, la Spectrométrie de fluorescence X contrairement à la diffraction des rayons X ne permet pas d'accéder à la structure cristalline des matériaux.

❖ Principe

Le principe de l'analyse est l'excitation d'échantillon avec un rayonnement standard (solicitation avec un tube à rayons X) en l'ionisant puis en analysant le rayonnement propre réémis par chaque échantillon.[2]

b) Analyse granulométrique (Granulométrie Laser)

❖ Définition

La granulométrie laser est une technique créée dans les années 1970. De façon générale elle permet la mesure de la taille des particules. Elle est basée sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule. Il existe deux modes de dispersion: sèche et humide.[2]

❖ Appareil utilisé

La distribution de la taille des grains a été déterminée à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser de type Mastersizer 2000. Cette technique permet la mesure de tailles comprises entre 0,05 et 900 μm . Les échantillons ont été analysés en voie humide.

❖ Mode opératoire et principe

Les particules d'un gramme du produit à étudier, préalablement dispersées dans 20 ml d'eau (ultrasons) ou mises en suspension dans un courant d'air, passent à travers un rayon laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille. La lumière



diffractionnée est recueillie par un détecteur multiéléments. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique appropriés. Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent). [3]

c) Surface spécifique (BET)

❖ Définition

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles.

❖ Appareil utilisé

Les mesures de surface sont obtenues avec un appareil Micrometrics de type Flow Sorb II 2300.

❖ Principe

La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.[4] A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. Les mesures sont effectuées à 77 °K, température à laquelle l'azote est liquide. Les échantillons sont classiquement placés dans une cellule de mesure plongeant dans l'azote liquide.

d) Pychnométrie à Hélium

❖ Définition

La pychnométrie à Hélium est une technique qui permet de déterminer la masse volumique d'un produit.



❖ Appareil utilisé

La détermination de la masse volumique des poudres a été faite à l'aide d'un pycnomètre à hélium automatique de type Micromeritics Accupyc 1330 (Norcross USA).

❖ Principe

Cette technique est utilisée aussi bien pour les poudres que pour les échantillons massifs. Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la pression P_1 régnant dans une chambre calibrée et de la pression P_2 dans la cellule contenant l'échantillon [5]. Elle repose sur la loi de Mariotte :

$$V_{ech} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

Avec :

V_{cell} : Le volume de la cellule, V_{exp} : le volume d'expansion ; Sont des constantes données par le constructeur.

P_1 : Pression de la chambre calibrée.

P_2 : Pression de la cellule contenant l'échantillon.

V_{ech} : Le volume de l'échantillon. Sa détermination permet d'estimer la masse volumique.

e) Angle de mouillage

❖ Définition

La mesure d'angle de mouillage caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions

interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par γ_{sl} , γ_{sv} et γ_{lv} sur la figure 10.[6]

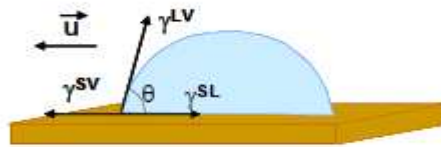


Figure 9: Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide

❖ Appareil utilisé

Tout au long de cette étude, les matières ont été caractérisées à l'aide d'un instrument optique récent de type Digidrop dont la description est détaillée sur la figure 11.

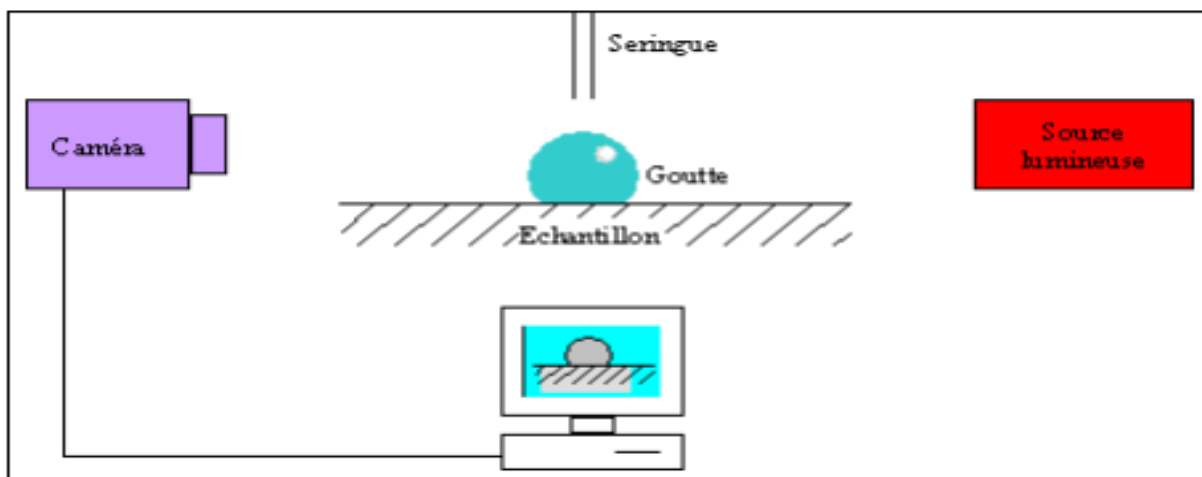


Figure 10: schéma simplifié de l'appareil de mesure de l'angle de mouillage.

❖ Mode opératoire

En pratique, une goutte d'eau ultra-pure, est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser. La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra.

Le logiciel Kinetics permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation.

f) Mouillabilité (ou demande en eau)

❖ Définition

La demande en eau d'une poudre, exprimée en $\mu\text{L/g}$, correspond au volume d'eau qui peut être absorbée par 1 gramme de poudre jusqu'à saturation. A cet équilibre, l'ensemble peut être représenté comme une association de particules dont les porosités intrinsèques et inter-particulaires sont comblées par le liquide. Cette grandeur dépend directement de la granulométrie, de la surface spécifique et de la morphologie de la poudre. Elle permet ainsi de caractériser la réactivité de la poudre vis-à-vis du liquide utilisé [7].

❖ Mode opératoire

L'évaluation de cette demande en eau a été effectuée de la façon suivante : un gramme de poudre est pesé puis déposé sur une lame de verre. A l'aide d'une micropipette, l'eau est ajoutée à la poudre (microlitre par microlitre) jusqu'à saturation visuelle de l'ensemble granulaire (Figure 11).

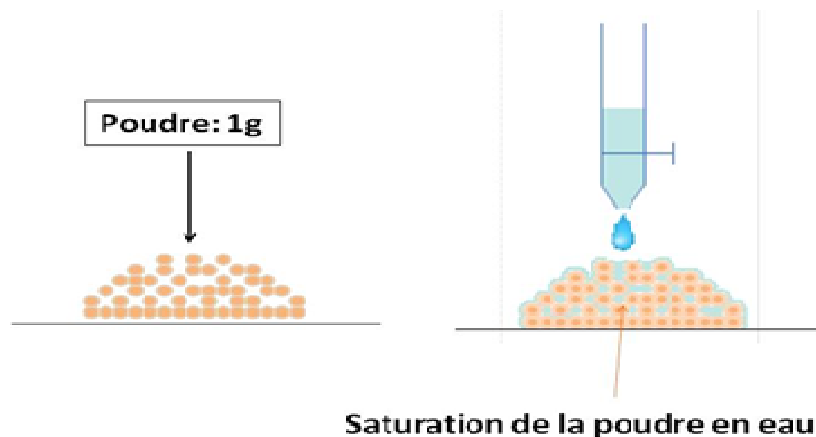


Figure 11: Schéma simplifié de la méthode de calcul de la mouillabilité d'une poudre

g) Diffraction aux rayons X

❖ Définition



La diffraction aux rayons X est une méthode classique de caractérisation des aluminosilicates, elle permet d'identifier les phases cristallines présentes et de mettre en évidence l'écartement entre les feuillets des argiles et de détecter la présence éventuelle d'autres phases.

