



**HAL**  
open science

# Matières premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion

Marthe Tatiana Diatta

► **To cite this version:**

Marthe Tatiana Diatta. Matières premières argileuses du Sénégal: caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion. Matériaux. Université de Limoges; Université Assane Seck (Ziguinchor, Sénégal), 2016. Français. NNT: 2016LIMO0026 . tel-01364772

**HAL Id: tel-01364772**

**<https://theses.hal.science/tel-01364772>**

Submitted on 12 Sep 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Ingénierie (ED-STI)**

**&**

**Ecole Doctorale, Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et  
Aéronautique (SI-MMEA)**

**THESE**

Préparée dans le cadre d'une cotutelle

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR ET DE

L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Présentée et soutenue publiquement par

**Marthe Tatiana DIATTA**

Le 23 mai 2016

---

## **Matières premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion**

---

Thèse dirigée par Philippe BLANCHART et Gisèle Laure LECOMTE- NANA

### **Jury composé de :**

Président :

**Oumar SOCK**

Professeur, Secrétaire Perpétuel de l' ANSTS

Rapporteurs

**Moussa GOMINA**

Professeur, CRISMAT UMR 6508 ENSICAEN/UCBN/CNRS,  
France

**Vincent SAMBOU**

Maître de Conférences, ESP- Université Cheikh  
Anta Diop de Dakar

Examineurs

**Lat Grand NDIAYE**

Docteur, Université Assane Seck de Ziguinchor Maître de

**Diouma KOBOR**

Conférences, Université Assane Seck de Ziguinchor

**Gisèle Laure LECOMTE-  
NANA**

HDR, SPCTS, UMR CNRS 7315 , ENSCI-Limoges

**Philippe BLANCHART**

Professeur, SPCTS, ENSCI-Limoges

**Dorothé AZILINON**

Professeur, ESP- Université Cheikh Anta Diop de Dakar

***Je dédie cette thèse à :***

- *Moïse Nazaire DIEME,*  
*Mari de cœur,*  
*Serviteur du Dieu Vivant ;*

- *Ezéchiél Benshalom Kounabolisso DIEME,*  
*Notre fils bien aimé, un don de l'Eternel des Armées ;*  
*Pour avoir supporté les longs moments de séparation...*

## Remerciements

Je rends grâce à Dieu qui m'a donné la force et les capacités de persévérer jusqu'au bout cette thèse. A LUI seul soit toute la Gloire.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'Université Assane SECK de Ziguinchor et l'Université de Limoges. Les travaux ont été réalisés au Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI), au Centre Européen de la Céramique (CEC) et au Laboratoire de Chimie et de Physique des Matériaux (LCPM). La mobilité entre les différents Laboratoires de recherches a pu avoir lieu grâce à une bourse de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) du Bureau de l'Afrique de l'Ouest (BAO) que je remercie. Numéro du projet : **BAO-2011-06-U-52210FT102**.

J'adresse mes remerciements à mes Directeurs de thèse Messieurs Oumar SOCK, Philippe BLANCHART, Dorothé AZILINON et Madame Gisèle Laure LECOMTE-NANA qui m'ont beaucoup appris à travers leurs conseils et leurs contributions hautement scientifiques. Mes remerciements s'adressent également à Mr Diouma KOBOR, porteur du projet, pour l'efficacité de son suivi et de ses orientations lors de mes séjours à l'Université Assane SECK de Ziguinchor.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mr Lat Grand NDIAYE gestionnaire du projet, pour tous les efforts consentis dans la rédaction du projet, la recherche de fonds et les suggestions apportées.

Tous leurs apports m'ont aidé à obtenir des résultats lors des rencontres scientifiques nationales et internationales : une fois lauréate sur le plan national et deux fois lauréate sur le plan international.

J'exprime ma gratitude tout particulièrement à Thierry CHARTIER et Abdoulaye GASSAMA pour m'avoir accepté dans leur laboratoire respectivement au SPCTS et au LCPM. Je remercie également le Directeur de l'Ecole Doctorale SI-MMEA Alexandre MAITRE, Université de Limoges et Oumar SALL Directeur de l'Ecole Doctorale ED-STI, Université de Ziguinchor pour m'avoir permis de m'inscrire au sein de leur Ecole Doctorale.

Ma reconnaissance va aussi à l'endroit de tous les ingénieurs du Laboratoire SPCTS, de L'ENSCI: Sandra BLANCHET, Michael LACROIX, Yann LAUNAY, Richard MAYET,

Patrice DUPORT et Sylvestre CHAULANGE. Je remercie également la vaillante Pamela BATHIAS pour son assistance et sa promptitude.

A Mr Dioucounta YOCK, technicien au Laboratoire de Chimie et Physique à l'UASZ des Matériaux, j'exprime ma gratitude pour son soutien et sa disponibilité.

Je remercie l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu échanger au cours de cette thèse, et qui ont contribué, à leur manière à l'élaboration de ce manuscrit particulièrement à Hervé GOURE.

J'adresse mes remerciements à Mr Ababacar THIAM, enseignant chercheur à l'Université Alioune DIOP de Bambey (UADB) et au Laboratoire d'Energétique Appliquée (LEA) à l'Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar (ESP).

Au Pasteur Matthieu DESILLES pour son soutien spirituel, les impressions et les corrections, à Marie Françoise BERIGAU institutrice à la retraite et à Israël DASILVA enseignant à l'Université Assane SECK de Ziguinchor à l'UFR de Lettres, Arts et Sciences Humaines pour l'effort de relecture et de correction de cette thèse, à Olivier et Gwenn LOPEZ pour leur encouragements, j'adresse mes remerciements fraternels.

J'exprime ma profonde gratitude à mes parents : Hyacinthe DIATTA et Marie LAMBAL-DIATTA et à mes frères : Alain, André Amakobo et Abel Molaye DIATTA, pour leur soutien moral, spirituel et financier.

Au Pasteur Timothée Kéba DIATTA qui s'est investi durant des années dans la prière pour que je puisse obtenir le doctorat, j'adresse ma profonde reconnaissance.

Je remercie toute l'Eglise Baptiste de Dakar, l'Eglise Baptiste de Limoges, l'Eglise Vivante de Boucotte à Ziguinchor pour leur soutien dans la prière.

Travailler à côté d'autres chercheurs et partager les défis et les opportunités de la recherche contribue à créer une ambiance motivante. Merci à l'ensemble des doctorants du laboratoire LCPM. Ansoumana DIEDHIOU, merci pour ton appui.

Je remercie toute personne qui a contribué d'une manière ou d'une autre à la réussite de cette thèse.

## SOMMAIRE

<b>Acronyme.....</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les argiles et leurs applications dans l'industrie céramique.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1 Minéralogie des argiles.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Origine .....</b>	<b>3</b>
<b>I.3 Définition .....</b>	<b>3</b>
<b>I.4 Phyllosilicates .....</b>	<b>4</b>
I.4.1 Structure des phyllosilicates.....	4
I.4.2 Classification des phyllosilicates.....	7
I.4.3 Principales formes minéralogiques des phyllosilicates.....	10
I.4.3.a Kaolinites.....	10
I.4.3.b Smectites.....	11
I.4.3.c Illites.....	12
I.4.4 Propriétés des phyllosilicates.....	13
I.4.4.a Adsorption.....	13
I.4.4.b Capacité d'échange cationique.....	14
<b>I.5 Les minéraux accessoires des argiles.....</b>	<b>15</b>
<b>I.6 Utilisations des argiles dans l'industrie céramique.....</b>	<b>16</b>
I.6.1 Définition du mot "céramique".....	16
I.6.2 Procédés céramiques.....	17
I.6.3 Élaboration des céramiques traditionnelles.....	18
I.6.3.a Principes de fabrication.....	18
I.6.3.b Les constituants des masses céramiques.....	19
I.6.3.c La mise en forme.....	20
I.6.3.d Le séchage.....	21
I.6.3.e La cuisson.....	23
I.6.3.f Les phénomènes physico-chimiques engendrés lors de la cuisson.....	23
<b>I.7 Applications des argiles dans l'industrie céramique.....</b>	<b>24</b>
I.7.1 Les céramiques traditionnelles.....	24
I.7.2 Les céramiques pour l'environnement.....	26
I.7.3 Les biocéramiques.....	27
I.7.4 Les céramiques réfractaires.....	28
<b>I.8 Quelques utilisations actuelles des argiles en Afrique Subsaharienne.....</b>	<b>29</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>30</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>31</b>
<b>Chapitre II : Matières premières étudiées et méthodes expérimentales.....</b>	<b>35</b>
<b>II.1 Situation géographique du Sénégal et des sites étudiés.....</b>	<b>35</b>
II.1.1 Présentation géographique du Sénégal.....	35
II.1.2 Géographie des sites étudiés .....	36
II.1.2.a La région de Ziguinchor.....	36
II.1.2.b La région de Tambacounda.....	37
<b>II.2 Utilisations actuelles des argiles au Sénégal.....</b>	<b>38</b>

II.2.1 L'habitat social.....	38
II.2.2 La poterie.....	39
<b>II.3 Matières premières et méthodes expérimentales.....</b>	<b>40</b>
<b>II.3.1 Nomenclature des argiles.....</b>	<b>41</b>
<b>II.3.2 Méthodes expérimentales.....</b>	<b>41</b>
II.3.2.a Granulométrie laser.....	41
II.3.2.b Pycnomètre à hélium.....	42
II.3.2.c Méthode BET.....	44
II.3.2.d Porosité ouverte.....	46
II.3.2.e Analyse chimique élémentaire.....	47
II.3.2.f Caractérisations structurales.....	48
1. Diffraction des rayons X (DRX).....	48
2. Microscopie électronique à balayage et analyse dispersive en énergie (EDS).....	50
3. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD/ATG).....	54
4. Analyses dilatométriques (TMA).....	55
5. Spectroscopie infrarouge (IR).....	56
<b>II.3.3 Propriétés d'usage : thermique et mécanique.....</b>	<b>56</b>
II.3.3.1 Conductivité thermique.....	56
II.3.3.2 Résistance à la compression simple.....	58
II.3.3.3 Résistance à la flexion trois points.....	58
<b>Conclusion.....</b>	<b>59</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>60</b>
<b>Chapitre III : Caractérisation physique des matières premières argileuses à l'état brut.....</b>	<b>63</b>
<b>III.1 Caractérisation physique des matières premières.....</b>	<b>63</b>
III.1.1 Analyse granulométrique.....	63
III.1.2 Détermination de la surface spécifique, du diamètre des grains par la méthode BET et la masse volumique des argiles.....	66
III.1.3 Evaluation de la porosité à l'état brut.....	67
<b>III.2 Caractérisations structurales des argiles à l'état brut.....</b>	<b>68</b>
III.2.1 Identification des phases structurales par DRX.....	68
III.2.2 Identification des phases structurales par spectrométrie Infrarouge (IR).....	70
III.2.3 Analyse chimique élémentaire des argiles.....	72
III.2.4 Imagerie par MEB et analyse dispersive en énergie (EDS).....	74
<b>III.3 Caractérisation thermophysique des matières premières.....</b>	<b>76</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>77</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>78</b>
<b>Chapitre IV : Comportement en température et formulation des argiles étudiées.....</b>	<b>80</b>
<b>IV.1 Comportement en température de nos argiles.....</b>	<b>80</b>
IV.1.1 Test de consolidation au four gradient.....	80
IV.1.2 Analyses thermiques différentielle et gravimétrique.....	83

<b>IV.2 Etude de frittage de nos argiles.....</b>	<b>87</b>
IV.2.1 Analyses dilatométriques.....	88
IV.2.2 Phases structurales par DRX des argiles frittées.....	91
IV.2.3 Densité et surface spécifique des argiles frittées.....	94
<b>IV.3 Formulation et étude des échantillons consolidés par pressage et par frittage.....</b>	<b>95</b>
IV.3.1 Formulation des échantillons consolidés.....	95
IV.3.2 Porosité des argiles frittées.....	96
IV.3.3 Conductivité thermique des argiles frittées.....	99
IV.3.4 Résistance à la flexion trois points.....	100
<b>Conclusion.....</b>	<b>101</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>103</b>
<b>Chapitre V : Exploration de pistes d'amélioration des propriétés d'usage.....</b>	<b>105</b>
<b>V.1 Présentation du <i>Cola Cordifolia</i>.....</b>	<b>106</b>
<b>V.2 L'intérêt du choix de <i>Cola Cordifolia</i>.....</b>	<b>108</b>
<b>V.3 Extraction et préparation de la solution aqueuse de <i>Cola Cordifolia</i>.....</b>	<b>108</b>
<b>V.4 Formulation : argile-biopolymère organique.....</b>	<b>110</b>
<b>V.5 Influence de l'ajout de <i>Cola Cordifolia</i> (CC) sur le frittage.....</b>	<b>110</b>
V.5.1 Comportement des argiles-CC lors des analyses thermiques différentielle et gravimétrique.....	111
V.5.2 Impact de CC sur les variations dilatométriques des argiles étudiées.....	113
V.5.3 Influence de l'ajout de <i>Cola Cordifolia</i> sur le frittage des argiles.....	115
<b>V.6 Contribution du <i>Cola Cordifolia</i> sur les propriétés d'usage des argiles.....</b>	<b>118</b>
V.6.1 Comportement des argiles-CC face au flux thermique.....	119
V.6.2 Résistance à la flexion trois points des argiles-CC après cuisson.....	120
<b>V.7 Optimisation de la densification des argiles par l'urée.....</b>	<b>122</b>
V.7.1 Présentation de l'urée et ses utilisations actuelles.....	122
V.7.2 L'intérêt du choix de l'urée.....	123
V.7.3 Densification des argiles par l'urée.....	123
a. La densité et la surface spécifique des argiles-urée .....	123
b. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique des argiles.....	124
c. Comportement dilatométrique des argiles-urée.....	126
d. Diffraction des rayons X des argiles-urée .....	128
<b>V.8 Couplage organique et inorganique.....</b>	<b>129</b>
V.8.1 Formulation des échantillons.....	130
V.8.2 Retrait des échantillons (argile-CC-fondant) après cuisson.....	130
<b>V.9 Respect de notre Environnement .....</b>	<b>132</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>135</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>136</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>141</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>146</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>158</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>159</b>

## ACRONYME

**AIPEA:** Association Internationale Pour l'Etude des Argiles  
**ANSTS :** Académie Nationale des Sciences et Techniques du Sénégal  
**ATD:** Analyse Thermique Différentielle  
**ATG:** Analyse Thermogravimétrique  
**ATR:** Attenuated Total Reflection  
**AUF :** Agence Universitaire de la Francophonie  
**BET:** Brunauer Emmett and Teller  
**CEC:** Centre Européen de la Céramique  
**CERER:** Centre d'Etudes et de Recherches sur les Energies Renouvelables.  
**CMS:** Clay Mineral Society  
**CNRS:** Centre National de la Recherche Scientifique  
**CPB:** Cethyl Prydinium Bromure  
**DRX:** Diffraction des Rayons X  
**DSL:** Dynamic Ligth Scanttering  
**EDS ou EDX:** Energy Dispersive X-ray Spectrometry  
**EGME:** Ethylene Glycol Monoethyl Ether  
**ENSCI:** Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle  
**HF:** Acide Fluorhydrique  
**HMP:** Hexamétaphosphate de Sodium  
**HNO<sub>3</sub>:** Acide Nitrique  
**ICDD:** International Center for Diffraction Data  
**ICF:** Institut de la Céramique Français  
**ICP:** Induced Coupled Plasma  
**IR:** Infra Rouge  
**LCPM:** Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux  
**MEB:** Microscopie Electronique à Balayage  
**MPa:** Mégapascal  
**MB:** Blue de Méthylène  
**PERACOD :** Programme pour la promotion des énergies renouvelables, de l'électrification rurale et l'approvisionnement durable en combustibles domestiques.  
**PNP:** Poluvinyalcohol  
**PVA:** P-nitrophénol  
**SFC:** Société Française de Céramique

**SOCOCIM:** Société de Commercialisation du Ciment

**SPCTS:** Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface

**TMA:** Analyse Thermomécanique

**UASZ:** Université Assane Seck de Ziguinchor

## **INTRODUCTION GENERALE**

Défini comme un logement destiné à des personnes avec des revenus modestes, l'habitat social est au cœur de l'actualité du Sénégal, un pays en développement. L'état du Sénégal a fait de la promotion de l'habitat social un des piliers du Plan Sénégal Emergent (PSE) [1]. Son objectif final est la réalisation du projet "une famille un toit" afin de permettre aux sénégalais à faibles et moyens revenus de vivre dans un habitat convenable. Toutefois, ces efforts remarquables restent concentrés sur des matériaux tels que le béton, inadaptés aux conditions climatiques des pays sahéliens dont le Sénégal fait partie. Le béton a une forte inertie thermique c'est-à-dire qu'il a la capacité de stocker la chaleur et de la transmettre dans le bâtiment. La production de ciment est longue, consomme beaucoup d'énergie et elle est une source d'émission de gaz à effet de serre. De nos jours, aucun pays n'est épargné des effets préjudiciables des changements climatiques ; les catastrophes naturelles sont de plus en plus fréquentes et dévastatrices. Ces conséquences dues aux changements climatiques sont réelles et partagées par tous. Au Sénégal, une des conséquences vécue par chaque résidant est le réchauffement climatique. Ce matériau reste donc inapproprié aux conditions climatiques des pays sahéliens car tous les bâtiments construits à base de béton restent de grands consommateurs d'énergie par la climatisation.

Cependant, l'Afrique, en particulier le Sénégal conscient de la lutte pour une réduction de l'émission des gaz à effet de serre et pour une efficacité énergétique propose une alternative au béton, mettant en œuvre une démarche durable utilisant des ressources argileuses locales pour la production de briques de terre cuite.

Par ailleurs, le Sénégal regorge de zones très argileuses plus particulièrement au sud du pays. L'argile est un matériau local abondant, non toxique et recyclable. De même, sa production artisanale proposait jusqu'à présent des matériaux de très faible qualité et en faible quantité. Dans le secteur de l'habitat, la gamme de production se limitant généralement à des briques pleines de terre crue et rarement des briques pleines de terre cuite. Ceci résulte probablement du manque de maîtrise de la matière première argileuse et du manque de compétences en technologie des procédés céramiques. De ce fait, les populations préfèrent se tourner vers les matériaux très présents sur le marché, importés et coûteux.

Par conséquent pour promouvoir le développement de produits de construction à base de matières premières argileuses locales, il est indispensable de bien caractériser les différentes ressources disponibles et d'identifier les sites en termes de disponibilité et d'homogénéité. La maîtrise du comportement de ces matières premières et des technologies de mise en forme

adaptées permettra de futures implantations de briqueteries qui contribueront au développement de l'économie de la région et du pays de manière durable. C'est pour toutes ces raisons que l'objectif général de cette thèse vise à contribuer à la réduction de l'émission des gaz à effet de serre par la valorisation des matières premières argileuses locales dans l'élaboration de produits céramiques de grande diffusion, notamment des produits de terre cuite. Cet objectif général englobe trois objectifs spécifiques :

- Caractériser les argiles sélectionnées (physico-chimie, structurale, paramètres physiques)
- Mettre au point des formulations optimisées pour la fabrication de céramiques de grande diffusion (abaissement de la température de cuisson et optimisation des propriétés d'usage).
- Identifier les paramètres thermo-physiques (propriétés thermiques et mécaniques) de chaque argile.

Pour réaliser ces objectifs spécifiques, cette recherche propose une étude sur trois argiles du Sénégal, jusque là non étudiées. Le travail effectué est présenté à travers cinq chapitres.

Le premier chapitre traite quelques généralités des argiles et leurs applications dans l'industrie céramique. Il est suivi de la présentation des matières premières argileuses explorées et des méthodes expérimentales utilisées pour leur caractérisation au deuxième chapitre.

En outre, le troisième chapitre expose les résultats de la caractérisation des matières premières argileuses étudiées à l'état brut ; alors que leur comportement en température et leur formulation sont développés au quatrième chapitre.

Pour finir, le cinquième chapitre explore des pistes d'amélioration des propriétés d'usage.

[1] [www.senenews.com](http://www.senenews.com), publié le 04 juillet 2015, consulté le 04 novembre 2015.

## Chapitre I : Généralités sur les argiles et leurs applications dans l'industrie céramique

Les matières premières argileuses sont utilisées par l'homme depuis l'Antiquité. Elles sont extraites, mises en forme et/ou cuites à des fins multiples. Leur connaissance implique de faire une étude minéralogique des argiles afin d'expliquer certains phénomènes (comme le gonflement lors de la cuisson, le retrait lors du séchage...), d'améliorer et de maîtriser le comportement des constituants argileux de l'extraction jusqu'au produit final.

### I.1 Minéralogie des argiles

La minéralogie des argiles reste un domaine incontournable pour l'étude de l'évolution des phases structurales des minéraux argileux lors de leur formation et de leur transformation.

### I.2 Origine

Une argile provient généralement de l'altération des roches. Elle est en perpétuelle évolution à l'échelle du temps géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales selon l'environnement [1] [2]. Autrement dit le minéral argileux est issu de la dégradation chimique des composantes des roches magmatiques originelles, en particulier les feldspaths et micas des granits, selon une réaction (1) du type [3] :



Selon la roche d'origine, les conditions et le temps de réaction, on obtient les différentes argiles, qui deviennent de plus en plus décomposées jusqu'au quartz final.

L'argile très abondante à la surface de la terre est aussi présente dans certaines météorites.

### I.3 Définition

Il n'existe pas de définition universelle du terme "argile" et il y a souvent confusion entre argile et minéral argileux. En effet, il existe autant de définitions que de disciplines [4] [5]. Ces dernières se fondent sur les propriétés physiques étudiées [6] [7]:

- au sens commun, l'argile est une terre grasse composée principalement de silicates d'aluminium hydraté qui sert à la fabrication de briques, de tuiles, de poteries etc. ;
- au sens pétrographique, c'est une roche sédimentaire plus ou moins cohérente présentant des propriétés de plasticité à l'état humide ;
- au sens granulométrique, c'est un ensemble de particules fines ayant un diamètre apparent inférieur ou égal à 2  $\mu\text{m}$  ;

- au sens minéralogique, ce sont des minéraux appartenant à la famille des phyllosilicates c'est-à-dire des minéraux en feuillets formés par la juxtaposition de couches de silice et d'hydroxydes.

La notion d'argile couvre une grande variété de minéraux et les spécialistes parlent plutôt d'argiles (au pluriel) ou de minéraux argileux. Il convient toutefois, selon une prescription des comités de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et de la "Clay Mineral Society" (CMS) d'établir une distinction nette entre les termes "minéraux argileux" et "argile" [8]:

- le terme "minéraux argileux" se rapporte généralement aux minéraux silicatés caractérisés par une structure en feuillets (groupe des phyllosilicates), qui confèrent une certaine plasticité à l'argile et qui durcissent lorsqu'ils sont séchés ou cuits ;
- le terme "argile" se réfère au matériau naturel (la roche), qui comporte majoritairement des minéraux argileux associés à d'autres minéraux qui n'induisent aucune plasticité tels que le quartz, le calcaire, la dolomie, le gypse, les oxydes, les hydroxydes etc.) et qui ne durcissent pas forcément au séchage et la cuisson.

Dans le cadre de cette étude, nous définissons l'argile comme une matière première minérale plastique à l'état humide comportant majoritairement des minéraux argileux (appartenant à la famille des phyllosilicates) et dont le diamètre moyen des particules est relativement fin ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

## **I.4 Phyllosilicates**

Les phyllosilicates sont des minéraux silicatés présentant une structure en feuillets, à l'origine de leur nom qui provient du mot grec "phyllos" qui veut dire feuilles [9]. Ils sont contenus dans la plupart des sols et des formations géologiques de la croûte terrestre.

Dans cette partie, nous nous attacherons essentiellement à la description des minéraux argileux.

### **I.4.1 Structure des phyllosilicates**

Les différents minéraux argileux se distinguent par le mode d'agencement de deux couches : la couche tétraédrique (notée T ou Te) et la couche octaédrique (notée O ou Oc).

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres qui comportent quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (Figure I.1-(1)). Ce cation est principalement  $\text{Si}^{4+}$  (ce qui conduit à l'anion  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ), fréquemment  $\text{Al}^{3+}$  (ce qui conduit à l'anion  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ ), et plus rarement  $\text{Fe}^{3+}$  (pour former l'anion  $(\text{FeO}_4)^{5-}$ ). Les tétraèdres sont liés entre eux par la

mise en commun de trois sommets à travers les trois oxygènes du plan basal, le quatrième oxygène restant libre est appelé oxygène apical (Figure I.1-(2)).

Quant à la couche octaédrique, elle est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets comportent aussi bien des oxygènes que des groupements hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) ou bivalent ( $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) en coordination 6 (Figure I.1-(3)). Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets) (Figure I.1 – (4)).

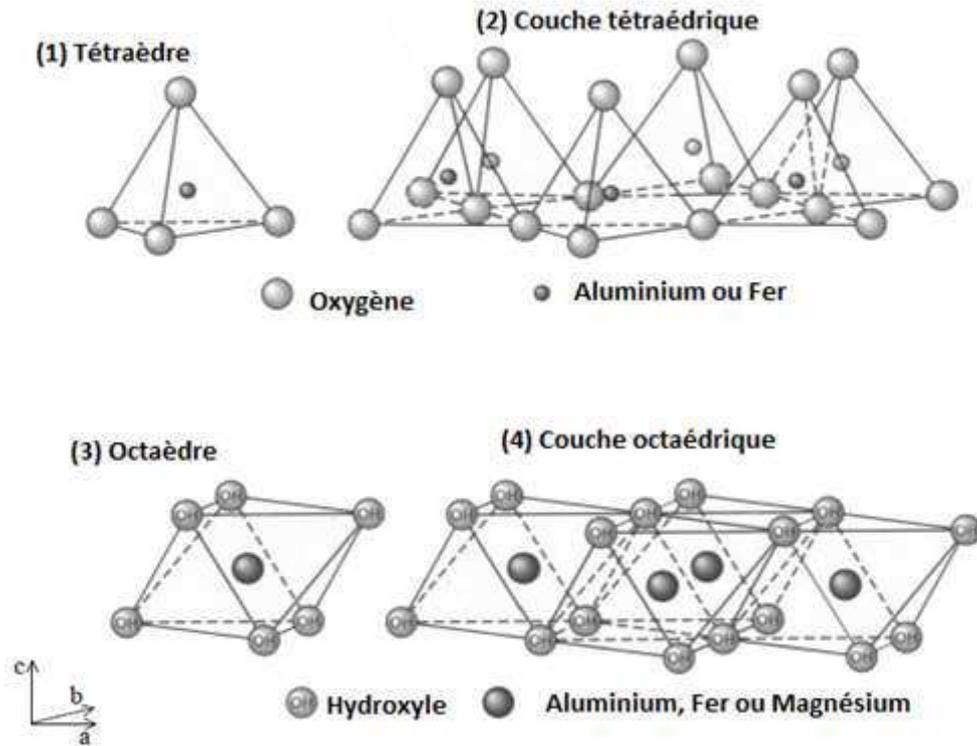


Figure I.1 : Représentations d'un tétraèdre (1) et d'un octaèdre (3), types et de l'agencement de tétraèdres et octaèdres respectivement en couches tétraédrique (2) et octaédrique (4).

L'organisation structurale [10] des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . Le nombre de couches détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux plans parallèles s'appelle espace interfoliaire.

Quand deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupés par un ion métallique trivalent (par exemple  $Al^{3+}$ ) la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par les ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}, Fe^{3+}$ ) et / ou octaédrique ( $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}, Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$ ). Ces

substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

Plusieurs niveaux d'organisation sont à distinguer dans la structure des phyllosilicates (figure I-2) :

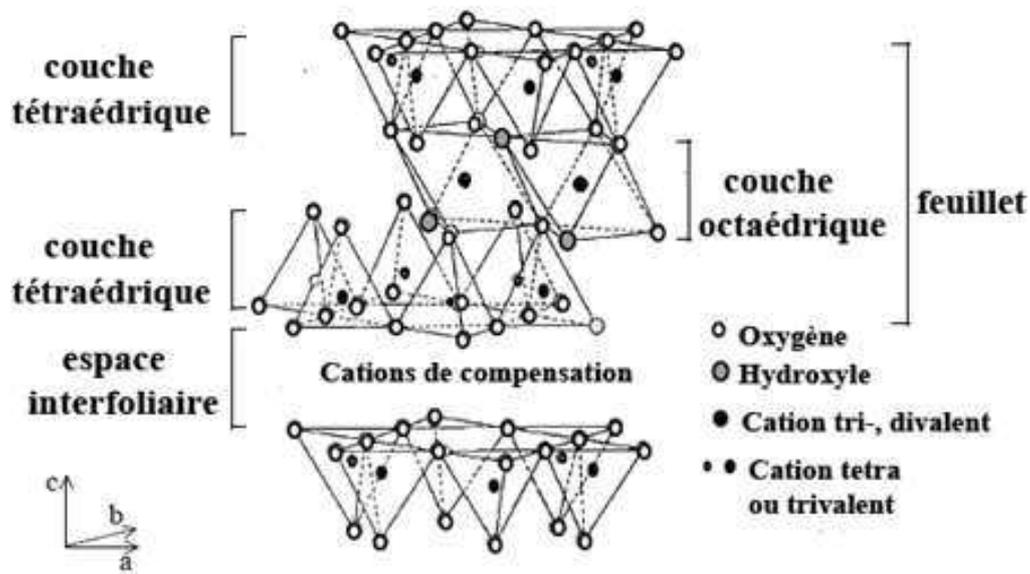


Figure I-2 : Feuillet de type 2/1 [11]

- les couches sont constituées soit de tétraèdres (T), soit d'octaèdres (O) liés entre eux par le plan (a, b). Ces derniers sont formés d'une part d'atomes de silicium (pour les tétraèdres) et d'autre part d'atomes d'aluminium, de fer ou de magnésium d'oxygène et d'hydrogène (pour les octaèdres).
- Les feuillets sont composés d'un empilement : d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O) ou de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (T/O/T). Dans le premier cas, l'agencement des couches est de type 1/1 dont l'épaisseur du feuillet est d'environ 7 Å et dans le second cas, il est de type 2/1 avec une épaisseur du feuillet de l'ordre de 10 Å à 15 Å.
- Les plaquettes sont formées par un empilement de feuillets. La cohésion au sein de ces derniers est assurée par des liaisons iono-covalentes alors que la stabilité inter feuillet est rendu possible par des liaisons faibles (hydrogène ou de type van der Waals) ou par l'intermédiaire de cations inter foliaires, comme l'illustre la figure I-2.
- Les particules, quant à elles sont formées d'un empilement de plaquettes.

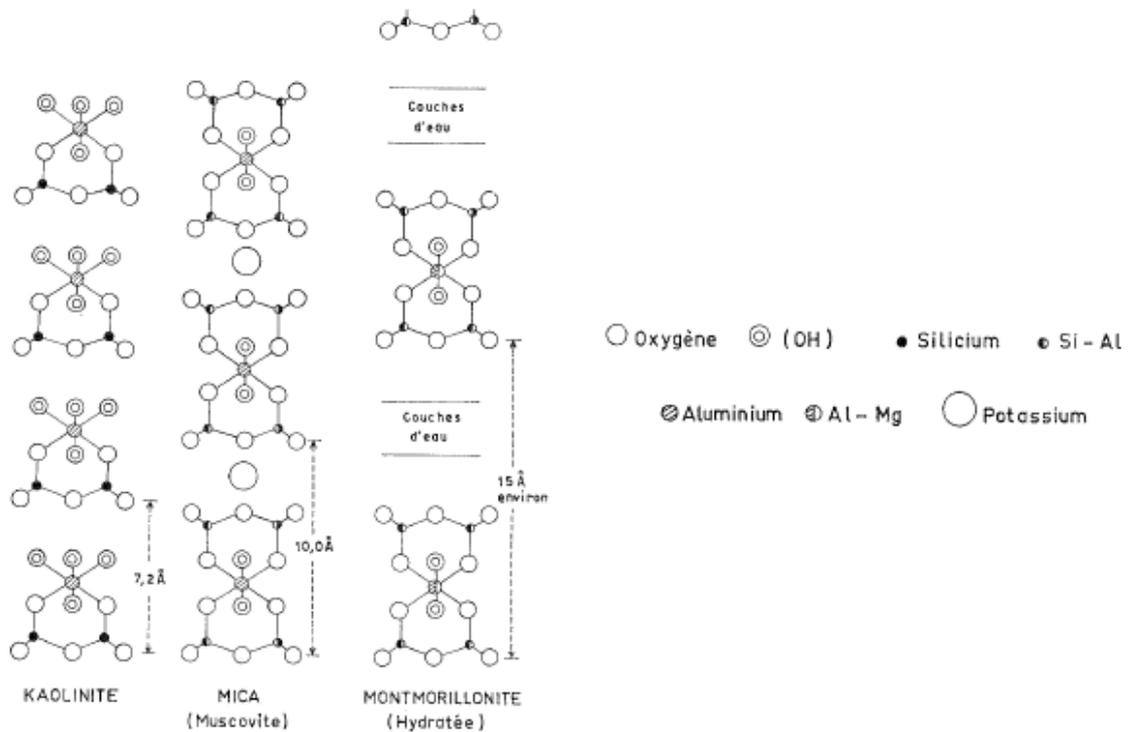


Figure I-3 : Représentation schématique de la structure des phyllosilicates de type 1/1 (kaolinite) et de type 2 : 1 (Mica, Montmorillonite) [12].

L'empilement des couches dans la structure des phyllosilicates joue un rôle important dans la classification de ces derniers.

#### I.4.2 Classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont distingués par le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire et par la façon dont ces feuillets s'empilent. L'empilement peut concerner des feuillets identiques (espèces simples) ou différents (espèces interstratifiées).

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants [4] [13] :

- La combinaison de feuillets
- Le type de cation dans le tétraèdre et l'octaèdre
- La charge de la couche
- La nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, ...).

Quelques critères secondaires sont le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les espèces interstratifiées. Ces principaux critères de classification des phyllosilicates induisent alors à

l'existence de plusieurs classifications mais la plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet. On en distingue quatre groupes :

- Minéraux argileux à 7 Å : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O ou de type 1:1.
- Minéraux argileux à 10 Å : le feuillet résulte de l'empilement de deux couches tétraédriques intercalées par une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1.
- Minéraux argileux à 14 Å : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires
- Minéraux interstratifiés : l'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates de type 1/1 et 2/1. Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975), et Brindley (1996) [14] [15]. A titre d'exemple le tableau I.1 donne une classification simplifiée des phyllosilicates de type 1/1 et 2/1 en s'inspirant des travaux de Caillère et al. (1982) [10]. Le tableau I.2 présente une classification plus détaillée de ces phyllosilicates. Par ailleurs, la classification basée sur l'épaisseur du feuillet a permis de regrouper les phyllosilicates en famille : kaolinite, smectite, illite, chlorite, etc.

Tableau I.1 : Classification simplifiée des phyllosilicates [10]

Nature du feuillet	Groupe	Espèces minérales				
1/1	Kaolinite	Kaolinite Halloysite	Berthierine	Amésite	Serpentine (Antigorite) Chrysolite	Cronstedtite
2/1	Talc Smectite Vermiculite Mica	Pyrophyllite Beidellite Illite Vermiculite Muscovite	Minnesotaïte Montmorillonite Mellite Vermiculite	Saponite  Vermiculite Phlogopite	Talc Stevensite Hectorite	Nontronite   Glauconite
Éléments majeurs de la structure		Si, Al	Si, Al, Fe, Mg	Si, Al, Mg	Si, Mg	Si, Fe

Tableau I.2. Classification détaillée des phyllosilicates [6] [16]

Type de feuillet	Eléments dans l'espace interfoliaire	Groupe minéral	Caractère de la couche octaédrique	Espèces
1/1	Aucun ( $x \sim 0$ )	Serpentine Kaolin	Dioctaédrique	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
			Trioctaédrique	Lizardite, berthierite, amesite, kellyite, cronstedtite, nepouite, fraipontite, brindleyite
			Di trioctaédrique	Odinite
2/1	Aucun ( $x \sim 0$ )	Talc Pyrophyllite	Dioctaédrique	Pyrophyllite, Ferripyrophyllite
			Trioctaédrique	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
	Cations hydratés échangeables ( $x \sim 0,2$ à $0,6$ )	Smectite	Dioctaédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonsikoite
			Trioctaédrique	Saponite, hectorite, saumonite, stevensite, swinefordite
	Cations hydratés échangeables ( $x \sim 0,6$ - $0,9$ )	Vermiculite	Dioctaédrique	Vermiculite Dioctaédrique
			Trioctaédrique	Vermiculite Trioctaédrique
	Cations monovalents non hydratés ( $x \sim 0,6$ - $1,0$ )	Mica doux	Dioctaédrique	Muscovite, illite, glauconite, celadonite, paargonite, etc.
			Trioctaédrique	Biotite, phlogopite, lepidolite, etc.
	Cations divalents non hydratés ( $x \sim 1,8$ - $2,0$ )	Mica fragile	Dioctaédrique	Margarite
			Trioctaédrique	Clintonite, kinoshitalite, bityite, anadite
	Couche hydroxyde ( $x = \text{variable}$ )	Chlorite	Dioctaédrique	Donbassite
			Trioctaédrique	Clinochlore, chamosite, pennantite, nimite, baileychlore
Di -trioctaédrique			Cookeite, sudoite	

De même, la classification basée sur le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres répartit les minéraux argileux en trois grandes familles [7] [18] [19]:

- Les minéraux argileux phylliteux : ce sont des minéraux de type 1/1 et 2/1
- Les minéraux fibreux : ils sont des espèces à pseudo-feuillets et leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet.
- Les minéraux interstratifiés : ces derniers résultent de l'empilement alterné des feuillets de différentes natures. Selon l'alternance, ces minéraux sont regroupés en minéraux interstratifiés ordonnés (ABAB... ou AABBBAA...) et les minéraux interstratifiés désordonnés (ABBB... ou ABBABAA) où A et B représentent les différents feuillets.

### I.4.3 Principales formes minéralogiques des phyllosilicates

#### I.4.3.a Kaolinites

La kaolinite est un minéral argileux de type 1/1 dont le feuillet élémentaire comporte une couche tétraédrique et une couche octaédrique. La maille des phyllosilicates 1/1 contient 4 octaèdres occupés par des cations  $Al^{3+}$  et par 4 tétraèdres occupés par des cations  $Si^{4+}$  (Figure I-4) [3]. La majeure partie des phyllosilicates 1/1 rencontrés dans les sols sont dioctaédriques avec de l'aluminium en position octaédrique. La formule chimique simplifiée de la kaolinite est  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  par demi-maille [19]. Le feuillet de kaolinite est neutre car la charge négative de la charpente anionique est entièrement compensée par la charge positive des cations tétraédriques et octaédriques. L'espace interfoliaire ne comporte pas d'éléments chimiques supplémentaires. La distance basale ne varie pas par hydratation ou solvataion à l'éthylène glycol. L'épaisseur du feuillet est comprise entre 7 Å et 7,4 Å [20].

La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, cependant une couche d'eau est présente dans l'espace interfoliaire. La distance basale de l'halloysite hydratée est donc de 1,0 nm mais celle-ci peut se déshydrater irréversiblement sous la forme de l'halloysite 0,7 nm, ou gonfler après traitement au formamide. Le test à la formamide sert de ce fait à différencier l'halloysite de la kaolinite [21] [22].

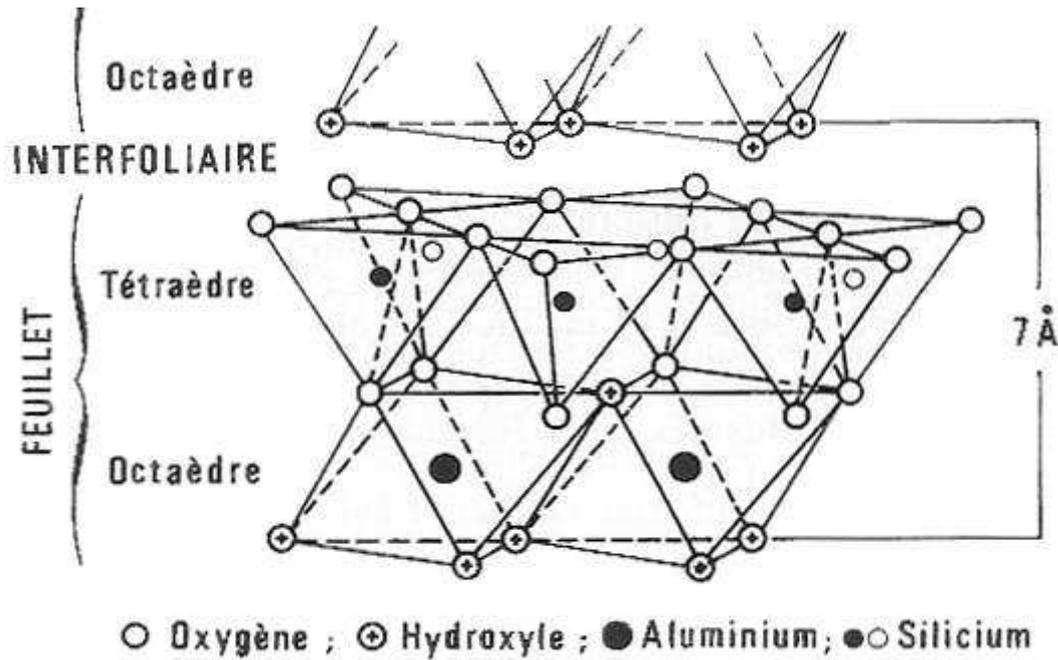
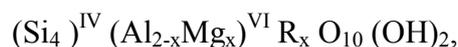


Figure I-4 : Structure d'un feuillet de kaolinite

#### I.4.3.b Smectites

Les smectites sont des phyllosilicates 2/1 constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux les plus fréquents de ce groupe sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite.