❖ Appareil et méthode utilisés

Les différents diffractogrammes sur poudre présentés ont été obtenus par un appareil Bruker-AXS D 5005 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 5 et 70° avec un pas de $0,04^\circ$ et un temps d'acquisition de 2s. Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data). [3]

❖ Principe

Cette technique de caractérisation se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg :

$$2d_{\text{hkl}} \sin \theta = n \lambda$$

θ ($^\circ$) : angle de diffraction de rayons se traduisant par une raie d'intensité I.

d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire correspondant au plan (hkl)

λ (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé.

h) Spectroscopie d'absorption infrarouge (IRTF)

❖ Définition

La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) permet de déterminer les différents types de liaisons chimiques d'un échantillon de matériau. Les différents groupements



chimiques constitutifs de la matière possèdent des niveaux de vibrations qui correspondent à des énergies précises. Lorsque l'on excite une molécule à son énergie de vibration propre, celle-ci absorbe l'énergie incidente. Ce phénomène physique est utilisé dans l'étude par la spectrométrie IRTF. [5]

❖ Appareil utilisé

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil Thermo Fisher Scientific Nicolet 380 en mode transmission.

❖ Mode opératoire et principe

Des pastilles sont réalisées par pressage uniaxial à 5 bars à partir d'un mélange contenant une quantité de 150 mg de KBr et de 1,5 mg de produit à analyser. Un faisceau incident infrarouge est envoyé à travers la pastille à analyser, seules les longueurs d'onde correspondant à une énergie égale aux niveaux de vibration des molécules de l'échantillon sont absorbées. Les spectres obtenus présentent des bandes qui correspondent aux absorptions caractéristiques de différentes liaisons présentes dans l'échantillon de matériau. Le logiciel OMNIC (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

i) Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATD/ATG)

❖ Définition

L'analyse différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG) permet de caractériser le comportement d'un matériau lors d'une montée en température. Cette analyse met en évidence les changements d'états physico-chimiques par mesure de différence de température entre l'échantillon et un corps de référence d'une part (ATD) et par suivi de sa masse (ATG).

❖ Appareil utilisé

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil SDT Q600 (TA Instruments).

❖ Mode opératoire



Les analyses des argiles ont été réalisées sous air, entre la température ambiante et 1200 °C. Une quantité de l'échantillon à analyser est placée dans un creuset en platine avec deux rampes de 5 et 20 °C /min sous balayage d'air. L'échantillon et la référence sont placés dans deux creusets identiques en platine. [8]

3. Résultats et discussions

a) Composition chimique par Fluorescence X

La composition chimique des deux échantillons est consignée dans le tableau 2. De cette analyse, il ressort que les fractions argileuses contiennent d'importantes quantités de silice et d'alumine, avec un titre en fer assez important, tandis que les autres éléments sont présents avec des faibles teneurs.

Ces résultats laisseraient penser que le quartz et les aluminosilicates sont prédominants dans cette fraction argileuse. Les rapports massiques Si/Al sont voisins de 1, ce qui indiquerait une forte teneur en kaolinite.

Tableau 2 : Composition chimique (% massique) des échantillons B1 et B2.

Eléments	Si	Al	Fe	K	Ca	Ti	Mn	Na
B1	26,6	14,4	5,7	3,3	1,1	0,8	0,1	-
B2	27,1	14,7	5,4	3,5	0,3	0,8	-	-

b) Granulométrie



A partir des courbes granulométriques (Figure 12), il a été évalué pour chaque argile le diamètre maximum correspondant à un volume cumulé de 10%, 50 % (D_{50}) et 90 % (D_{90}) du volume total des particules.

Les deux échantillons ont un caractère fin. En effet, plus de 90% des grains ont une taille égale à 18 μm pour B1 et 20 μm pour B2, 50% des grains ont une taille de 7 μm , et 10% ont une taille très fine de 2 μm , pour les deux échantillons.

c) Surface spécifique S_{BET}

Les valeurs de surface spécifique des échantillons B1 et B2 sont respectivement de 18 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et 19 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. La surface spécifique plus élevée observée pour B2 indique qu'il est plus riche en kaolinite que B1. En effet, d'après Ferrari et Gualtieri [9], la Kaolinite conduit toujours à des surfaces proches de 20 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

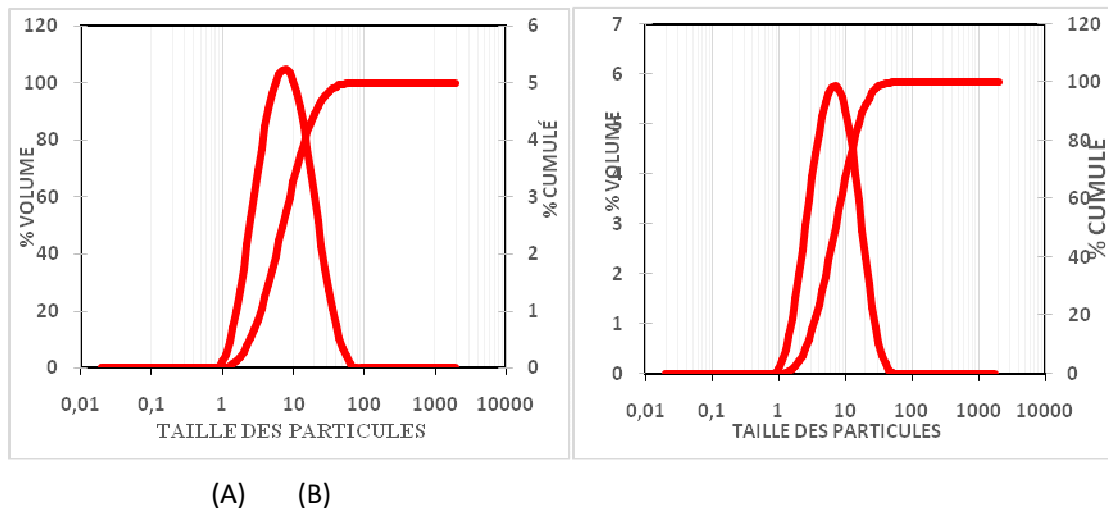


Figure 12: Distribution en taille des particules pour les argiles (A) B1, (B) B2.

d) Masse volumique

La masse volumique mesurée pour les deux échantillons sont pratiquement égales ; 2,75 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ pour B1 et 2,74 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ pour B2.

e) Angle de mouillage



Les valeurs des angles de mouillages des échantillons B1 et B2 sont respectivement $27,5^\circ$ et $20,6^\circ$. B1 présente donc un angle de contact plus important que celui de B2.

f) Mouillabilité (demande en eau)

Les valeurs de mouillabilités de B1 et B2 sont respectivement de $276 \mu\text{l.g}^{-1}$, $417 \mu\text{l.g}^{-1}$ cette grandeur, dépend directement de surface spécifique, de la granulométrie et de l'angle de mouillage, elle confirme donc les résultats trouvés préalablement, en montrant que, l'échantillon B2 présentant une Surface spécifique importante et un angle de mouillage petit, possède une grande valeur de mouillabilité. Ce qui permettrait de dire que l'argile B2 est plus réactive que B1.

g) Diffraction aux rayons X

Afin de déterminer les minéraux constitutifs des argiles B1 et B2, une analyse par diffraction aux rayons X a été menée et les diffractogrammes sont représentés sur la **Figure 13**.

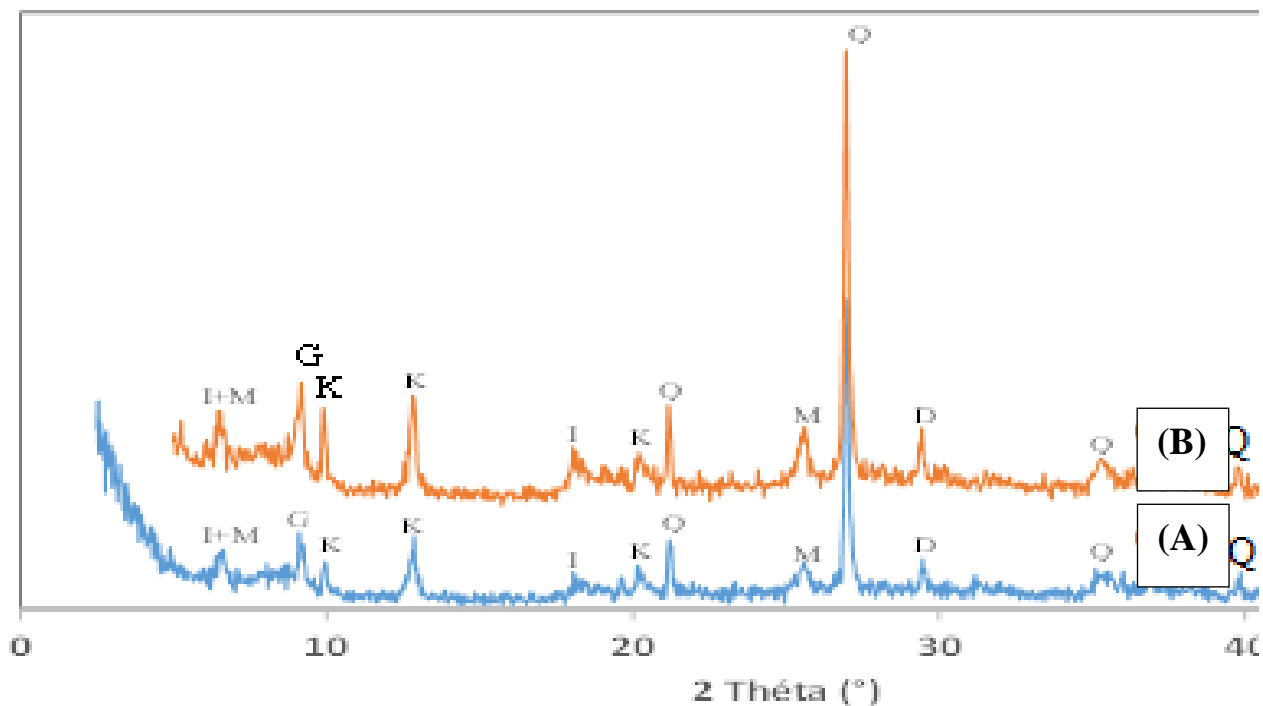


Figure 13: Diffractogrammes de l'argile B1 (A) et B2 (B) à 25°C

(Q: Quartz, K: Kaolinite, I: Illite, M: Muscovite, D: Dolomite, H: Hematite, G: Gypse).

Les diffractogrammes superposés révèlent la présence du quartz, minéral non argileux principal, la kaolinite, l'illite, en plus de la présence de la dolomite, de la muscovite, et du gypse dans les deux argiles. [10]

- Les deux types d'argile sont donc composés de mêmes phases minérales, seules les intensités sont différentes.

h) Infra-rouge à transformée de Fourier

L'examen des spectres IRTF des argiles B1 et B2 (figure 14) fait apparaître des bandes d'adsorption identiques pour les deux argiles qui se présentent comme suit: [11, 12]

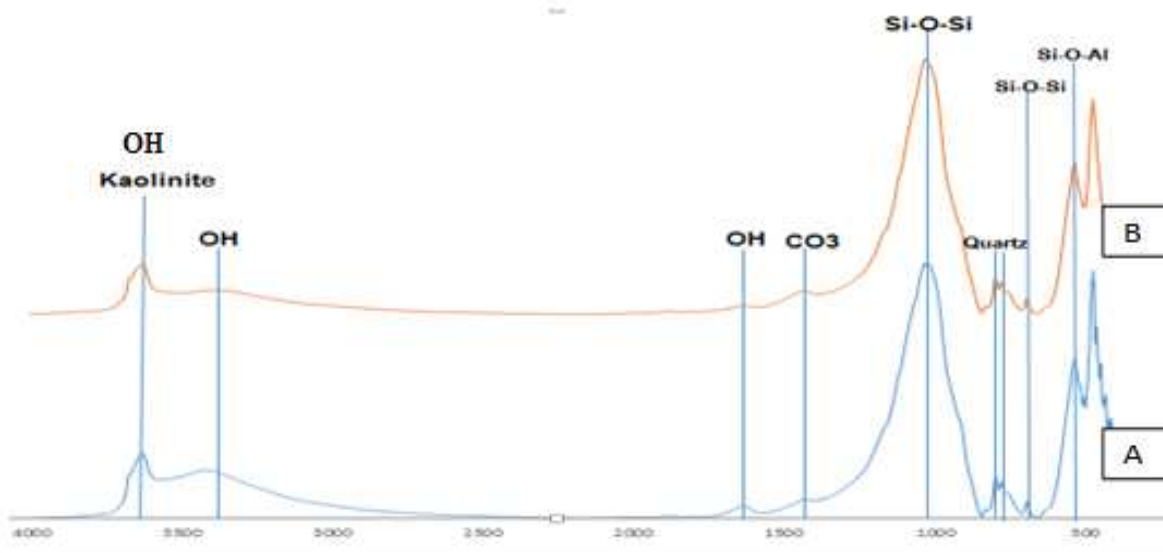


Figure 14: spectres IRTF des argiles brutes B1 (A) et B2 (B).

Tableau 3 : Liaisons correspondantes aux bandes observées sur le spectre infrarouge



Fréquence	Bandes correspondantes
- 3634 et 3411 cm^{-1}	- Vibration des liaisons hydroxyles (OH) de la Kaolinite.
- 1639 cm^{-1}	- Bandes relatives aux groupements hydroxyles.
- 1433 cm^{-1}	- Les carbonates CO_3 .
- 1024 et 558 cm^{-1}	- Vibration des liaisons Si-O-Si.
- 797-779 cm^{-1}	- Bandes relatives au doublet de Quartz.
- 697 cm^{-1}	- Liaisons Si-O-Al.

Les résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge, confirment l'existence des phases minérales trouvés dans la diffraction aux rayons X.

Les bandes relatives de CO_3 confirment l'existence de la Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), et celles relatives aux liaisons Si-O-Si et Si-O-Al sont caractéristiques de la Muscovite et la Kaolinite. Et le doublet observé vers 797-779 cm^{-1} confirme l'existence du quartz.

i) Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle

Les Figure 15 et 16 présentent, les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) réalisées sur les échantillons B1 et B2.