La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  généralement) compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces phyllosilicates présentent des propriétés de gonflement et ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner les smectites par le terme « argiles gonflantes ». A titre d'exemple, la montmorillonite est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédriques peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. D'autre part, il peut remplacer jusqu'à 15% du silicium dans la couche tétraédrique. Les montmorillonites, smectites dioctaédriques, ont une structure TOT (2:1) accompagnée de cations interfoliaires compensant la charge du feuillet TOT [23]. Cette charge est acquise par remplacement dans l'octaèdre de cations  $\text{Al}^{3+}$  par des cations  $\text{Mg}^{2+}$ . La montmorillonite a une formule structurale du type :



avec  $R = Na^+$  ou  $\frac{1}{2} Ca^{2+}$ , et  $x$  compris entre 0,3 et 0,7.

D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable. Une description détaillée de ce groupe minéral est faite par Güven [24].

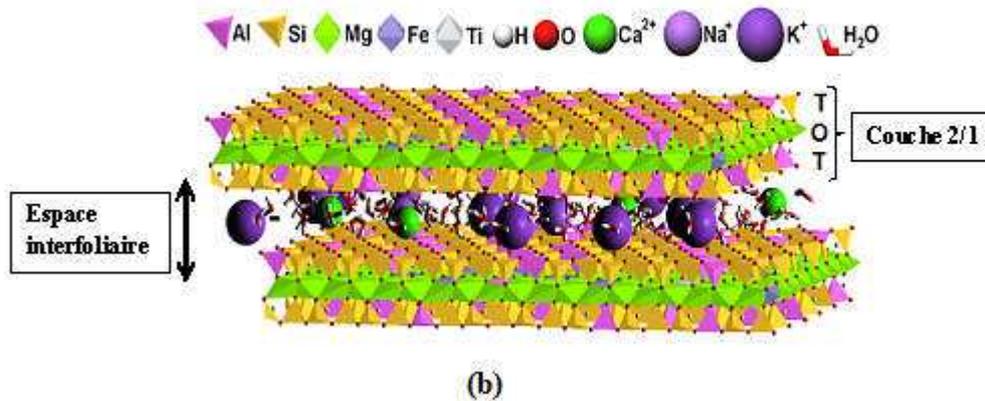
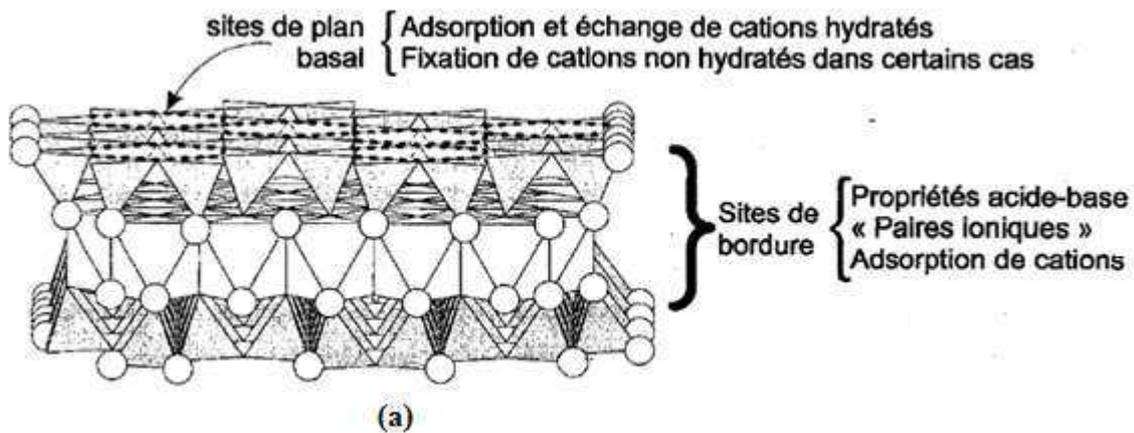


Figure I.5 : Les différents sites de surface d'échange d'une smectite [25] [26].

### I.4.3.c Illites

Les illites font partie des phyllosilicates 2/1. Le feuillet type d'une illite est constitué de trois couches : une couche octaédrique alumineuse encadrée par deux couches tétraédriques siliceuses (Figure I.6). Ces feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très

faiblement échangeables : une illite a une capacité d'échange cationique faible comparativement à une smectite [3].

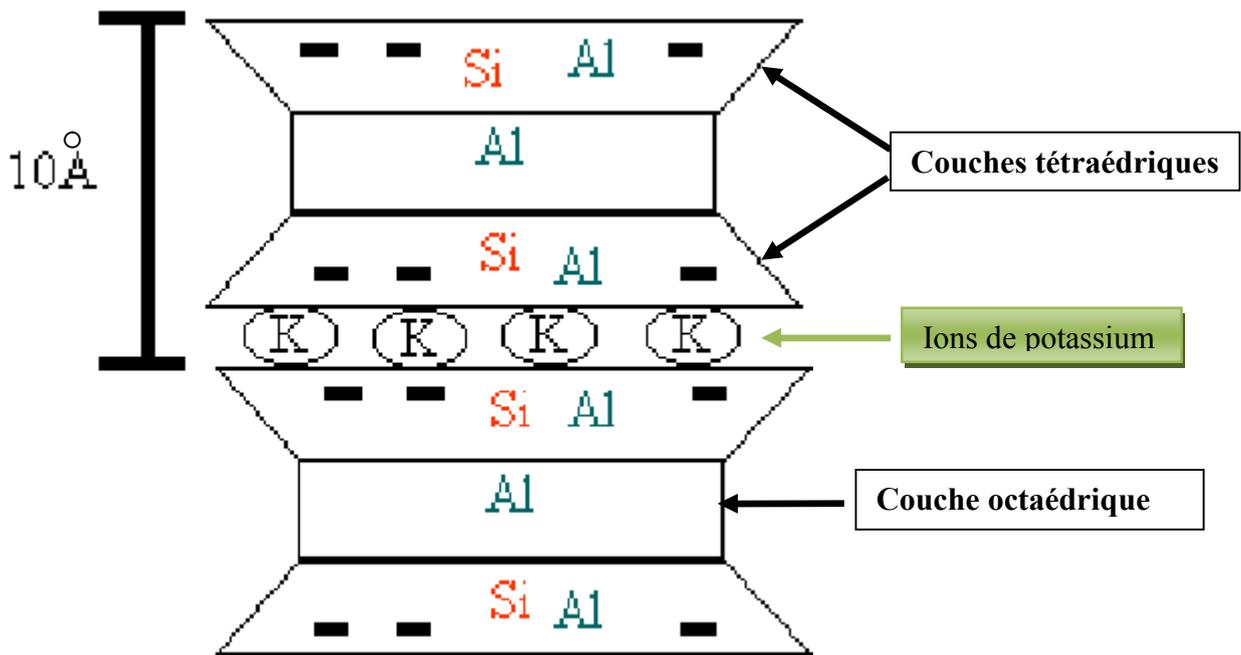


Figure I.6: Structure et les sites d'échange d'une illite

#### I.4.4 Propriétés des phyllosilicates

Les principales propriétés des phyllosilicates sont : leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau, la charge de leurs surfaces, leur microstructuration, leurs multiples possibilités d'échanges ioniques, leur gonflement dans les milieux organiques, la possibilité de greffage des molécules organosilanes etc. Ces propriétés sont clairement explicitées par Simone CAILLERE et Stéphane HENIN dans le premier chapitre de leur ouvrage intitulé Minéralogie des argiles [27]. Dans le cadre de cette étude, l'adsorption et la capacité d'échanges ioniques sont élucidées.

##### I.4.4.a Adsorption

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécules d'eau ou organiques dans l'espace interfoliaire (Figure I.7). Ce phénomène est appelé gonflement. Ces phyllosilicates sont appelés "argiles gonflantes". Le degré de gonflement ou degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre [28]. Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible

à la pression atmosphérique et dépend de la température et de l'humidité relative (la pression de vapeur d'eau) de l'air: plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau jusqu'à sa limite de saturation. La plupart des phyllosilicates possédant de telles propriétés de gonflement sont classés dans la famille de smectites.

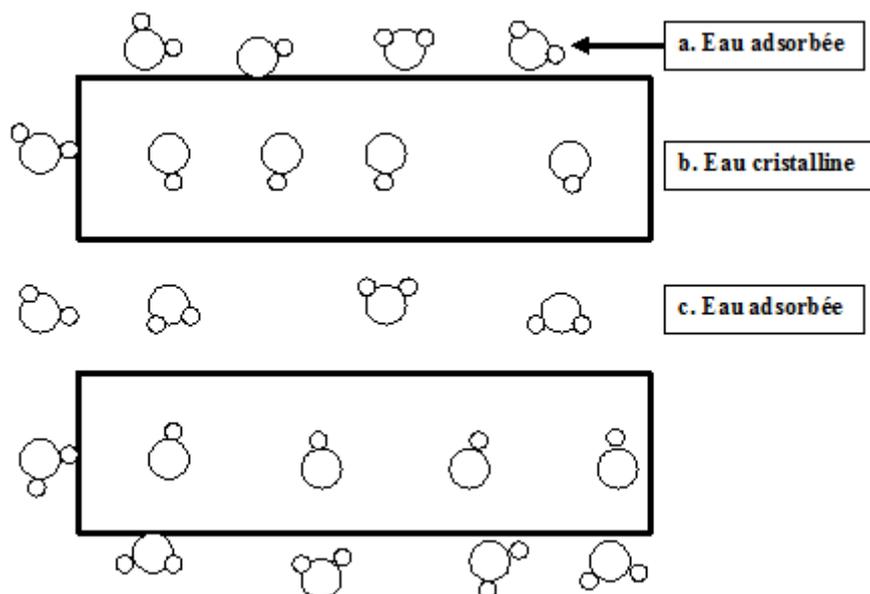


Figure I.7 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses, (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) eau « cristalline » sous forme d'hydroxyles qui par déshydroxylation forme des molécules d'eau, (c) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire.

#### I.4.4.b Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique a été mise en évidence par Thomas WAY [27] en mettant en contact une argile et une solution saline. Cette dernière voit sa composition modifiée : une partie de ses cations disparaît et se trouve remplacée par d'autres empruntés à l'argile elle-même. C'est le phénomène d'échange de cations. L'argile, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. Les charges portées par l'argile sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitution au sein du cristal argileux). On considère alors que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions. Le nombre de sites d'échange  $X_i$  est appelé capacité d'échange des sites de type i.

Comme résumé, le tableau I.3 fait une comparaison des propriétés de différentes argiles.

Tableau I.3 : Comparaison des propriétés de différentes argiles [3]

Minéraux	Couches	Epaisseur du feuillet (Å)	Cations adsorbés en compensation	Capacité d'échange cationique en centimole/kg	Expansion à l'humidité	Surface spécifique (en m <sup>2</sup> /g)	Charge des couche/formule
<b>Kaolinites</b>	TO	7	Sans	3-15	Faible	5-20	Neutre
<b>Smectites</b>	TOT	10-20	Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> hydratés entre feuillets et externes	80-150	Elevée	700-800	Négative, forte charge (0,8 à 0,9)
<b>Illites</b>	TOT	10	K <sup>+</sup> secs entre feuillets et externes	10-40	Faible	100-200	Négative, forte charge (0,8 à 0,9)
<b>Chlorites</b>	TOT	14,1	Mg <sup>2+</sup> externe	10-40	Faible	5-20	Positive

Les kaolinites, les smectites, les illites et les chlorites sont les minéraux majoritaires des phyllosilicates. Cependant, ils sont souvent associés à des minéraux minoritaires.

### I.5 Les minéraux accessoires des argiles

Les minéraux associés aux argiles sont appelés impuretés. Leur grande diversité fait que ces impuretés ne peuvent être toutes présentes dans chaque type de roche. Dans le cas des argiles, les principaux composés minoritaires associés aux phyllosilicates dominants sont [29] [30]:

- la silice libre : elle existe dans presque toutes les argiles de terre cuite sous forme de grains de quartz. Elle joue un rôle de dégraissant en diminuant la plasticité des argiles très grasses et en réduisant considérablement le retrait à la cuisson.
- la calcédoine et l'opale sont des formes peu cristallisées et hydratées de la silice souvent sous la forme de silex.
- les oxydes et hydroxydes de fer (goethite, hématite) sont finement répartis dans la masse argileuse et sont responsables le plus souvent de la coloration des argiles crues. Ce sont des fondants énergétiques et brutaux.
- le sulfure de fer : le fer peut exister sous forme de pyrite ou marcassite (FeS<sub>2</sub>) pouvant colorer les argiles en vert lorsqu'ils sont finement répartis. Les sulfures de fer peuvent être nuisibles lorsqu'ils sont en quantité notable ou en grains, c'est le phénomène d'efflorescences de séchage, apparition de taches de rouille, éclatement des produits cuits.

- la gibbsite (hydroxyde d'aluminium)
- les carbonates (calcite, dolomie)
- les oxydes de titanes, ils se présentent souvent sous forme de rutil (TiO<sub>2</sub>) ou d'ilménite (FeO, TiO<sub>2</sub>)
- les matières organiques : pollens, spores, débris ligneux et matières amorphes. Ces matières organiques proviennent de la décomposition des végétaux. Celles-ci sont généralement responsables de la coloration grise, brune, noire, violette etc. des argiles. À l'état colloïdal, elles améliorent la plasticité des argiles. En tant qu'agents réducteurs, elles favorisent la solubilisation et l'élimination des sels de fer. C'est la raison pour laquelle certaines argiles organiques très foncées cuisent cependant clair voire blanc.
- le bioxyde de manganèse, les sels de strontium, les minéraux lourds, etc.

Ces différentes propriétés confèrent aux minéraux argileux leurs aptitudes dans plusieurs domaines : l'industrie de l'habitat, l'industrie céramique, l'industrie pharmaceutique, l'art, l'esthétique.

## **I.6 Utilisations des argiles dans l'industrie céramique.**

Après une définition du terme argile au début de ce chapitre I (I.2), le mot céramique quant à lui vient du mot grec "keramikos" qui signifie terre cuite ou terre à potier [31]. La fabrication de terres cuites et de poteries est essentiellement faite à base de minéraux argileux (naturels ou purifiés) autrement dit d'argile, une composante essentielle [32].

### **I.6.1 Définition du mot "céramique"**

Comme l'argile, la problématique d'une définition universelle du mot "céramique" a été exposée par Jean-Marie Haussonne, Claude Carry, Paul Bowen et James Barton dans leur ouvrage intitulé *Traité des matériaux 16 Céramiques et Verres* [33]. La définition varie selon le domaine d'application dans les différentes localités.

L'Académie des Sciences des Etats-Unis définit le mot céramique par l'ensemble des matériaux non organiques, non métalliques formés ou consolidés à haute température.

Par contre, les français donneront une définition à l'issue d'un cycle de conférences organisé à Sèvres à la fin des années 1960 conjointement organisé par l'Ecole Supérieure de Céramiques Industrielles (ENSCI), la Société Française de Céramique (SFC) et l'Institut de la Céramique Français (ICF) en tenant compte de trois notions : matériau, technologie et produit céramique.

- Matériau céramique : c'est un matériau solide artificiel constitué de minéraux anhydres cristallisés, éventuellement associés à une phase vitreuse, formés par synthèse à haute température.
- Technologie céramique : un procédé de fabrication consistant à façonner à la forme désirée un objet composé de poudres minérales, puis, par cuisson à haute température, à consolider cet objet dont la forme reste conservée.
- Produit céramique : pièce constituée d'un matériau céramique obtenu généralement par un procédé spécifique (technologie céramique).

Par ailleurs, l'encyclopédie Universalis donne une définition plus accessible à tous (spécialiste en céramique ou pas) comme étant l'art de façonner l'argile et d'en fixer les formes par la cuisson [33].

Dans le cadre de cette étude, une céramique se définit comme un objet composé de matières premières minérales (inorganiques) pulvérulentes, qui a été façonné à une température généralement proche de l'ambiante, et qui a subi un cycle thermique au cours duquel sa microstructure a été transformée de façon irréversible.

### **I.6.2 Procédés céramiques**

La céramique regroupe plusieurs familles (céramiques traditionnelles, céramiques techniques, les verres, les liants minéraux etc.). L'élaboration des céramiques est spécifique à chacune des familles de matériaux céramiques, celles-ci se distinguant précisément par leur mode d'élaboration [31] [34]. Selon le domaine d'application, l'élaboration se fait soit par frittage soit par fusion (relativement à haute température), soit par prise (à température ambiante pour les liants minéraux). Par exemple, lorsqu'un des composants reste à l'état solide lors de la cuisson, le procédé est appelé frittage : il y a ou non formation de phases vitreuses selon qu'il y a fusion ou non d'un ou plusieurs composants. C'est ce qui se produit au cours de l'élaboration des céramiques traditionnelles et des céramiques techniques.

En revanche, quand il y a fusion de tous les composants, le procédé est appelé fusion. C'est le cas des verres, des vitrocéramiques et des réfractaires électro-fondus.

Pour les liants hydrauliques, les matériaux n'acquièrent pas leur cohésion par cuisson mais grâce à des réactions d'hydratation des composés présents qui conduisent à l'établissement de liaisons de forte intensité entre les particules constituant le liant. C'est la prise du liant. Le durcissement des liants hydrauliques résulte donc de l'effet de l'eau qui, par formation de composés hydratés stables et amorphes ou cristallisés, va consolider les particules entre elles.

Comme l'avait montré BOCH P. [41], les matériaux céramiques ont en commun d'être inorganiques et non-métalliques. Il est intéressant de remarquer que les trois modes d'élaboration mettent en œuvre quasiment les mêmes opérations mais interviennent dans un ordre différent selon le tableau I.4.

Tableau I.4 : Ordre des étapes selon lesquelles sont élaborées les céramiques.

Famille de céramiques	1 <sup>er</sup> étape	2 <sup>er</sup> étape	3 <sup>er</sup> étape
<b>Céramiques traditionnelles ou techniques</b>	Poudre	Mise en forme	Traitement thermique
<b>Verres</b>	Poudre	Traitement thermique	Mise en forme
<b>Liants minéraux</b>	Traitement thermique	Poudre	Mise en forme

L'objectif de cette thèse étant d'apporter des éléments et des paramètres pertinents pour contribuer à la mise en place d'une unité de production de céramiques traditionnelles au Sénégal, seule l'élaboration de ces céramiques sera explicitée.

### I.6.3 Elaboration des céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles (dites aussi silicatées ou de grande diffusion) sont des produits élaborés à partir de matières premières naturelles et dont l'un des constituants au moins est une argile. Le qualificatif traditionnel fait référence à la tradition multiséculaire qui imprègne aussi bien leur classification en terre cuite, faïence, grès ou porcelaine, que tout autre vocabulaire spécifique qui leur est attaché [31] [34] [35] [36].

#### I.6.3.a Principes de fabrication

L'organigramme (Figure I.8) décrivant le protocole de fabrication des céramiques traditionnelles n'a pas réellement changé depuis plus de 2000 ans malgré les progrès continus en termes de procédés, de produits et de formulation dus aux technologies innovantes.

La première étape consiste à réaliser un mélange d'eau et de matières minérales adaptées au procédé de mise en forme. Une ébauche de la pièce est obtenue à l'aide de procédés de mise en forme conventionnels (coulage, moulage calandrage, extrusion, injection, pressage...). La pièce ainsi obtenue est séchée, puis cuite dans des conditions de température et d'atmosphère spécifiques en fonction des matières premières utilisées et des caractéristiques recherchées pour le produit final. Enfin, la céramique (appelée tesson) peut-être recouverte d'une couche vitrifiée étanche, appelée émail. Il est de plus en plus fréquent de réaliser la cuisson de la

céramique et de l'émail (émaillage) au cours du même traitement thermique (on parle de mono-cuisson).

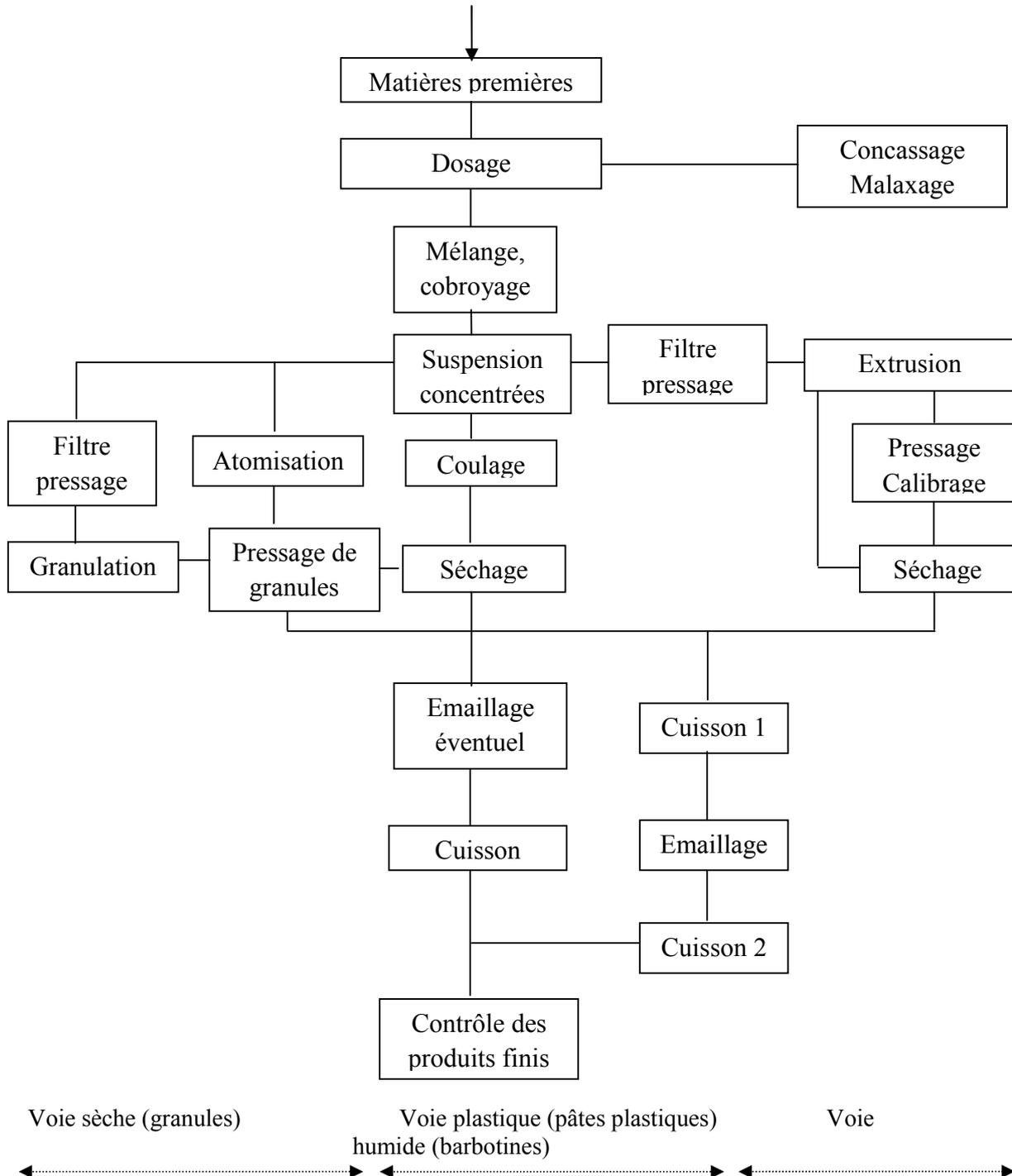


Figure I.8 : Organigramme du processus de fabrication des céramiques silicatées [29].

### I.6.3.b Les constituants des masses céramiques

La fabrication des céramiques traditionnelles fait appel à des matières premières généralement constituées de plusieurs minéraux susceptibles d'avoir une influence aussi bien sur le

comportement du mélange pendant la mise en forme, le séchage et la cuisson que sur les caractéristiques des produits finis. Ces minéraux sont généralement des matières plastiques souvent associées à des dégraissants et/ou à des fondants.

- ✓ Les matières plastiques : la matière première de base est l'argile. Mélangée avec une certaine quantité d'eau, la poudre forme une pâte plastique, malléable et cohésive. Cette plasticité est due à la forme en plaquette des grains de phyllosilicates et à leur forte affinité pour l'eau liquide. Les argiles sont alors classées en fonction de leur plasticité (aptitude à la mise en forme) et de leur comportement à la cuisson.
  - Les argiles rouges sont surtout utilisées pour la fabrication des produits de terre cuite. Leur forte teneur en fer est à l'origine de la couleur rouge brique des tessons après cuisson.
  - Les argiles plastiques grésantes se distinguent par la forte plasticité des pâtes qu'elles forment avec l'eau et l'apparition d'un abondant flux visqueux (phénomène de grésage) durant la cuisson.
  - Les argiles réfractaires sont constituées très majoritairement de kaolinite.
- ✓ Les dégraissants : ils sont ajoutés en cas de nécessité pour limiter les déformations et endommagements généralement induits durant la cuisson. Notamment, ils assurent un retrait relativement faible pour la maîtrise de la forme et des dimensions de la pièce ou d'une pâte très déformable qui ne permettrait pas une manipulation sans dommage de la préforme. Les dégraissants les plus communément employés sont le sable, le calcaire, les feldspaths, des chamottes et des rebuts de céramique broyés. Leur granulométrie est généralement supérieure à 10 µm.
- ✓ Les fondants : ils sont ajoutés afin d'abaisser la température de consolidation et d'influencer de façon significative l'évolution de la microstructure. Ces fondants peuvent être des phyllosilicates riches en alcalins et alcalino-terreux (mica ou smectites) ou des minéraux non plastiques comme les feldspaths ou la craie. Ces dernières classes minérales se comportent comme des dégraissants pendant la mise en forme et comme des fondants pendant le frittage.

Une fois que le mélange a été élaboré en fonction du produit final attendu, ce mélange passe à la mise en forme.

### **I.6.3.c Mise en forme**

La mise en forme des céramiques traditionnelles peut se faire à partir d'une voie sèche, d'une voie semi-humide ou d'une voie humide.

- ❖ La mise en forme par voie sèche : elle est aussi appelée mise en forme à partir de granulés. Elle est réalisée par pressage. Il est d'usage d'utiliser les matières premières sous forme de granulés. Ces granulés ne contiennent que l'eau ou le liant nécessaire à leur cohésion et doivent présenter une grande aptitude à l'écoulement pour obtenir un remplissage homogène de la matrice de pressage.
- ❖ La mise en forme par voie semi-humide : une certaine quantité d'eau est mélangée à l'argile. Cette teneur en eau dépend de la nature de l'argile contenue dans le minéral et les conditions de mise en forme. La pâte plastique est alors mise en forme soit par injection (pâte molle contenant ~30% en eau de la masse de matière sèche) soit par pressage ou extrusion (pâte dure ~18% en eau de la masse de matière sèche). Une difficulté liée à une pâte plastique est qu'elle se comporte comme un fluide non newtonien présentant une contrainte de cisaillement avec un seuil élevé. Les produits doivent être séchés avant cuisson.
- ❖ La mise en forme par voie humide : plus complexe que les deux premières voies, elle est aussi dénommée mise en forme à partir d'une suspension et se fait à l'aide d'une barbotine. La barbotine est une suspension aqueuse de matières premières minérales utilisées pour la préparation des céramiques et contient généralement une fraction significative de gros grains ( $> 40 \mu\text{m}$ ). Cette voie est utilisée dans les procédés de coulage en moules poreux et de coulage sous pression, pour la mise en forme d'objets de forme complexe (pièces décoratives ou de vaisselle) et/ou de grande taille (sanitaire). Le démoulage se fait après prise ou consolidation c'est-à-dire après extraction d'une partie de l'eau de la barbotine et la formation contre les parois du moule d'une couche de matière humide.

Par la suite, une étape de séchage sera réalisée avant la cuisson pour obtenir le produit céramique.

#### **I.6.3.d Le séchage**

Le séchage est une étape importante et très délicate de la fabrication si l'on veut obtenir des produits de qualité. L'eau à éliminer est généralement composée de celle que contenait l'argile à la carrière et de celle qui a été rajoutée au moment de la préparation et de la fabrication du produit argileux. Au cours du séchage les particules élémentaires tendent à se rapprocher et à s'imbriquer, ce qui entraîne un retrait puis une consolidation ou prise de cohésion. Lorsque les particules sont au contact les unes des autres, il peut rester de l'eau,

entre elles, qui continue à s'évacuer alors qu'il ne se produit plus de retrait dans la pièce argileuse [3].

Les principaux modes de séchage sont [3] [37] :

- le séchage naturel: il s'agit de séchoirs fonctionnant avec des températures proches de celle de l'air ambiant. Il se caractérise par un séchage à l'extérieur ou dans de vastes enceintes. Ce séchage naturel est fortement influencé par les conditions climatiques ou atmosphériques. Il faut protéger les briques à l'état cru tant de l'action du soleil que celles de la pluie et du vent. Les briques à l'état cru sont en général empilées dans des hangars couverts de tôles. Ces séchoirs ont l'avantage d'être simples à réaliser et peu coûteux. Bien que le coût énergétique effectif soit très faible, ce mode de séchage nécessite de grandes surfaces pour la disposition des produits d'étalage, une main d'œuvre importante et un temps de séchage assez long. Le séchage naturel est la principale méthode utilisée jusqu'ici par les populations dans la production de céramiques traditionnelles au sud du Sénégal, plus précisément à dans la région de Ziguinchor où nous avons eu l'occasion de visiter quelques lieux de production artisanale dans le département de Oussouye. La durée du séchage en saison sèche est d'environ une semaine, elle passe à deux semaines pendant la saison des pluies.
- le séchage artificiel : le séchage est effectué en atmosphère artificielle ventilée et contrôlée. La température et l'humidité sont contrôlées tout au long du processus au moyen d'un système automatique régulé de façon très précise. La durée de l'opération est très variable (de 1 h à 72 h) et dépend de l'argile, du type de produits fabriqués et du séchoir. Le séchage artificiel a révolutionné cette phase de la ligne de production de l'industrie des terres cuites. Ces installations sont plus onéreuses comparativement au séchage naturel et ne sont valables que pour une briqueterie automatique équipée d'un four tunnel. Elles permettent de sécher la totalité des briques à cuire en récupérant l'air chaud sur les zones de refroidissement. Pour le séchage artificiel, on distingue deux groupes de séchoirs : les séchoirs intermittents (charge statique et modes discontinu) ou séchoirs à chambres et les séchoirs à circulation continue ou séchoirs tunnels.

A la sortie du séchoir il est nécessaire de cuire les briques crues pour leur permettre d'acquérir une résistance mécanique, une stabilité, une résistance aux intempéries, etc.

### I.6.3.e La cuisson

Lors de la cuisson, le cycle thermique comporte trois phases majeures : le préchauffage, la cuisson proprement dite et le refroidissement. La cuisson se fait à une température bien inférieure à la température de fusion d'au moins un des constituants du matériau argileux. Lors de la cuisson, les particules (grains de la poudre) se soudent les unes aux autres, en éliminant la plupart des pores ou des cavités interstitielles par conséquent le matériau se contracte (retrait) et durcit tout en conservant sa forme initiale. Ce procédé s'appelle le frittage (figure I.9) [29] [38] [39] [40]. Le frittage induit des modifications physico-chimiques irréversibles au sein du matériau de départ et la densification se manifeste par un retrait qui correspond à une réduction de la porosité [7] [41].

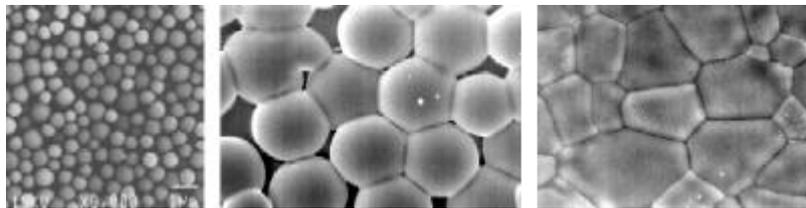


Figure I.9 : frittage d'une poudre céramique (micrographies MEB) [42]

Par ailleurs, d'un point de vue technologique, on distingue le frittage naturel réalisé sans application d'une contrainte mécanique et le frittage sous charge, effectué en appliquant une pression extérieure au cours du chauffage. Le frittage naturel présente l'avantage de la simplicité tandis que celui sous charge est partiellement utilisé pour les matériaux difficiles à densifier ou pour obtenir des céramiques exemptes de porosité [7].

D'un point de vue physico-chimique, on distingue le frittage en phase solide, le frittage avec une phase liquide et le frittage par flux visqueux [40] [41]. Ces types de frittage sont largement explicités dans la thèse de Pialy Pierre [7] et de celle de Nana- Koumtoudji (Lecomte-Nana) Gisèle Laure [20].

### I.6.3.f Les phénomènes physico-chimiques engendrés lors de la cuisson

Plusieurs phénomènes physiques et chimiques peuvent se produire lors de la cuisson. Ceux-ci ont un impact déterminant sur les propriétés d'usage et les caractéristiques physico-chimique du produit final.

Pour les céramiques traditionnelles, quatre grandes phases sont observées :

- i) De la température ambiante jusqu'à 400°C se produisent une déshydratation (départ de l'eau physisorbée) et une dégradation de la matière organique suite à l'oxydation par

l'air circulant dans les pores. Si le milieu n'est pas oxydant, des résidus carbonés se décomposent et du carbone persiste à l'intérieur de la céramique.

- ii) De 400°C à 750°C, certains minéraux argileux (kaolinite, illites, smectites par exemple) subissent une déshydroxylation (départ d'eau de structure ou de constitution) [43]. Dès lors, des phases déshydroxylées très fines et désordonnées (métakaolinite) se forment. Un début de retrait de cuisson est généralement observé à ce stade. Le quartz (phase minérale couramment associé aux minéraux argileux) subit une transformation allotropique du quartz  $\alpha$  au quartz  $\beta$  à 573°C.
- iii) De 750°C à 850°C, les phases carbonatées se décomposent, notamment le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) se transforme en chaux ( $\text{CaO}$ ) avec un dégagement de  $\text{CO}_2$  [43] [44].
- iv) Au-delà de 850°C, la réorganisation structurale s'observe vers 950°C et la densification du matériau se poursuit. Les argiles non-calcaires développent un frittage liquide donnant aux produits finaux une structure liée par une phase vitreuse [45]. Par contre, les argiles calcaires ne développent pratiquement pas de phase vitreuse et la cristallisation des produits céramiques s'effectue en phase solide [44] [46].

## I.7 Applications des argiles dans l'industrie céramique

Les utilisations des argiles dans l'industrie céramique sont multiples et varient d'un domaine d'exploitation à un autre.

Aujourd'hui, poursuivant ses efforts grâce aux minéraux argileux, l'industrie de la céramique met à la disposition des utilisateurs un très grand choix de produits. Ainsi, les maîtres d'œuvre, les techniciens, les entrepreneurs, les ménages, les médecins etc. peuvent trouver ce qui convient à leur projet soit dans :

- Les céramiques traditionnelles
- Les céramiques pour l'environnement
- Les biocéramiques
- Les céramiques réfractaires
- Etc.

### I.7.1 Les céramiques traditionnelles

- **Les terres cuites** : elles sont utilisées en poterie et surtout pour fabriquer des produits pour le bâtiment tels que les tuiles, les briques, les conduits de fumée, les tuyaux de drainage, les carreaux de dallage, etc. A l'origine, elles étaient obtenues par

modelage, séchage et cuisson d'argiles communes. Les compositions de nos jours sont plus complexes. Elles mêlent argiles (kaolino-illitiques) et additifs, tels que dégraissants, colorants ou agents (liants, porosants, etc.) permettant l'amélioration du comportement en fabrication ou des caractéristiques finales. Les produits de terre cuite sont commercialisés bruts, émaillés ou recouverts d'une glaçure (appelée vernis) réalisée à basse température (600°C et 900°C).

- **Les faïences :** elles sont constituées d'un tessou poreux recouvert d'une couche continue de glaçure. Cet émail permet de masquer la couleur du tessou et surtout de remédier à sa forte perméabilité (présence de 5% et 20% de porosité ouverte). Les faïences sont préparées à partir d'argiles généralement modifiées par des ajouts de quartz, de craie, de feldspath ou de verre pilé. Les faïences sont connues pour la vivacité de leur décor. Elles sont appréciées dans les arts de la table et elles sont surtout utilisées comme carreaux de revêtements muraux.
- **Les grès :** ils présentent un tessou fortement vitrifié, opaque, coloré et pratiquement imperméable (0% et 3% de porosité ouverte). Ils sont obtenus à partir d'un mélange d'argiles plastiques grésantes et de fondants, parfois additionné de sable et/ou de chamotte. Les grès peuvent faire l'objet d'un émaillage ou d'un vernissage. Ils sont connus pour leur inaltérabilité, leurs excellentes performances mécaniques et leur résistance à l'érosion et aux agents chimiques. Les grès sont utilisés pour fabriquer des produits sanitaires, des carreaux de revêtement de murs ou de sol, des dalles antiacides, des tuyaux d'assainissement, etc.
- **Les porcelaines :** les tessous de porcelaine sont blancs et translucides sous faible épaisseur (< 5mm). Ils ont une porosité ouverte négligeable (0,5%) mais peuvent présenter de la porosité fermée. Les mélanges sont constitués de minéraux purifiés tels que le kaolin, le quartz, le feldspath, l'alumine etc. Les porcelaines sont utilisées dans les domaines de la vaisselle (porcelaine de Limoges par exemple la maison BERNARDAUD), du médical (implants dentaires...), de l'électronique (isolateurs, sélectionneurs, bougies d'allumage, diélectriques haute tension..., exemple LEGRAND en France).

Les caractéristiques essentielles de ces produits céramiques sont présentées dans le tableau I.9 ci-après. Notamment les différences en termes de température de cuisson et de porosité mettent en évidence la nature de ces tessous céramiques.

Tableau I.9 : Domaines de composition des céramiques silicatées et types de céramiques et de produits manufacturés [29] [55] [56] [57]

Types de céramiques traditionnelles	Température de cuisson (°C)	Porosité ouverte après cuisson (%)	Exemples d'utilisation
<b>Terres cuites</b>	950 – 1150	10 – 30	Briques, tuiles, conduits de fumée, tuyaux de drainage, revêtements de sols et de murs et poteries
<b>Faïences</b>	950 -1200	5 – 20	Equipements sanitaires, vaisselle et carreaux
<b>Grès</b>	1100 – 1300	2 -5 Valeur normalisée : 0,3%	Carreaux de sols, tuyaux, appareils de chimie et équipements sanitaires
<b>Porcelaines</b>	1100 – 1400	0 – 1 Valeur normalisée : 0,5%	Vaisselle, appareils de chimie et isolateurs électriques

### I.7.2 Les céramiques pour l'environnement

Ce domaine d'application fait appel à la production de filtres, de membranes minérales, de catalyseurs hétérogènes, d'adsorbants etc. [31] [33] [34] [47] [48].

- **Les filtres** : Ce sont des corps poreux à travers lesquels on fait passer un fluide pour les débarrasser des matières qui s'y trouvent en suspension. Les différents filtres céramiques pour métaux liquides sont : les filtres pressés, les filtres type nid d'abeilles ou filtres extrudés, les filtres mousses, les filtres toile ou tissés ou à tamis céramique et les filtres à particules liées. Ces filtres aident à faire face aux défis environnementaux croissants tels que la pollution massive de l'air et des ressources en eau ou encore à l'épuisement accéléré des réserves en énergie fossile. Un des principaux consommateurs de filtres est l'industrie de l'automobile dans la fabrication de moteurs et accessoires en fonte, des roues en aluminium, de la carrosserie. Le marché mondial des filtres de fonderie, toutes industries confondues, a été estimé à plusieurs centaines de millions de filtres en 2010. Ce marché mondial a doublé sur les quinze dernières années, principalement du fait de la demande asiatique (Corée, Chine, Inde) où tous les secteurs, dont l'automobile, sont en forte croissance.
- **Les membranes minérales** : elles sont définies comme des barrières sélectives permettant le transport ou la rétention d'espèces entre deux milieux. Les principaux domaines actuels d'utilisation des membranes par ordre de taille du marché sont :

- la potabilisation de l'eau, le dessalement de l'eau de mer, le traitement des eaux saumâtres. Les techniques de filtration utilisées sont l'ultrafiltration (UF), l'osmose inverse (OI) et l'électrodialyse (ED). Le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles se fait par des bioréacteurs à membranes (BRM) ou plus récemment, le traitement des eaux brutes réalisé par microfiltration (MF) et par ultrafiltration (UF). Ces membranes minérales permettent de produire une eau de grande qualité (sans bactéries ni produits chimiques) et facilite sa réintroduction dans le milieu naturel.
  - la purification des produits issus de l'industrie agro-alimentaire (lait, sirop de glucose, vin, jus de fruit) ou de la biotechnologie (acides aminés, ou organiques issus de la fermentation).
  - la pharmacie et la biopharmacie, ce domaine d'utilisation reste faible en surface membranaire mais important en chiffre d'affaires.
- **Les catalyseurs hétérogènes** : ils sont les principaux catalyseurs utilisés lors de la mise en œuvre des procédés catalytiques industriels à 80% devant les catalyseurs homogènes (17%) et les biocatalyseurs (3%). L'alumine poreuse à grande surface spécifique constitue un élément essentiel lors de la confection des catalyseurs. Leur marché est estimé à 25 milliards de dollars US en 2015. Parmi les principaux producteurs mondiaux européens, il convient de citer Axens, Süd-Chemie et Johnson Matthey.
  - **Les adsorbants** : dans les usines de production de gaz de synthèse, l'étape d'adsorption est réalisée sur des lits d'oxydes de zinc (car  $ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$ ). L'oxyde de zinc est également utilisé pour extraire  $H_2S$  obtenu par hydrotraitement de composés soufrés plus lourds contenus dans certaines coupes pétrolières et également pour la désulfuration du dioxyde de carbone. Toutefois, l'alumine reste le matériau de prédilection pour la production d'adsorbants du fait de son coût relativement faible et de la grande diversité de formes et de textures qu'il est possible d'en obtenir.

### I.7.3 Les biocéramiques

Après plus d'un siècle d'utilisation clinique, les biocéramiques sont très largement utilisées dans le cadre du remplacement de l'os (substituts osseux), de surfaces articulaires (prothèses orthopédiques) ou de tissus dentaires (prothèses et implants). Les applications biocéramiques sont réparties en deux familles [34] [49] :

- ✓ **Les céramiques bio-inertes** : elles sont utilisées dans les dispositifs sollicités mécaniquement comme les prothèses orthopédiques ou a restauration dentaire. Les matériaux de confection de base restent l'alumine et la zircon.
- ✓ **Les céramiques bio-actives** : elles sont, quant à elles, utilisées pour la réalisation de surfaces ou d'architectures destinées à favoriser l'adhésion de l'os à l'implant et/ou une prolifération osseuse rapide, mais dans des sites peu sollicités mécaniquement. Ces matériaux de base sont les phosphates de calcium.

Les évolutions actuelles de la biocéramique s'orientent vers l'amélioration des matériaux existants et le développement de nouveaux matériaux, le développement de nouveaux procédés industriels et l'utilisation plus large des céramiques dans d'autres dispositifs médicaux.

#### I.7.4 Les céramiques réfractaires

La définition conventionnelle des céramiques réfractaires adoptée internationalement fait référence à la résistance pyroscopique des matériaux. Cette définition est celle des normes ISO/R836 ou AFNOR NF B 40-001 stipulant que les réfractaires ne sont pas des métaux ni des alliages métalliques, ils doivent résister à 1500°C minimum sans ramollir et sans s'affaisser sous leur propre poids selon la norme du test de résistance pyroscopique.

D'un point de vue minéralogique, ce sont des matériaux polycristallins, souvent polyphasés, majoritairement à base de mélange d'oxyde à haute température de fusion. Leur structure est assez similaire à celle des roches naturelles. Les céramiques réfractaires sont regroupées en trois grandes familles :

- ❖ Les réfractaires du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , qualifiés de réfractaires acides. Ils sont produits par assemblage de matières premières de silice, d'argile, d'andalousite, de mullite et d'alumine.
- ❖ Les réfractaires basiques obtenus à l'aide de matières premières de magnésie, dolomite, chromite
- ❖ Les réfractaires spéciaux non classifiés sous les qualificatifs de réfractaires acides ou basiques. Il s'agit de réfractaires à base de carbone, graphite, carbures, nitrures, spinelles, zircon  $\text{ZrO}_2$ , zircon  $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ .

Les céramiques réfractaires sont utilisées dans tous les revêtements intérieurs des fours industriels. Leur rôle est de résister aux températures très élevées sans fondre, sans se décomposer et sans réagir.

Dans le monde, en général, l'industrie céramique est présente sous toutes ses formes et se développe rapidement. Cependant, tel n'est pas le cas en Afrique et en particulier en Afrique de l'Ouest où l'industrie céramique traditionnelle est presque la seule présente et de façon très modeste.

### **I.8 Quelques utilisations actuelles des argiles en Afrique Subsaharienne**

L'argile est à la disposition de tous les pays. Elle est l'un des matériaux de construction les plus anciens et reste très présente en Afrique. Parmi les réalisations en terre, on peut citer les cases-obus des Musgum à l'Extrême-Nord du Cameroun, les lamidats peuls du Nord-Cameroun, les célèbres cases traditionnelles dans les monts Mandara, les mosquées et villes du Mali (Djenné, Tombouctou et Gao) [50].

Avant l'indépendance, l'argile était un matériau très prisé. Elle était utilisée dans plusieurs domaines :

- dans la construction de l'habitat social : cases (les murs sont élevés par juxtaposition des couches d'argile), les greniers pour la conservation des récoltes. Les lieux de culte des animistes sont essentiellement construits en argile.
- dans la fabrication de produits à usages domestiques : des ustensiles de cuisine (marmites, tasses...), des jarres, des canaris pour la conservation de l'eau, des vins naturels (vin de palme ou des récoltes), des encensoirs...
- dans le secteur de l'artisanat pour la production des œuvres d'art.

De nos jours, le secteur de l'industrie céramique reste large même si la fabrication des produits à base d'argile, l'innovation et l'utilisation des argiles sous toutes ses formes restent très modestes. La demande de briques ou de tuiles demeure marginale du fait du type d'habitat choisi (construction en hauteur) dans les grandes villes au profit du ciment symbole de développement et de modernité. Cependant, la demande de carreaux de sol comme de mur et de sanitaires reste importante mais ils sont généralement importés de l'Europe.

Depuis 2000, beaucoup de chercheurs s'activent dans la recherche, la valorisation, la vulgarisation et l'utilisation des matières premières argileuses de la sous-région ouest africaine par l'implantation d'industries pour la production de céramiques traditionnelles et l'amélioration de la qualité des produits proposés [7][51][52] [53][54].

Dans le monde en général, les méthodes de production de céramiques traditionnelles sont très automatisées et capables de fournir un produit de grande qualité.

### **Conclusion**

Cette étude bibliographique a permis de faire une revue de la minéralogie argiles, plus précisément des minéraux argileux qui appartiennent à la famille des phyllosilicates. Cette revue a été focalisée sur la classification, les propriétés de ces minéraux argileux et sur un rappel de quelques formes minéralogiques des principaux constituants des matières premières argileuses à l'état brut tels que la kaolinite, l'illite et les smectites.

Il ressort de cette étude bibliographique que les matières premières argileuses sont des mélanges naturels complexes de minéraux. Ainsi, les propriétés des minéraux argileux restent fortement corrélées à l'ensemble des paramètres de contrôle des étapes d'élaboration de produits consolidés. Notamment les aspects relatifs à la formulation, à la mise en forme, au séchage et à la cuisson des céramiques ont été mis en exergue. Malgré, la complexité du matériau argileux, les applications de l'industrie céramique restent très variées.

Toutefois, la caractérisation des matières premières argileuses requiert l'utilisation de plusieurs méthodes pour identifier leurs compositions chimiques et minéralogiques, les propriétés de surface ainsi que les caractérisations structurales.

### Références bibliographiques

- [1] BERGAYA F., THENG B.K.G., LAGALY G., Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier 2006.
- [2] Groupe Français des argiles, [www.gfa.asso.fr](http://www.gfa.asso.fr)
- [3] KORNMANN Michel, Matériaux de terre cuite – Matières de base et fabrication. Article Techniques de l'Ingénieur 7200038948 – université de limoges // 164.81.216.75, 20 février 2015.
- [4] ESLINGER E., PEAVER D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Society Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA 1988.
- [5] WEAVER C. E., Clay muds and shales, Developments in sedimentology 44, New York, Elsevier (1989).
- [6] MICHOT Aurélie, Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400 °C. Thèse de Doctorat, GEMH-ENSCI, Université de Limoges, France (2008).
- [7] PIALY Pierre, Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse de Doctorat, GEMH, Université de Limoges, France, 13 mars 2009.
- [8] Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32, february 1996.
- [9] BALDEYROU-BAILLY Armelle, Etude expérimentale et modélisation de stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique. Test dans le contexte du site géothermique de Soultz-Sous-Forêts. Thèse de Doctorat, Centre de Géochimie de la surface (UMR 7517), Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- [10] CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M., Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2), éd. E.M. Paris 1982, p. 9 – 114. Masson p.184 – 189.
- [11] JOZJA Nevila Etude de matériaux argileux Albanais Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Thèse en sciences des matériaux Orléans, 2003, chapitre 1.
- [12] MILLOT G., Géologie des argiles, Altérations, sédimentologie, géochimie, édition Masson et Cie, p. 13 - 44 (1964).
- [13] Friedrich Liebau, Structural Chemistry of Silicates : Structure, Bonding and classification. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo 1985, p. 52 – 159.

- [14] MCKENZIE R.C., The classification of soil silicates and oxide, in Soil components vol. 2, Inorganic components, Gieseeking J.E., eds. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, (1975).
- [15] BRINDLEY G.W., Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, Clay and Clay Minerals, 14 (27) (1996).
- [16] GUGGENHEIM S., ADAMS J. M., BAIN D. C., BERGAYA F., BRIGATTI M. F., DRITS V. A., FORMOSO M. L. L., GALAN E., KOGURE T., and STANJEK H., Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy, Nomenclature committee for 2006, Clays and Clay Minerals 54(6) (2006), p. 761 – 772.
- [17] CAILLIERE S., HENIN S., RAUTUREAU M., Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico-chimiques (Tome 1), éd. E.M. Paris 1982, p. 180 -184.
- [18] KONAN Koffi Léon, Thèse N°32 – 2006 : Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Université de Limoges, France.
- [19] PEDRO G., Les minéraux argileux, dans Pedologie, 2- Constituants et propriétés du sol, Eds. Duchaufour Ph et Southier B.Masson, Paris, 47 (1995).
- [20] NANA KOUMTOUDJI LECOMTE Gisèle Laure, Thèse N° 53 – 2004 : Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, Université de Limoges, France.
- [21] CHURCHMAN G.J., WHITTON J.S., G.G.C. CLARIDGE, B.K.G. THENG. Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. Clays and Clay Minerals, **32**, (1984) p. 241-248.
- [22] JOUSSEIN E., PETIT S., CHURCHMAN J., THENG B. K. G., RIGHI D. and DELVAUX B., Halloysite clay minerals. Clays and Clay Minerals, **40**, p. 383-426 (2005).
- [23] MILLOT G., Géologie des argiles. Masson, Paris, p. 499, (1963).
- [24] GÜVEN N., Hydrous phyllosilicates. Smectites in S.W. Bailey ed., Mineralogical Society of America, p. 497-559 (1988).
- [25] VALÁŠKOVÁ Marta and MARTYNKOVÁ Gražyna Simha, Vermiculite: Structural properties and examples of the use. Capter 11, Clays Minerals in Nature, p. 209-238 (2012).
- [26] [http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences\\_Terre/Argiles/Argiles-comp\\_files/Sites-smectite.gif](http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences_Terre/Argiles/Argiles-comp_files/Sites-smectite.gif).
- [27] CAILLIERE S., HENIN S., Minéralogies des argiles. Masson & Cie (1963), p. 15 – 62.
- [28] VELDE B., Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer 1995.
- [29] BLANCHART Philippe, Les céramiques silicatées. Article Techniques de l'Ingénieur 7200038948 – université de limoges // 164.81.216.75, le 20 février 2015.

- [30] Ministère de l'Industrie des Postes et télécommunications et du Commerce extérieur, mémento roches et minéraux industriels : argiles communes pour produits terre cuite. Rapport BRGM R 33266 GEO-SGN 91, juillet 1991.
- [31] FANTOZZI Gilbert, LE GALLET Sophie, NIÈPCE Jean-Claude, Science & Technologies céramiques. Une publication du GFC, EDP Sciences 2011.
- [32] BOWEN K., Les céramiques fines, Pour la Science, décembre 1986.
- [33] HAUSSONNE Jean-Marie, CARRY Claude, BROWEN Paul, BARTON James, Traité des Matériaux 16 Céramiques et Verres, Principes et techniques d'élaboration 2015.
- [34] FANOZZI Gilbert, NIEPCE Jean-Claude, BONNEFONT Guillaume, Les Céramiques industrielles : propriétés, mise en forme et applications. L'Usine Nouvelle, Dunod, Paris 2013, p. 11 – 45.
- [35] BONNET J. P., Les céramiques traditionnelles, Sciences et Technologies Céramiques, EDP Science, Paris, 2009, p. 573 – 604.
- [36] KORNMANN M., Matériaux de construction en terre cuite, Editions Septima, Paris, 2005.
- [37] BRIQUETERIES, Unités de 10.000 à 30.000 Tonnes/an. Série technologies N°14. Centre pour le développement industriel ACP-UE, p. 1-41.
- [38] German, R.M., Sintering theory and practice. Wiley-interscience publication, ed. John Wiley & sons, New York, 1996.
- [39] Bernache-Assollant, Les mécanismes de densification en phase solide, Chimie-physique du frittage. Hermès: Paris, 1993, p. 165-222.
- [40] Gendron Damien, Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2001.
- [41] BOCH P., Frittage et microstructure des céramiques. BOCH P. Ed. Matériaux et processus céramiques. Paris : Hermès Sciences Publications, 2001, p. 73-112.
- [42] Pôle Européen de la Céramique, [www.cerameurop.com](http://www.cerameurop.com) consulté le 08 septembre 2015.
- [43] Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cazalla O., and Delatorre M. J., Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. European Journal of Mineralogy, vol. 13, (2001), p. 621-634.
- [44] Cuevas J., Leguey S., Garralon A., Rastrero M. R., Procopio J. R., Sevilla M. T., Jimenez N. S., Abad R. R., and Garrido A., Behavior of kaolinite and illite-based clays as landfill barriers. Applied Clay Science, vol. 42, (2009), p. 497-509.
- [45] Khalfaoui A., Kacim S., and Hajjaji M., Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic-chloritic raw clay. Journal of the European Ceramic Society,

vol. 26, (2006), p. 161-167.

[46] Riccardi M. P., Messiga B., and Duminuco P., An approach to the dynamics of clay firin. *Applied Clay Science*, vol. 15, (1999), p. 393-409.

[47] MALLADA R., MENENDEZ M., *Inorganic Membranes : Synthesis, Characterization and Applications*. Membrane Science and Technology Series, 13, Elsevier, Amsterdam 2008.

[48] BURGRAFF A. J., COT L., *Fundamentals of inorganic Membrane Science and Technology*. Membrane Science and Technology Series, 13, Elsevier, Amsterdam 1996.

[49] HENCH L. L., Bioceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, 8, (1998), p. 1705-1727.

[50] Chétima Melchisedek, Pierre, argile et bois dans 'habita des Podokwo (Monts Manddara) : etude de l'influence des variables environnementales sur le choix des matériaux de construction. Université de Marouna, Cameroun, 2010, p. 12-17.

[51] SAWADOGO Moustapha, ZERBO Lamine, SEYNOU Mohamed, SORGHO Brahim, OUEDRAOGO Raguilnaba, *Tecnological properties of raw clay based ceramic tiles: influence of talc*. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2014, 15 (3), p. 231- 238.

[52] Sié Kam, Lamine Zerbo, Seynou Mohamed, Julien Soro, Karfa Traoré, Joseph Dieudonné Bathiebo, Younoussa Millogo, Raguilnaba Ouédraogo, Moussa Gomina, Philippe Blanchart, *Ceramic clay from Burkina Faso used in building construction*. Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie 2009, 27 p. 67-74.

[53] TRAORE Karfa, Thèse n° 15-2003 : Frittage à basse température d'une argile kaolinite du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales. Université de Limoges, France, 05 juin 2003.

[54] TRAORE K., KABRE T. S., BLANCHART P., *Sintering of a clay from Burkina Faso by dilatometry. Influence of the applied load and the pre-sintering heating rate*. Ceramics International, 2001, vol. 27, p. 875-882.

[55] BAÏLON J. P., DORLOT J. M., *Des matériaux*. 3e éd. Montréal : Presses Internationales Polytechnique, 2000, p. 736.

[56] Bonnet J-P., Gaillard J-M., *Céramiques silicatées*, dans Boch P., *Matériaux et processus céramiques*, Hermès Science. ISBN 2-7462-0191-7, (2001), p. 287.

[57] Chiang K.-Y., Chien K.-L., Hwang S.-J., *Study on the characteristics of building bricks produced from reservoir sediment*. Journal of Hazardous Materials, vol. 159, (2008), p. 499-504.

## **Chapitre II : Matières premières étudiées et méthodes expérimentales**

Ce deuxième chapitre présente, tout d'abord, la situation géographique du Sénégal, la localisation des sites étudiés et les utilisations actuelles des argiles dans ce pays. Les méthodes de caractérisation chimique, structurale, microstructurale, thermique et mécanique utilisées pendant cette étude sont exposées dans la seconde partie de ce chapitre.

### **II.1 Situation géographique du Sénégal et des sites étudiés**

#### **II.1.1 Présentation géographique du Sénégal**

Le Sénégal occupe la position la plus avancée de l'Afrique de l'Ouest dans l'Océan Atlantique. Il est situé entre 12° et 17° de latitude Nord et 11° et 18° de longitude Ouest. Le Sénégal est limité au Nord par la République Islamique de Mauritanie, à l'Est par le Mali, au Sud par les deux Guinées (au Sud-est par la Guinée et au Sud-ouest par la Guinée Bissau) et à l'Ouest par l'Océan Atlantique sur une façade de 700 Km (figure II.1). La Gambie située entre les régions de Kaolack et de Ziguinchor, forme une enclave sur le cours inférieur du fleuve du même nom [1] [2].

La superficie totale du Sénégal est de 196 722 km<sup>2</sup>. Hormis la région du Sud-est où le relief est quelque peu accidenté, sans que l'altitude dépasse 581 m au point culminant des contreforts du Fouta Djallon, le Sénégal est un pays plat ne s'élevant pas au-dessus de 130 m. En plus de l'Océan Atlantique qui le limite à l'Ouest, les ressources en eaux de surface au Sénégal sont constituées par les quatre fleuves et leurs affluents auxquels s'ajoutent quelques cours d'eau temporaires. Ainsi, le Sénégal est traversé par plusieurs bassins qui forment deux systèmes importants : les cours inférieurs du fleuve Sénégal et le cours moyen du fleuve Gambie. Le fleuve Sine Saloum et le fleuve Casamance sont de petits cours d'eau côtiers. D'autres rivières et des vallées complètent le régime hydrologique [2].

Actuellement, le Sénégal est constitué de quatorze régions. Le début de ce projet s'intéresse d'abord à deux régions du Sénégal : la région de Ziguinchor et la région de Tambacounda.



Figure II.1 : Carte régionale du Sénégal [3] [4]

## II.1.2 Géographie des sites étudiés

### II.1.2.a La région de Ziguinchor

La région de Ziguinchor est issue de la réforme administrative de juillet 1984 qui avait divisé la Casamance en deux entités administratives : la région de Kolda et celle de Ziguinchor. Cette dernière est composée de 3 départements (Bignona, Oussouye et Ziguinchor).

Elle est située à 12°33' de Latitude Nord et 16°16' de Longitude Ouest, déclinaison magnétique 13°05. Son altitude de 19,30 m dans la partie Sud-ouest du Sénégal occupe une superficie de 7339 km<sup>2</sup> et est limitée au Nord par la Gambie, au Sud par la Guinée Bissau, à l'Est par la Région de Sédhiou et à l'Ouest par l'Océan Atlantique.

Elle est caractérisée par une grande diversité ethnique. Ces variétés ethniques qui la peuplent en font un important creuset culturel. On y rencontre les Diolas majoritaires, les Mandingues, les Pulaars, les Wolofs, les Manjacques, les Mancagnes, les Sérères, mais aussi d'autres ethnies. Ce brassage ethnique fait de cette région l'une des plus cosmopolites du Sénégal.

La région de Ziguinchor a un climat de type Soudano-sahélien. C'est une région assez arrosée. La saison des pluies s'étale en moyenne sur cinq mois, de mai à octobre. L'économie régionale est basée essentiellement sur l'Agriculture. Son réseau hydraulique assez important, comprend le fleuve Casamance long de 300 km et ses affluents. Le relief est généralement

plat avec des plateaux ne dépassant pas 50 m. Les sols sont principalement des sols ferrallitiques (figure II.2).

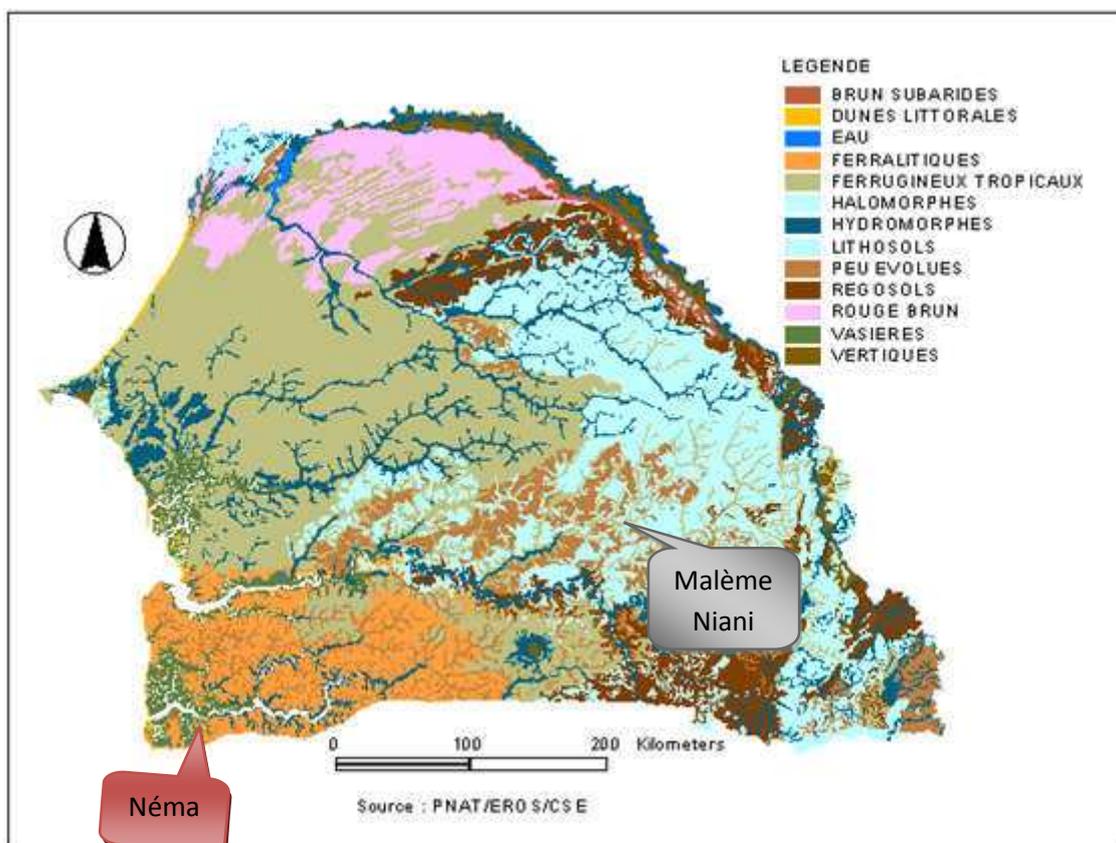


Figure II.2 : Carte géologique du Sénégal [5]

### II.1.2.b La région de Tambacounda

La région de Tambacounda issue du découpage de 2008 couvre une superficie de 42 706 Km<sup>2</sup>, se situe entre 12°20 et 15°10 de latitude Nord et 11°20 et 14°50 de longitude Ouest. Elle est limitée au Nord par la région de Matam et la République de Mauritanie, au Sud par la région de Kédougou et la République de Guinée, à l'Est par la République du Mali et de la Mauritanie, à l'Ouest par les régions de Kolda, de Kaffrine et de la République de Gambie. Le site étudié dans cette région se trouve dans la commune de Malème Niani dans le département de Koupentoum.

Elle est caractérisée sur le plan climatique par deux saisons : une saison sèche de 6 à 7 mois et une saison pluvieuse étalée sur 5 mois. La région se situe entre les isohyètes 600 et 1500 mm. Les quantités de précipitations enregistrées évoluent de façon croissante du Nord au Sud.

La pluviométrie se caractérise aussi par une grande variabilité annuelle et mensuelle, particulièrement au début (mai) et en fin de saison (octobre). Selon la figure II.2, les sols de

la région de Tambacounda résultent d'une association de sols halomorphes et de régosols (sols peu évolués). Le site étudié dans cette région se trouve dans la commune de Malème Niani dans le département de Koupentoum. La figure II.2 révèle que le Sénégal regorge de ressources premières argileuses sur toute l'étendue de son territoire. Comment ces matières premières argileuses sont-elles valorisées alors ?

## II.2 Utilisations actuelles des argiles au Sénégal

Au Sénégal, l'utilisation des argiles sous toutes ses formes reste très modestes. L'argile est utilisée dans l'habitat sous forme de terre cuite (très faiblement sur toute l'étendue du territoire), de terre crue (fortement utilisée dans la région de la Casamance), dans la poterie, dans la médecine traditionnelle, etc.

### II.2.1 l'habitat social

Au début des indépendances (1960), d'après les travaux de Aly Sow et de Ousseynou Lagane [6], il existait 9 tuilerie-briqueteries installées entre Saint Louis, Dagana, Podor, Kaolack et Sefa à Ziguinchor qui n'ont pas survécu à la concurrence des briques en ciment devenues moins chères. Actuellement, subsistent la tuilerie de Pout équipée d'un four Hoffman et qui est gérée au début par la SIBA, puis qui vendue à la SOCOCIM qui l'exploite depuis sous le nom de CERASEN avec une capacité de production de 12000 tonnes par année; et la tuilerie artisanale de Sébikotane. Cependant, la fabrication, l'innovation et l'utilisation des argiles sous toutes ses formes reste très modeste. La demande de briques ou de tuiles demeure marginale du fait du type d'habitat choisi (construction en hauteur) dans les grandes villes au profit du béton. Contrairement aux grandes villes, l'habitat au Sud du Sénégal est construit généralement par superposition de couches argileuses crues ou de briques d'argile crues comme le montre la figure II.3.



Figure II.3 : Construction de l'habitat social en terre crue.

Utilisée dans ces conditions, l'argile joue un rôle de régulateur thermique en gardant un confort thermique à l'intérieur de la maison. L'utilisation des équipements grands consommateurs d'énergie tels que le climatiseur ne sont pas nécessaires dans les maisons en banco.

Par contre, elles gardent quelques inconvénients liés principalement au retrait de l'argile après séchage au soleil et à la durabilité de la construction de l'habitat social (figure II.4).



Figure II.4 : l'habitat social casamançais en terre crue (département d'Oussouye)

De nos jours, dans la ville de Ziguinchor et de Tambacounda comme dans le reste des villes sénégalaises, l'utilisation de l'argile dans l'habitat social disparaît peu à peu au profit du béton malgré les fortes températures qu'enregistrent ces deux régions tout au long de l'année. Construire une maison en terre crue est synonyme de pauvreté. Par contre, dans les villages, l'argile reste l'élément de base de construction à cause des faibles revenus des populations et de son accessibilité car elle est gratuite et abondante.

### II.2.2 La poterie

Selon Stéphane PRADINES dans son livre intitulé "Les Céramiques sénégalaises des collections du département d'Afrique Subsaharienne du Musée de l'Homme", 85 pièces originaires du Sénégal font partie des Collections du Musée de l'Homme. Les 52 pots, 23 pipes et 10 tessons proviennent des différentes missions de collecte qui se sont succédé au Sénégal depuis les années 30. Plus de 73% de ces céramiques proviennent des régions de Tambacounda et Kédougou (Bassari et Bedik) [7]. L'élaboration des pâtes argileuses était limitée au colombinage et au moulage. La cuisson des céramiques se faisait au contact du combustible. Les usages de ces céramiques restent très variés en fonction de l'ethnie et de la culture. La plupart des récipients céramiques sont réservés à la cuisine (préparation et consommation de la nourriture), à la conservation du beurre de karité, du riz, du mil... à long terme, à la conservation de l'eau, à la fermentation de la bière de mil, du vin de palme...

Aujourd'hui, les récipients métalliques et plastiques ont remplacé les ustensiles céramiques traditionnels. Néanmoins les canaris pour la conservation de l'eau et la préparation des boissons alcoolisées sont toujours fabriqués et utilisés par les villageois. De même, de plus en plus de sénégalais s'intéressent à la céramique traditionnelle et à la valorisation des matières premières argileuses locales. A titre d'exemple, citons les œuvres d'un couple sourd-muet Abdoulaye et Mariama Fall DIENE (figure II.5), elles sont prisées pour le bureau, la maison... grâce à de nombreux articles d'une grande originalité [8].



Figure II.5 : Les œuvres céramiques d'Abdoulaye et Mariama Fall DIENE [8].

Par ailleurs, dans les régions de Louga, Thiès, Diourbel et Kaolack l'argile est plus utilisée dans la poterie. Quant à la région de Dakar, capitale du Sénégal, l'accent est mis dans le domaine de la recherche et de l'amélioration des foyers par le PERACOD et le CERER.

Dans le cadre de cette étude, l'objectif est d'implanter une briqueterie pour la production de briques crues et cuites à court terme et de céramiques traditionnelles (carreaux de sol, de mur, sanitaires etc.) à moyen et long terme. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos matières premières grâce aux techniques expérimentales modernes.

### **II.3 Matières premières et méthodes expérimentales**

Dans cette partie, nous présentons les différentes matières premières utilisées ainsi que les méthodes expérimentales adoptées.

### II.3.1 Nomenclature des argiles

Les variétés d'argile étudiées proviennent de différents sites de Néma à Ziguinchor et de Malème Niani à Tambacounda. Elles sont désignées par des étiquettes propres et reportées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Les argiles et leur étiquette

Variété d'argile	Etiquette
Argile rouge de Néma	NM
Argile grise claire de Tambacounda 1	MN 1
Argile grise foncée de Tambacounda 2	MN 2



Les matières premières sont valorisées en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques en relation avec les procédés industriels utilisés. Pour déceler les domaines d'application de nos matières premières, il est important d'examiner les différentes méthodes de caractérisation qui restent nécessaires à une meilleure compréhension de l'association des structures cristallines et de leur interaction avec d'autres espèces telles que les matières organiques (bio-polymères).

### II.3.2 Méthodes expérimentales

#### II.3.2.a Granulométrie laser

La granulométrie permet d'identifier les différentes populations (taille des particules) qui constituent le matériau.

Les dispositifs d'analyse granulométrique par diffusion de la lumière peuvent être classés en deux catégories principales en fonction de la technique mise en œuvre [9] :

- la diffraction par laser
- la diffusion dynamique de la lumière (en anglais, Dynamic Light Scattering (DLS))

La diffraction laser peut se faire en voie sèche ou en voie liquide.

En ce qui concerne le principe de la diffraction laser, une quantité adéquate de poudre ou de suspension à étudier est introduite dans l'échantillonneur du granulomètre. La lumière est ensuite diffusée dans toutes les directions autour de la particule selon une figure de diffraction de Fraunhofer qui dépend de la taille de la particule. Les intensités sont différentes et varient avec l'angle de diffusion. Interceptées par un plan, les figures de diffraction donnent des

images symétriques en forme d'anneaux concentriques comme le montre la figure II.6. Grâce aux lentilles de Fourier, toute particule de même taille, dans la cellule de mesure, diffracte au même angle et arrive sur le même détecteur. Ces données sont alors analysées par logiciel pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction [9].

Nous avons utilisé la méthode de la diffraction laser en voie liquide car, d'un point de vue pratique, il est préférable de disperser au préalable l'échantillon de poudre à analyser dans un solvant et cette méthode d'analyse est disponible à l'ENSCI.

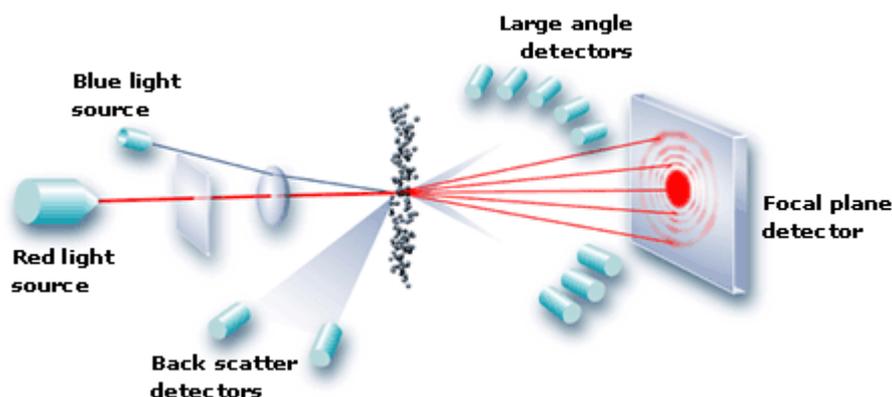


Figure II.6: Principe de la diffraction de la lumière par laser

Les distributions granulométriques des poudres à l'état brut sont obtenues au moyen d'un granulomètre laser Masterizer 2000. Le solvant utilisé est une solution d'eau osmosée contenant 1/1000 en masse de dispersant, notamment de l'hexamétaphosphate de sodium (HMP) de formule brute  $(\text{NaPO}_3)_6$ . Ces mélanges sont agités par une sonotrode (Biobloc Scientific VC 750 Watt) pendant une minute et trente secondes à une puissance de 600 W pour achever la dispersion de la poudre dans le solvant avant d'introduire quelques gouttes du mélange dans l'analyseur.

Cette méthode d'analyse, très précise, est toutefois limitée par la longueur d'onde du faisceau laser et par la transparence des grains. Il est nécessaire que les grains soient suffisamment opaques et d'une taille supérieure à celle de la longueur d'onde de la lumière.

### II.3.2.b Pycnomètre à hélium

Le pycnomètre à gaz permet de déterminer de façon précise le volume d'un échantillon solide (massif, divisé ou poreux) de masse connue permettant d'accéder à sa masse volumique. La masse volumique pouvant alors se définir comme une grandeur physique qui

caractérise la masse d'un matériau par unité de volume. La figure II.7 montre un pycnomètre à hélium Apccupyc 1330.



Figure II.7 : Pycnomètre à hélium Apccupyc 1330

L'échantillon à analyser est introduit dans la cellule du pycnomètre à gaz. Puis, le gaz est confiné à la pression  $P_1$  dans une cellule de volume  $V$  connu. Ce gaz est ensuite libéré dans un volume de détente  $V_2$ , on obtient alors une nouvelle pression  $P_2$ . Le volume  $V'$  de la masse connue d'échantillon  $m$  est déterminé selon la loi de Mariotte par les équations (II.1 ; II.2 et II.3) :

$$(P_1 - P_a)V_1 = (P_2 - P_a)V_2 \quad (\text{II.1})$$

Avec  $V_1 = V - V'$ , on en déduit :

$$V' = V \frac{(P_2 - P_a)V_2}{(P_1 - P_a)} \quad (\text{II.2})$$

La masse volumique et la densité se déduisent ainsi :

$$\rho = \frac{m}{V'} \quad \text{et} \quad d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \quad (\text{II.3})$$

Sachant que :

- $P_1$  : pression de gaz dans le volume  $V$  de la cellule (en Pa)  
 $P_2$  : pression de gaz dans le volume  $V'$  de la cellule et le volume d'expansion (en Pa)  
 $P_a$  : pression atmosphérique (en Pa).  
 $V_2$  : volume d'expansion (en  $\text{cm}^3$ )  
 $V$  : volume de la cellule (en  $\text{cm}^3$ )  
 $m$  : masse de l'échantillon (en g)  
 $V'$  : volume d'échantillon de masse  $m$  (en  $\text{cm}^3$ )  
 $\rho$  : masse volumique réelle (en  $\text{kg/m}^3$ )  
 $d$  : densité de l'échantillon

### II.3.2.c Méthode BET

Il n'existe pas de méthode universelle acceptée pour la détermination de la surface spécifique d'un solide. Plusieurs méthodes sont disponibles, les modèles couramment utilisés sont : le modèle de Langmuir dans le cas d'une adsorption monocouche ou le modèle BET (Brunauer, Emmett and Teller) qui est une extension de la théorie de Langmuir appliquée à une adsorption multicouches. Selon la méthode utilisée, la surface spécifique mesurée peut présenter des variations pour un matériau donné. Le pouvoir prédictif de chaque méthode dépend du type de minéraux et de matières organiques qui sont présents dans le matériau [10]. La surface spécifique est aussi appelée aire massique, elle est très importante dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide quels que soient les domaines d'applications [11]. Elle peut être divisée en trois surfaces : totale, externe et interne.

La surface totale est la somme de la surface externe et de la surface interne. Elle représente la surface entière qui entoure les grains du matériau. Elle est connue grâce à l'adsorption des liquides polaires comme ethylene glycol monoethyl ether (EGME) [12], methylene blue (MB) [13] [14], cethyl pryidinium bromure (CPB) [15], polyvinylalcohol (PVA) [16], les chaînes d'oxyde d'éthylène [17], p-nitrophénol (PNP) [18]. La mesure de la surface spécifique repose principalement deux hypothèses : la surface de l'échantillon peut être recouverte de plusieurs couches de molécules adsorbées pour une même pression d'équilibre d'une part et d'autre part, les forces d'adsorption sont du type Van Der Waals-London et les liaisons latérales sont nulles [19].

La surface externe est déterminée par adsorption de molécules simples, tel que l'azote à basse température. La surface interne comprend la somme de la superficie des faces des couches intermédiaires [10]. Par exemple, des minéraux argileux gonflants comme les

montmorillonites ont des surfaces spécifiques allant jusqu' à  $810 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les minéraux argileux non expansibles tels que la kaolinite, ont généralement une surface spécifique comprise entre  $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Le tableau II.2 donne la valeur de la surface spécifique de quelques minéraux argileux [20].

Tableau II.2 : La surface spécifique de quelques minéraux

Minéral	Surface interne ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface externe ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface totale ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>kaolinite</b>	10	10-30	10-30
<b>illite</b>	20-55	80-120	100-175
<b>smectite</b>	600-700	80	700-800
<b>vermiculite</b>	700	40-70	760
<b>chlorite</b>	-	100-175	100-175

La méthode de détermination de la surface spécifique consiste à faire passer une quantité connue d'adsorbat, l'azote, mélangé à un gaz effluent inerte et non adsorbable (hélium) au travers d'un adsorbant préalablement dégazé. L'échantillon est balayé d'une façon continue par le mélange azote-hélium de proportions connues à pression atmosphérique. De ce fait, on mesure les variations de concentration en azote à la sortie de l'échantillon par un système de conductivité électrique. La cellule de l'échantillon est tout d'abord immergée dans l'azote liquide. Ainsi refroidi, l'échantillon adsorbe l'azote et diminue sa concentration dans l'affluent. Après réchauffement à température ambiante, l'azote adsorbé est libéré, augmentant la concentration dans l'affluent. Un circuit électrique d'asservissement calcule le volume  $V_a$  adsorbé puis désorbé par l'échantillon et enfin on calcule la surface de l'échantillon selon la méthode BET [9] [21]. La transformée est donnée par l'équation (II.4) :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[ \frac{C-1}{CV_m} \right] \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.4})$$

Avec,  $V_a$  : volume cumulé adsorbé

$P$  : pression d'équilibre de la vapeur

$P_0$  : pression de vapeur saturante à la température considérée

$C$  : constante caractéristique du système gaz-solide

$V_m$  : volume molaire (22414 cm<sup>3</sup>/mol)

L'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{cV_m}$  et la pente  $\left[\frac{c-1}{cV_m}\right]$  de l'équation (II.4) permettent d'en déduire  $V_m$  qui nous permet d'évaluer l'encombrement superficiel d'une molécule adsorbée à la température de l'isotherme donné par l'équation (II.5) [21] :

$$S = \frac{\sigma NV_0}{V_m} \quad (\text{II.5})$$

Avec, S : surface spécifique

$V_0$  : volume molaire

$\sigma$  : section efficace de la molécule adsorbée

N : nombre d'Avogadro

Lors de l'adsorption d'azote à 77 K,  $\sigma = 16,26 \text{ \AA}^2$  et la surface spécifique d'un solide est donnée par l'équation (II.6) :

$$S_{BET} = 4,353 \times V_m \quad (\text{II.6})$$

Dans le cadre de cette étude, le dispositif BET Tristar 3020 équipé du logiciel Tristar II 3020 a été utilisé. Les échantillons ont été dégazés pendant 12 heures à 200°C grâce au Micromeritics TriStar II avant la mesure de la surface spécifique externe.

#### II.3.2.d Porosité ouverte

La porosité peut se définir comme une propriété d'un milieu, d'un sol, d'un corps de comporter des vides interstitiels interconnectés ou non [22].

**Principe :** La masse de l'échantillon sec est déterminée par pesée simple. La masse apparente quant à elle est déterminée par pesée hydrostatique basée sur le principe de la poussée d'Archimède. Cette méthode permet d'obtenir la porosité ouverte et/ou interconnectée. Ensuite, sa masse à l'air libre est déterminée quand elle est encore imprégnée du liquide d'imbibition. La porosité ouverte est alors déterminée à partir de ces valeurs obtenues.

**Mode opératoire :** Nous avons confectionné des pastilles de forme cylindrique. Elles sont séchées dans une étuve à 110°C jusqu'à la masse constante. Avant chaque pesée, l'échantillon est placé dans un dessiccateur jusqu'à ce que la température ambiante soit atteinte, puis pesé aussitôt après avoir été retiré du dessiccateur. La masse  $M_1$  ainsi déterminée est la masse de l'échantillon. Ensuite, l'échantillon est remis dans le dessiccateur pour faire le vide jusqu'à la pression de 30 mbar. Ensuite l'eau s'écoule sur l'échantillon goutte à goutte jusqu'à une

hauteur de 20 mm au-dessus de l'échantillon. Au bout de 30 mn d'immersion, la masse  $M_2$  de l'échantillon immergé est déterminée en prenant soin d'éliminer les bulles d'air à sa surface. Enfin, l'échantillon extrait du liquide est immédiatement épongé puis pesé afin de déterminer la masse  $M_3$  imprégnée.

La porosité ouverte  $P$  de l'échantillon est calculée selon l'équation II.7 :

$$\%P = \left[ \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \right] \times 100 \quad (\text{II.7})$$

### II.3.2.e Analyse chimique élémentaire

Les compositions chimiques sont le plus souvent caractérisées par spectrométrie de fluorescence X ou par la méthode ICP (Induced Coupled Plasma) d'émission d'une solution dans le plasma [23]. L'analyse chimique élémentaire consiste à doser sous forme atomique les différents éléments chimiques qui constituent l'échantillon. Le solide à caractériser est mis en solution et converti en aérosol (ensemble de très fines gouttelettes de liquide dans un flux gazeux) par nébulisation. Cet aérosol est ensuite transporté jusqu'au plasma où il est vaporisé, atomisé, excité et/ou ionisé. Chaque atome ou ion excité émet une radiation caractéristique lors de son retour à l'état fondamental. L'intensité des longueurs d'onde émises est directement proportionnelle à la quantité d'atomes de l'espèce impliquée. Un photomultiplicateur, placé dans le champ, convertit l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique d'intensité proportionnelle à la concentration en élément dosé [24].