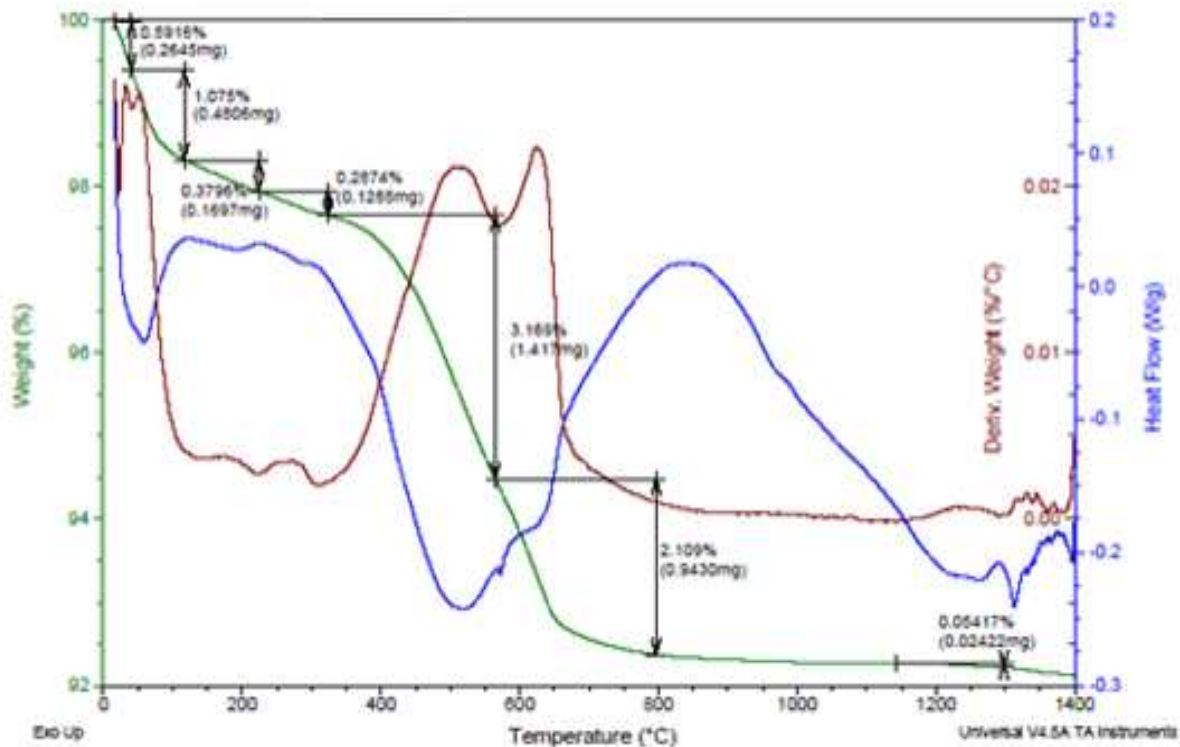


Figure 15: Courbes d'analyse thermique de B1.

L'analyse thermique révèle pour l'argile B1

- Un phénomène endothermique vers 50°C qui s'accompagne d'une perte de masse de 0,59% caractéristique de départ de l'eau physiosorbée.
- Un phénomène endothermique vers 150°C qui s'accompagne d'une perte de masse de 1,075%. C'est la déshydratation du gypse.
- Un phénomène endothermique qui commence vers 350°C qui s'accompagne d'une perte de masse de 3,46%. C'est la déshydroxylation : la kaolinite cristallisée ($2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se transforme en métakaolin amorphe ($2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3$) après départ de l'eau de constitution.
- Un phénomène endothermique vers 573°C qui correspond à la transformation du quartz α en quartz β .
- Un phénomène endothermique vers 650°C auquel est associée une perte de masse de 2,11% relative à la déshydroxylation de l'illite.
- Un phénomène exothermique vers 900°C qui ne s'accompagne pas d'une perte de masse. C'est la réorganisation structurale.

- La perte de masse observée vers 1150°C pourrait indiquer la présence d'autres phases minérales.
[13, 14, 15]

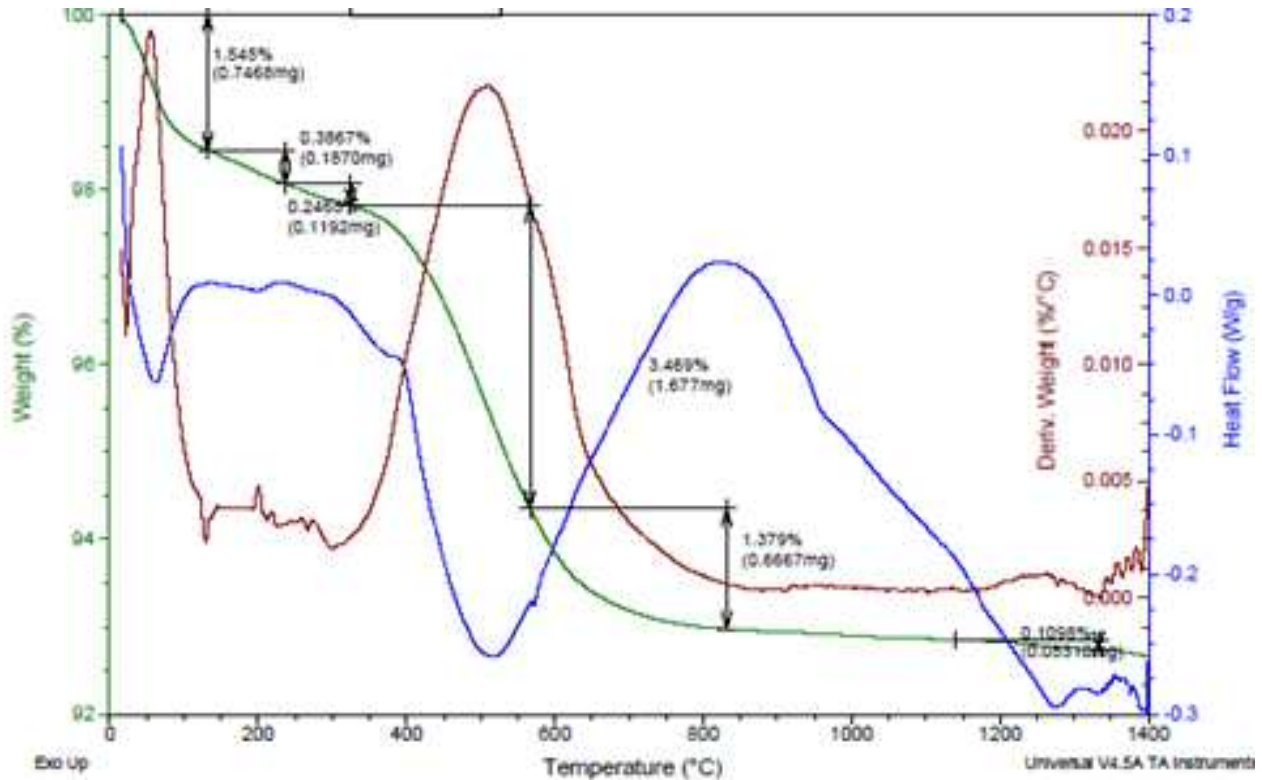


Figure 16: Courbes d'analyse thermique de B2.

Et pour l'argile B2 il a été observé :

- un premier pic endothermique couplé à une perte de masse de 1,54% aux environs de 120 °C, qui est liée au départ d'eau physisorbée.
- Un deuxième pic endothermique vers 200°C couplé à une perte de masse de 0,62% peut être attribué à une perte d'eau du gypse.
- Un troisième pic endothermique qui commence à partir de 400 °C couplé à une perte de masse de 3,47% est relatif à la déshydroxylation de la kaolinite.
- Une perte de masse relative observée vers 570°C de 1,37% est relative à la déshydroxylation de l'illite.[13, 14, 15]



Les valeurs des pertes de masses ont permis de calculer les compositions minéralogiques des deux échantillons B1 et B2 qui sont reportées dans le tableau4.