Avant l'analyse chimique élémentaire, les échantillons sont mis en solution par voie liquide assisté par micro-ondes. La méthode consiste à introduire 30 mg de chaque échantillon dans un tube à téflon de granulométrie inférieure ou égale à 100  $\mu\text{m}$  préalablement séché à 110°C pendant 24 h, 6 ml d'acide fluorhydrique (HF), 2 ml d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et compléter avec l'eau distillée jusqu'à un volume de 100 ml. L'ensemble est agité et introduit dans une micro-onde. La dissolution est réalisée au cours d'une montée en 20 mn jusqu'à 240°C avec un palier de 30 mn sous une pression de 60 bars (avec un pas de 0,8 bars/s) et une puissance de 900 W. Le refroidissement consiste au retour à la température ambiante.

L'un des inconvénients du dosage par ICP est lié à la nécessité de dissoudre le matériau. Il reste impératif d'éviter les contaminations, la dissolution incomplète ou la perte de matière lors de l'expérimentation. Néanmoins, la mise en solution est une étape importante pour l'obtention de résultats fiables et reproductibles.

### II.3.2.f Caractérisations structurales

#### 1. Diffraction des rayons X

Pour une identification minéralogique simple nous avons jugé nécessaire de passer nos échantillons à la diffraction des rayons X.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites entraînent une réémission d'onde électromagnétique de même fréquence, ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. Les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace on va avoir un flux important ou faible, ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X.

De manière générale, le principe de la diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0,1 \text{ nm} < \lambda < 10 \text{ nm}$ ) sur un échantillon argileux. Le rayonnement pénètre l'échantillon. Il y a une absorption d'une partie de l'énergie c'est-à-dire du rayonnement et excitation des atomes avec des émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté [25] [26]. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg (équation II.8) :

$$n\lambda_1 = 2d\sin\theta \quad (\text{II.8})$$

Avec  $n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion

$\lambda_1$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé

$d$  : distance entre des plans cristallographiques en Angströms

$\theta$  : angle d'incidence du rayon

La diffraction des rayons X permet d'évaluer la cristallinité des argiles et notamment l'écartement des feuillets. Il existe plusieurs diffractomètres, selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir : identification minéralogique simple ou structure cristalline selon la nature du matériau, différentes analyses sont possibles.

En ce qui nous concerne, nous avons fait une identification minéralogique simple pour une meilleure connaissance de base de nos argiles. Cette identification a été possible grâce à un diffractomètre de marque SIEMENS équipé d'un détecteur sol-X de bonne résolution permettant d'éliminer les rayons  $K_{\beta}$ , d'un montage du système D5000 en géométrie Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ , d'une cathode en cuivre ( $1,5406 \text{ \AA}$ ) et alimenté par un courant de 30 mA sous

une tension de 40 kV. La figure II.8 donne un schéma simplifié définissant les angles dans le montage de Bragg-Brentano.

Dans ce montage de Bragg-Brentano en  $\theta/2\theta$ , le tube à rayons X est fixe alors que l'échantillon et le détecteur sont peuvent être mobiles puisque le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau.

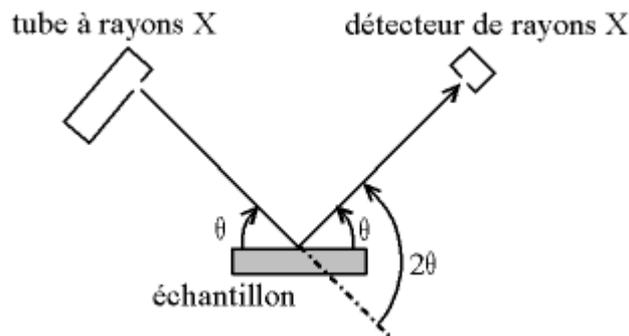


Figure II.8 : Définition des angles dans le montage Bragg-Brentano [27]

### Mode opératoire

Deux types d'échantillons ont été confectionnés pour l'identification des phases structurales :

- Echantillons d'une fraction de poudre d'argile brute et frittée à différentes températures.
- Echantillons d'une fraction fine d'argile brute.

Pour la première étape, les échantillons d'une fraction de poudre entière d'argile consiste à déposer cette fraction de poudre sur un porte-échantillon et tasser la surface avec une lamelle en verre pour qu'elle soit plane et uniforme (figure II.9) avant de le placer dans le diffractomètre. Cette analyse a été faite sur une plage angulaire allant de  $30^\circ$  à  $65^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  pour un temps d'acquisition de 1h22mn.



Figure II.9 : Préparation d'un échantillon d'argile pour la DRX.

Quant à l'obtention de la fraction fine, 3 g d'argile a été dispersée dans une quantité d'eau distillée. Pour une meilleure séparation des particules la solution est agitée par une sonotrode

pendant 1 mn 30 s. Après décantation pendant 5 mn la partie supérieure de la solution est recueillie. Cette partie supérieure est mise à l'étuve de 110°C pendant 24 h. Au bout de ces 24 h, recueillir la nouvelle poudre qui constitue la partie fine (nous supposons que le diamètre des particules est 5 µm). Cette partie de poudre fine est dispersée à nouveau dans de l'eau distillée à concentration moyenne et une goutte de cette solution est déposée sur une lamelle de verre à l'aide d'une pipette et séchée à nouveau à l'étuve pendant une demi-journée. Ce mode opératoire a été appliqué à chaque échantillon avant passage à la diffraction aux rayons X sur une plage angulaire allant de 5θ à 35θ avec un pas de 0,02θ pour un temps d'acquisition de 57 mn. Tous nos diffractogrammes ont été réalisés en comparaison avec les diagrammes de diffraction des rayons X avec la base de données internationale (ICDD : International Center for Diffraction Data) à l'aide d'un logiciel EVA (Bruker AXS).

## **2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDS)**

Le Microscope Electronique à Balayage produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres (nm) et une très grande profondeur de champ. Il permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDS ou EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) dite analyse dispersive en énergie. Il possède trois détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons.

Son principe (figure II.10) [28] consiste à balayer par un faisceau d'électrons la surface de l'échantillon par lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec celui de l'échantillon.

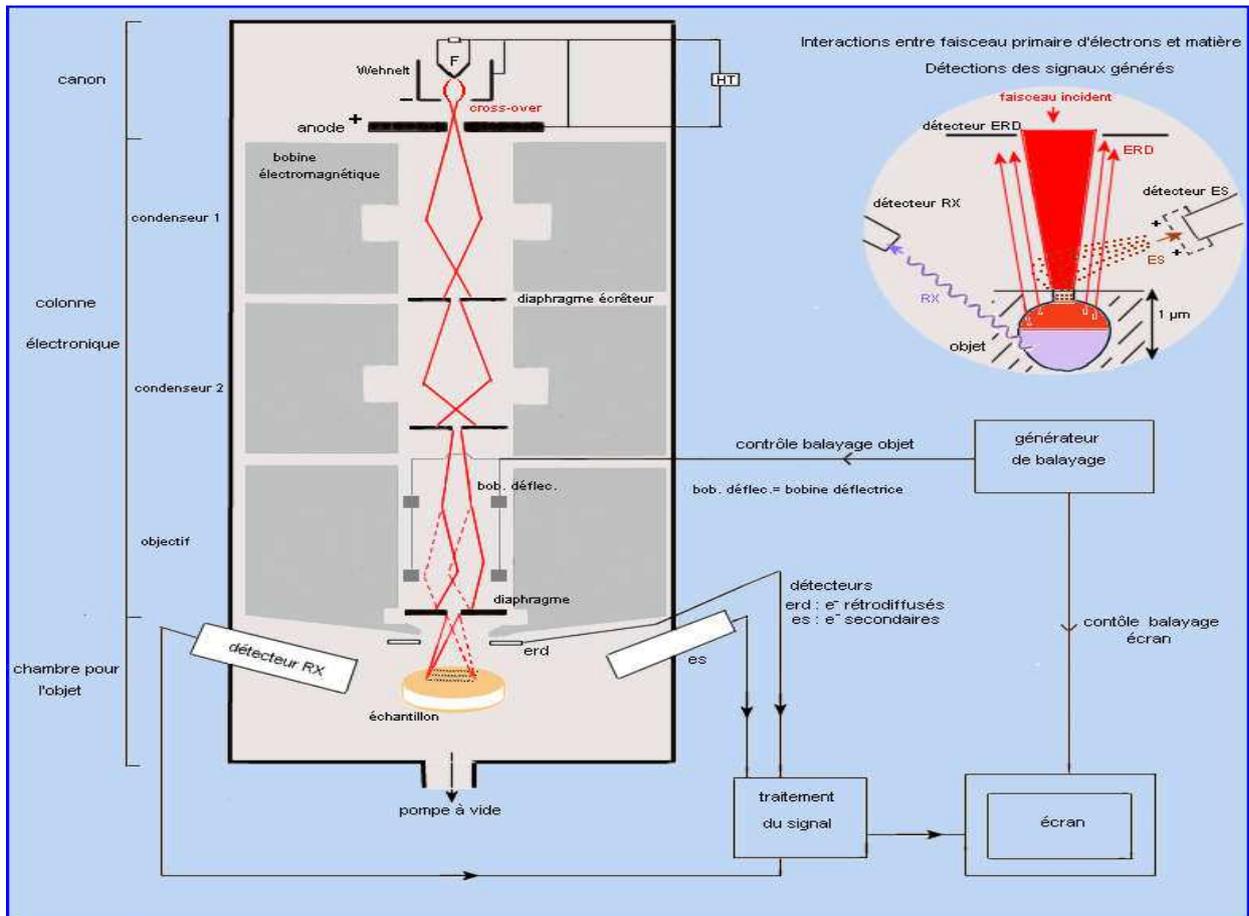


Figure II.10 : Principe du MEB

Ce signal transmis au détecteur est dû à l'interférence du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon dont un schéma simplifié est donné par la figure II.11 [28].

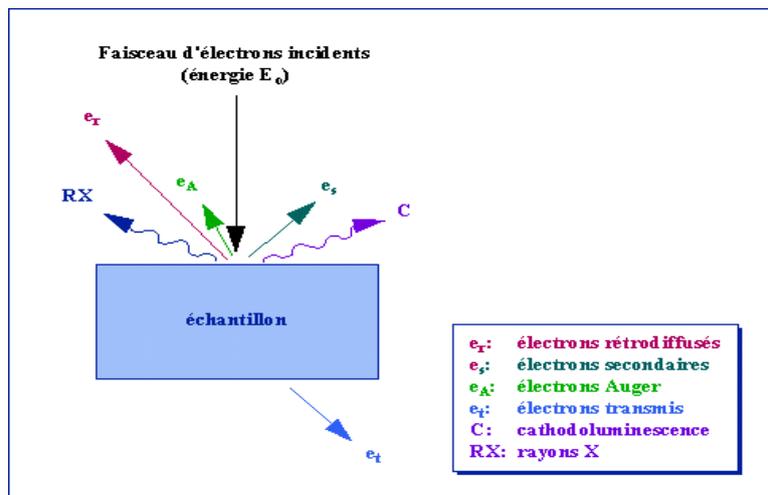


Figure II.11 : Schéma de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon [28]

En pénétrant l'échantillon, le fin pinceau d'électrons constitue un volume d'interaction (poire de diffusion, figure II.12) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer d'autres analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

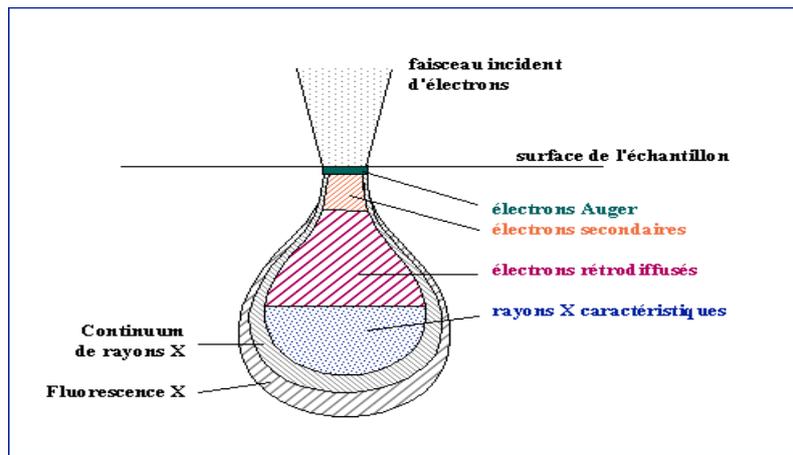


Figure II.12 : Poire de diffusion [27]

### Préparation des échantillons

Pour le MEB deux types d'échantillons ont été élaborés à différentes températures dont la taille des grains est  $\leq 125 \mu\text{m}$  obtenue après broyage manuel à l'aide d'un mortier.

- Echantillons à base de poudre brute et frittée : une infime partie d'argile (quelques grains) est introduite dans un tube à essai propre et sec. On y ajoute de l'acétone comme dispersant et le tube est posé dans un bac à ultrasons pour achever la dispersion des particules dans l'acétone pendant 5 mn au moins. A l'aide d'une pipette, une goutte est déposée sur un porte-échantillon en poli miroir et séché avant la métallisation par pulvérisation cathodique de platine.

L'échantillon est introduit dans l'enceinte du métalliseur. Dans cette enceinte sous vide de 0,03 mbar, on établit une pression d'environ 0,05 mbar en y introduisant un gaz (l'argon de préférence) au moyen d'une vanne de dosage. Ensuite, on amorce entre le porte-échantillon (anode) et la cible de pulvérisation (cathode) en appliquant intensité de 15 mA sur une distance de travail de 50 mm. Les ions  $\text{Ar}^+$  sont accélérés vers la cathode et les chocs avec la cible arrachent des atomes de celle-ci. La présence simultanée d'atomes de métal et de gaz

ionisé provoque des chocs répétés qui induisent une dispersion importante des atomes de métal libres. Il se forme alors un nuage diffus d'atomes et de métal qui se déposent assez régulièrement sur la surface de l'échantillon (figure II.13). Une fois métallisé, l'échantillon est introduit dans la chambre du MEB pour l'analyse.



Figure II.13 : Métallisation par pulvérisation cathodique d'un échantillon

-Echantillons consolidés par pressage et frittage : des échantillons de forme cylindrique ont été confectionnés pour l'enrobage ou l'imprégnation sous vide en fonction de la dureté de l'échantillon.

Dans le cas d'un enrobage à froid, l'échantillon est posé dans un moule en silicone dans lequel est versé un mélange de résine 2S (10 ml) et de durcisseur 2S (0,6 ml). Après 3h l'échantillon enrobé est poli et ensuite posé sur une plaque chauffante pour le démouler de la résine, avant la métallisation (figure II.14).



Figure II.14 : Échantillons démoulés de la résine et posés sur un porte-échantillon.

Pour l'imprégnation sous vide, une fois que l'échantillon mis dans le moule confectionné à base de polyéthylène et de téflon, le tout est soumis à un vide jusqu' à la pression – 25 Hg. Toujours sous vide, un mélange de résine IP (10 ml) et de durcisseur (0,6 ml) est utilisé pour imprégner l'échantillon qui sera démoulé après 12 h au moins. La figure II.15 donne quelques exemples d'échantillons imprégnés par la résine IP et métallisés.



Figure II.15 : Échantillons imprégnés par la résine IP et métallisés.

### 3. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD/ATG)

L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matières organiques. Les analyses thermiques différentielles et gravimétriques furent étudiées premièrement par Henri LE CHATELIER en 1887 à l'aide d'un couple thermoélectrique placé à l'intérieur de la substance à analyser. Il enregistra des accélérations et des ralentissements de la vitesse d'échauffement de l'échantillon par rapport à celle du four, qui décelaient des effets exothermique ou endothermique. Elle fut appliquée à l'étude des argiles par WALLACH en 1913. Le principe fut repris sous forme d'analyse thermique différentielle, d'abord en mesurant la différence de température entre l'échantillon et un corps neutre de référence qui ne subit aucune modification thermique au cours du chauffage. Dans ces conditions, la courbe enregistrée est une parallèle à l'axe des températures lorsque l'échantillon s'échauffe selon la même loi que le corps de référence. En pratique, elle est toujours un peu inclinée par suite de différence de diffusibilité thermique entre les deux éprouvettes. Tout phénomène thermique au sein de l'échantillon, fait naître une différence de température qui atteint son maximum en fin de réaction et s'annule plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre de température

soit de nouveau atteint. L'enregistrement se fait en une inflexion endothermique ou un crochet exothermique qui peuvent permettre l'identification de la nature du minéral [9].

L'étude des argiles par cette technique permet notamment de déterminer leur taux d'hydratation et, pour les composés ayant subi un échange ionique avec des cations alkylammonium ou un greffage d'organosilane, de déterminer la teneur en matière organique.

Dans le cadre de nos recherches, des analyses thermiques différentielle et gravimétrique de nos trois argiles NM, MN 1 et MN 2 à l'état brut ont été effectuées. Les résultats ont été obtenus grâce à un dispositif Setsys 24 équipé d'un logiciel Setsoft 2000 constitué de trois compartiments : une alimentation électrique réseau (tension 230 V, fréquence 50 Hz à 60 Hz), d'un four (plusieurs atmosphères ATD, ATG ..., de la température ambiante à 1700°C) et d'un TG-balance (forte portée de 100 g  $\pm$  200 mg). Les analyses sont effectuées sous air sec avec une vitesse de montée à 5°C/min jusqu'à la température maximale désirée sans palier et le refroidissement à la vitesse de 20°C/min.

#### **4. Analyses dilatométriques (TMA)**

La dilatation thermique permet de suivre au cours d'un cycle thermique programmé la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température ou du temps.

Les premières études dilatométriques ont été faites dès 1922 par Houldsworth et Cobb sur des argiles et des kaolins [29]. Depuis, ce mode fructueux d'investigation est très exploité par les chercheurs. En effet, l'analyse dilatométrique permet une identification facile des espèces minérales, de déceler les transformations allotropiques et les réactions à l'état solide qui ont lieu au cours de la chauffe et des phénomènes très souvent accompagnés d'une nette augmentation de volume. Le principe de fonctionnement consiste en l'enregistrement des variations dimensionnelles longitudinales d'échantillons en fonction de la température mesurée au plus près des échantillons par un thermocouple. Pour ce faire nous avons utilisé un dilatomètre vertical SETARAM (TMA 92) qui permet de procéder sur des échantillons aussi bien cylindriques que parallélépipédiques ayant des surfaces de contact bien planes et parallèles avec une plage de température allant de -150°C à 2400°C. Ce dilatomètre est équipé d'un logiciel setsoft 2000. L'échantillon de forme cylindrique est placé entre deux calles d'alumine le tout fixé par un palpeur, l'ensemble est placé dans la chambre d'analyse dilatométrique. Les rampes ont été faites sous air sec avec une vitesse de montée de 5°C/mn et 20°C/mn pour la descente sans palier.

## 5. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique qui permet de connaître la nature et l'environnement local des liaisons chimiques. Autrement dit, elle est utilisée pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans le matériau.

Les domaines infrarouges sont :

- Le proche infrarouge allant de  $15000\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$
- Le moyen infrarouge allant de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$
- Le lointain infrarouge allant de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $10\text{ cm}^{-1}$ .

Son principe est basé sur les interactions et les échanges radiations électromagnétiques-matière [30]. Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement infrarouge de fréquence égale à la fréquence de vibration de la molécule, elle entre en résonance entraînant une absorption du rayonnement. L'énergie de la molécule augmente et elle passe d'un état fondamental à un état excité.

Pour une molécule donnée, les vibrations ( $\nu$ ) sont classées en vibration d'élongation ou vibration de valence (stretching). La distance entre deux atomes augmente ou diminue et l'axe de la liaison reste inchangé. Lors de la vibration de déformation angulaire ( $\delta$ ), la position des atomes varie par rapport à l'axe de la liaison originale.

L'intensité des vibrations est définie par l'absorbance (Loi de Beer-Lambert) donnée par l'équation II.9 [30]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.9})$$

$I$  : intensité lumineuse transmise

$I_0$  : intensité lumineuse incidente

Dans le cadre de cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine du moyen infrarouge en faisant la moyenne de 32 spectres par échantillons. Ces spectres ont été réalisés en mode ATR (Attenuated Total Reflection) à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (NICOLET 6700) avec une résolution spectrale de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### II.3.3 Propriétés d'usage : thermique et mécanique

La connaissance des propriétés thermiques et mécaniques des matériaux est essentielle pour une bonne utilisation de ces derniers.

#### II.3.3.1 Conductivité thermique

La chaleur se propage dans un solide par conduction. La conductivité thermique est la quantité d'énergie traversant un mètre carré de matériau d'un mètre d'épaisseur pour une

différence d'un degré de température. Elle s'exprime en Watt par mètre par Kelvin ( $W/(m.K)$ ). Elle représente l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par la chaleur.

Les méthodes de son identification sont très variées. Elles peuvent être regroupées en deux classes [31] [32] :

- Les méthodes en régime stationnaire :
  - Méthode de la plaque chaude gardée
  - Méthode du flux radial ou méthode du cylindre
  - Méthode des boîtes
- Les méthodes en régime instationnaires :
  - Méthode du fil chaud
  - Méthode Hot Disk
  - Méthode Flash
  - Méthode du plan chaud semi-infini
  - Méthode du ruban chaud

La technique de mesure utilisée lors de cette étude est la méthode Hot Disk. Son principe [33] [34] de mesure est basé sur l'utilisation d'un capteur qui comporte une résistance jouant, par effet Joule, le rôle d'une source plane de chaleur. Cette résistance est placée entre deux échantillons plans du même matériau (figure II.16). Le capteur permet également de mesurer l'évolution de la température lors du dégagement de chaleur. Un logiciel dédié exploite la température mesurée pour remonter à la conductivité à l'aide de formules théoriques [35].

Dans cette étude, un Hot Disk TPS 2500 a été utilisé pour mesurer la conductivité thermique. Les échantillons utilisés à cet effet sont de forme cylindrique. Le rayon de chaque échantillon doit mesurer au moins deux fois celui de la sonde de mesure (c'est-à-dire le capteur). La sonde (disque de type kapton) utilisée lors des mesures a un rayon de 3,189 cm et celui des échantillons est 12,5 cm.



Figure II.16 : La sonde utilisée lors de la mesure de la conductivité thermique des échantillons.

### II.3.3.2 Résistance à la compression simple

L'essai de compression uniaxiale ou de compression simple consiste à comprimer un échantillon de forme cylindrique entre deux plateaux parallèles d'une presse rigide et la force axiale est augmentée jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La valeur maximale  $F$  de la force (N) permet de calculer la résistance en compression uniaxiale  $R_c$  (MPa) de l'échantillon donnée par l'équation II.10 avec  $S$  la surface de l'échantillon ( $\text{mm}^2$ ).

$$R_c = \frac{F}{S} \quad (\text{II.10})$$

Tous les essais mécaniques ont été faits grâce à une presse hydraulique EZ 20. Au cours de l'essai, un enregistreur permet de relever l'évolution de la contrainte axiale grâce à un capteur force ou de pression. La vitesse d'application de la charge sur l'éprouvette (déplacement de la traverse est de 0,5 mm/min).

### II.3.3.3 Résistance à la flexion trois points

L'essai de flexion trois points permet également de mesurer la résistance à la rupture d'un matériau. Le dispositif EZ20 est également utilisé ici avec une vitesse de déplacement de la traverse de 0,35 mm/s. Une barrette parallélépipédique rectangle du matériau à tester est placée sur deux appuis et l'on applique au centre de la barrette une force croissante jusqu'à rupture. L'essai se caractérise par la simplicité du montage de l'éprouvette (figure II.17) et il est surtout adapté aux matériaux fragiles. Lors du test, la partie supérieure est en compression et la partie inférieure en tension. La formule de l'équation (II.11) permet de calculer la contrainte à la rupture des éprouvettes testées. La portée «  $L$  » est de 115 mm pour tous les tests effectués.

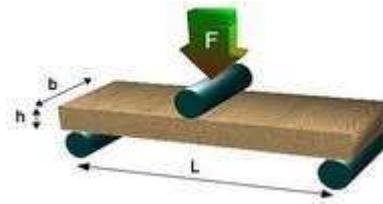


Figure II.17 : Une éprouvette en flexion trois points.

$$\sigma(\text{MPa}) = \frac{3 \text{ Force}(\text{N}) \text{ Longueur}(\text{mm})}{2 \text{ largeur}(\text{mm}) \text{ hauteur}^2(\text{mm}^2)} \quad (\text{II.11})$$

### Conclusion

Ce deuxième chapitre a été consacré à la présentation de la situation géographique des sites de prélèvement et à celle des différentes méthodes de caractérisation des matières premières.

La première partie de chapitre dévoile que le Sénégal regorge de ressources argileuses plus particulièrement au sud et cela peut être une alternative au ciment qui reste un matériau inadapté aux conditions climatiques des pays sahéliens comme le Sénégal.

Pour une meilleure exploitation de ces ressources argileuses locales, la deuxième partie de ce chapitre présente les différentes méthodes pour déterminer leurs compositions chimiques et minéralogiques, les caractérisations structurales, leurs propriétés d'usage. Toutes ces informations apportées par ces analyses sont nécessaires et restent complémentaires en raison de la complexité du comportement des matières premières argileuses.

### Références bibliographiques

- [1] Communication initiale du Sénégal à la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC), Ministère de la Protection de la Nature, Direction de l'Environnement, novembre 1997.
- [2] Deuxième communication nationale du Sénégal à la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques, Ministère de l'Environnement et de la Protection, Direction de l'Environnement et des Etablissements Classés (DEEC), 2010.
- [3] <http://www.foa.org>, consulté le 27 mai 2015.
- [4] <http://commons.wikimedia.org>, consulté le 27 mai 2015.
- [5] Direction des mines et de la géologie, document de promotion, avril 1997.
- [6] SOW Aly, LAGANE Ousseynou, Créneaux porteurs du secteur secondaire, production de briques d'argiles, ABC consulting/CAC. Institut des Sciences et de la Terre (IST).
- [7] PRADINES Stéphane, Les Céramiques sénégalaises des collections du département d'Afrique subsaharienne du Musée de l'Homme. Journal des africanistes, tome 71, fascicule 2, (2001), p.165-188.
- [8] <http://sourdartinternational.blogspot.fr/>, consulté le 29 mai 2015.
- [9] FANTOZZI Gilbert, LE GALLET Sophie, NIÈPCE Jean-Claude, Science & Technologies céramiques. Une publication du GFC, EDP Sciences 2011.
- [10] Yeliz Yukselen-Aksoy, Abidin Kaya, Method dependency of relationships between specific surface area and soil physicochemical properties, Applied Clay Science 50, (2010), p. 182-190.
- [11] Lamine Zerbo, Transformations thermiques et réorganisation structurale d'une argile du Burkina-Faso, Thèse de Doctorat en sciences des matériaux céramiques, Université de Ouagadougou (2009), p 21.
- [12] Cerato A.B., Lutenegeger A.J., Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. Geotechnical Testing journal 25, (2002), p. 1-7.
- [13] Hang P.T., Brindley G.W., Methylene blue adsorption by clay minerals: determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). Clays and Clay Minerals 18, (1970), p. 203–212.
- [14] Chen G., Pan J., Han B., Yan H., Adsorption of methylene blue on montmorillonite. Journal of Dispersion Science and Technology 20, (1999), p. 1179–1187.
- [15] Greenland D.J., Quirk J.P., Determination of the total specific surface areas of soils by adsorption of cetyl pyridium bromide. Journal of Soil Science 15, (1964), p. 178–191.

- [16] Pagel-Wieder S., Fischer W.R., Estimation of the specific surface area of soil particles by adsorption of polyvinylalcohol in aqueous suspension. *Journal of Plant Nutrition Soil Science* 164, (2001), p. 441-443.
- [17] Shen Y. H., Estimation of surface area of montmorillonite by ethylene oxide chain adsorption. *Chemosphere* 48, (2002), p. 1075–1079.
- [18] Ristori G.G., Sparvoli E., Landi L., Martelloni C., Measurement of specific surface areas of soils by p-Nitrophenol adsorption. *Applied Clay Science* 4, (1989), p. 521-532.
- [19] Brunauer S., Emmet P. H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemistry Society* 60, (1938), p. 309.
- [20] Morel Robert, *Les sols cultivés* deuxième édition, novembre 1996, Lavoisier, Paris.
- [21] Decarreau A., *Matériaux argileux : structures, propriétés et applications*. Société Française de Minéralogie et Cristallographie Paris 21, (1990), p.8.
- [22] *Dictionnaire français d'hydrogéologie de 1977*.
- [23] BLANCHART Philippe, *Les céramiques silicatées*. Article Techniques de l'Ingénieur 7200038948 – université de limoges // 164.81.216.75, le 20 février 2015.
- [24] Voïnovitch I. A., *Analyse des sols, roches et ciments : méthodes choisies*. Édition Masson, Paris, 1988, p. 348.
- [25] Eberhart Jean-Pierre, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris 1997.
- [26] Guinebretière René, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Lavoisier 2002, Paris.
- [27] [deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html](http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html), consulté le 14 juin 2013.
- [28] Duval Alain, Bouquillon Anne, *La microscopie électronique à balayage*. Laboratoire des musées de France sur [www.culture.gouv.fr](http://www.culture.gouv.fr) , consulté le 14 juin 2013.
- [29] Jouenne C.A., *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*. Edition Septima Paris 2001, p. 266 – 280.
- [30] Burrows Andrew, Holman John, Parsons Andrew, Pilling Gwen, Price Gareth, *Chemistry<sup>3</sup> : Introducing Inorganic, Organic, and Physical Chemistry*. First Edition 2009, p. 497-557.
- [31] Jannot Yves, *Cours sur les Transferts Thermiques*, 2003, p.99-115.
- [32] Gaye Salif, *Caractérisation des propriétés mécaniques, acoustiques et thermiques de matériaux locaux de construction*. Thèse d'Etat en thermique, FST/UCAD Sénégal, 2001.
- [33] Nagai H., Rossignol F., Nakata Y., Tsurue T., Suzuki M., Okutani T., Thermal conductivity measurement of liquid materials by a hot-disk method in short-duration microgravity environments. *Materials Science and Engineering A276* (2000), p. 117-123.

[34] Warzoha Ronald J., Fleischer Amy S., Determining the thermal conductivity of liquids using the transient hot disk method. Part I : Establishing transient thermal-fluid constraints. International Journal of Heat and Mass Transfer 71 (2014), p. 779-789.

[35] LE M.C., BELHABIB S., NICOLAZO C., VACHOT A., Indentification de la conductivité thermique d'un polymère semi-cristallin en exploitant la mesure de température au cœur d'une pièce moulée par injection.

## **Chapitre III : Caractérisation des matières premières argileuses du Sénégal à l'état brut**

Les matières premières minérales qui sont à la base des compositions céramiques silicatées sont des mélanges naturels complexes de minéraux dont la caractérisation requiert l'utilisation de méthodes diverses pour déterminer leurs compositions chimiques et minéralogiques, les caractéristiques structurales des phases minérales, leurs propriétés de surface etc. Les matières premières sont valorisées en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques, en relation avec les procédés industriels disponibles. En fonction de l'origine des matières premières, une petite variation de l'une de ces caractéristiques peut limiter considérablement le domaine d'application [1].

Dans un contexte d'utilisation industrielle, il convient de s'intéresser à la taille, à la forme, à la densité, à la surface spécifique et aux caractéristiques structurales tout en identifiant les compositions chimiques et minéralogiques des argiles.

### **III.1 Caractérisation physique des matières premières**

#### **III.1.1 Analyse granulométrique**

La granulométrie a pour objectif de mesurer la taille de particules élémentaires ou de grains. Elle consiste aussi en l'analyse de la distribution statistique des classes de tailles d'une collection de grains. Les méthodes qui permettent cette mesure doivent être reproductibles [2].

L'analyse granulométrique de nos matières argileuses (NM, MN1, MN2) a été faite par un granulomètre laser Masterizer 2000 et la distribution de la taille des grains de nos trois argiles est donnée par les figures III.1, III.2 et III.3. Les mesures ont été faites à température ambiante, par voie liquide avec un indice de réfraction du kaolin (1,53).

Nous remarquons que la distribution de la taille des grains diffère d'une argile à l'autre. Pour l'argile NM, la répartition granulométrique est plus étendue que celle MN1, elle-même plus étalée que celle de MN2.

La distribution de l'argile NM montre deux populations majoritaires. Une fraction fine centrée à 0,2  $\mu\text{m}$  et une fraction grossière à 320  $\mu\text{m}$  qui constituent respectivement 30 % et 50 % du volume total analysé. En outre deux autres populations minoritaires centrées à 2  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$  sont également observées.

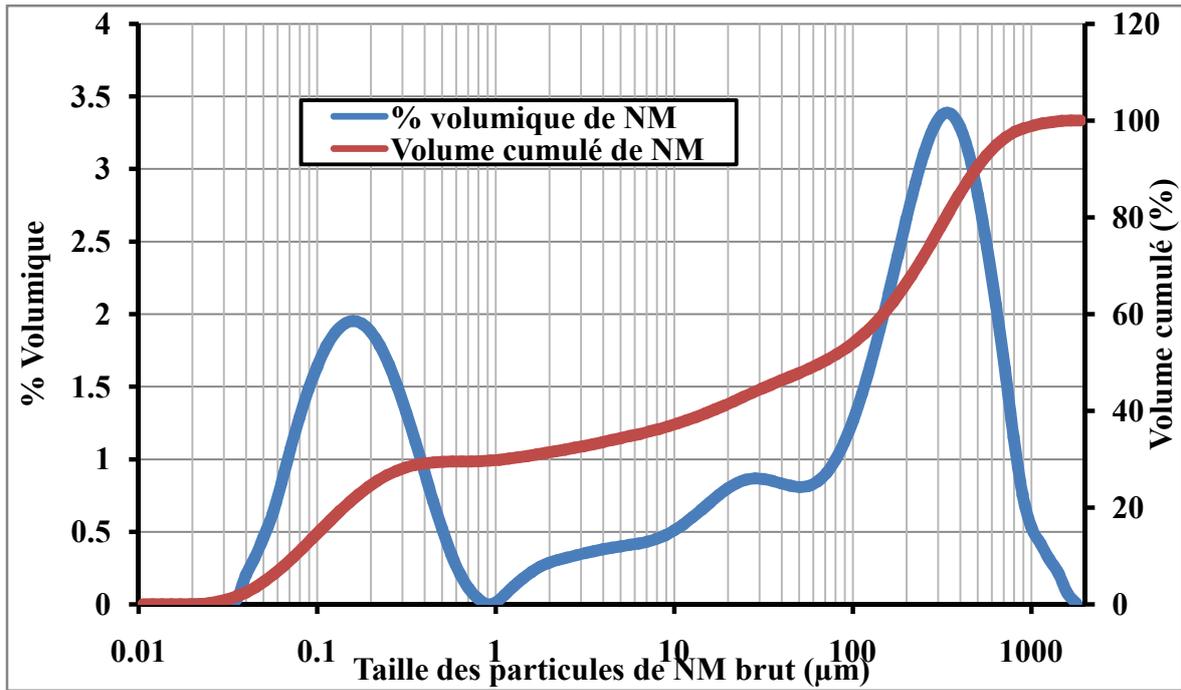


Figure III.1 : Distribution de la taille des particules de l'argile NM

Par ailleurs, l'argile MN1 est essentiellement constituée d'une seule fraction majoritaire. Cette dernière est grossière et centrée 50 µm et représente environ 60 % du volume analysé. La population la plus grossière centrée à 250 µm contribue de 20 % en volume alors que la fraction fine centrée à 0,2 µm participe à 12 % du volume analysé.

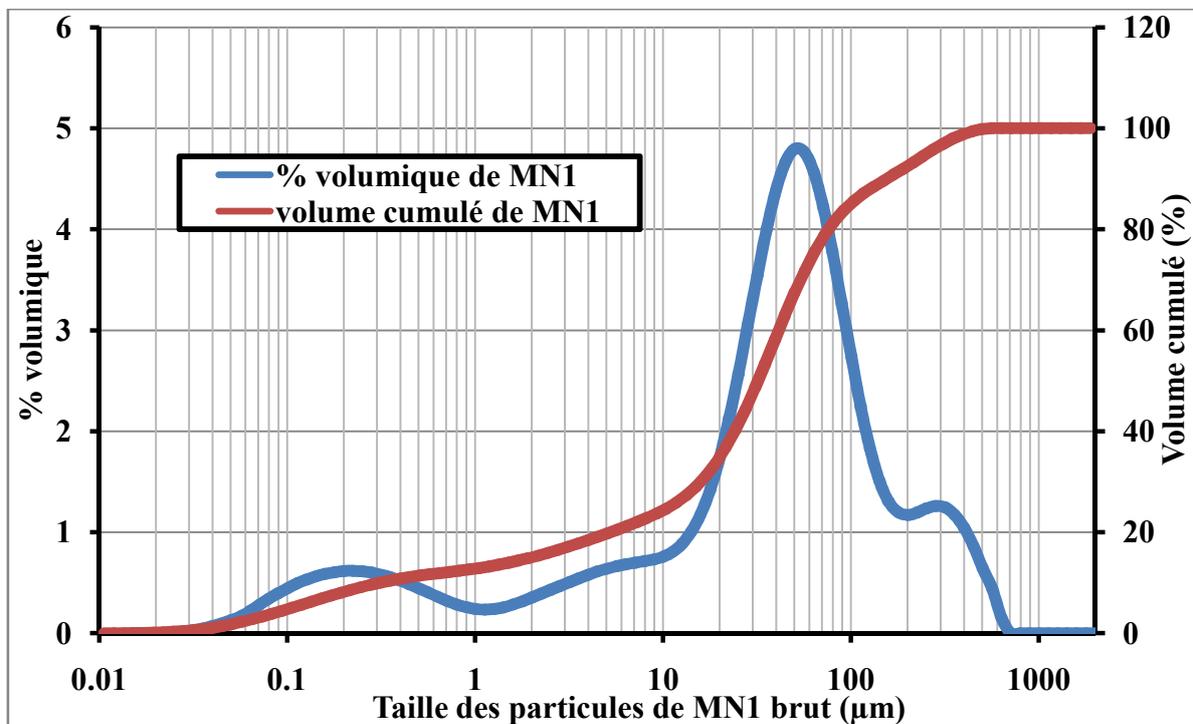


Figure III.2 : Distribution de la taille des particules de l'argile MN1

Contrairement aux argiles NM et MN1, la répartition de l'argile MN2 est plus étroite allant de 04  $\mu\text{m}$  à 630  $\mu\text{m}$ . La figure III.3 montre sa distribution granulométrique.

Cependant, sa fraction fine c'est-à-dire celle des grains inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est très faible. Les populations majoritaires sont centrées respectivement à 50  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ .

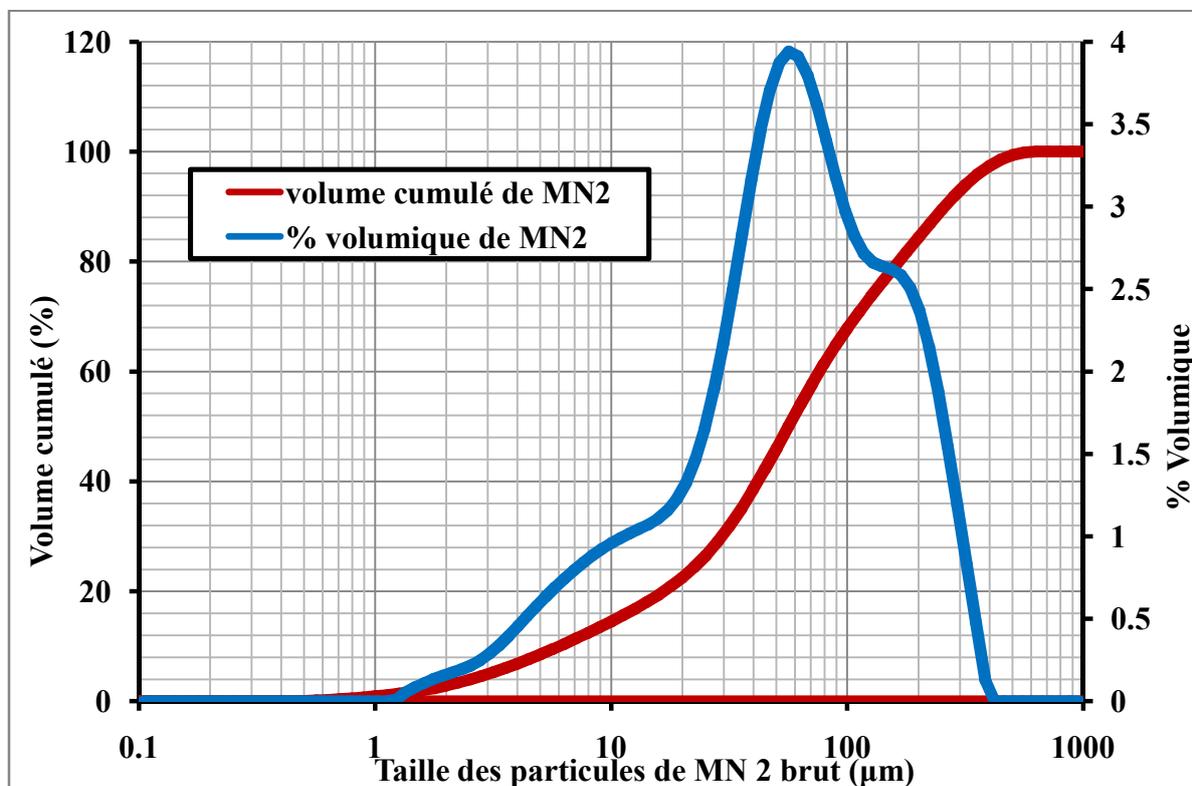


Figure III.3 : Distribution de la taille des particules de MN2

De façon générale, nous pouvons dire qu'en termes de finesse les argiles peuvent être classées par ordre croissant de quantités de fraction fine et en termes de plage granulométrique comme suit : MN2 MN1 NM. Le tableau III.1 donne un résumé de la répartition semi-quantitative des argiles.

Tableau III.1 : Répartition semi-quantitative des argiles

Argiles	NM		MN1		MN2	
	Ø	%	Ø	%	Ø	%
<b>Fraction fine</b>	< 2 µm	28	< 2 µm	8	< 2 µm	0
<b>Fraction grossière</b>	2 à 10 µm	9	2 à 10 µm	5	2 à 10 µm	2
	10 à 20 µm	17	10 à 40 µm	36	10 à 40 µm	47
	100 à 250 µm	40	100 à 200 µm	49	~150 µm	50

### III.1.2 Détermination de la surface spécifique, du diamètre des grains par la méthode BET et la masse volumique des argiles.

La masse volumique et la surface spécifique BET de chaque argile ainsi que le diamètre moyen BET des grains sont consignés dans le tableau III.2. Connaissant la surface spécifique le diamètre moyen BET ( $d_{\text{BET}}$ ) des grains est obtenu grâce à l'équation (III.1) en tenant compte d'une forme sphérique [9] [10]:

$$d_{\text{BET}} = 6 / (S_{\text{BET}} \times \rho) \quad \text{(III.1)}$$

Avec :

$d_{\text{BET}}$  : diamètre moyen BET de particules possédant la même surface en µm

$S_{\text{BET}}$  : surface spécifique BET en  $\text{m}^2/\text{g}$

$\rho$  : masse volumique en  $\text{g}/\text{cm}^3$

D'après la littérature nous pouvons dire que les deux premières argiles NM et MN 1 sont riche en kaolinite car leur surface spécifique est comprise entre  $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les résultats de la granulométrie pourraient aussi confirmer ces valeurs obtenues de la surface spécifique car l'argile NM contient plus de fraction fine (< 2 µm) que l'argile MN1. L'argile MN2 présente une distribution granulométrique moins étendue. Plus l'argile est fine plus sa surface spécifique est grande. De même, ces valeurs de surface spécifique laissent supposer que les argiles MN1 et NM pourraient contenir des minéraux argileux tels que des illites et/ou smectites.

Tableau III.2 : Masse volumique, surface spécifique BET et diamètre BET des grains des échantillons étudiés.

Echantillons	Masse volumique (± 0,01g/cm <sup>3</sup> )	Surface spécifique (± 0,1 m <sup>2</sup> /g)	Diamètre BET (µm)
NM	2,62	17,4	0,132
MN1	2,58	19,7	0,118
MN2	2,59	5	0,464

Echantillons	Masse volumique (±0,01 g/cm <sup>3</sup> )	Surface spécifique (± 0,1 m <sup>2</sup> /g)	Tailles caractéristiques des grains		
			d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>
MN1_brut	2,58	19,7	0,9	36	87
MN1_ff	2,55	37,8	0,2	2	16
NM_brut	2,62	17,4	0,8	18	71
NM_ff	2,61	36,1	0,2	4	14

Par ailleurs, quelle que soit la fraction brute ou la fraction fine (ff), la densité reste inchangée alors qu'une grande différence est notée sur les résultats de la surface spécifique ainsi que ceux de la taille caractéristique des grains. La fraction fine induit une diminution de la taille des grains qui a pour conséquence une augmentation de la surface spécifique NM<sub>ff</sub> et MN1<sub>ff</sub>.

A côté, la faible surface spécifique de l'argile MN2 révèle qu'elle serait essentiellement constituée de gros grains ou d'agrégats. Elle renferme plus de gros grains que les argiles NM et MN1, logiquement le diamètre des grains serait plus grand que les autres ce que confirme le diamètre BET des grains de l'argile MN2 (0,464 µm).

Les caractérisations structurales (DRX et MEB) permettront de compléter, d'affiner ces différents comportements mais la porosité des argiles sera déterminée d'abord.

### III.1.3 Evaluation de la porosité à l'état cru

La porosité a été évaluée par la méthode géométrique. Elle consiste à mesurer la masse volumique apparente de l'échantillon et la masse volumique théorique de la poudre avec un pycnomètre à hélium. A l'aide de l'équation III.2, le calcul donne alors la porosité totale de l'échantillon (Tableau III.3) dont chaque résultat est la moyenne de cinq valeurs.

$$P = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{app}}} = 1 - \frac{m_{\text{mat}}}{\rho_{\text{mat}} \times V_{\text{app}}} \quad (\text{III.2})$$

Tableau III.3 : Porosité des argiles crues obtenues par la méthode géométrique

Argiles	NM	MN1	MN2
Porosité	32,79%	30,05%	39,57%

La porosité des argiles à l'état brut vient confirmer les résultats obtenus grâce à la granulométrie laser. Dans l'ensemble, cette dernière révélait que MN2 contient plus de grains grossiers que les deux autres justifiant une présence de pores ouverts dans l'échantillon de cette argile.

## III.2 Caractérisation structurale des argiles à l'état brut

### III.2.1 Identification des phases structurales par DRX

La détermination des phases structurales de nos argiles à l'état brut par la diffraction des rayons X est donnée par la figure III.4. Cette dernière révèle que nos argiles sont essentiellement constituées par ordre décroissant de phase majoritaire de quartz et de kaolinite. En plus de ces deux phases minérales NM contient aussi de la goéthite. Le quartz est plus important dans l'argile MN2 que dans celle de NM. Cependant, l'argile NM est plus riche en kaolinite que l'argile MN1, suivie de l'argile MN2 qui n'en contient que très peu. Ces résultats confirment ceux obtenus par granulométrie laser où nous avons classé les argiles par ordre croissant de finesse des grains MN2 MN1 NM.

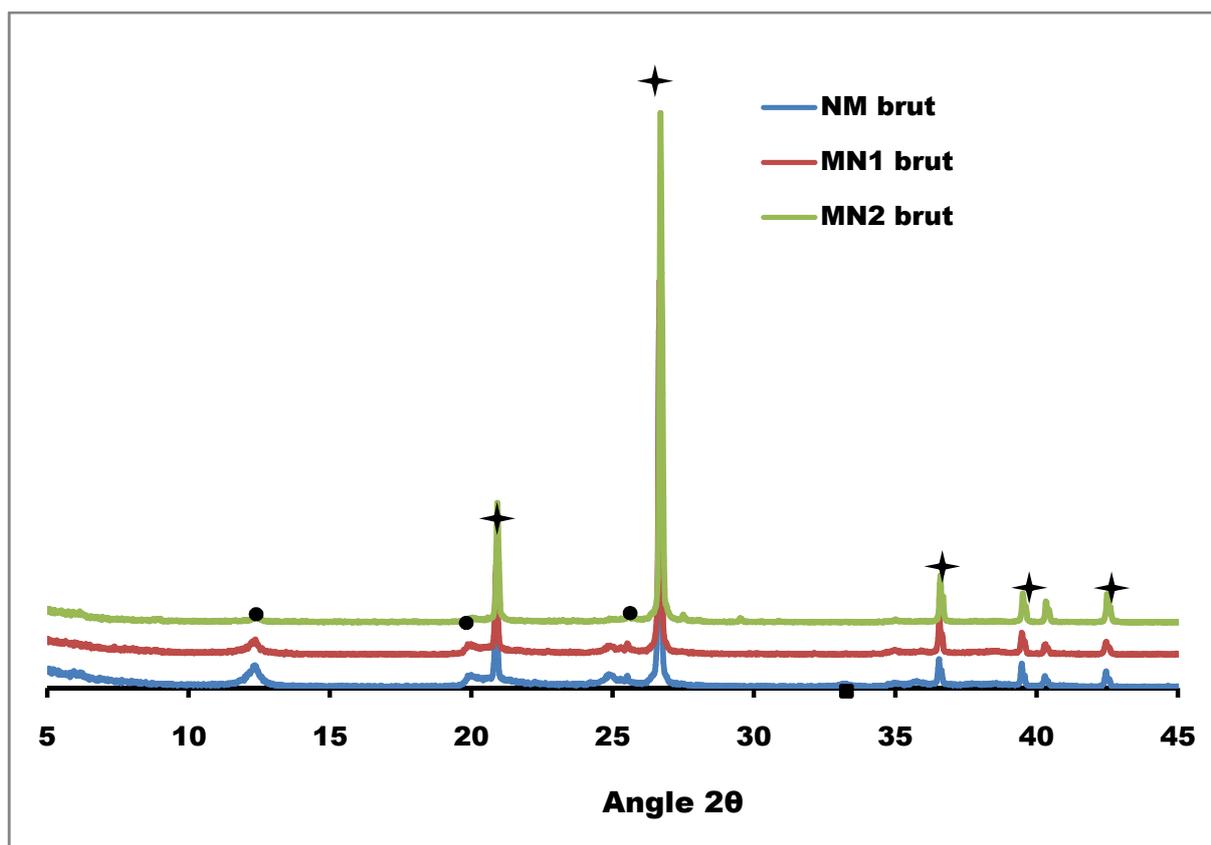


Figure III.4 : Les diffractogrammes des rayons X des argiles étudiées à l'état brut.

● Kaolinite    ✦ Quartz    ■ Goethite

En outre, la fraction fine de chaque argile a été examinée aussi par diffraction des rayons X (figure III.5). Les diffractogrammes révèlent que la phase structurale majoritaire de la fraction fine reste la kaolinite pour les argiles MN1 et NM et leurs phases structurales minoritaires sont constituées d'illites, de smectites, de montmorillonite. De même, l'argile MN2 contient deux phases structurales majoritaires la kaolinite et le quartz. La présence significative de cette dernière phase structurale (quartz) dans la fraction fine de l'argile MN2 vient appuyer les résultats de la granulométrie laser qui ont montré que cette argile est riche en quartz.

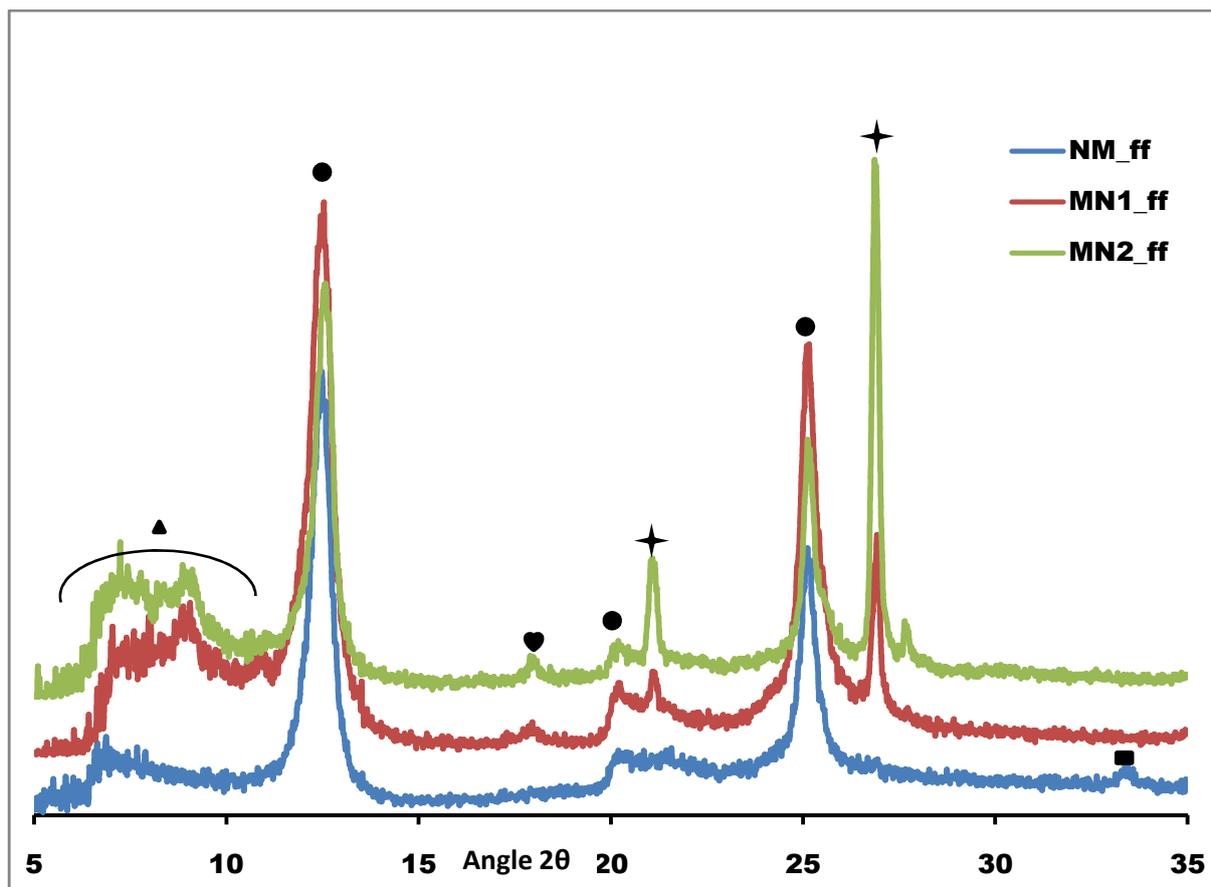


Figure III.5 : Les diffractogrammes de la fraction fine des argiles à l'état brut

- |   |           |   |                                     |
|---|-----------|---|-------------------------------------|
| ● | Kaolinite | ▲ | Smectite / illite / montmorillonite |
| ♥ | Illite    | ■ | Goethite                            |
| ✦ | Quartz    |   |                                     |

La caractérisation structurale a permis de déceler les composés minéraux de nos argiles essentiellement constitués de kaolinite et de quartz pour la fraction globale et de kaolinite, d'illite, de montmorillonite et de smectites pour la fraction fine.

En outre, la caractérisation par spectrométrie infrarouge permet de déceler ces phases sous une autre facette.

### III.2.2 Identification des phases structurales par spectrométrie Infrarouge (IR)

Les spectres Infrarouges (figure III.6) sont obtenus grâce à un appareil de type Nicolet 6700 FT-IR, en faisant la moyenne de 32 spectres avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  sur une gamme de nombre d'onde allant de  $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

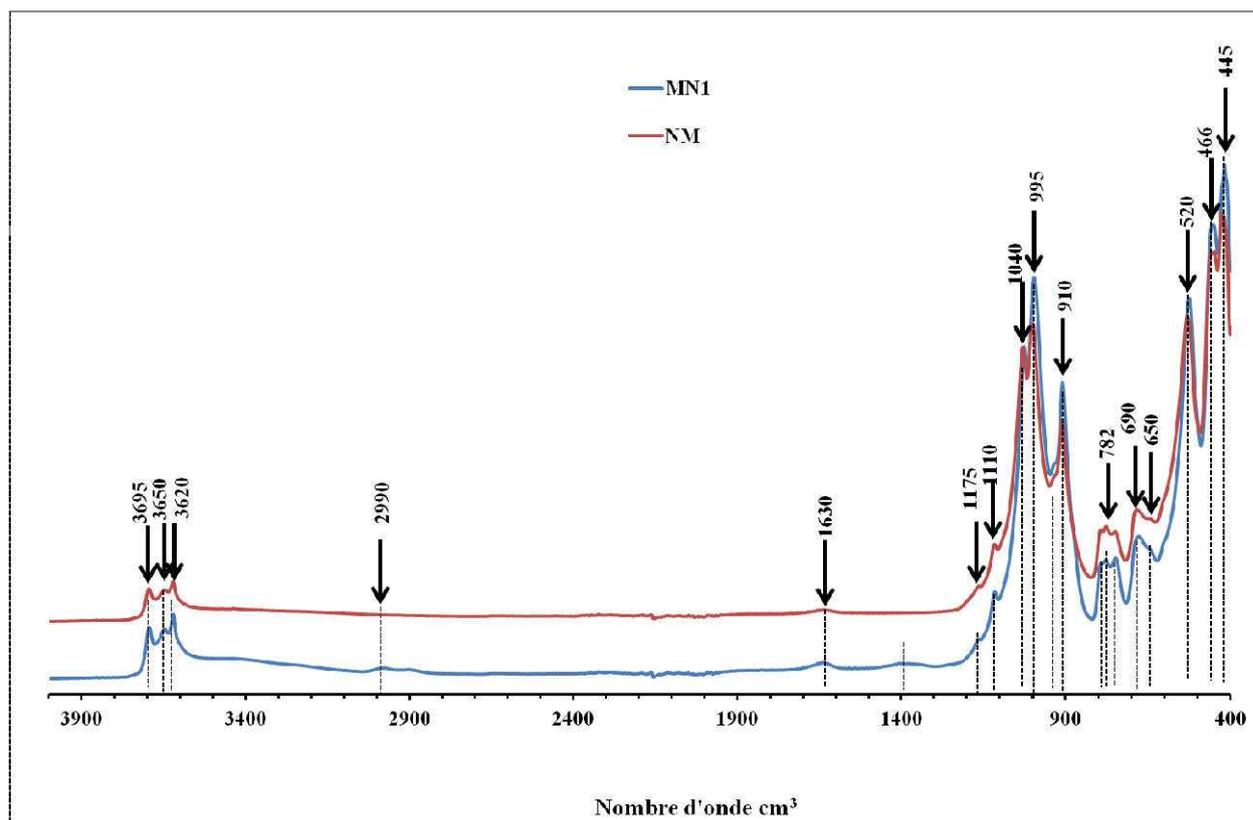


Figure III.6 : Les spectroscopies infrarouges des argiles à l'état brut.

En comparant les bandes observées des deux argiles considérées NM et MN1 avec celles étudiées par CAILLERS et al. [11], les spectres infrarouges dévoilent que les composés dominant de nos argiles restent la kaolinite, le quartz et l'illite.

Dans la zone des hautes fréquences, les groupes hydroxyles présentent deux bandes à  $3696\text{ cm}^{-1}$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$  dans le domaine des vibrations de valence et deux autres à  $910\text{ cm}^{-1}$  et  $940\text{ cm}^{-1}$  dans le domaine des vibrations de déformation angulaire. Ces hydroxyles correspondent aux vibrations des hydroxyles caractéristiques des minéraux dioctaédriques, en particulier de la kaolinite [12] [13]. Plus loin, la bande d'absorption vers  $1630\text{ cm}^{-1}$  peut être due à la présence de l'eau interfoliaire plus accentuée dans l'argile MN1 que dans l'argile NM.

Dans la zone des basses fréquences, la bande de valence de vibration de Si-O peut être observée vers  $1040\text{ cm}^{-1}$ . Des travaux antérieurs [14] [15] attribuent cette bande à la montmorillonite qui devrait normalement être centrée à  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Selon ces auteurs, cette bande peut être déplacée vers les basses fréquences  $1040\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement peut être dû à la quantité notable en site tétraédrique d'ions  $\text{Al}^{3+}$  substitués aux Si et d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  aussi en position octaédrique.

De même, l'ensemble des pics entre  $630\text{ cm}^{-1}$  et  $920\text{ cm}^{-1}$  correspond à des vibrations de déformation  $\text{M}^{\text{VI}}\text{-OH}$  avec M pouvant être Mg, Al ou Fe [12] [14] [16]. Alors que les bandes

de  $520\text{ cm}^{-1}$  et  $466\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation de Si-O des smectites toujours plus intenses dans l'argile MN1 que dans l'argile rouge NM.

Enfin, la bande observée entre à  $445\text{ cm}^{-1}$  pour les deux argiles avec des intensités différentes, peut-être attribuée à la liaison ionique Al-O spécifique à l'illite.

Dans l'ensemble, les allures similaires des spectres IR confirment les informations fournies par la diffraction des rayons X. Toutefois, l'analyse chimique élémentaire aidera à approfondir ces informations en fournissant la quantité en oxyde de chaque élément chimique.

### **III.2.3 Analyse chimique élémentaire des argiles**

L'analyse chimique élémentaire a été obtenue par ICP-AES (Spectrométrie d'émission Atomique dans un plasma à couplage inductif). Les acides nitrique (2 ml) et fluorhydrique (6 ml) ont été utilisés pour la mise en solution par voie humide dans un volume de 100 ml. Les résultats ont été obtenus sous une pression de 60 bars avec un pas de 0,8 bars/seconde, à la température de  $240^{\circ}\text{C}$ , avec une puissance de 900 W, une rampe de 20 min et un palier de 30 min.

Les compositions chimiques élémentaires et minéralogiques données par le tableau III.4 révèlent que nos argiles sont essentiellement constituées de kaolinite, de quartz, de montmorillonite, d'illite et de goethite, et leur composition chimique et minéralogique sont assez proches. Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dévoile la présence de silice libre. La quantité d'alumine contenue dans nos argiles reste très inférieure à la moyenne de celles utilisées dans l'industrie de la céramique [4] [5] [6] [7] [8]. Quant à la teneur d'oxyde de fer, elle est trois fois plus importante dans l'argile rouge NM que celle MN1. L'argile rouge NM doit sa couleur en grande partie à l'oxyde de fer.

Dans l'ensemble, la quantité des alcalins et alcalino-terreux reste très faible comparée à celle des argiles utilisées dans le digramme d'Augustinik (figure III.7).

Tableau III.4 : Composition chimique et minéralogique des argiles

	Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Composition chimique (%)	NM	80,42	13,99	3,68	0,96	0,44	0,30	0,21	5,75	
	MN1	81,43	14,64	1,25	1,12	0,56	0,67	0,33	5,56	
Composition minéralogique (%)	NM	Kaolinite (42 ± 2 %), Quartz (40 ± 2 %), Montmorillonite (8 ± 2 %), Illite (4 ± 1 %), Goethite (6 ± 1 %)								
	MN1	Kaolinite (50 ± 2 %), Quartz (33 ± 2 %), Montmorillonite (9 ± 2 %), Illite (6,5 ± 1 %), Goethite (2 ± 1 %)								

La composition chimique a permis de comparer nos argiles avec d'autres matières argileuses présentes ou non dans l'industrie commerciale céramique dans certains pays africains et de la France grâce au diagramme simplifié d'Augustinik. Ce diagramme, donné à la figure.III.7, montre que nos argiles sont pauvres en oxydes alcalins et alcalino-terreux. Il faudra envisager un apport de composés fondants supplémentaires en vue d'une exploitation industrielle. Autrement dit, à l'état brut, ces argiles ne remplissent pas les conditions pour une production directe de céramiques traditionnelles.

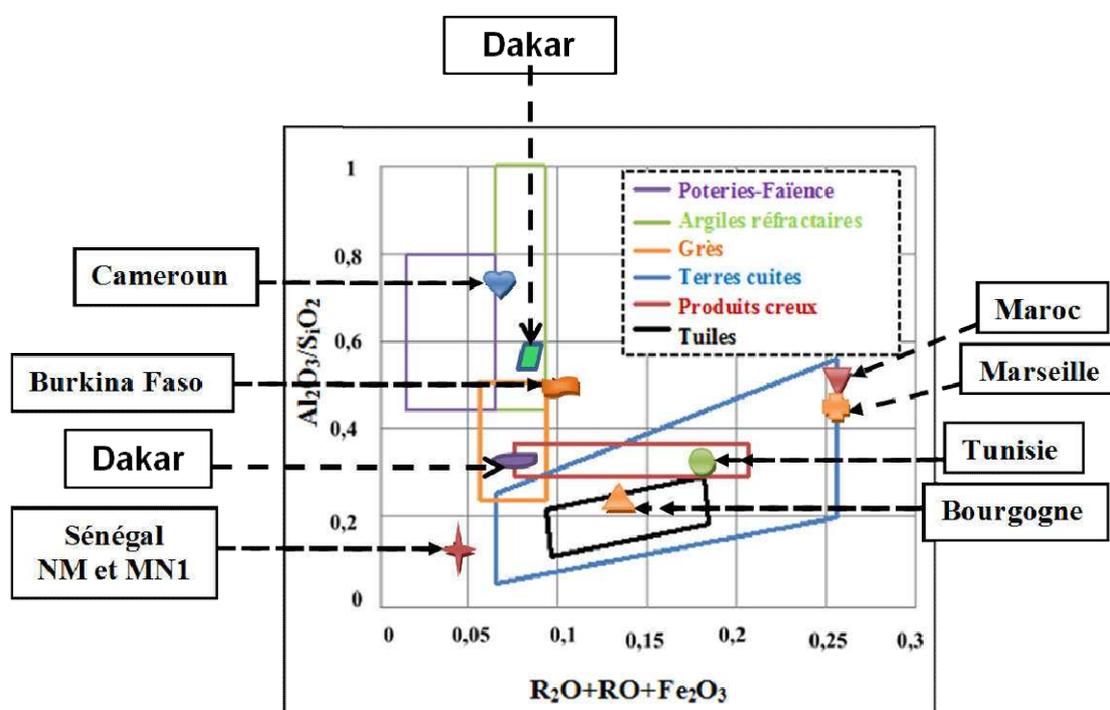


Figure III.7 : La place des argiles NM et MN1 dans le diagramme d'Augustinik [3] en comparaison avec d'autres argiles utilisées dans l'industrie [4] [5] [6] [7] [8].

Par ailleurs, la microscopie électronique à balayage va permettre de voir grâce aux images qu'elle donne la taille des grains, l'agencement des grains dans une éprouvette et de faire des analyses chimiques locales par la méthode EDS.

### III.2.4 Imagerie par le MEB et analyse dispersive en énergie (EDS)

En ce qui concerne la microscopie électronique à balayage la poudre argileuse a été dispersée dans de l'éthanol avant d'être déposée sur une pastille carbonée. Cette pastille est ensuite séchée et métallisée en la recouvrant d'une couche fine de métal par la pulvérisation cathodique de platine pour la rendre conductrice. Les figures III.8, III.9 et III.10 ci-dessous montrent une vue d'ensemble de la taille et de la forme des grains, ainsi que de leur composition chimique qualitative.

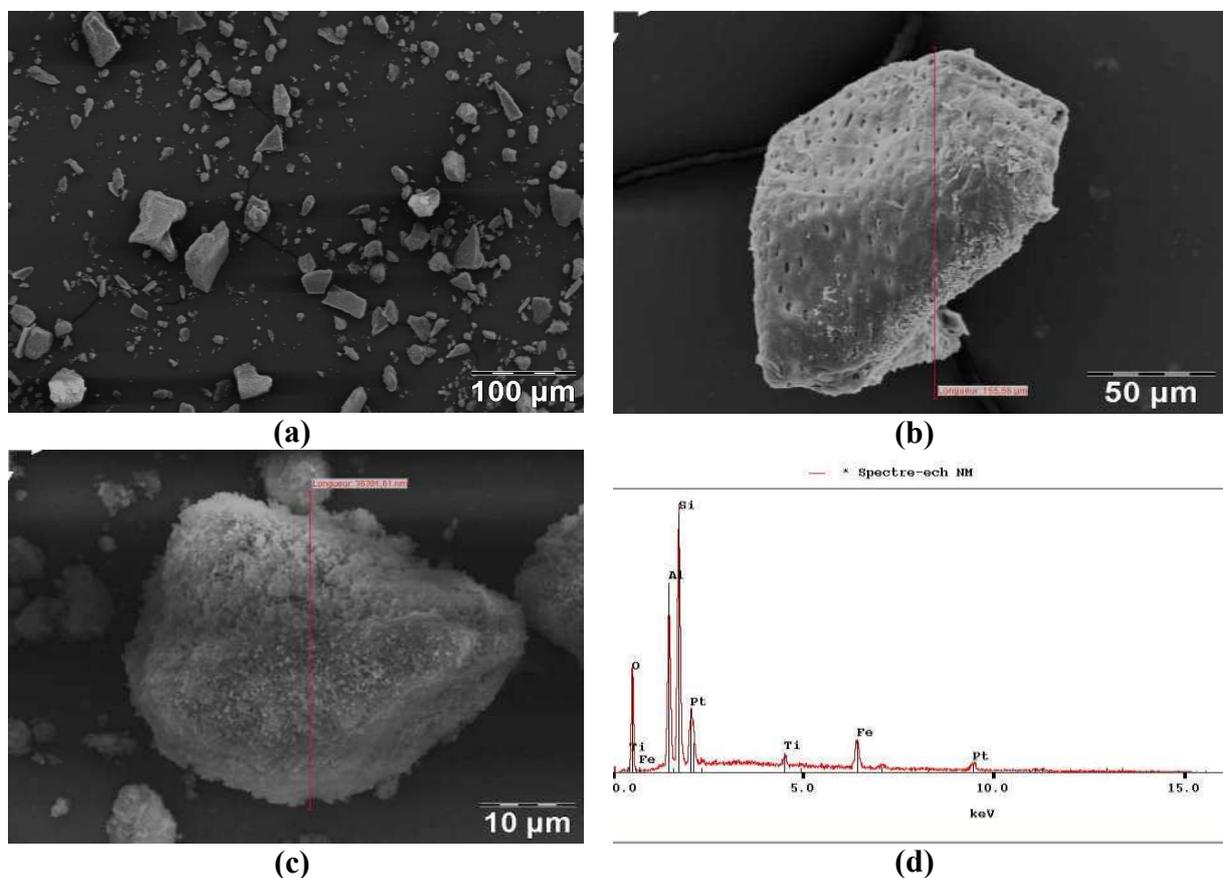


Figure III.8 : Les images MEB de l'argile NM : (a) vue d'ensemble des grains, (b) et (c) la taille de quelques grains, (d) EDS.

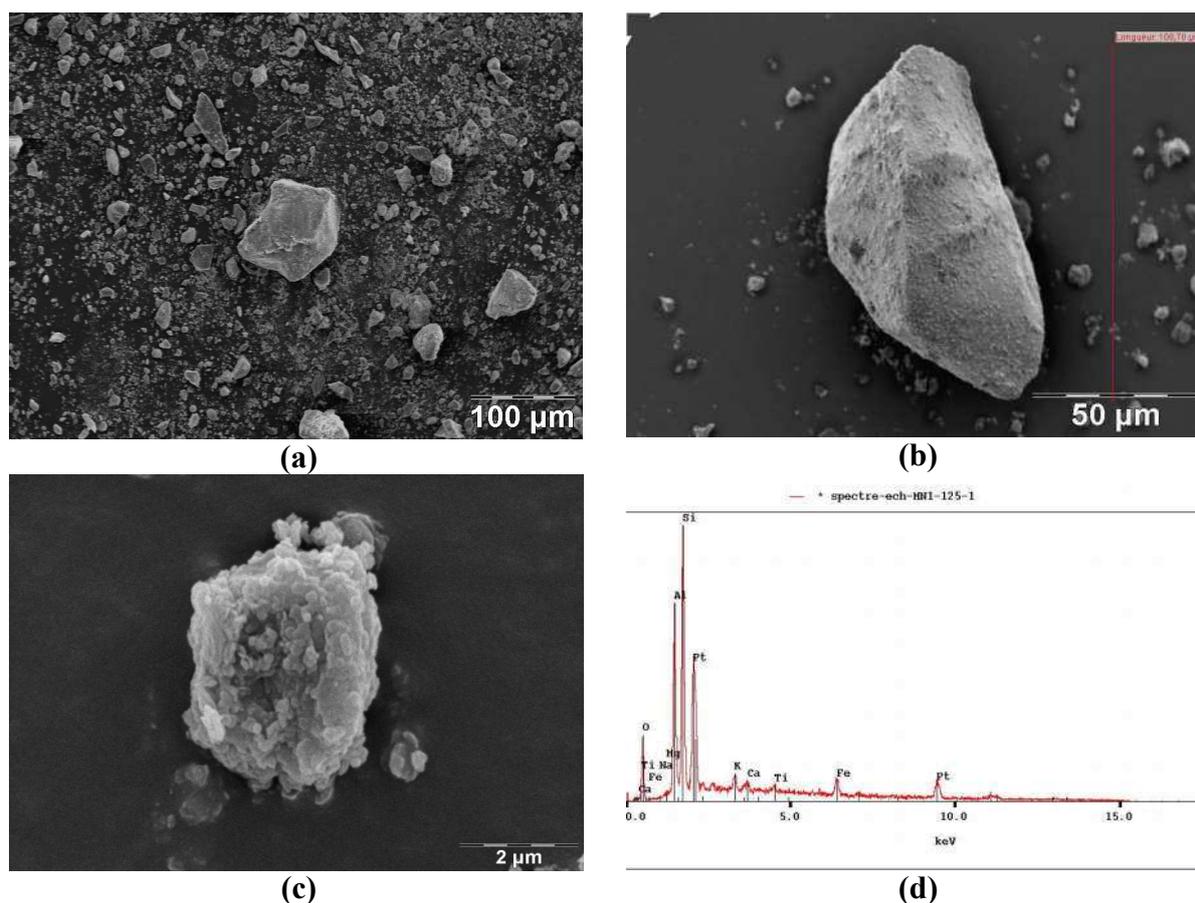


Figure III.9 : Les images MEB de l'argile MN1 : (a) vue d'ensemble des grains, (b) et (c) la taille de quelques grains, (d) EDS.

L'analyse semi-qualitative des argiles MN (figure III.8, (d)) et MN1 (figure III.9, (d)) révèle que ces argiles sont essentiellement constituées de Silicium (Si), d'Aluminium (Al) et d'Oxygène (O). Cette analyse vient appuyer les résultats de l'analyse chimique élémentaire qui ont révélé que nos argiles sont majoritairement composées d'oxydes de silice et d'alumine. De même, le fer (Fe) est plus représenté dans l'argile NM que dans les autres. Par ailleurs, l'analyse dispersive en énergie de l'argile MN2 montre qu'elle est principalement constituée de silicium (Si), autrement dit de quartz.

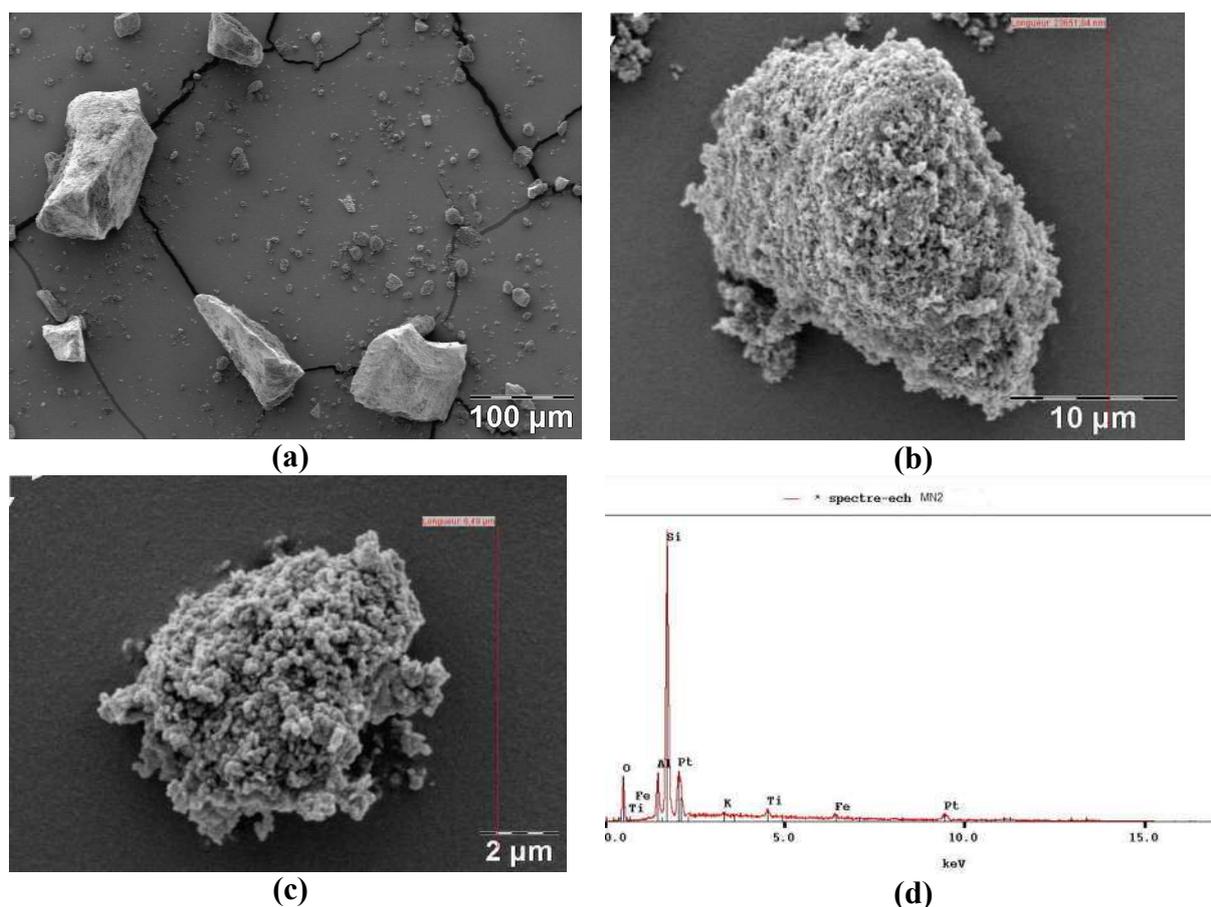


Figure III.10 : Les images MEB de l'argile MN2 : (a) vue d'ensemble des grains, (b) et (c) la taille de quelques grains, (d) EDS.

### III.3 Caractérisation thermophysique des matières premières

Le tableau III.5 donne les mesures de la conductivité thermique des argiles à l'état brut.

Un appareil Hot Disk TPS 2500 a été utilisé pour mesurer la conductivité thermique. Les échantillons utilisés à cet effet sont de forme cylindrique. Le rayon de chaque échantillon doit mesurer au moins deux fois le rayon de la sonde de mesure. La sonde (disque de type kapton) utilisée lors des mesurer a un rayon de 3,189 cm et celui des échantillons est 12,5 cm.

La conductivité thermique de l'argile MN1 est plus élevée que celle de l'argile rouge NM de Néma. Cela peut s'expliquer par la présence d'eau dans l'espace interfoliaire plus importante révélée précédemment par les spectres infrarouges et aussi par la présence de kaolinite porteur de molécules d'eau. De même la porosité à l'état brut de l'argile MN1 reste inférieure à celle de l'argile NM.

Tableau III.5 : Conductivité thermique des argiles MN1 et NM

Echantillons	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
MN1_brut	0,72
NM_brut	0,46

### Conclusion

La caractérisation de ces matières premières à l'état brut dans ce troisième chapitre montre que les compositions chimiques et minéralogiques des argiles NM et MN1 sont assez proches. Elles sont essentiellement constituées de kaolinite, de quartz, d'illite en conformité avec les résultats de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie infrarouge. Quant à la granulométrie, elle révèle que l'argile MN2 est majoritairement constituée de quartz qui apparaît nettement par diffraction des rayons X de la fraction fine contrairement aux argiles NM et MN1.

En définitive, leur teneur élevée en quartz permet de les classer dans le groupe des argiles peu plastiques et relativement réfractaires. Il faudra envisager un apport de composés fondants supplémentaires en vue d'une exploitation industrielle. Toutefois, une caractérisation du comportement en température de ces argiles a été effectuée afin de mettre en évidence leurs spécificités.

### **Références bibliographiques**

- [1] BLANCHART Philippe, Les céramiques silicatées. Article Techniques de l'Ingénieur 7200038948 – université de limoges // 164.81.216.75, le 20 février 2015.
- [2] FOURNIER Jérôme, BONNOT-COURTOIS, PARIS Raphaël, VOLDOIRE Olivier, LE VOT Monique, Analyses granulométriques : principes et méthodes. CNRS, Dinard, 2012, p. 99.
- [3] ANGER Baptiste, Caractérisation de sédiments fins de retenues hydroélectriques en vue d'une orientation vers des filières de valorisation matière. Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie 2014.
- [4] Djangang C. N., Elimbi A., Melo U.C., Lecomte G.L, Nkoumbou C., Soro J., Yvon J., Blanchart P., Njopwouo D., Refractory ceramics from clays of Mayouom and Mvan in Cameroon. Applied Clay Science 39 (2008) p. 10-18.
- [5] Kabre T. S., Traoré K., Blanchart P., Mineralogy of clay raw material from Burkina Faso and Niger used for ceramic wares. Applied Clay Science 12 (1998) p. 463-477.
- [6] Hajjaji M., Kacim S., Boulmane M., Mineralogy and firing characteristics of the clay from the valley of Ourika (Marocco). Applied Clay Science 21 (2002) p. 203-212.
- [7] Salah Mahmoudi, Ezzeddine Srasra Fouad Zargouni, The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: optimization of ceramic properties. Applied Clay Science 42 (2008) p. 125-129.
- [8] KORNMANN Michel, Matériaux de terre cuite – Matières de base et fabrication. Article Techniques de l'Ingénieur 7200038948 – université de limoges // 164.81.216.75, 20 février 2015.
- [9] FANTOZZI G., LE GALLET Sophie, NIÈPCE Jean-Claude, Science & Technologies Céramiques, une publication du GFC, EDP Sciences 2011, p 61-65.
- [10] GOUT R., SOUBIES F., BOULEAU A., LURDE C., Influence de la cristallinité sur la vitesse de dissolution de l'hématite dans l'acide chlorhydrique. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol XII, n°3/4, 1974, p. 289-295.
- [11] CAILLERS S., HENIN S., RAUTUREAU M., Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques. Tome 1, Edition Masson et INRA, Paris (1982).
- [12] BENOSMAN A. S., TAIBI H., MOULI M., BELBACHIR M., Valorisation de la spectrométrie Infrarouge (IRTF) pour l'analyse qualitative de composés des ciments, argiles et des mélanges ciment/argile. Université d'Oran, Algérie, communication Science & Technologie n°3, décembre 2004.

[13] BRUAND Ary, PROST René, Apport des méthodes d'enrichissement sélectives et des spectrométries à l'identification des constituants minéraux d'un échantillon de sol. Agronomie, EDP Sciences, (1986), 6 (8), p. 717-726.