Tableau 4 : La composition minéralogique des échantillons B1 et B2

%	Argile B1	Argile B2
% Kaolinite	24,7	25,2
% Illite	23,32	15,1
% Gypse	5,14	3,03
% Quartz	34,97	39,5

L'argile B2 présente un pourcentage de kaolinite (25,2%) plus important que B1 (24,7%) qui est plus riche en illite (23,32%) (Micas) et gypse (5,14%).

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter l'origine des argiles utilisées comme matière première et les différentes techniques de préparation d'échantillons et de caractérisation chimique, structurale, microstructurale, et thermique utilisées.



Durant cette étude deux argiles ont été utilisées, qui se différencient par leur couleur ; rouge (B1) et noire (B2). Elles ont été d'abord concassées, broyées et tamisées à 80 μm . leurs caractéristiques ont été déterminées par différentes méthodes expérimentales à savoir : granulométrie, Surface BET, Mouillabilité, analyses thermiques ATD/ATG, angle de mouillage, IRTF et la diffraction aux rayons X.

Les résultats expérimentaux permettent de conclure que ; Les fractions argileuses sont composées principalement de la silice et d'alumine. Elles sont constituées de trois minéraux argileux ; la kaolinite, l'illite/micas et la muscovite. L'argile B2 est plus riche en kaolinite que B1, qui contient plus d'illite associée au quartz.

Les mesures de surface spécifique, granulométrie, angle de mouillage et mouillabilité, révèlent une réactivité meilleure pour l'échantillon B2.

Chapitre II. Les tests de faisabilité des matériaux géopolymères à base d'argile marocaine

1. Matières premières

Les matières premières utilisées dans cette partie expérimentale sont :

- l'argile B2 brute.



-
- L'argile B2 calcinée à une température de 750°C pendant 5h.
 - L'hydroxyde de sodium NaOH(pastilles) d'une pureté de 97%. de la société « Alfa Aesar ».
 - Solution de silicate de sodium (Betol 39T) : de composition 27,5% de SiO₂ et de 8,3% de Na₂O ; fournie par « Chemicallabs (USA).

2. Méthodes de caractérisation utilisées

Les méthodes utilisées dans cette partie sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre I à savoir ; Granulométrie Laser, Surface spécifique BET, mouillabilité, angle de mouillage, densité, DRX, et IRTF. Ces techniques sont utilisées spécialement pour caractériser l'argile B2 et B2 calcinée.

Les matériaux élaborés à base d'argile marocaine, ont été testés manuellement en se basant sur des références bibliographiques, pour vérifier le résultat de la faisabilité

3. Résultats de caractérisation de l'argile B2 calcinée

a) Granulométrie

L'analyse granulométrique (figure 17) montre qu'après calcination de l'argile B2 la granulométrie des particules a augmenté. La population centrée de cette dernière devient de 12 µm alors qu'elle était avant calcination de 7 µ.

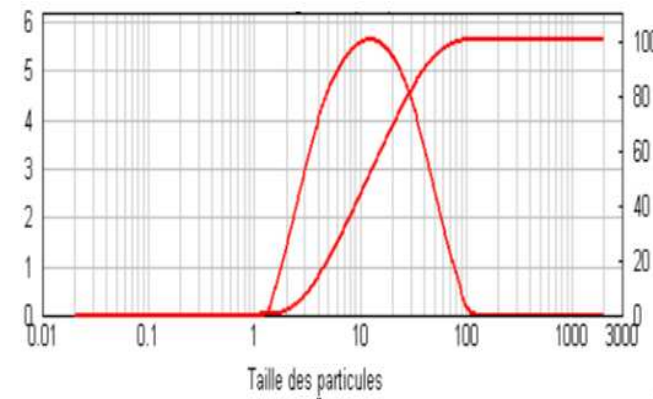


Figure 17: Distribution granulométrique de B2 calcinée

b) Surface spécifique BET

La valeur de la surface spécifique de B2 calcinée est de $13\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette grandeur reste de manière certaine liée à la taille des particules, qui a augmenté lors du traitement thermique, ce qui permet de comprendre la chute de la surface spécifique après calcination.

c) Angle de mouillage

La valeur de l'angle de mouillage de B2 calcinée est de 22° .

d) Mouillabilité

La valeur de la mouillabilité de B2 calcinée est de $324\ \mu\text{l}.\text{g}^{-1}$. Il présente donc une mouillabilité moins importante. Ceci peut être expliqué par la disparition des carbonates, qui absorbent de l'eau, lors du traitement thermique de l'argile.

e) Masse volumique

La masse volumique de B2 après calcination n'a presque pas changé ($2,35\ \text{g}.\text{cm}^{-3}$).

f) Diffraction des rayons X

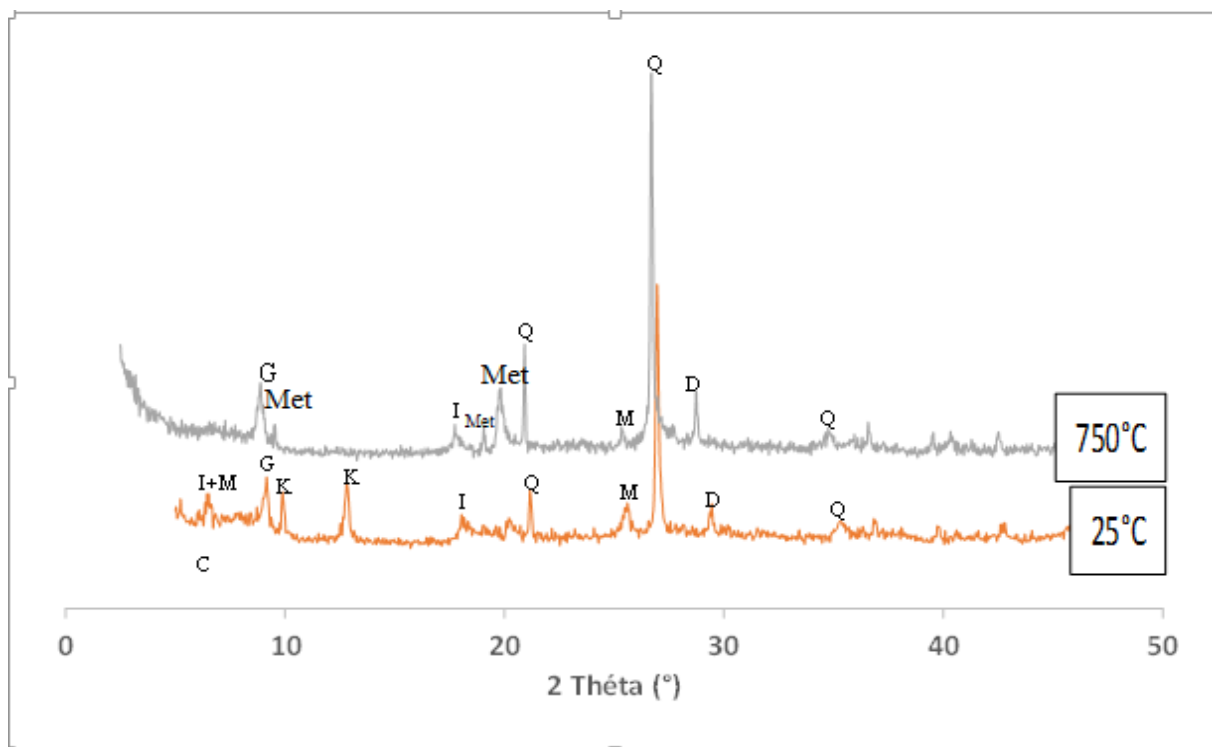


Figure 18: Diffractogrammes de l'argile B2 brute et calcinée à 750°C

(**Q**: Quartz, **K**: Kaolinite, **Met** : Métakaolin, **I**: Illite, **M**: Muscovite, **D**: Dolomite, **H**: Hematite, **G**: Gypse).