[14] BENDJAMA A., Etude de la bentonite algérienne : application à a décoration des huiles. Thèse de Magister E.N.P, Alger 1981.

[15] BOUTAHALA M., Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée : application à la conduction ionique. Thèse de Magister, Université de Sétif, 1992.

[16] BENDJMA- BOULAHCENE Z., Sorption du mercure par des bentonites algériennes activées. Thèse de Magister, E.N.P Alger, 1982.

## Chapitre IV : Comportement en température et formulation des argiles étudiées

Les roches argileuses naturelles sont des mélanges très complexes issus de longs processus géologiques. En raison de leur complexité, les recherches ne doivent pas seulement se limiter à la caractérisation à l'état brut mais elles doivent souvent être complétées par l'étude des transformations thermiques, structurales et microstructurales.

Les essais de comportement en température ont été évalués en utilisant plusieurs méthodes d'analyse telles que les analyses thermiques différentielle et gravimétrique, la dilatométrie etc. De même, toutes les méthodes précédentes de caractérisation utilisées à l'état brut dans le troisième chapitre ont été réexaminées après cuisson des argiles à l'exception de la granulométrie laser.

### IV. 1 Comportement en température des argiles étudiées

#### IV.1.1 Test de consolidation au four gradient

Le four gradient est un instrument de test pour caractériser le comportement à la cuisson et au séchage de poudres, peintures, résines, plastiques et autres matériaux similaires.

Dans le cadre de cette étude, le four gradient a été utilisé pour tester nos argiles à différentes températures en même temps [1]. Le four gradient C396 de type TG 9 ST (température maximale 1300°C) est constitué de 10 zones dont 9 zones reliées à des thermocouples de type S (platine/ Rhodium).

Cela permet d'observer l'influence de la température au cours de la cuisson des argiles. Pour ce faire, de petites pastilles (figure IV.1) ont été confectionnées de 13 mm de diamètre et d'une épaisseur de 5 mm à la pression de 25 bar dans le but d'observer la variation (retrait ou gonflement des argiles) en fonction de la température de cuisson.



Figure IV.1 : Pastilles d'argile placées sur une plaque selon les neuf zones fonctionnelles du four gradient

Lorsque la première zone du four gradient atteint la température maximale de 1250°C imposée aux échantillons alors celle de la neuvième zone, la plus faible affiche 910°C.

Les échantillons confectionnés à cet effet ont permis d'obtenir la variation de la masse et de l'épaisseur en fonction de la température de cuisson au four gradient (figures IV.2).

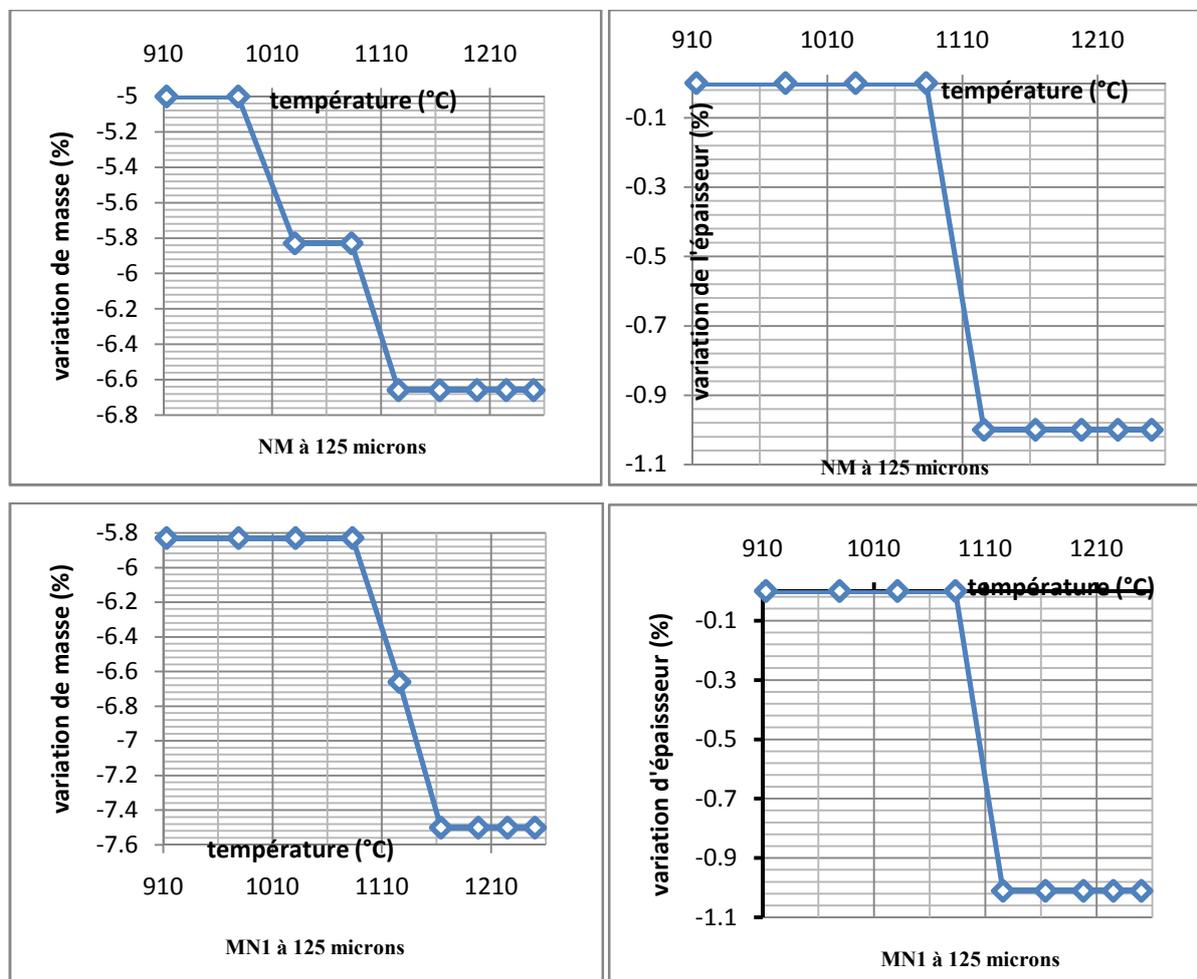


Figure IV.2 : Variation de la masse et de l'épaisseur en fonction de la température de cuisson des argiles NM et MN1.

La figure IV.2 montre une variation de masse en moyenne de 5% avant d'atteindre la température de 910°C pour les deux argiles. Cette perte de masse reste la plus importante comparée à celle notée à plus haute température vers 1080°C. Cette dernière reste très faible pour les deux argiles (MN1 et NM) tant sur la variation de masse (en moyenne 1,6%) que la variation d'épaisseur (environ 1%). Cette faible variation de masse et d'épaisseur peut laisser penser à une faible densification de nos argiles. Une autre information dévoilée par la figure IV.2 est que la température minimale de cuisson de ces argiles sans ajout serait de 1150°C.

En résumé, les argiles MN1 et NM ont subi un retrait même si ce dernier reste faible.

En ce qui concerne l'argile MN2, les résultats n'ont pas pu être retenus en raison de la mauvaise cohésion des pastilles confectionnées. Cela a entraîné une perte assez conséquente de la masse de chaque pastille avant comme après cuisson.

Par ailleurs, des changements de couleur des argiles ont été constatés avant cuisson et après cuisson des échantillons (figure IV.3) :

- La couleur rouge de l'argile NM s'éclaircit légèrement après cuisson à 1250°C
- MN 1 change de couleur en fonction de la température de cuisson
  - Couleur beige pour une température comprise entre 1165°C - 1250°C
  - Couleur rosâtre pour une température comprise entre 915°C - 1130°C
- MN 2 change aussi de couleur après cuisson
  - Couleur beige pour une température de 1250°C
  - Couleur beige foncée pour une température entre 915°C - 1225°C.

La couleur rouge de NM à l'état brut laisse penser que cela peut-être dû à la présence de la goethite, une hypothèse vérifiée par l'analyse dispersive en énergie (EDS) au chapitre III. Quant à l'argile MN2, elle doit sa couleur à l'état brut aux matières organiques.

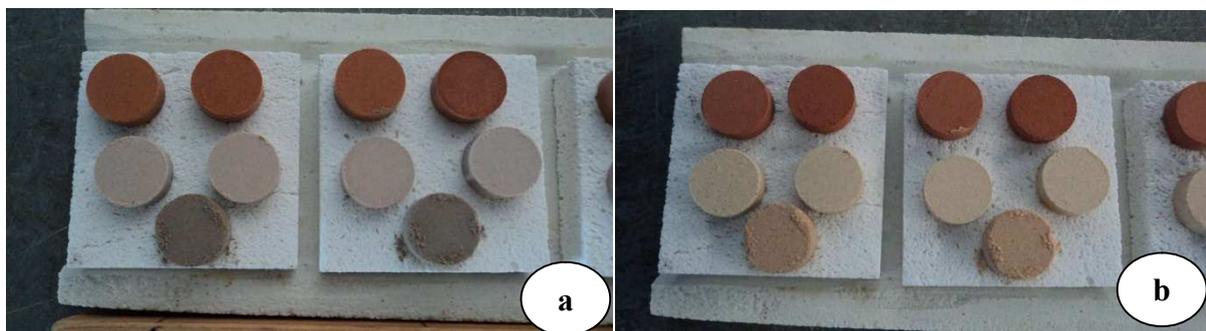


Figure IV.3 : Effets de la cuisson sur le changement de couleur des argiles : (a) avant cuisson et (b) après cuisson à 1250°C

Ces changements de couleur ainsi que les variations de masse et d'épaisseur en fonction de la température de nos argiles entre 1000°C et 1200°C, laissent penser qu'il peut s'agir de mécanismes physiques et chimiques qui se produisent lors de la cuisson autrement dit la réorganisation structurale, la cristallisation, etc. C'est pourquoi, des analyses thermiques différentielle et gravimétrique ont été effectuées pour chaque argile pour élucider ces mécanismes physico-chimiques.

#### IV.1.2 Analyses thermiques différentielle et gravimétrique

Ces analyses permettent de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son chauffage autrement dit suivre les effets d'élévation de la température sur la matière. Les thermogrammes des analyses différentielle et gravimétrique de nos argiles NM, MN1 et MN2 sont présentés sur les figures IV.4, IV.6 et IV.7. Ces argiles ont été analysées sans aucun traitement au préalable et leurs thermogrammes sont obtenus de la température ambiante à 1200°C à la vitesse de 5°C/min. Chacun des thermogrammes dévoile un pic endothermique vers 50°C et un second vers 150°C faiblement accentué. Ces pics peuvent respectivement être affectés à l'élimination de l'humidité et de l'eau zéolitique. Rappelons que le départ de ces deux eaux ne modifie pas la structure cristalline du minéral argileux [2].

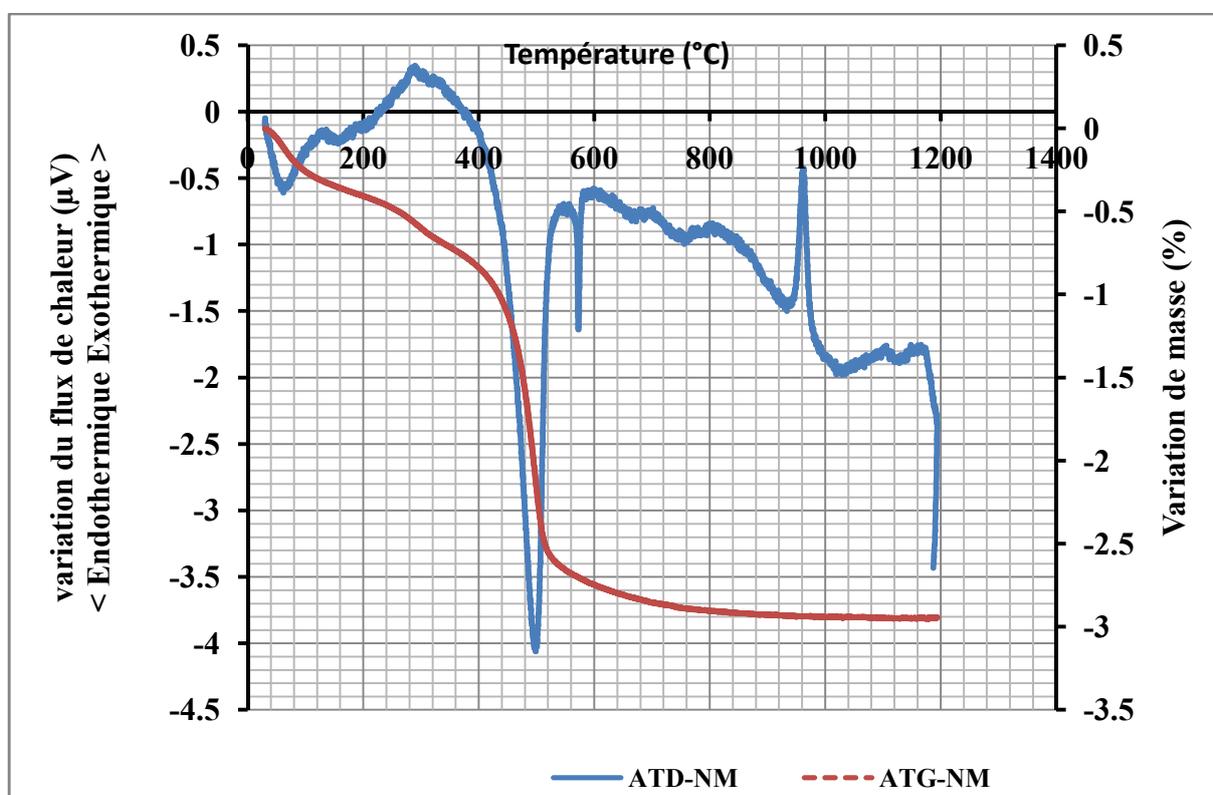
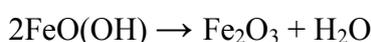


Figure IV.4 : ATD/TG de l'argile NM à 1200°C

Il s'ensuit un pic exothermique vers 270°C associé à une perte de masse d'environ 1% révélant peut-être la présence de matières organiques, de ferrihydrite et/ou d'oxyhydroxydes de fer voire d'aluminium. Sur la base des résultats d'analyse DRX, la présence de goéthite permet d'expliquer cette transformation entre 250°C et 350°C, qui correspond à sa déshydroxylation :



Pour élucider la présence effective d'un de ces minéraux (matières organiques, ferrihydrite et/ou d'oxyhydroxydes de fer voir d'aluminium), l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie a été refaite de la température ambiante à 800°C, après avoir séché l'échantillon d'argile NM dans une étuve à 110°C pendant 48 heures. Les thermogrammes sont donnés par la figure IV.5 avec une vitesse à la montée de 1°C/mn et 10°C/mn à la descente sans palier.

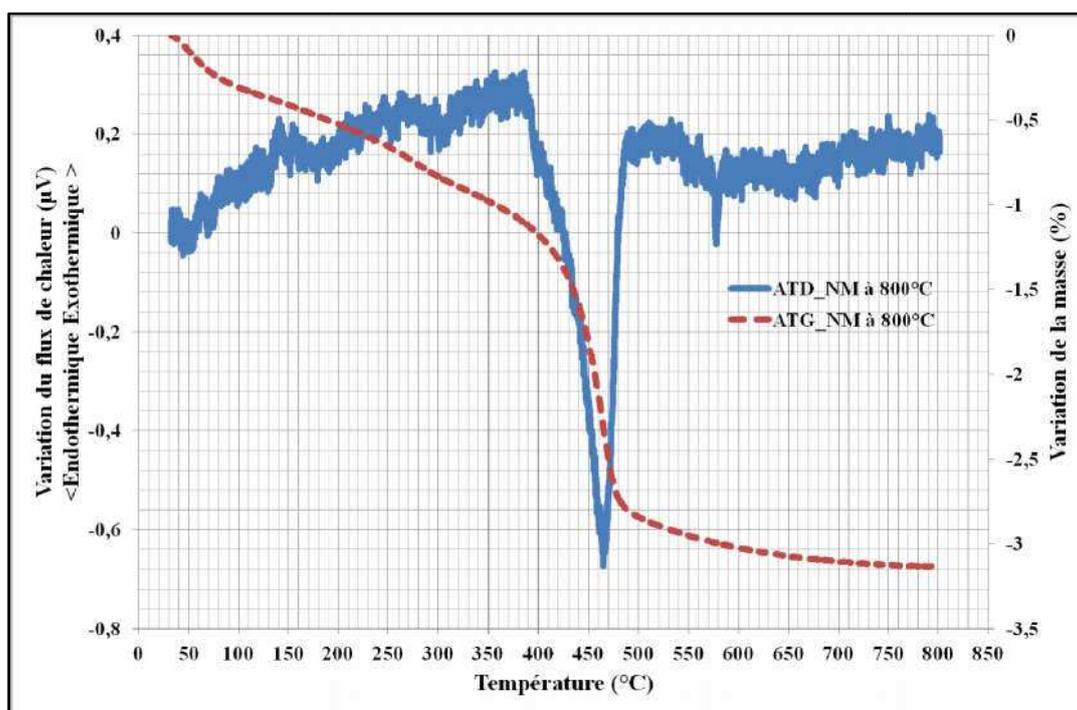


Figure IV.5 : ATD/TG de NM à 800°C

La courbe d'analyse thermique différentielle de la figure IV.5 montre qu'il s'agit bien de la déshydroxylation de la goethite centrée à 300°C. Alors qu'entre 150°C et 250°C, la transformation observée peut résulter du départ de l'eau liée des illites et des montmorillonites ainsi que de la décomposition de matières organiques. En effet, d'après P. GILARD, dans son traité de physico-chimie des silicates (Tome 3), indique qu'une réaction exothermique entre 200°C et 600°C d'une matière argileuse est souvent due aux matières organiques [3] [4].

Le pic endothermique le plus intense s'observe vers 470°C. Il est dû à la déshydroxylation de la kaolinite et de l'illite s'accompagnant ainsi d'une perte de masse d'environ 3,2%. Quant à celui noté vers 573°C, il révèle la transformation du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$ . Le dernier pic exothermique observé vers 960°C correspond à la réorganisation structurale de la métakaolinite.

En ce qui l'argile MN1, ses thermogrammes sont donnés par la figure IV.6. Vers 500°C, une perte de masse plus importante (4,5%) que celle de l'argile NM est occasionnée par la déshydroxylation de la kaolinite suivie de la transformation en quartz  $\beta$  du quartz  $\alpha$  à 573°C. Nous remarquons vers 950°C un pic exothermique engendré par une réorganisation structurale de la kaolinite précédée par la déshydroxylation de la smectite et de l'illite entre 600°C et 800°C et/ou l'élimination des carbonates.

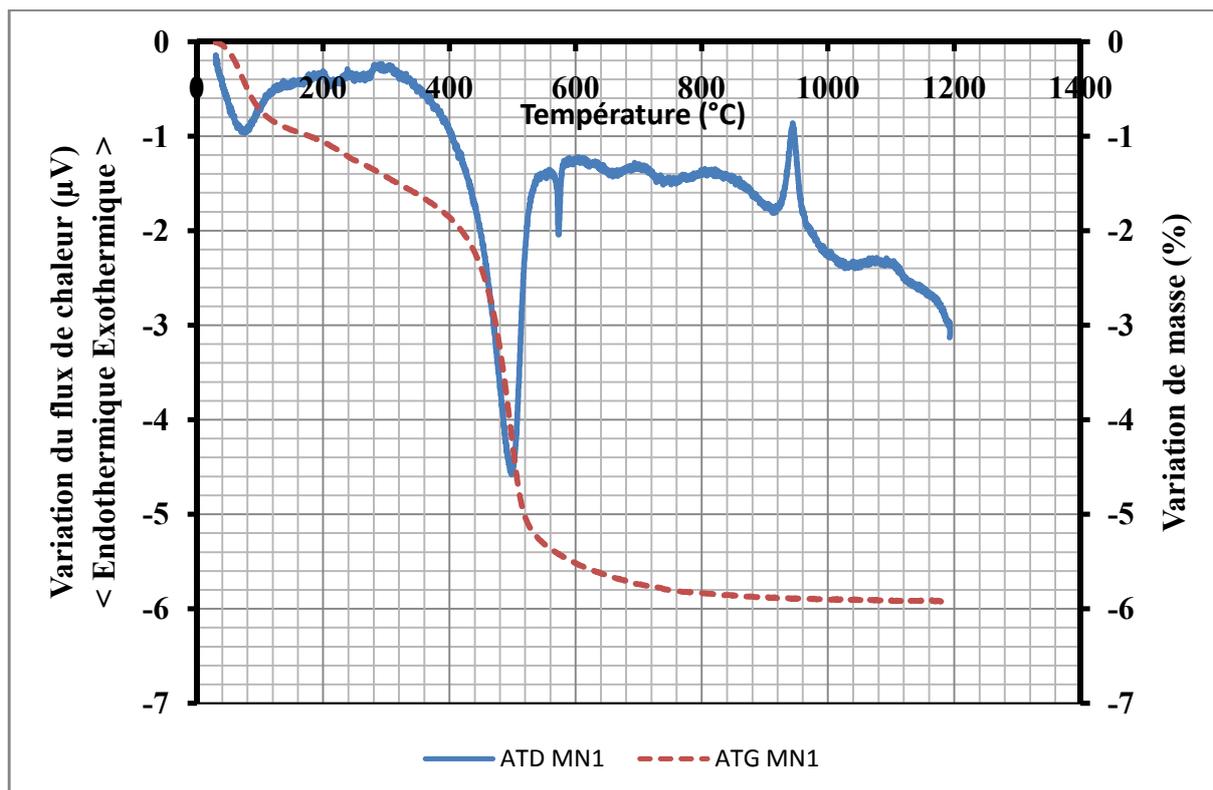


Figure VI.6 : ATD/TG de l'argile MN1 à 1200°C

Pour récapituler, les argiles NM et MN1 ont approximativement le même comportement en analyses thermiques différentielle et gravimétrique. La perte de masse (3,2% pour NM et 5,86% pour MN1) reste faible malgré l'élévation de la température jusqu'à 1200°C. Cela peut laisser deviner une faible densification des argiles due certainement à une insuffisante de minéraux alcalins et alcalino-terreux montrer par les résultats de l'analyse chimique élémentaire. De même, les différents minéraux argileux décelés lors de la diffraction des rayons x tels que la kaolinite, l'illite, le quartz, la goethite etc. ont été repérés lors des analyses différentielles thermique et gravimétrique.

Par ailleurs, le thermogramme de l'analyse thermique différentielle de l'argile MN2 (figure IV.7) est très différent des thermogrammes précédents des argiles NM et MN1 entre les

températures 200°C et 550°C. Un pic large exothermique s'affiche entre 230°C et 430°C et s'accompagne d'une perte de masse d'environ 1,5%. Il peut-être dû à une présence non négligeable de matières organiques.

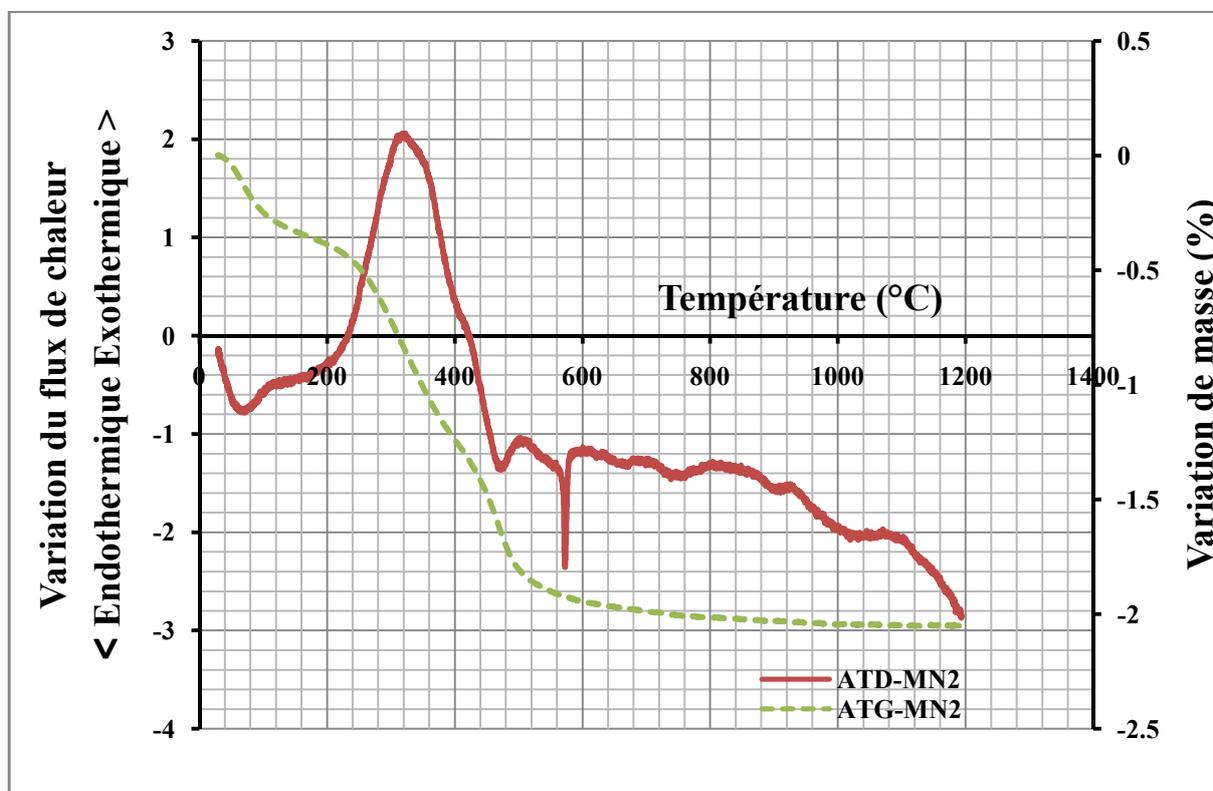


Figure IV.7 : ATD/TG de l'argile MN2

En effet, pour élucider notre hypothèse, des dosages ont été effectués pour évaluer la quantité de matières organiques présente dans l'argile MN2. Pour ce faire, nous avons pesé un bécher propre et sec contenant un barreau magnétique correspondant à la masse  $m_0$ . Ensuite, une masse de l'argile MN2 y a été introduite et le tout a été pesé à nouveau, notons cette masse  $m_1$ . De même introduisons-en 200 ml de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  concentrée à 30% communément appelée eau oxygénée. Le bécher est posé sur un agitateur magnétique pendant 12 heures. Laisser décanter pendant au moins six 6 heures, vider l'eau, sécher à l'étuve de 110°C pendant 48 h et repesé le bécher avec son contenu, c'est la nouvelle masse  $m_2$ . La différence entre la première masse  $m_1$  et la dernière  $m_2$  nous donne la masse  $m_{org}$  de matières organiques présente dans l'argile MN2.

**1<sup>er</sup> essai :**

$m_0 = 260,85 \text{ g}$  ;  $m_1 = 269,03 \text{ g}$  et  $m_2 = 268,16 \text{ g}$  avec  $m_{\text{org}} = m_1 - m_2 = (269,03 - 268,16) \text{ g}$   
d'où  $m_{\text{org}} = 0,87 \text{ g}$

Calculons la masse de MN2 (m) avant l'introduction de l'eau oxygénée

$$m = m_1 - m_0 = 269,03 - 260,85 \text{ g} = 8,18 \text{ g}$$

$$\% m_{\text{org}} = \frac{m_{\text{org}}}{m} \times 100 = \frac{0,87}{8,18} = 10,63\%$$

**2<sup>er</sup> essai :**

$m_0 = 260,09 \text{ g}$  ;  $m_1 = 279,67 \text{ g}$  et  $m_2 = 277,69 \text{ g}$  avec  $m_{\text{org}} = 1,99 \text{ g}$  et  $m = 19,58 \text{ g}$

$$\% m_{\text{org}} = 10,16 \%$$

Ces résultats révèlent effectivement une présence de matières organiques non négligeable qui se traduit par le pic exothermique vers 300°C dû à leur élimination [4].

Toutefois dans la figure IV.7, la faible teneur en kaolinite dans l'argile MN2 est accompagnée par un petit pic vers 500°C suivi par la transformation du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$ . Quant à la déshydroxylation de l'illite et des smectites entre 600°C et 800°C, ainsi que la réorganisation structurale vers 950°C, ils ne sont que faiblement observés.

En définitive, les thermogrammes de l'argile MN2 dévoilent qu'elle est essentiellement constituée de quartz et de matières organiques.

Les analyses thermiques différentielle et gravimétrique apportent certes beaucoup d'informations mais certaines transformations qui ne s'accompagnent pas d'une variation de masse telles que la cristallisation, la transition vitreuse etc. ne sont pas détectées. Il convient alors d'approfondir ou/et de compléter ses résultats par d'autres analyses comme les analyses dilatométriques, la diffraction des rayons X des argiles frittées, leur densité et surface spécifique après frittage.

## **IV.2 Etude de frittage de nos argiles**

Le frittage permet la consolidation d'un matériau. Il favorise l'organisation de la microstructure (taille, forme et distribution des grains, distribution de la porosité etc.). Les performances des produits après cuisson dépendent principalement de la microstructure et le développement de cette dernière nécessite une attention particulière [4] [5] [6] [7]. Le suivi de l'évolution de la microstructure de nos argiles est fait par analyses dilatométriques, par la diffraction des rayons x et d'autres essais comme la densité et la mesure de la surface spécifique des échantillons frittés.

### IV.2.1 Analyses dilatométriques

Les variations dilatométriques ont été obtenues grâce à un cycle thermique défini par une vitesse de montée de 5°C/min et 20°C/min à la descente sans palier. Les figures IV.8, IV.9 et IV.11 montrent les comportements de nos argiles (NM, MN1 et MN2) à 1200°C et 1300°C.

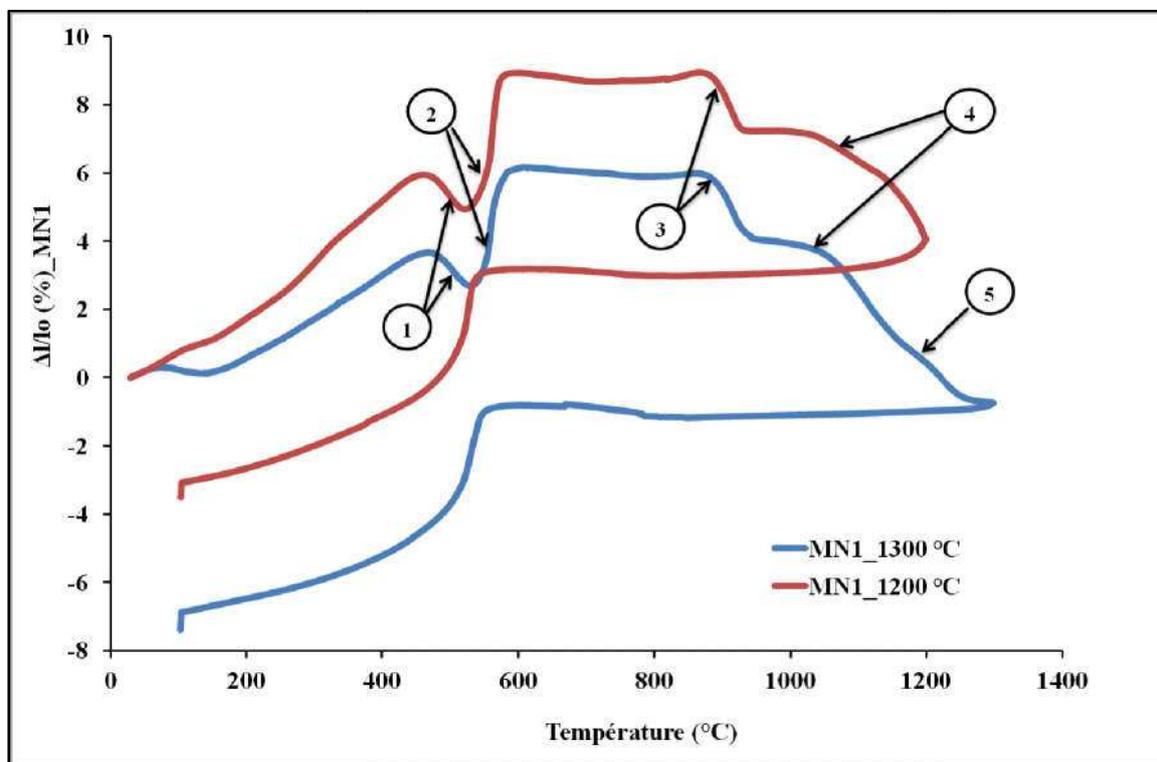


Figure IV.8 : Variations dilatométriques de l'argile MN1 à 1200°C et 1300°C

Les deux argiles NM et MN1 ont approximativement le même comportement dilatométrique. Le premier retrait de 450°C à 500°C (zone 1) peut être dû à la déshydratation de la kaolinite, de l'illite et des smectites. Il est rapidement compensé par la présence de quartz (zone 2) qui provoque un gonflement lors de la modification de sa structure cristalline allant du quartz  $\alpha$  au quartz  $\beta$ . La réorganisation structurale (métakaolinite) est décelée dans la zone 3 vers 950°C, puisqu'elle s'accompagne d'une densification. Elle est suivie par une faible densification (zone 4) qui s'accroît avec l'élévation de la température de frittage (zone 5). La densification de nos argiles débute seulement après 1000°C.

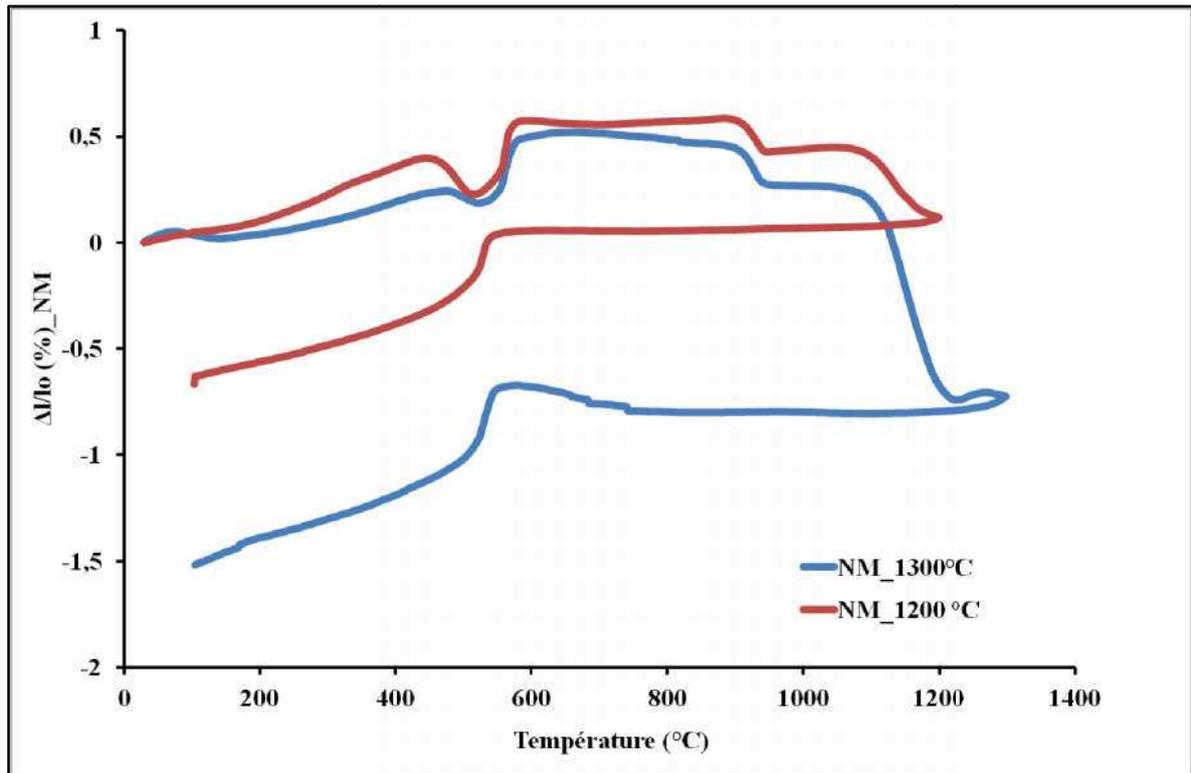


Figure IV.9 : Variations dilatométriques de l'argile NM à 1200°C et 1300°C

Par ailleurs, les valeurs de retrait de l'argile MN1 à 1200°C et 1300°C après refroidissement sont respectivement 0,28% et 0,7%, alors que pour l'argile NM, ce retrait est légèrement plus accentué, il est d'environ 0,6% à 1200°C et 1,6% à 1300°C. Cela traduit que l'argile NM est plus densifiée que l'argile MN1 en raison de la granulométrie plus fine de sa fraction argileuse, précédemment mise en évidence par les résultats de la granulométrie laser. Lors du frittage la fraction fine (kaolinite, smectite, illite) qui constitue généralement la matrice (figure IV.10) se densifie ce qui n'est pas le cas du réseau des gros grains de quartz.

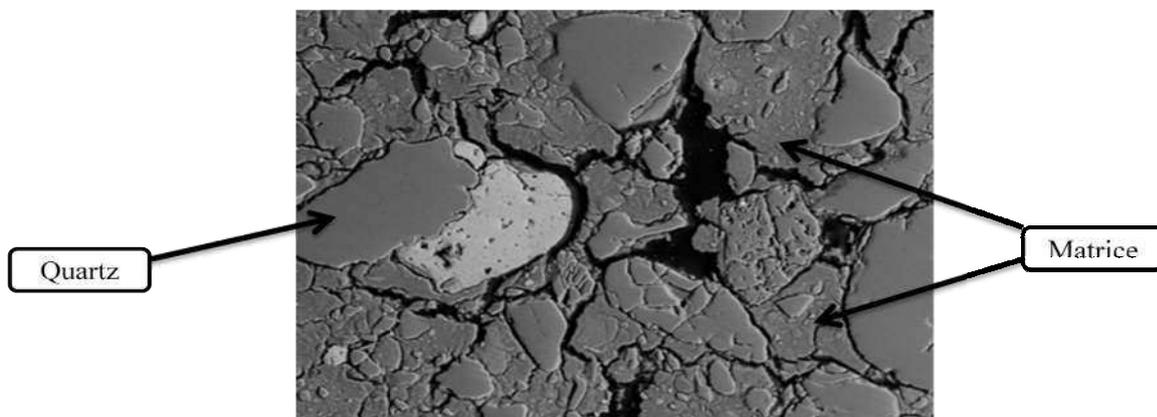


Figure IV.10 : Echantillon d'argile NM fritté à 1000°C.

Comme lors des analyses thermiques différentielle et gravimétrique, l'argile MN2 (Figure IV.11) présente un comportement dilatométrique différent de celui des autres argiles (NM et MN1). La figure IV.11 met en évidence que le comportement de l'argile MN2 est celui d'un mélange contenant une faible fraction de kaolinite puisqu'elle est essentiellement constituée de quartz. Lors du frittage, l'argile MN2 subit un gonflement important jusqu'à 573°C, qui est suivi d'un palier dû au comportement typique du quartz. A partir de 1100°C, une petite densification est due à la fraction argileuse minoritaire. Au refroidissement, un gonflement résiduel de 0,6% et 0,7% est noté respectivement après frittage à 1200°C et 1300°C. Ce comportement très particulier provient de la compensation partielle lors du refroidissement de la transformation du quartz et de la densification de frittage à l'échauffement. On observe que la transformation du quartz au cours du refroidissement est d'amplitude limitée, ce qui est induit par l'individualisation du comportement des gros grains de quartz dans le matériau rendu rigide après frittage.

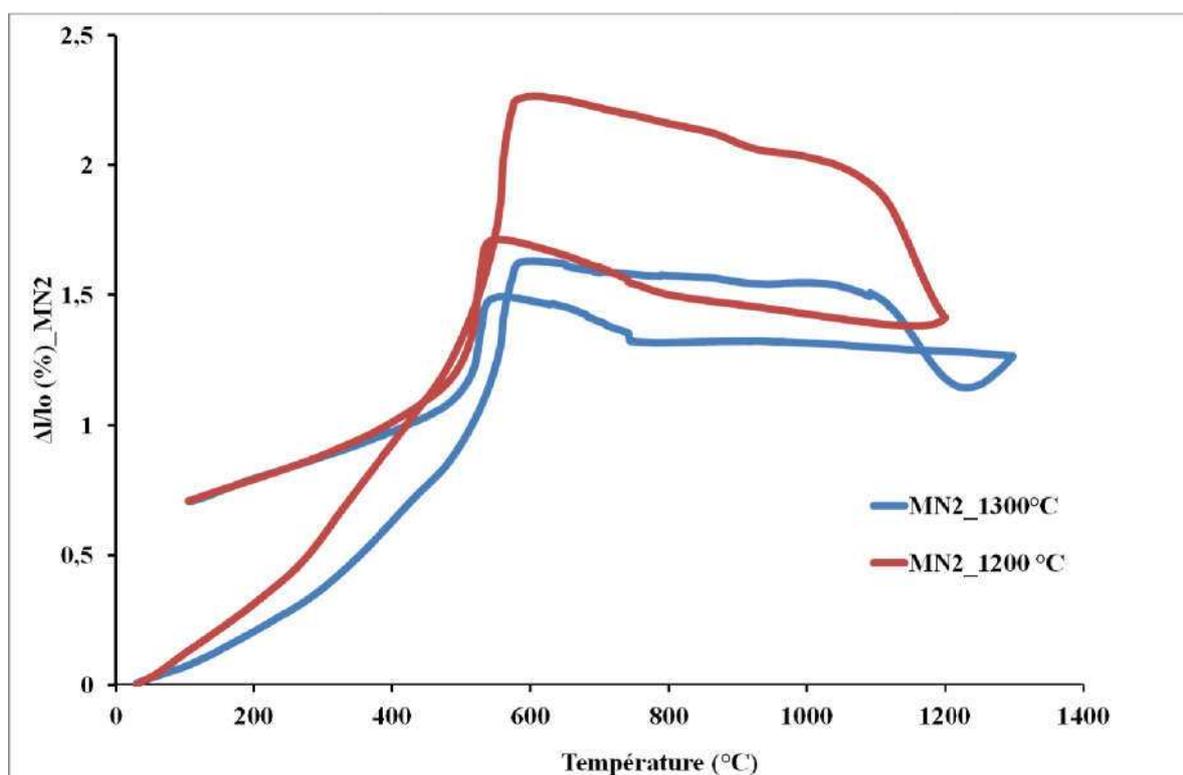


Figure IV.11 : Variations dilatométriques de l'argile MN2 à 1200°C et 1300°C

### IV.2.2 Phases structurales par DRX des argiles frittées

La diffraction aux rayons X des argiles frittées permet d'observer les transformations structurales en fonction de l'élévation de la température de frittage. Les différents diffractogrammes sont exposés par les figures IV.12, IV.13 et IV.14.