La superposition des diffractogrammes (figure 18) montre la disparition des pics caractéristiques de la de la kaolinite suite au traitement thermique, et l'apparition de pics caractéristiques du métakaolin. Ceci peut être expliqué par la transformation de la Kaolinite en métakaolin. Par contre, les pics relatifs au quartz, illite, muscovite, gypse et dolomite persistent.

g) Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

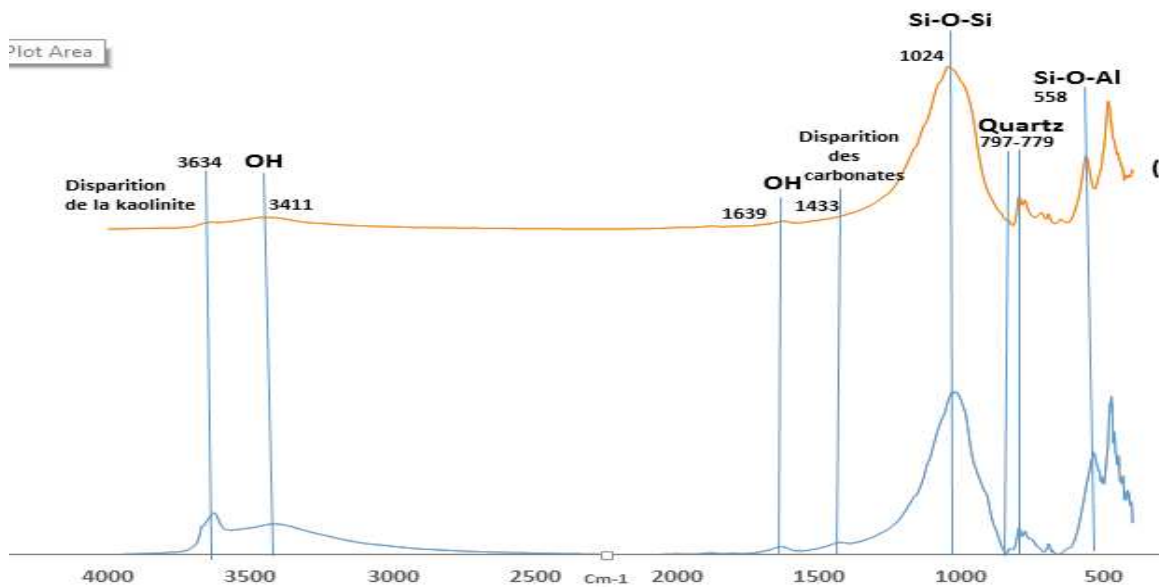


Figure 19: Spectres IRTF de l'argile B2 avant et après calcination.

Tableau 5 : Les liaisons observées par IRTF après calcination

Fréquence	Bandes correspondantes
- 1639 cm^{-1}	- Bandes relatives aux groupements hydroxyyles.
- 1024 et 558 cm^{-1}	- Vibration des liaisons Si-O-Si.
- 797-779 cm^{-1}	- Bandes relatives au doublet de Quartz.
- 697 cm^{-1}	- Liaisons Si-O-Al.

Les résultats de l'IRTF (figure 19) vont dans le même sens avec les résultats de la DRX. En effet les bandes caractéristiques de la Kaolinite et des carbonates sont disparus suite au traitement thermique. Par contre les bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si, Si-O-Al et celles du Quartz persistent.

4. Essais d'élaboration de matériaux géopolymères à base d'argile B2 et B2 calciné

Afin d'évaluer la faisabilité des matériaux consolidés à base d'argile B2 brute et calcinée, plusieurs essais ont été effectués.

a) Protocole expérimental



Dans un bécher en téflon, les pastilles d'hydroxyde de Sodium sont dissoutes dans une solution de Betol 39T par agitation magnétique. Ensuite, l'argile est ajoutée selon différentes proportions. Le mélange obtenu est coulé dans un tube fermé en polystyrène et laissé se consolider à température ambiante (figure 20).

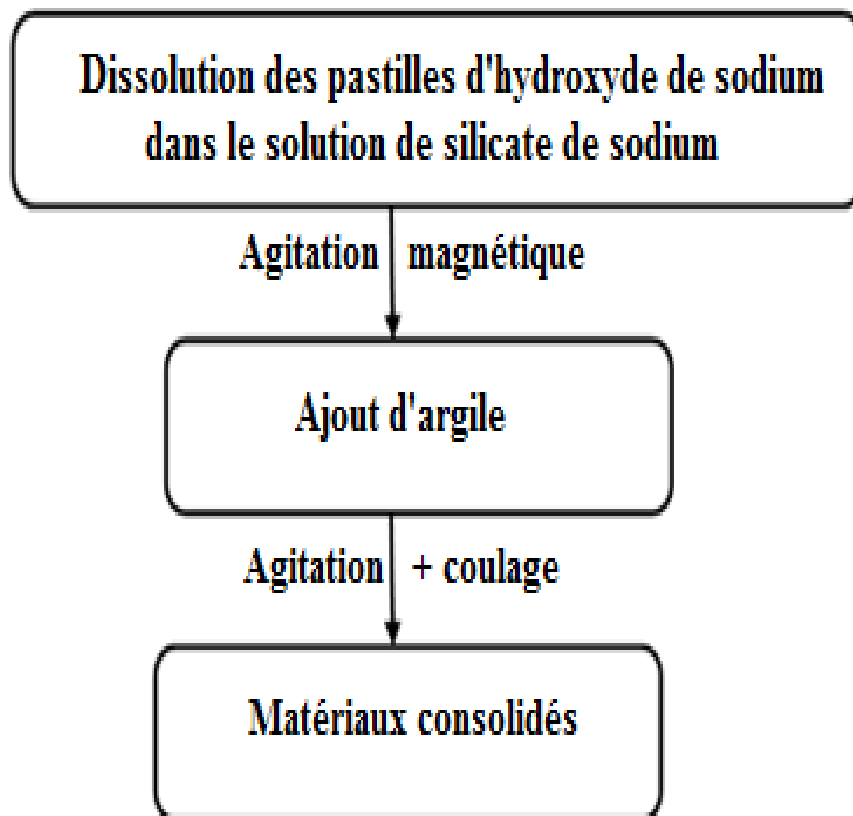


Figure 20: Protocole expérimental de synthèse de matériaux géopolymères

b) Nomenclature

Les matériaux élaborés sont référencés sur le tableau 6 selon la nomenclature suivante : $^{SiNa/NaOH}_M B2/B2Ca/H_2O$ avec :

- SiNa est la masse de Betol 39T introduite dans le mélange.
- NaOH est la masse de l'hydroxyde de Sodium introduite dans le mélange.



- B2 est la masse de l'argile B2 non calcinée.
- B2Cal est la masse de B2 calcinée introduite dans le mélange.
- H₂O est la quantité d'eau en Cm³ introduite dans le mélange.

Tableau 6 : Lanomenclature des échantillons élaborés.


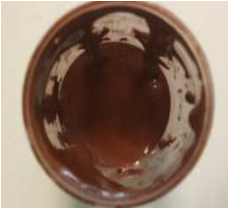


Nomenclature	Matières premières				Rapport		
	B2	B2Cal	SiNa	NaOH	H2O	Si/Na	Si/Al
15/2,28 M ^{12/0/0}	12	-	15	2,28	-	1,3	1,9
15/2,28 M ^{6/6/0}	6	6	15	2,28	-	1,3	1,9
15/2,28 M ^{0/12/0}	-	12	15	2,28	-	1,3	1,9
15/2,28 M ^{0/18/0}	-	18	15	2,28	-	1,92	1,96
15/2,28 M ^{0/24/0}	-	24	15	2,28	-	2,5	1,8
13/2,28 M ^{0/24/0}	-	24	13	2,28	-	2,6	1,9
13/2,28 M ^{0/24/5}	-	24	13	2,28	5	2,6	1,9

c) Synthèse des échantillons




Un géopolymère est un matériau consolidé d'aspect lisse, homogène et brillant. Si le matériau est consolidé et il n'a pas les caractéristiques déjà citées alors il est appelé matériau consolidé par collage. Les matériaux sédimentés aussi appelé stratifiés sont des matériaux constitués de plusieurs phases.

Tableau 7 : Photos des matériaux élaborés

Echantillon	Observations
-------------	--------------

<p>15/2,28 M 12/0/0</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - L'échantillon 1 donne une couleur grise avec une texture de gel peu visqueux à $t=0$ et ne présente aucun changement après 24h. - Il est consolidé après avoir passé 48h à l'étuve, mais il donne un aspect collant à la touchée.
<p>15/2,28 M 0/12/0</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - L'échantillon 2 est caractérisé par une couleur de rouille avec une texture de gel visqueux à $t=0$ et présente une viscosité plus importante après 24h. - Il donne une texture de boue après 48h à l'étuve.
<p>15/2,28 M 6/6/0</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - L'échantillon 3 se caractérise par une couleur marron avec une texture visqueuse à $t=0$ et ne présente aucun changement après 24h. - Il présente le même caractère du 1^{er} échantillon après 48h à l'étuve.
<p>15/2,28 M 0/18/0</p>  <p>Echantillon</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Après avoir chargé la composition en argile B2 calciné, il devient plus visqueux et il sèche plus rapidement. - Après avoir passé 48h à l'étuve il est consolidé, mais il donne une surface rugueuse. <p>Observations</p>



<p>15/2,28 M 0/24/0</p> 	<ul style="list-style-type: none">- L'échantillon était difficile à mélanger.- Il donne une pâte très visqueuse et sèche rapidement.- Après 72h à l'étuve l'échantillon il est consolidé, lisse, et brillant.
<p>13/2,28 M 0/24/0</p> 	<ul style="list-style-type: none">- L'échantillon était très difficile à mélanger- Il sèche immédiatement.- Après 72h à l'étuve il est consolidé, lisse et brillant.
<p>13/2,28 M 0/24/5</p> 	<ul style="list-style-type: none">- L'ajout de l'eau a facilité le mélange de l'échantillon, et a contribué à une petite variation de la coloration.- Après 72h à l'étuve il est consolidé, lisse et brillant.

En se basant sur les travaux Gao et al [16], deux types de matériaux ont été identifiés, et répertoriés sur le ternaire Si-Al-Na/O (figure 21).

- Les géopolymères pour les mélanges $^{13/2,28}M^{0/24/0}$, $^{13/2,28}M^{0/24/5}$, $^{15/2,28}M^{0/24/0}$, $^{15/2,28}M^{0/18/0}$
- Les matériaux stratifiés pour les mélanges $^{15/2,28}M^{6/6/0}$, $^{15/2,28}M^{0/12/0}$, $^{15/2,28}M^{12/0/0}$.

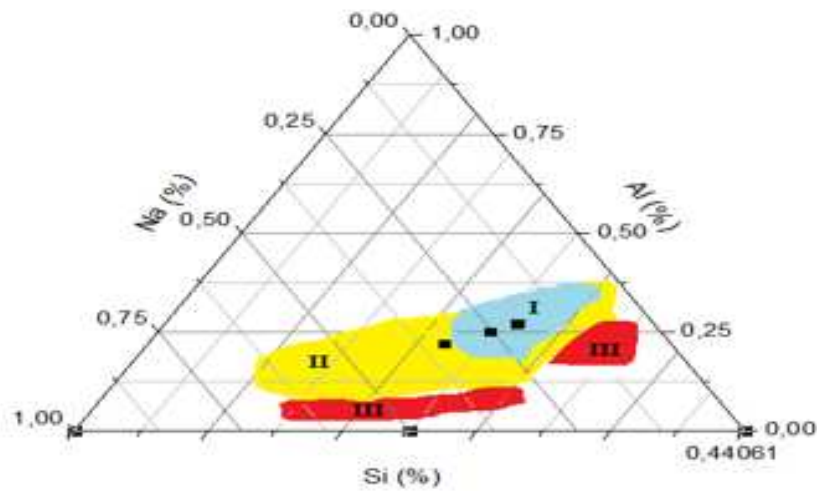


Figure 21: Positions des mélanges synthétisés sur le ternaire Si-Al-Na/O (I géopolymère, II matériaux stratifiés, III matériaux consolidés)



Conclusion

Pour tester la faisabilité de matériaux géopolymère les argiles B2, et B2 calcinée ont été choisies comme matières premières, vue leur bonne réactivité comparées à B1.

Sous la lumière des résultats obtenus, il est possible de faire la comparaison entre l'argile B2 brute et calcination (tableau 8)

Tableau 8: Les caractéristiques de l'argile B2 avant et après calcination :

Argiles	T°C	Granulométrie (μm)			S_{BET} (m^2/g)	Mouillabilité ($\mu\text{l/g}$)	Densité (g/cm^3)	Angle de mouillage ($^\circ$) ($\pm 0,5$)
		D10	D50	D90				
B2	25	2	7	18	19	417	2,74	20,6
B2	750	3	12	41	13	324	2,35	22,0

- Suite à la calcination de B2, son pourcentage Kaolinitique s'est transformé en métakaolin en créant plus de désordre dans sa structure.
- La surface spécifique et mouillabilité ont chutés, et la granulométrie a augmenté.
- ce qui peut être expliqué par la disparition de liaisons CO_3 , et de la silice caractéristique de la kaolinite qui absorbent de l'eau et provoquent le gonflement des particules de l'argile.

Différentes tests d'essais d'élaboration de matériaux géopolymères ont été faits à base des argiles B2 brute et calcinée.

En se basant sur les références bibliographiques et les caractérisations manuelles, les matériaux élaborés peuvent être identifier selon deux familles de matériaux

- Les matériaux géopolymères pour les mélanges $^{13/2,28} \text{M}^{0/24/0}$, $^{13/2,28} \text{M}^{0/24/5}$, $^{15/2,28} \text{M}^{0/24/0}$, $^{15/2,28} \text{M}^{0/180}$.
- Les matériaux stratifiés pour les mélanges $^{15/2,28} \text{M}^{6/6/0}$, $^{15/2,28} \text{M}^{0/12/0}$, $^{15/2,28} \text{M}^{12/0/0}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



-
- [1] K. K. Rambure «vers de nouvelles matrices minérales pour l'immobilisation et la valorisation des déchets ultimes de l'incinération des déchets ménagers» thèse de doctorat de L'UNIVERSITÉ DE PARIS EST (2013).
- [2] Stéphane Gutierrez. GRANULOMÉTRIE LASER. Professionnel en caractérisation des matériaux LCG/CCM/IMSI/UdeS (consulté le 07/05/2015).
- [3] Essaidi N. « Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes» Thèse de doctorat DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES (2013).
- [4] *Biophy research. Angle de contact. Experts en analyse des surfaces et interfaces dans les matériaux.* (Consulté le 17/05/2015).
- [5] HENON.H. « Elaboration de matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée» Thèse de doctorat DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES (2012).
- [6] BELAIDI.N. « Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane» mémoire de magistère de L'UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM (2010).
- [7] F.VILLIERAS. «Etudes des Modifications des Propriétés du Talc et de chlorite par Traitement Thermique» Thèse de doctorat DE Institut National Polytechnique de Lorraine (2012).
- [8] K.L. Konan « Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium» thèse de doctorat de L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES (2006).
- [9] M. Robert, Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Masson, Paris, 1996.
- [10] P. Pialy, Etude de quelques matériaux argileux du site de lembo (Cameroun): minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Université de Limoges, 2009.
- [11] A.M. Qtaitat, N.I. Al-Trawneh, Characterization of kaolinite of the Baten EL-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy. SpectrochimicaActa Part A, 2005, vol. 61, p. 1519-1523.