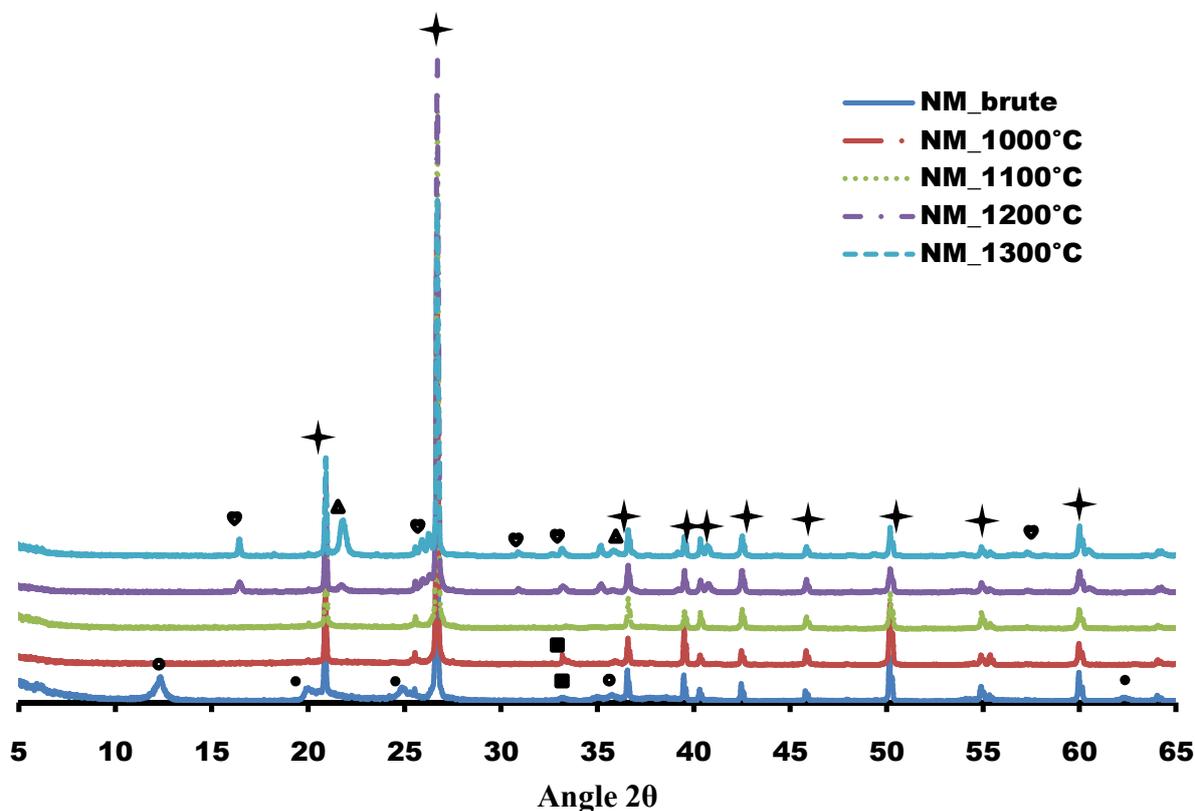


Figure IV.12 : Diffractogrammes des rayons x de NM à différentes températures.

- 00-058-2028 (I) Kaolinite
- ♥ 01-089-2645 (I) Mullite
- ✦ 00-046-1045 (\*) Quartz
- ▲ 00-027-0605 (I) Cristobalite
- 04-015-9357 (I) Goethite

Les diagrammes de diffraction des rayons X des argiles NM et MN1 révèlent une présence importante de quartz dans les différentes plages de températures étudiées. A l'état brut, une présence non négligeable de kaolinite est observée. A plus haute température, le frittage a induit des transformations structurales importantes. En particulier, les phénomènes de déshydroxylation des minéraux argileux et de la goethite ont entraîné la disparition de pics relatifs à ces phases. Simultanément, le phénomène de réorganisation structurale à partir de 1000°C est mis en évidence par l'apparition de pics de mullite et de cristobalite.

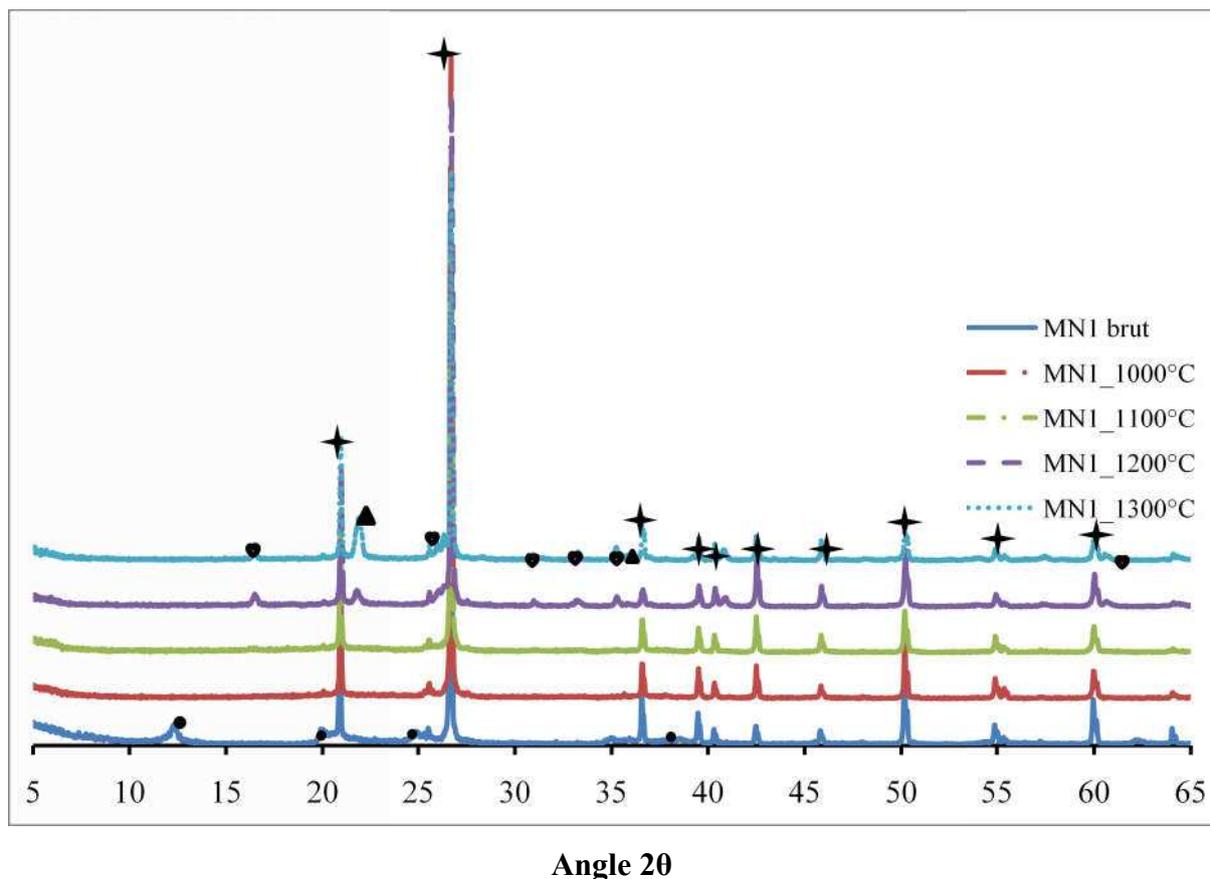


Figure IV.13 : Diffractogrammes des rayons x de MN1 à différentes températures.

- |                             |                                |
|-----------------------------|--------------------------------|
| • 04-010-4800 (I) Kaolinite | ✦ 04-012-0490 (I) Quartz       |
| ♥ 01-074-4143 (*) Mullite   | ▲ 00-039-1425 (*) Cristobalite |

D'après la littérature [8] [9] [10] [11] le degré de cristallinité de la mullite est favorable au renforcement des propriétés mécaniques des matériaux frittés. Lorsqu'elles sont chauffées à haute température, la plupart des argiles et notamment celles contenant majoritairement de la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ), se transforment, du moins partiellement, en mullite [12] [13]. Lors du chauffage, la kaolinite subit une première étape endothermique de déshydroxylation (500-600°C) au cours de laquelle elle se transforme en métakaolinite, amorphe, et aux environs de 975°C cristallise de façon exothermique, au sein d'une matrice vitreuse, de l'alumine- $\gamma$  de structure spinelle [14] [15] ou de la mullite primaire [16]. La cristallisation de mullite secondaire donne lieu à un petit phénomène exothermique, généralement peu marqué qui se situe aux environs de 1250°C [14].

Quant à la cristobalite, elle se forme simultanément à la mullite, et ceci à partir de la silice libre et fortement réactive issue de la transformation la métakaolinite [12] [13]. Elle se produit aussi par la transformation d'une partie du quartz initialement présent dans les compositions. Lorsque la concentration de la cristobalite est élevée dans le matériau, elle provoque généralement des fissures dont la taille et le nombre influenceront les propriétés mécaniques [16].

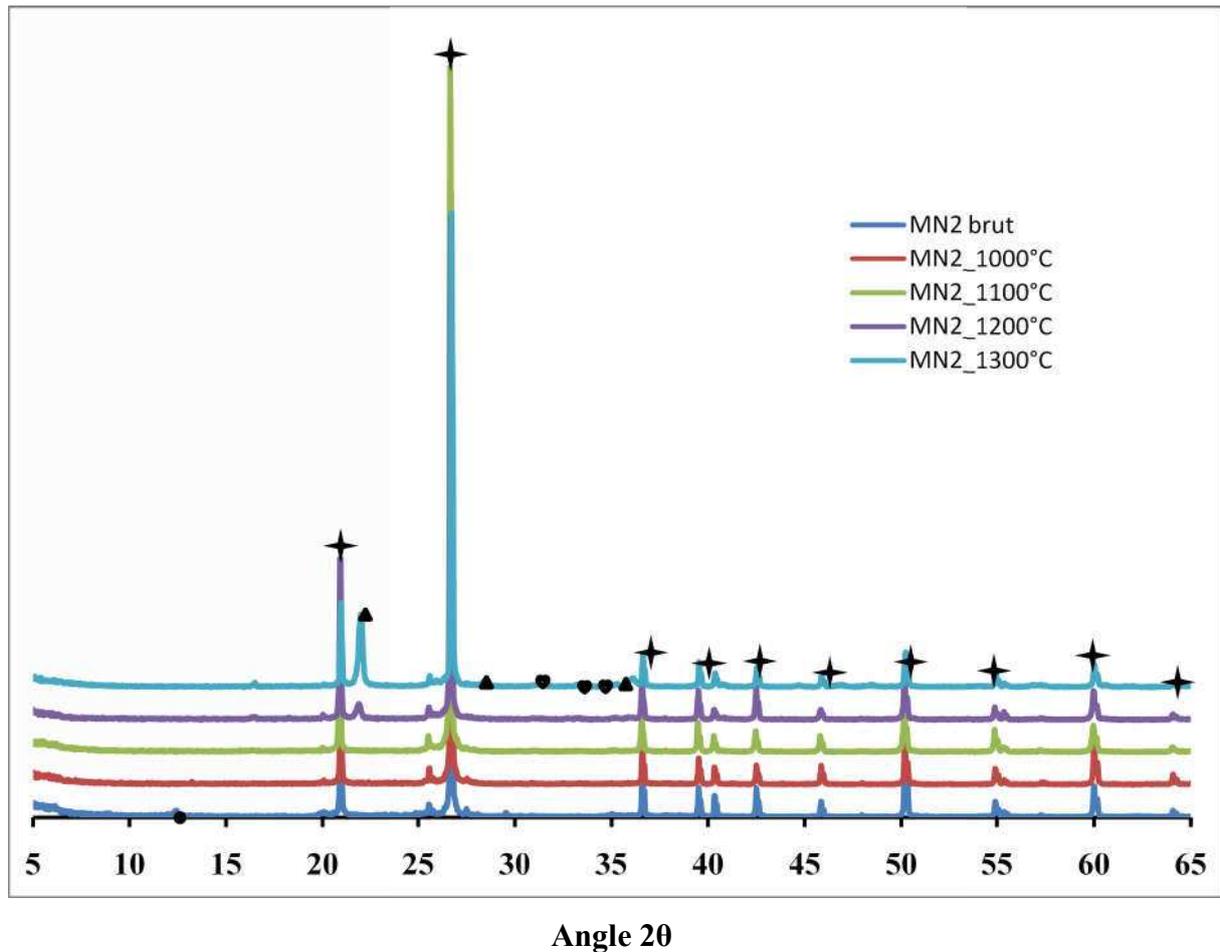


Figure IV.14 : Diffractogrammes des rayons x de MN2 à différentes températures.

- |   |                           |   |                              |
|---|---------------------------|---|------------------------------|
| ● | 00-046-1045 (*) Kaolinite | ▲ | 00-039-1425 (*) Cristobalite |
| ★ | 00-046-1045 (*) Quartz    | ♥ | 04-012-1617 (I) Mullite      |

Extraite dans la même zone de carrière que MN1, l'argile MN2 reste très différente de MN1 par sa couleur et son comportement en analyse thermique différentielle et en dilatométrie.

Par diffraction des rayons X, le spectre de MN2 révèle les mêmes phases cristallines, toutefois les proportions restent très différentes de celles des autres argiles. L'argile MN2 contient une quantité réduite de kaolinite.

Contrairement à l'ordre habituel de cristallisation des phases cristallines, à savoir la mullite se cristallise avant la cristobalite [11] [12] [13], et qui est bien observé avec les argiles NM et MN1, dans le cas de l'argile MN2, la diffraction des rayons X montre que la cristobalite apparaît avant la mullite.

Au regard de ces résultats, nous pensons que même si la mullite n'apparaît pas après 1000°C, cela peut se justifier par la faible teneur de la kaolinite dans l'argile MN2.

Pour finir, à 1300°C une teneur plus importante (sensiblement égal au double de NM et MN1) de cristobalite est enregistré par rapport à NM et MN1. Cela peut-être dû au fait que MN2 est essentiellement constitué de quartz comme le révèlent les résultats de la granulométrie.

Compte tenu des résultats de l'analyse chimique élémentaire, par la diffraction des rayons X à l'état brut, du comportement en température de l'argile MN2 qui sont très différents d'une argile usuelle (diagramme d'Augustinik), l'argile MN2 n'a pas été sélectionnée lors des essais d'application dans la suite de cette étude.

### **IV.2.3 Densité et surface spécifique des argiles frittées**

Les tableaux IV.1 et IV.2 présentent l'évolution de la densité absolue et la surface spécifique en fonction de la température. Ils révèlent que la masse volumique absolue des argiles est sensiblement la même et varie très peu lors du frittage. Cela est dû au fait que les matériaux issus des transformations thermiques et du frittage restent proches du domaine binaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Par ailleurs, la surface spécifique diminue rapidement avec l'augmentation de la température. Son évolution met en évidence le processus de densification et de réduction de la porosité, ainsi que la consolidation des produits à partir de 1000°C. Cette consolidation évolue avec la température. Selon Bouna [17] la surface spécifique diminue fortement lors de la formation des phases liquides qui sont fortement réactives avec les phases minoritaires du mélange.

Tableau IV.1 : Evolution de la masse volumique et de la surface spécifique en fonction de la température de l'argile NM

Echantillons	Masse volumique ( $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ )	Surface spécifique ( $\pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ )
NM_brut	2,62	17,4
NM_1000°C	2,76	10,1
NM_1100°C	2,69	9,3
NM_1200°C	2,69	0,6
NM_1300°C	2,73	0,1

Tableau IV.2 : Evolution de la masse volumique et de la surface spécifique en fonction de la température de l'argile MN1

Echantillons	Masse volumique ( $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ )	Surface spécifique ( $\pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ )
MN1_brut	2,58	19,7
MN1_1000°C	2,67	7,3
MN1_1100°C	2,65	3,2
MN1_1200°C	2,65	0,3
MN1_1300°C	2,67	0,1

### IV.3 Formulation et étude des échantillons consolidés par pressage et par frittage

#### IV.3.1 Formulation des échantillons consolidés

Avant la consolidation des échantillons, la matière première argileuse est humidifiée avec 12% d'eau par rapport à la masse argileuse. L'argile humidifiée a subi une étude préliminaire d'optimisation de la contrainte de pressage uniaxial allant de 8 MPa à 16 MPa à l'aide d'une presse hydraulique EZ20. Après cette étude préliminaire, l'argile humidifiée a été pressée à 12 MPa parce qu'il n'y avait que peu de différence entre la résistance à la flexion trois points de l'échantillon pressé à 12 MPa et celui pressé à 16 MPa. Les échantillons ont été ensuite conservés dans une étuve à 100°C pendant 48 heures avant de subir un cycle de cuisson allant de la température ambiante à la température maximale (1000°C, 1100°C et 1200°C)

avec un palier de 30 minutes. La vitesse de montée en température était de 5°C/min et celle de la descente était de 10°C/min.

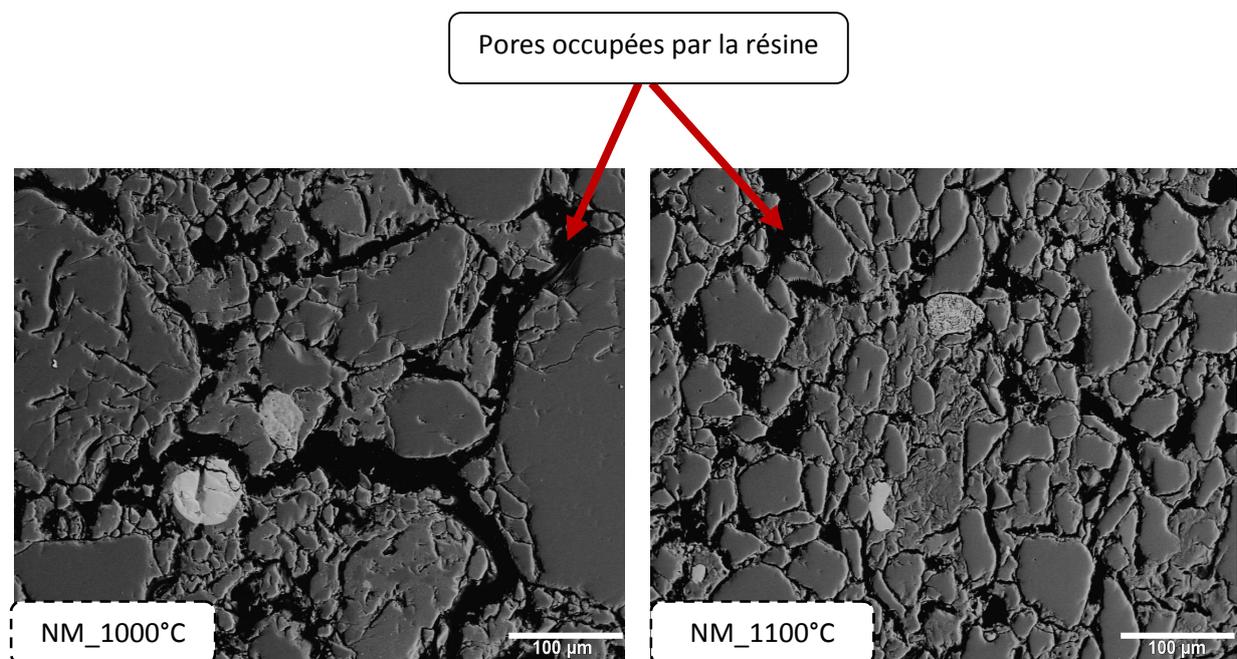
La consolidation des échantillons par pressage et frittage a été exploitée en vue d'examiner leur porosité, leur conductivité thermique et leur résistance à la flexion trois points.

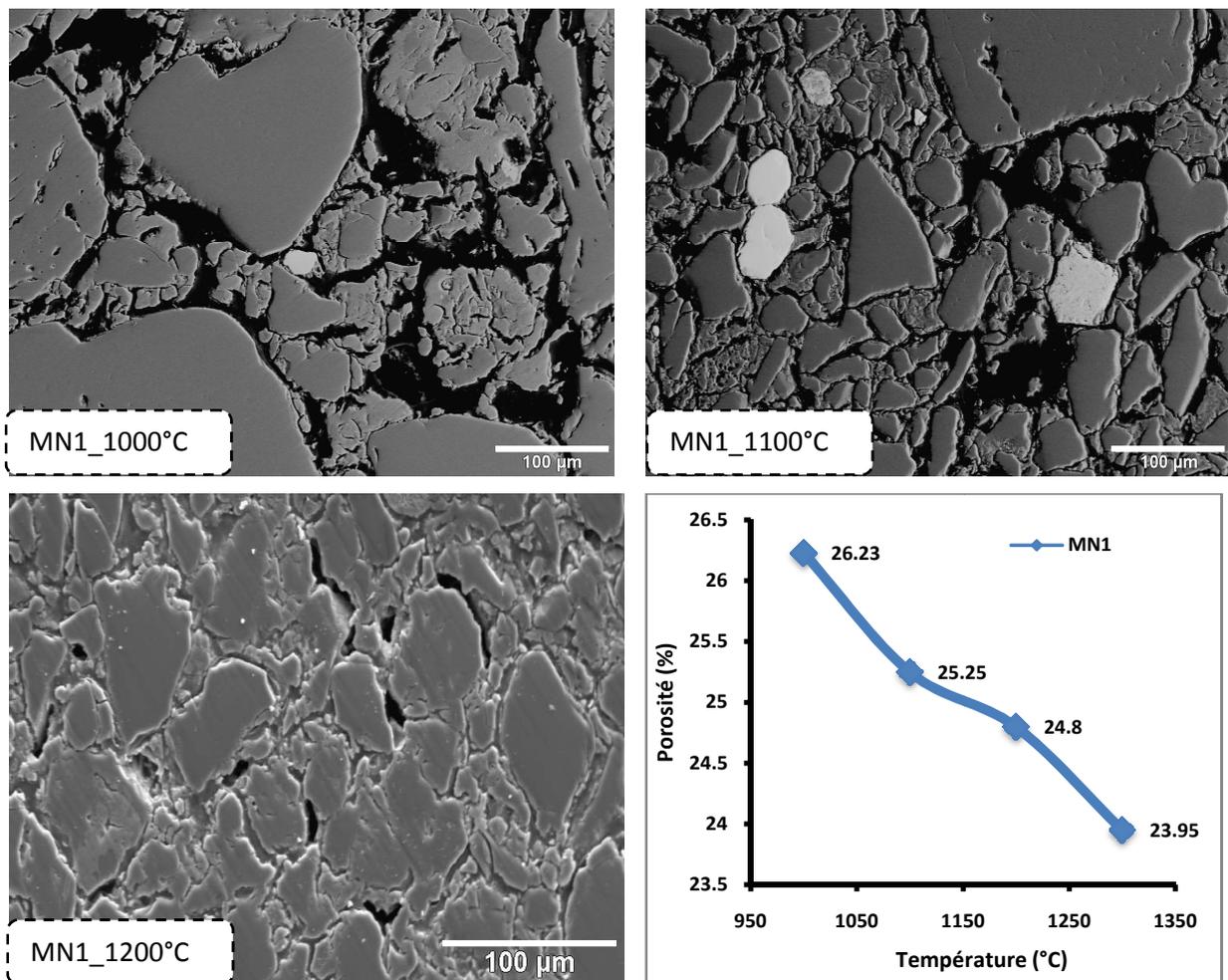
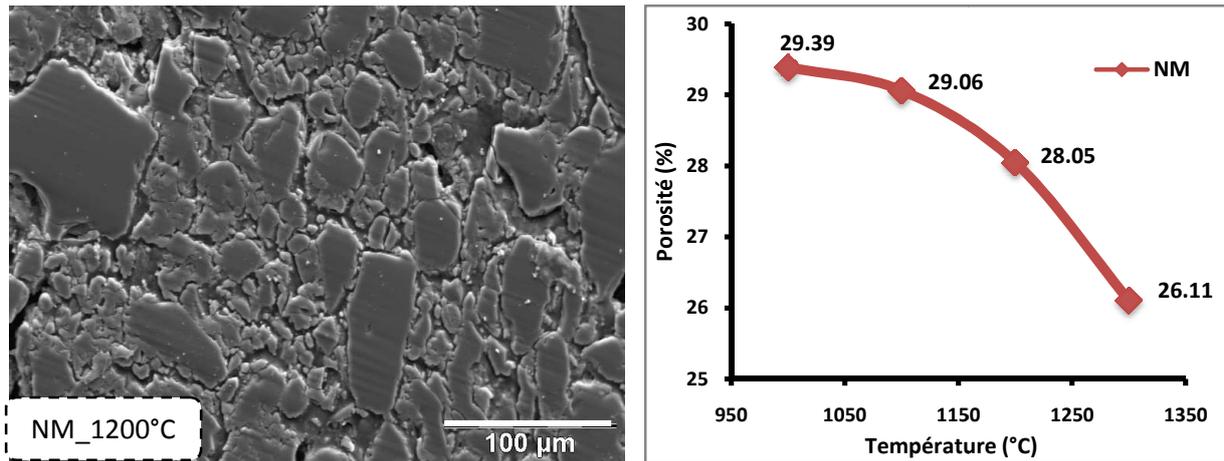
### IV.3.2 Porosité des argiles frittées

Dans le domaine de l'habitat, la porosité des matériaux est un aspect à ne pas négliger. C'est pour cette raison que la porosité des argiles étudiées a été examinée en fonction de différentes températures (figures IV.15 et IV.16).

Les micrographies des argiles montrent que la température de cuisson peut considérablement influencer la porosité du matériau. La porosité diminue en fonction de la température. Nous pouvons citer le cas de NM dont la porosité est en moyenne de 29% à 1000°C et devient 28% à 1200°C soit une variation de 1% correspondant à une élévation en température de 200°C. Ce retrait est faible et peut se justifier par une faible densification des argiles évoquée précédemment par leurs variations dilatométriques (paragraphe IV.2.2).

Toutefois, ce retrait peut s'expliquer par la déshydroxylation des minéraux porteurs de molécules OH et/ou d'eau, la réorganisation structurale et la densification qui entraînent un rapprochement plus étroit des particules.





La figure IV.17 fait une comparaison entre la porosité de l'argile NM et celle de MN1. Elle dévoile que la porosité varie très peu en fonction de la température de frittage. La Porosité de NM reste légèrement plus élevée que celle de MN1.

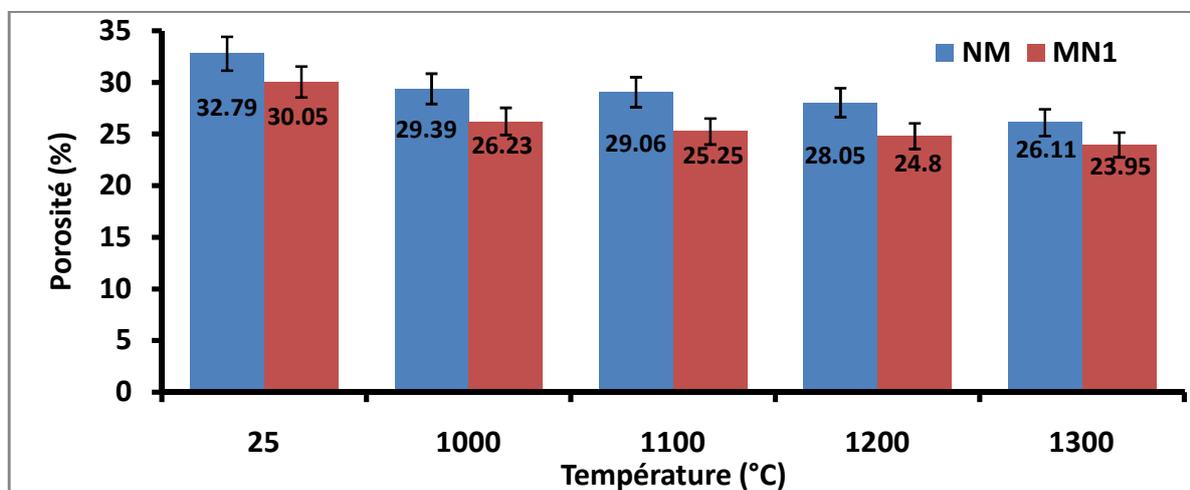


Figure IV.17 : Comparaison de la porosité des argiles en fonction de la température de frittage

L'article publié par Blanchart intitulée : Les céramiques silicatées [18], évoque que la porosité ouverte après cuisson des terres cuites (briques, tuiles, carreaux, éléments de décoration...) entre 950°C et 1150°C devrait être comprise dans l'intervalle [10%, 25%]. Seule l'argile MN1 répond à cette condition, ce qui est dû à ce que la majorité de sa fraction granulométrique est comprise entre 20 µm et 100 µm contre 10 µm et 700 µm pour l'argile NM.

Par ailleurs, selon Gilbert et al. [19], la porosité des briques à base d'argile peut aller jusqu'à 40%. Dans ce cas, on obtient des matériaux isolants ayant des propriétés mécaniques très limitées. Ils ne peuvent être utilisés que comme matériaux isolants de remplissage et non comme matériaux de structure dans les constructions.

La figure IV.17 montre que la porosité diminue très peu en fonction de la température de cuisson et cela peut être encore décelé par la figure IV.18 en prenant l'exemple de l'argile NM. La figure IV.18 fait la comparaison entre l'évolution de la porosité et celle de la surface spécifique en fonction de la température de cuisson. Elle montre une faible densification des argiles surtout entre 1000°C et 1100°C. Sur cet intervalle nous avons noté les plus faibles variations de la surface spécifique et de la porosité.

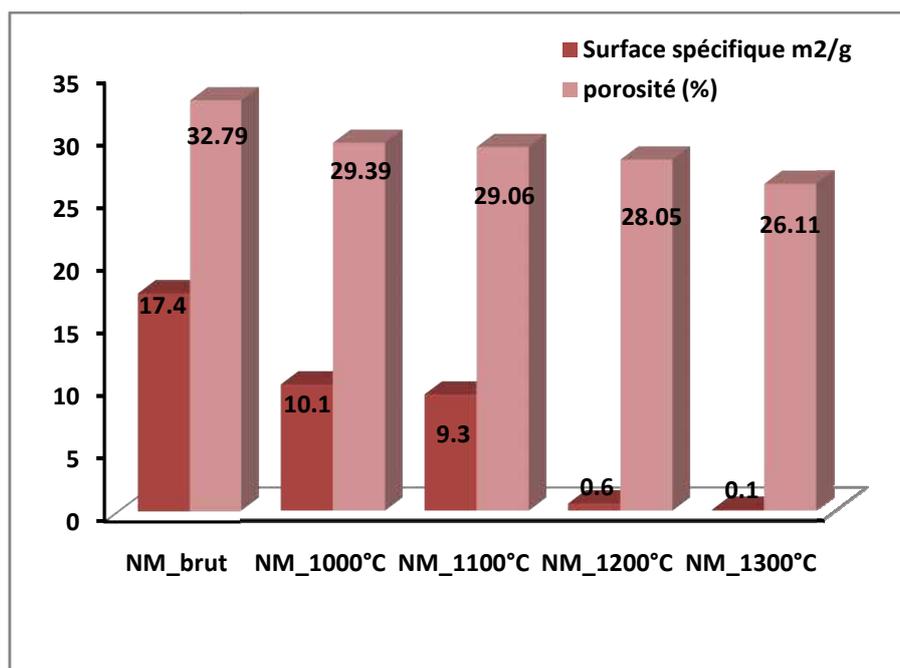


Figure IV.18 : Comparaison de l'évolution de la porosité et de la surface spécifique de l'argile NM en fonction de la température de cuisson

Dans tous les cas, le broyage des matières premières argileuses peut permettre d'ajuster la porosité selon les besoins. Il faut noter que la porosité peut considérablement influencer les résultats de la plupart des propriétés d'usage telles que la conductivité thermique et la résistance à la flexion trois points.

### IV.3.3 Conductivité thermique des argiles frittées

En ce qui concerne les résultats de la conductivité thermique, ils sont présentés à la figure IV.19. Cette dernière affiche la conductivité thermique des argiles NM et MN1 en fonction de la température de cuisson. La conductivité thermique des argiles augmente légèrement avec la température de cuisson mais reste dans un intervalle étroit de valeurs.

Toutefois, en tenant compte de l'intervalle de valeurs de la conductivité thermique que doivent respecter les briques et tuiles de construction [20], les argiles NM et MN1 frittées ont des propriétés thermiques intéressantes, même après frittage à 1200°C. Dans ce cas la conductivité thermique moyenne est de  $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

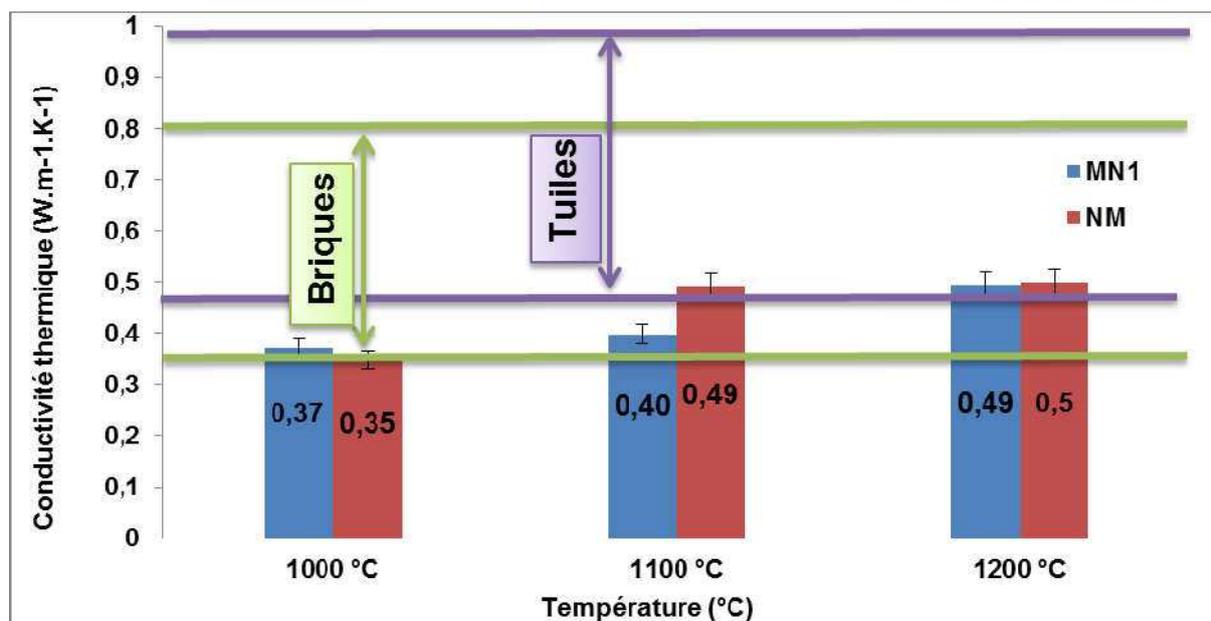


Figure IV.19 : Conductivité thermiques des argiles NM et MN1 en fonction de la température de cuisson

Dans le secteur de l’habitat, la conductivité thermique reste une caractéristique incontournable dans l’appréciation de l’efficacité énergétique qu’un matériau puisse offrir. Néanmoins les matériaux de construction ayant une conductivité thermique faible sont généralement plus poreux et ont des propriétés mécaniques limitées.

#### IV.3.4 Résistance à la flexion trois points

La résistance à la flexion trois points des argiles NM et MN1 en fonction de la température de cuisson est donnée par la figure IV.20. En général les valeurs sont faibles malgré l’élévation de la température de cuisson. Cela peut se justifier, tout d’abord, par une porosité assez élevée et ensuite qu’il faut atteindre 1200°C pour dépasser le seuil de la résistance à la flexion trois points des briques. La faible résistance mécanique après frittage est très probablement liée aux analyses chimiques élémentaires et aux compositions minéralogiques des argiles (chapitre III, paragraphe III.1.2) qui ont montré des faibles teneurs en composés alcalins et alcalino-terreux. Ces composés ont généralement un rôle très actif lors de la densification de frittage des roches argileuses.

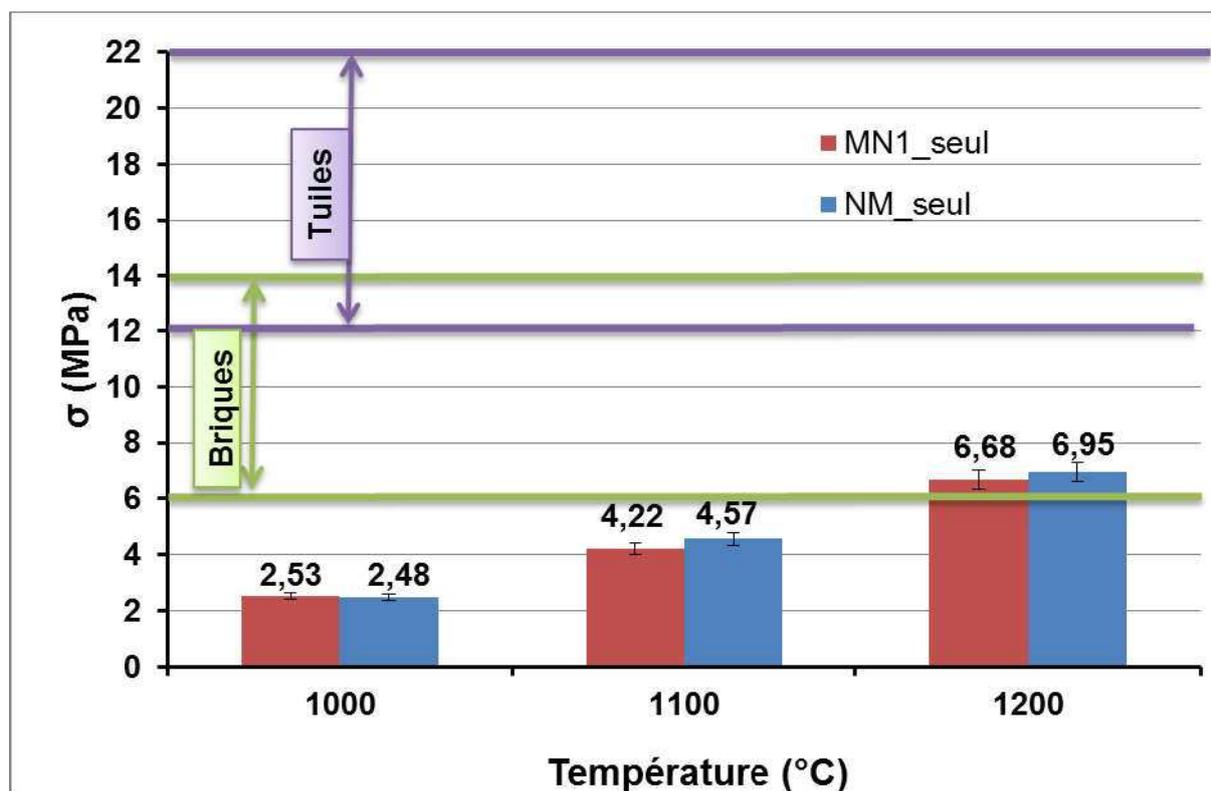


Figure IV.20 : Résistance à la flexion trois points en fonction de la température de cuisson des argiles NM et MN1

### Conclusion

La caractérisation des argiles en tenant compte de leur comportement en température a permis d'approfondir et de compléter leur caractérisation à l'état brut présenté au chapitre III.

D'une part, il ressort que le comportement en température des argiles NM et MN1 tant en analyses thermiques différentielle et gravimétrique qu'en analyses dilatométriques et lors leur caractérisation par DRX que les argiles sont essentiellement constituées de quartz, de kaolinite, de smectites et d'illite. Aux températures supérieures à celles de déshydratation et de déshydroxylation, le frittage se fait simultanément avec un processus progressif de réorganisation structurale. Dans le cas de nos argiles, il permet la formation de nouvelles phases cristallines telles que la mullite et la cristobalite ayant un large domaine de stabilité dans l'intervalle de températures utilisées.

D'autre part, malgré la consolidation des matières premières argileuses par pressage et frittage, la résistance à la flexion trois points reste inférieure à la norme en usage pour les briques de murs et les tuiles de couverture. Seuls les matériaux cuits à 1200°C atteignent le

seuil inférieur de la norme. Malgré cet inconvénient, les matériaux présentent des valeurs de conductivité thermique faible, ce qui les rend intéressants pour toutes les applications nécessitant un bon pouvoir isolant.

Pour une exploitation industrielle et dans le but de proposer un matériau adéquat qui répond aux exigences thermiques et mécaniques, une amélioration de la résistance à la flexion trois points s'impose. Pour ce faire, notre étude s'oriente alors vers l'interaction organo-minérale.