- [12] H. VanOlphen, J.J. Fripiat, Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Oxford: Pergamon Press, 1979, vol. 49, p. 243-284.
- [13] G. Brown, G.W. Brindley, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. 2e éd. London : Mineralogical Society, Monograph, 1984, p. 305-360.
- [14] H.T.S. Britton, S.J. Gregg, G.W. Winsor, The calcination of dolomite. Part I.-the kinetics of the thermal decomposition of calcite and of magnesite. Transactions of Faraday Society, 1952, vol. 48, p. 63-69.
- [15] J.E. Comfor, R. B. Fischer, W.F. Bradley, Mullitization of kaolinite. Journal of American Ceramic Society, 1948, vol. 31, p. 254-259.
- [16] X. Gao, A. Autef, E. Prud'homme, P. Michaud, S. Basma, E. Joussein, S. Rossignol, «Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al-Si-K/O ternary diagram», J. Sol-Gel Sci, 2012.

Conclusion générale

Ce travail a été initié afin de comprendre les mécanismes de formation de matériaux consolidés à base de matériaux argileux en présence d'un milieu basique. La finalité était d'établir une relation entre la réactivité des matières argileuses naturelles, dépendante de leurs propriétés intrinsèques en relation avec les propriétés des matériaux formés

Dans cette étude deux minéraux argileux ont été utilisés, provenant de la carrière de Berrechid qui se situe à 30 Km de Casablanca, qui se différencient par leurs couleurs ; dont l'une est rougenoté B1 et l'autre est noire noté B2. Ces derniers ont été caractérisés par différentes méthodes expérimentales physicochimiques et structurales.



La caractérisation structurale des matières premières a révélé une similarité de composition : les deux argiles sont composées principalement de trois phases minérales d'où la kaolinite, l'illite et la dolomite, elles sont donc dites des minéraux illito-kaolinitique. En outre les valeurs de perte de masse en relation avec la composition molaire de chaque argile ont permis de calculer leurs compositions minéralogiques, ce qui a montré que l'argile B2 est plus riche en Kaolinite (25%) contre (24%) pour l'argile B1 qui contient plus d'illite (23%) et de Gypse (5%).

La caractérisation physicochimique a révélé une distribution granulométrique similaire pour les deux argiles, mais une surface spécifique et une mouillabilité plus importante pour l'argile B2 et un angle de mouillage plus important pour B1.

Toutes ces données peuvent amener à conclure que l'argile B2 est plus réactive en milieu basique que l'argile B1. D'où l'intérêt de l'utiliser pour l'élaboration de matériaux consolidés.

L'argile B2 a subi donc un traitement thermique qui a permis de transformer son pourcentage kaolinique en métakaolin selon 5 étapes :

- A 100°C départ d'eau physisorbée.
- A 200°C départ de l'eau de gypse.
- A 400 °C déshydroxylation de la kaolinite.
- A 700 °C déshydroxylation de l'illite.
- A 900°C réorganisation structurale.

Les échantillons de matériaux consolidés synthétisés peuvent être répartis en trois catégories :

- (i) La première concerne les matériaux consolidés à base de l'argile B2 brutes.
- (ii) La seconde concerne les matériaux consolidés à base d'un mélange d'argile B2 brute et calcinée.
- (iii) La troisième est constituée de matériaux élaborés à base d'argile B2 calcinée.



En se basant sur les travaux de Gao et Al, deux types de matériaux ont été obtenus selon les rapports Si/Al et Si/Na :

- ✓ Les matériaux géopolymères pour les mélanges $^{13/2,28} M^{0/24/0}$, $^{13/2,28} M^{0/24/5}$, $^{15/2,28} M^{0/24/0}$, $^{15/2,28} M^{0/18/0}$
- ✓ Les matériaux stratifiés pour les mélanges $^{15/2,28} M^{6/6/0}$, $^{15/2,28} M^{0/12/0}$, $^{15/2,28} M^{12/0/0}$. Les compositions préparées peuvent être répertoriées dans le ternaire Si-Al-Na-O

Les compositions préparées ont été répertoriées dans une ternaire de référence Si-Al-Na-O. Leurs propriétés d'usage peuvent être évaluées en mesurant leur résistance à la compression (détaillées en Annexe).

Annexe

Evaluation des propriétés d'usage : Essai de compression

L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à deux forces axiales opposées. L'échantillon est placé entre les plateaux d'une presse. La vitesse de descente du plateau supérieur doit être fixée. Le plateau inférieur est en liaison rotule avec le bâti de la presse afin de palier au défaut de parallélisme des surfaces inférieures et supérieures de l'échantillon. La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette, calculée d'après l'équation suivante :

$$\delta = \frac{4 \times 10^8 \times F}{\pi \times D^2}$$

Avec δ ; la résistance à la compression de l'éprouvette en MPa, F ; la Charge maximale supportée par l'éprouvette en kN et D le diamètre de l'éprouvette en mm.

La Figure 22, montre un exemple de mesure en compression ainsi qu'un exemple de courbe d'évolution de la contrainte en fonction du temps.

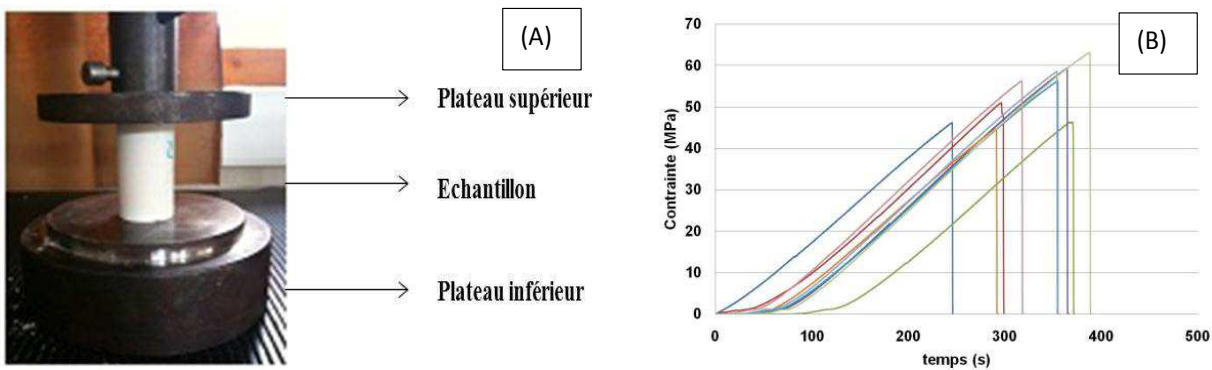


Figure 22: exemples (A) de mesure en compression et (B) d'évolution de la contrainte en fonction du temps pour un matériau consolidé