### Références bibliographiques

- [1] [www.erichsen.fr/pdf/Erichsen-Four\\_Gradient\\_modle\\_423](http://www.erichsen.fr/pdf/Erichsen-Four_Gradient_modle_423).
- [2] Jouenne C.A., Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux. Edition Septima Paris 2001.
- [3] Gilard P., Traité de Physico-chimie des Silicates. Tome III, Les Silicates dans l'industrie : Argiles - Produits céramiques - Ciments et Laitiers, p. 70-87.
- [4] Ngon Ngon G. F., Yongue Fouateu R., Lecomte Nana G. L., Bitom D. L., Bilong P., Lecomte G., Study of physical and mechanical applications on ceramics of the lateritic and alluvial clayey mixtures of the Yaoundé region (Cameroon). Construction and Building Materials 31 (2012) p. 294-299.
- [5] Djangang C. N., Elimbi A., Melo U.C., Lecomte G.L, Nkoumbou C., Soro J., Yvon J., Blanchart P., Njopwouo D., Refractory ceramics from clays of Mayouom and Mvan in Cameroon. Applied Clay Science 39 (2008) p. 10-18.
- [6] Gouré-Doubi H., Lecomte-Nana G., They F., Peyratout C., Anger B., Levacher D., Characterization and valorization of dam sediment as ceramic materials. International Journal of Engineering and Innovative technology (IJEIT), volume 4, issue 4, October 2014.
- [7] PIALY Pierre, Etude de quelques matériaux argileux du site de lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse de Doctorat, Université de Limoges (France) 2009.
- [8] Manoharan C, Sutharsan P., Dhanapandian S., Venkatachalapathy R., Spectroscopic and thermal analysis of red clay for industrial applications from Tamilnadu, India. Journal of Molecular Structure 1027 (2012) p. 99-103.
- [9] Farmer V.C., Infrared Spectra of Minerals, 20, Mineralogy society Monograph, London, (1974) p. 1149-1173.
- [10] Dubois J., Murat M., Carbonnean A., Gardon R., High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere. Applied Clay Science 10 (1995) p. 187-198.
- [11] ESHARGHAWI Ahmed, Elaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 29 octobre 2009.
- [12] Romero M., Martýn-Márquez J., Rinçon J.Ma., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, J. Eur. Ceram. Soc., 26, (2006), p. 1647-1652.
- [13] Kolli M., Hamidouche M., Fantozzi G., Chevalier J., Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, Ceram. Inter., 33, (2007), p. 1435-1443.
- [14] Jouenne C.A., Traité de céramiques et matériaux minéraux, Editions Septima, Paris,

1979, p. 225-284.

[15] Mitra G. B., Evidence of lattice defects preceding oriented transformations during the heat treatment of kaolinite, *Nature*, 182, (1958), p. 1794.

[16] Lee W.E., Souza G.P., McConville C.J., Tarvornpanich T., Iqbal Y., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, (2008), p. 465-471.

[17] BOUNA Lahcen, Fonctionnalisation des minéraux argileux marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 02 novembre 2012.

[18] BLANCHART Philippe, Les céramiques silicatées. Article Techniques de l'Ingénieur 7200038948 - université de limoges // 164.81.216.75, le 20 février 2015.

[19] Gilbert F., Jean-Claude N., Guillaume B., Les Céramiques Industrielles : Propriétés, mise en forme et applications. Dunod, Paris, 2013.

[20] Gouré-Doubi H., Lecomte-Nana G., They F., Peyratout C., Anger B., Levacher D., Characterization and valorization of dam sediment as ceramic materials. *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)*, volume 4, issue 4, October 2014, p. 84-90.

## Chapitre V : Exploration de pistes d'amélioration des propriétés d'usage

Après la caractérisation physique des matières premières argileuses à l'état brut et de leur comportement en température, il ressort qu'une amélioration surtout des propriétés d'usage s'impose telles que les propriétés mécaniques en vue d'une exploitation industrielle. Plusieurs raisons justifient cette amélioration:

- Les résultats de l'analyse chimique élémentaire en comparaison à d'autres argiles de la littérature à l'aide du diagramme Augustinik (au chapitre III), utilisées ou non dans l'industrie ont montré que les argiles NM et MN1 ne réunissent pas toutes les conditions nécessaires pour une exploitation en terres cuites par exemple. Autrement dit que nos argiles sont essentiellement pauvres en oxydes alcalins et alcalino-terreux.
- Le comportement en température des argiles en analyses thermiques différentielle et gravimétrique, en analyse dilatométrique révèlent une faible variation de masse inférieure à 6% et une variation de la longueur inférieure à 1%. Cela traduit une faible densification du matériau même jusqu'à 1200°C causée par une présence assez conséquente de quartz. L'excès de quartz dans un matériau limite considérablement sa densification en température.

En résumé, une insuffisance de phase vitreuse est observée à l'aide des résultats de la diffraction des rayons X, par les micrographies et se confirme aussi par de faibles propriétés mécaniques à 1000°C, 1100°C et 1200°C (au chapitre IV).

Cependant, beaucoup de chercheurs se sont investis dans l'amélioration des propriétés mécaniques [1] [2] [3] en cherchant à augmenter la teneur en phase vitreuse tout en s'intéressant aussi à la réduction de la consommation énergétique. Autrement dit, ils ont cherché à augmenter ou à accélérer la formation de la mullite par ajouts de fondants (tels que des argiles kaolinitiques spécifiques [2], des feldspaths alcalins [4] [5], du talc...). Alors que d'autres ont démontré que la mullitisation peut être favorisée par des additifs dopants tels que  $Fe^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  [6] [7]. Néanmoins, le comportement avec la température de ces fondants dépend principalement de leur composition minéralogique en association avec les autres composants des mélanges, et de leur teneur [2].

Par ailleurs Prasad et al. [8] ont accentué la formation de la phase vitreuse en remplaçant le quartz progressivement par un mélange de cendre de balle de riz et de la fumée de silice au taux massique de 5% à 25%. Ils notent que le remplacement de 5% à 15% de quartz abaisse la température de la formation vitreuse de 50°C et de 100°C pour un taux de 20% à 25% de quartz. Ils concluent que les meilleures propriétés sont obtenues par remplacement de 10% de

quartz par le mélange cendre de balle de riz et fumée de silice. Simultanément, cela contribuerait aussi de manière significative à la production économique de la céramique en raison de la réduction de la consommation d'énergie.

Au regard de la littérature, deux voies d'amélioration des propriétés d'usage de nos argiles se dégagent :

- ❖ Ajout de bio polymères dont le *Cola Cordifolia*.
- ❖ Ajout d'additifs de frittage ou de fondants.

### V.1 Présentation du *Cola Cordifolia*

Le *Cola Cordifolia* est un arbre grand et robuste avec une taille moyenne allant de 10 m à 15 m (figure V.1). Il est répandu dans la savane du Sénégal. Ses feuilles, son écorce et ses racines sont utilisées en médecine traditionnelle [12].

Il est plus fréquent au sud du Sénégal dans les régions de Ziguinchor, Kolda, Sédhiou, Kédougou et dans la région de Tambacounda.

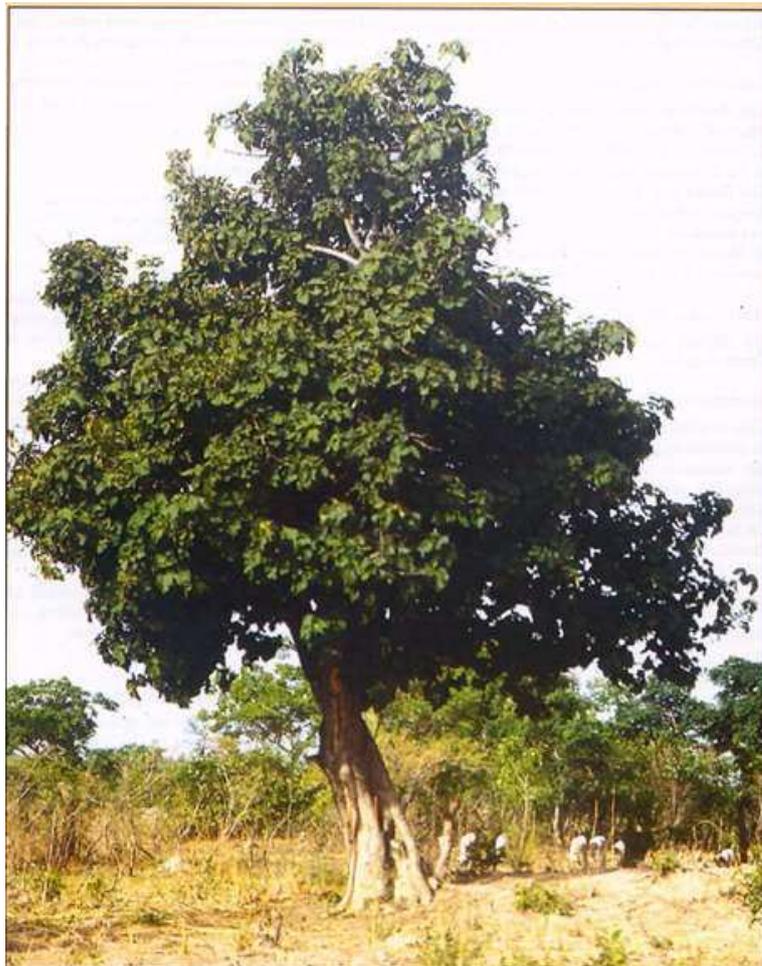


Figure V.1 : Arbre de *Cola Colifordia* [9]

Le *Cola Cordifolia* appartient à la famille des Sterculiacées. Ses différentes composantes sont données par la figure V.2.

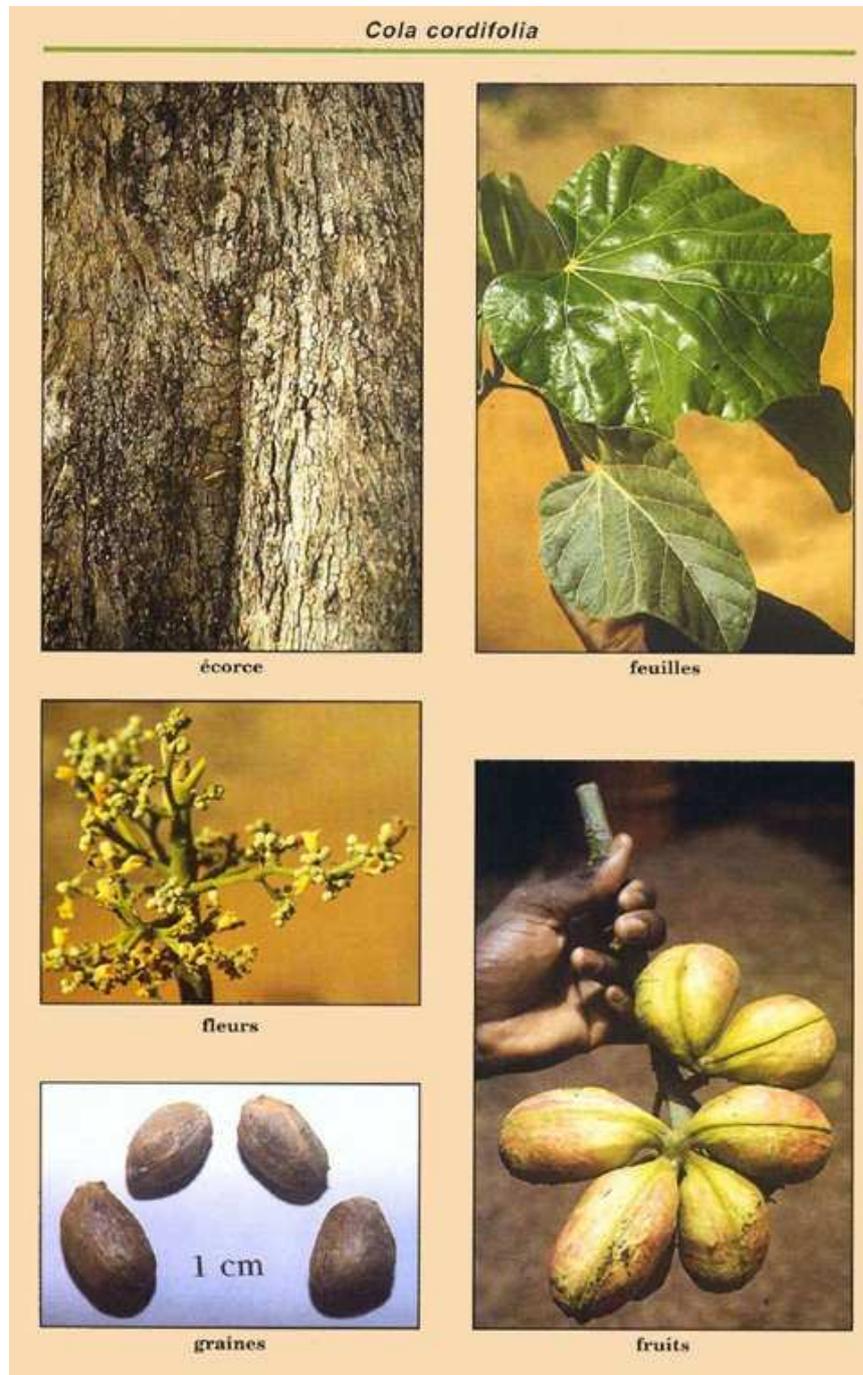


Figure V.2 : Les composantes de *Cola Colicordifolia* [9]

En Afrique, le *Cola Cordifolia* est très utilisé en médecine traditionnelle comme un remède pour le traitement des plaies, de la douleur, de la fièvre, des diarrhées... [10]. Plusieurs études ont été menées dans ce sens [11] [12] [13] [14].

En outre, une étude faite par Togola et al. [15] sur les pectines présentes dans l'écorce de *Cola Cordifolia*, a montré la présence de polysaccharides hautement ramifiés. Alors que Ingvild Austarheim et al. [12] dévoilent que le *Cola Cordifolia* est un polymère naturel contenant du tannin, des polysaccharides avec des chaînes latérales courtes. Ce type de polymère peut prendre plusieurs conformations (figure V.3) qui lui permettent de s'adapter ou de s'intercaler en fonction du milieu (dans l'espace interfoliaire des phyllosilicates par exemple).

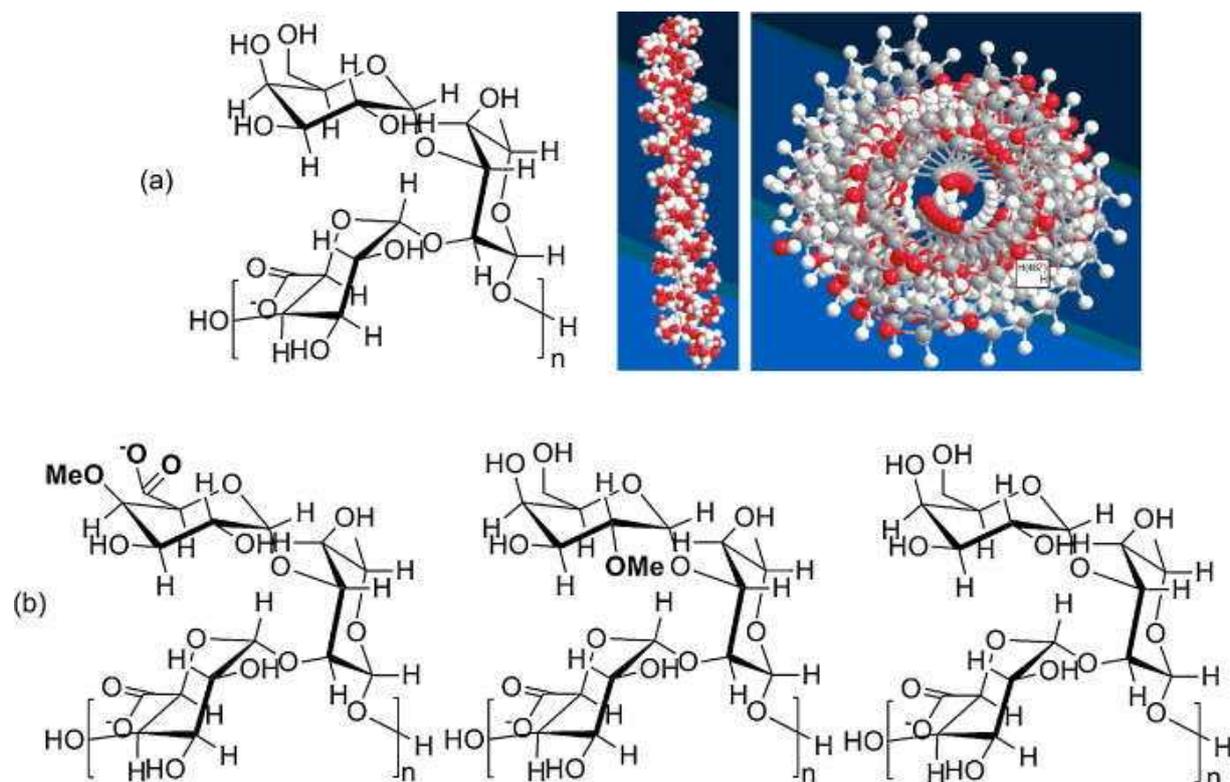


Figure V.3 : Plusieurs conformations du polymère de cola cordifolia [12]

## V.2 L'intérêt du choix de *Cola Cordifolia*

Le *Cola Cordifolia* est une espèce ligneuse de la famille des Sterculiaceae formant de grands arbres. Son utilisation est pérenne puisqu'il est couramment replanté. Il est abondant, et disponible surtout au sud du Sénégal gracieusement offert par la nature. Lorsque la solution aqueuse issue de la préparation de ces écorces est mélangée avec de l'argile, la plasticité de cette dernière augmente.

## V.3 Extraction et préparation de la solution aqueuse de *Cola Cordifolia*

Des écorces fraîches de *Cola Cordifolia* (figure V.4) doivent être utilisées pour la préparation de la solution aqueuse.

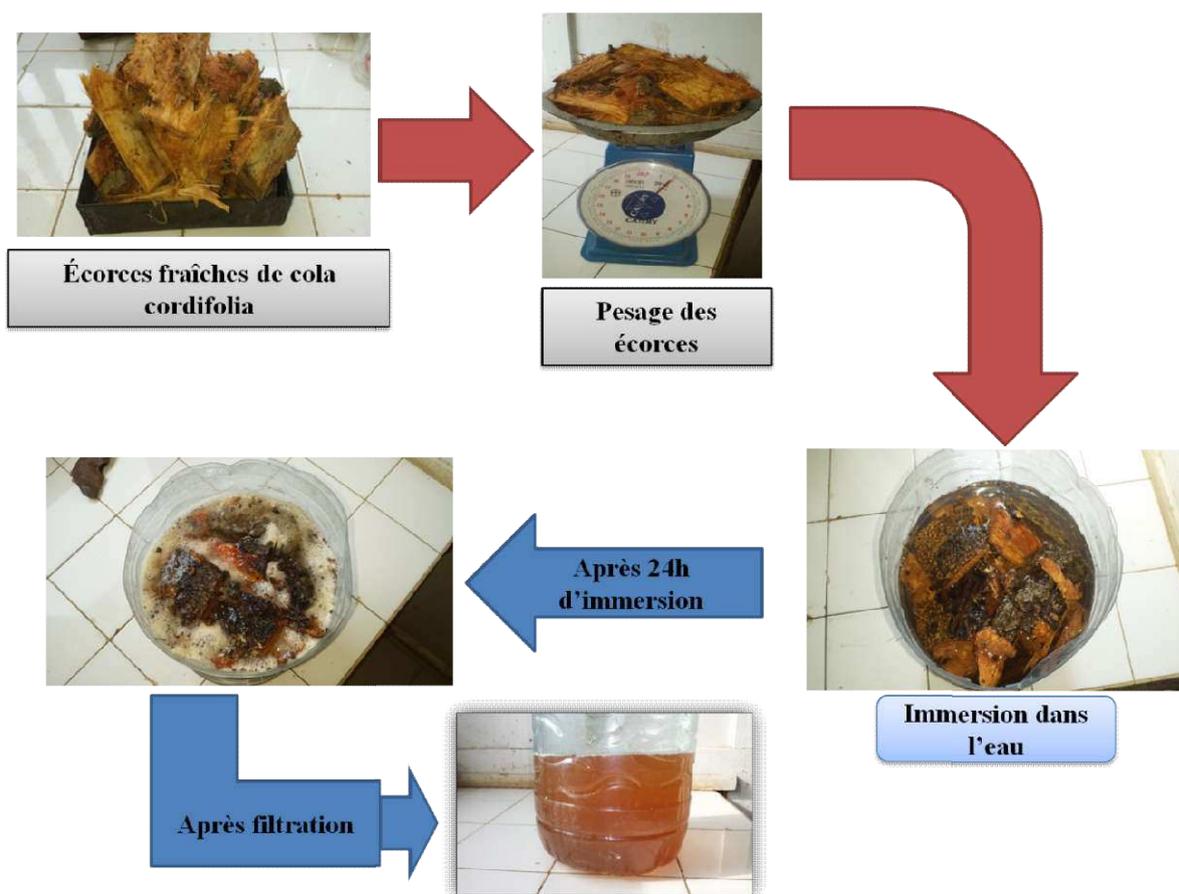


Figure V.4 : Les étapes de la préparation de la solution de *Cola Cordifolia*

La technique empruntée pour cette préparation de la solution aqueuse de *Cola Cordifolia* provient d'une science ancestrale des Diolas en Basse Casamance dans le département d'Oussouye, plus précisément à MLomp situé à 10 km d'Oussouye. Elle a été découverte lors d'une enquête auprès des personnes âgées portant sur les différentes méthodes de construction traditionnelle ainsi que les matériaux utilisés.

Cette technique consiste à immerger les écorces de cola cordifolia dans l'eau pendant 24 heures à température ambiante (soit 1kg d'écorce pour 2,5 litres d'eau). Après filtration, la solution aqueuse de *Cola Cordifolia* est prête à être exploitée. La solution très visqueuse (gluante) doit être immédiatement utilisée après filtration.

Dans le cadre de nos recherches, les écorces exploitées ont été obtenues du tronc d'un arbre se trouvant dans l'enceinte de l'Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ). Elles ont été immergées deux semaines plus tard en raison de leur transport Ziguinchor-Dakar-Limoges. Ensuite la solution a été conservée au réfrigérateur. La solution a perdu au fur du temps ses propriétés (viscosité par exemple) et sa couleur est devenue marron sombre.

#### V.4 Formulation : argile-biopolymère organique

La solution de *Cola Cordifolia* (CC) a servi à humidifier l'argile avant la confection des échantillons (figure V.5). La quantité de solution utilisée est environ égale à 13% par rapport à la masse d'argile par échantillon. L'argile humidifiée est homogénéisée avant d'être mise dans la matrice pour le pressage. Les échantillons ont été soumis à une pression uniaxiale de 12 MPa.

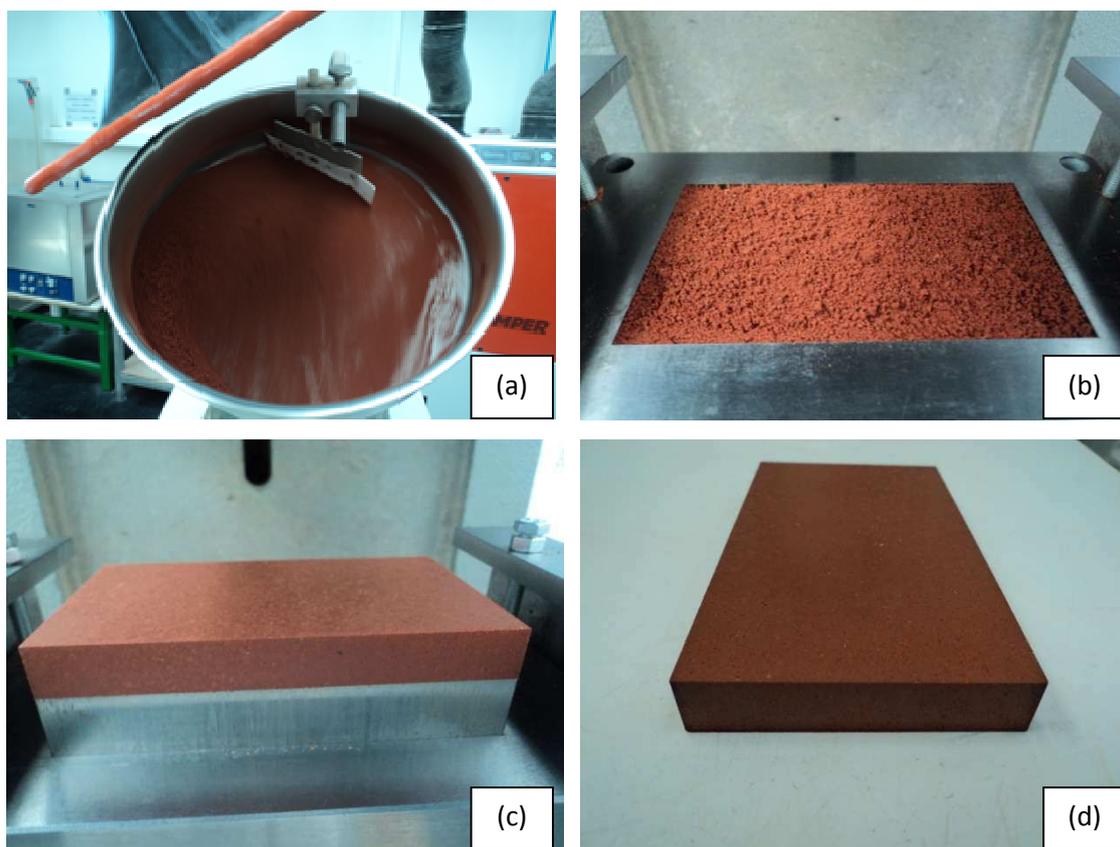


Figure V.5 : Les étapes de la confection des échantillons, (a) homogénéisation de scc+argile, (b) scc+argile dans la matrice, (c) et (d) échantillon après pressage uniaxial.

Après confection, les échantillons sont conservés à 40°C pendant 48 heures. Le temps nécessaire pour que les ligands de l'argile puissent interagir avec ceux de la solution de *Cola Cordifolia*. Ensuite ils subiront un cycle de cuisson avec une vitesse de montée de 5 °C/min jusqu'à la température maximale (1000°C, 1100°C ou 1200°C) et un palier de 30 minutes suivi d'un refroidissement à la vitesse de 10°C/min.

#### V.5 Influence de l'ajout de *Cola Cordifolia* (CC) sur le frittage

La matière organique forme avec les argiles un complexe colloïdal appelé complexe argilo-humide. Ce type de complexe est aussi appelé complexe adsorbant puisqu'il traduit

l'ensemble des forces qui retiennent les cations échangeables sur la surface des constituants minéraux et organiques des sols.

Dans le cas de l'étude, le complexe est chargé négativement en raison de la présence de fonctions carboxyles ( $\text{RCOO}^-$ ) et hydroxyles acides ( $\text{RO}^-$ ). Ces substances humides lient les particules argileuses par les surfaces de bords en formant des agrégats, ce qui améliore la stabilité des pâtes d'argile. Ces polymères peuvent aussi interagir avec des ions, des oxydes, des hydroxyles métalliques ou des minéraux dans l'environnement des argiles pour former des complexes organométalliques [16].

### V.5.1 Comportement des mélanges argiles-CC lors des analyses thermiques différentielle et gravimétrique

La figures V.6 et la figure V.7 montrent l'évolution du comportement en température jusqu'à 1300°C des argiles en présence du biopolymère organique : le *Cola Cordifolia* (CC).

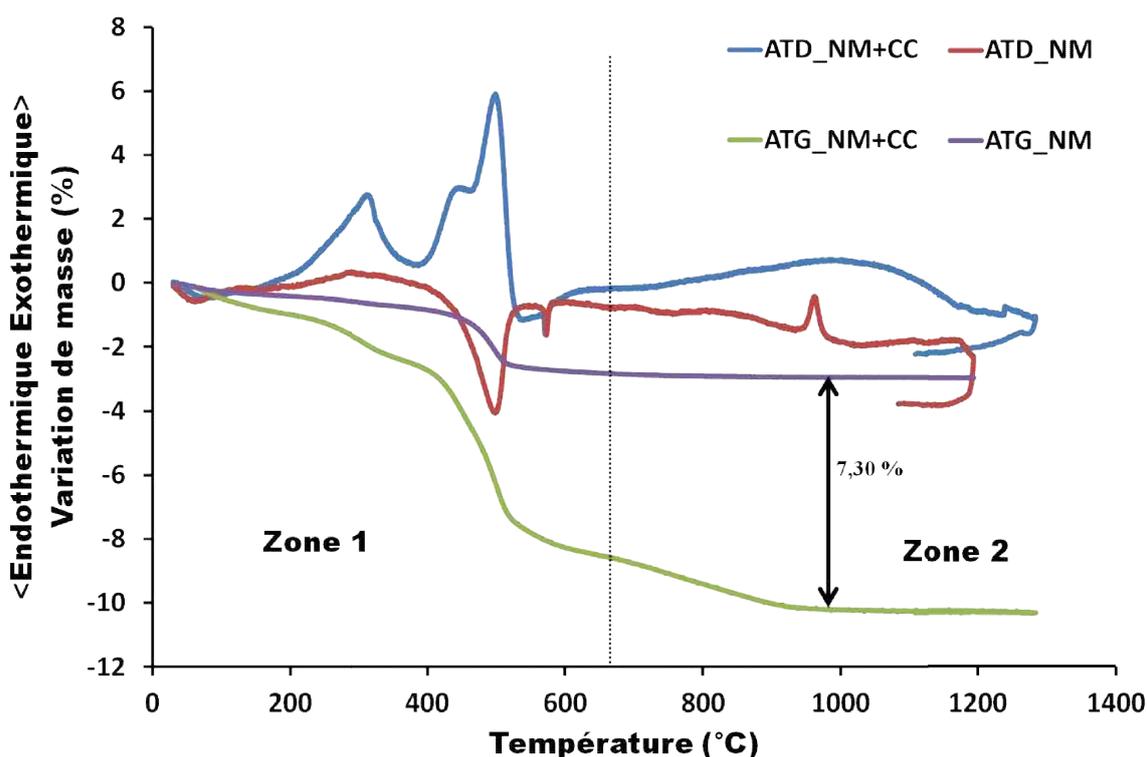


Figure V.6 : ATD/ATG de l'argile NM sans CC et NM-CC à 1300°C

Dans la zone 1 de la figure V.6 apparaissent trois pics exothermiques qui révèlent des changements significatifs des thermogrammes de NM, entre 200°C et 550°C. Il y aurait donc des transformations ou réactions dans cette plage de température. La succession des pics

exothermiques est sans doute due à l'élimination et/ou à la transformation de trois types de composés organiques à respectivement à 312°C, 442°C et 494°C. Ils sont dus à la déshydroxylation de la goethite présente dans l'argile NM et à l'élimination des matières organiques apportées par CC.

Quant à la déshydroxylation de la kaolinite, elle interfère avec le dernier pic exothermique qui apparaît faiblement à 532°C, et est suivi de la transformation du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$ . L'ajout de CC a entraîné une perte de masse dans cette plage de température d'environ 8%, soit 4 fois la perte de masse de NM sans CC.

Par contre dans la zone 2 de la figure V.6, le thermogramme de NM-CC ne permet pas d'observer clairement le début et la fin de la réorganisation structurale des minéraux argileux. La perte de masse totale est environ 10,25%.

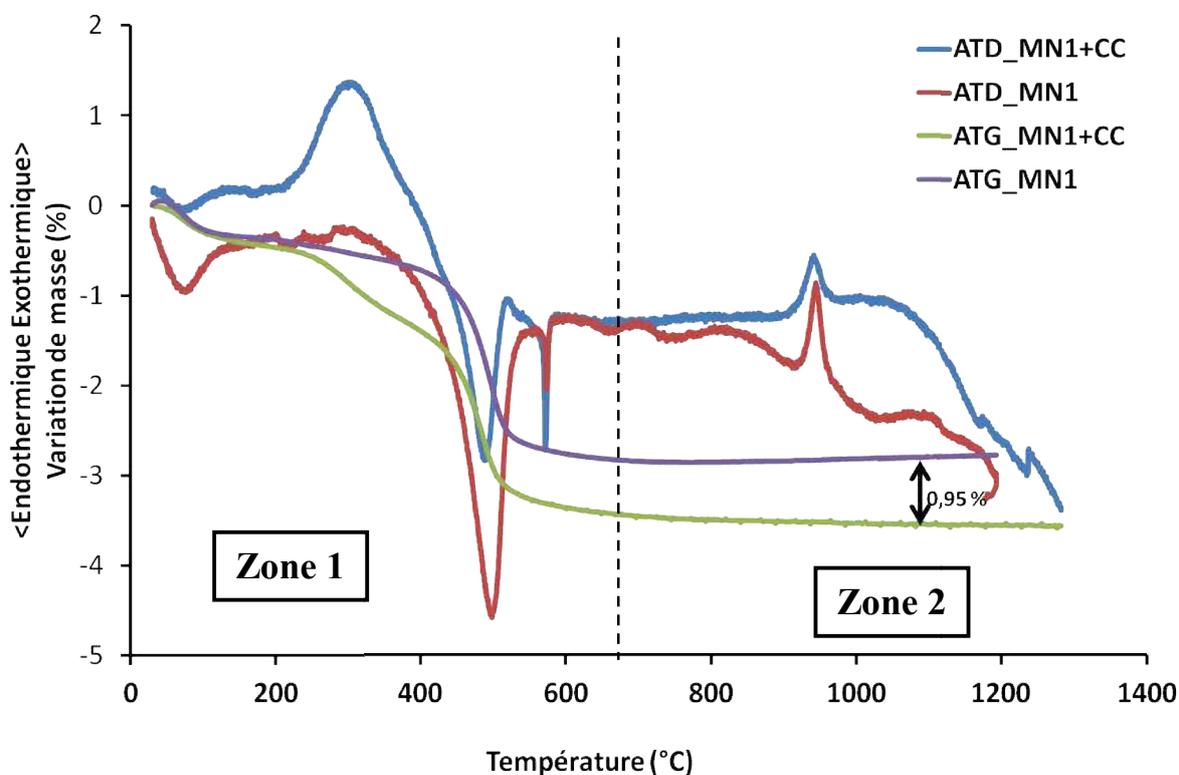


Figure V.7 : ATD/ATG de l'argile MN1 sans CC et MN1+CC à 1300°C.

Par ailleurs, dans la zone 1 (allant de 200°C à 600°C) de la figure V.7, on voit un seul pic exothermique large allant de 240°C à 358°C. La présence d'un seul pic permet de dire qu'un seul composé a subi une transformation sous forme de réaction exothermique due à la présence de matières organiques apportées par CC. La perte de masse totale avoisine 3,5%, mais elle reste faible en comparaison de celle affichée par le thermogramme de l'argile NM-CC.

La figure V.8 donne un résumé des thermogrammes des argiles NM et MN1 avec CC. Dans la zone 1, les thermogrammes révèlent la superposition du premier pic de NM-CC avec celui de MN1-CC. Ceci conduit à dire que le premier pic est certainement dû à l'élimination de matières organiques apportées par CC. La présence des trois pics exothermiques est peut-être due à la déshydroxylation de la goéthite entre 250°C et 350°C et à l'élimination des matières organiques qui ont eu lieu de façon très rapprochée.

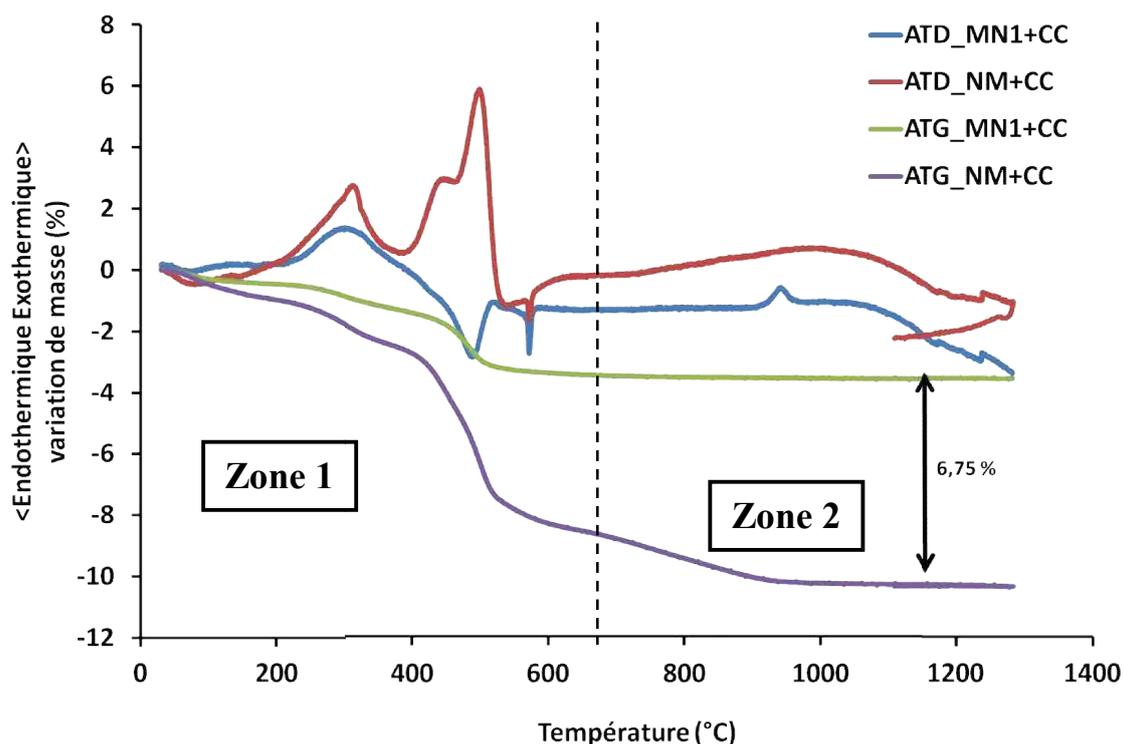


Figure V.8 : ATD/ATG des argiles MN1+CC et NM+CC à 1300°C.

Hormis, les analyses thermiques différentielle et gravimétrique, nous nous sommes intéressés aussi à suivre les variations dilatométriques des argiles associées au *Cola Cordifolia*.

### V.5.2 Impact de *Cola Cordifolia* sur les variations dilatométriques des argiles étudiées

De même que les thermogrammes de nos argiles, les figures V.9 et V.10 présentent les variations dilatométriques des argiles avec et sans *Cola Cordifolia* jusqu'à 1300°C. Elles dévoilent l'impact de l'ajout de *Cola Cordifolia* sur les variations dilatométriques des argiles. Il en résulte que l'ajout de *Cola Cordifolia* double la valeur du retrait de frittage des argiles.

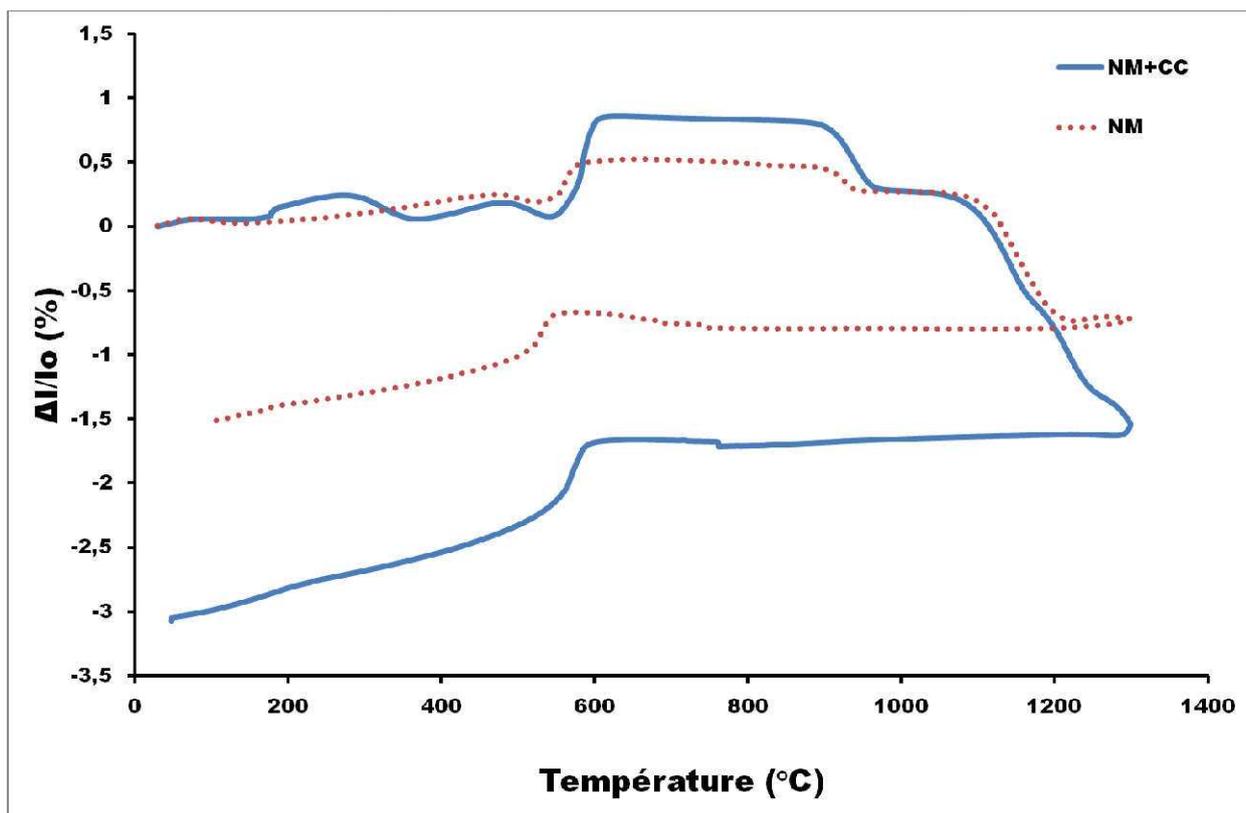


Figure V.9 : Variations dilatométriques de l'argile NM sans et avec CC

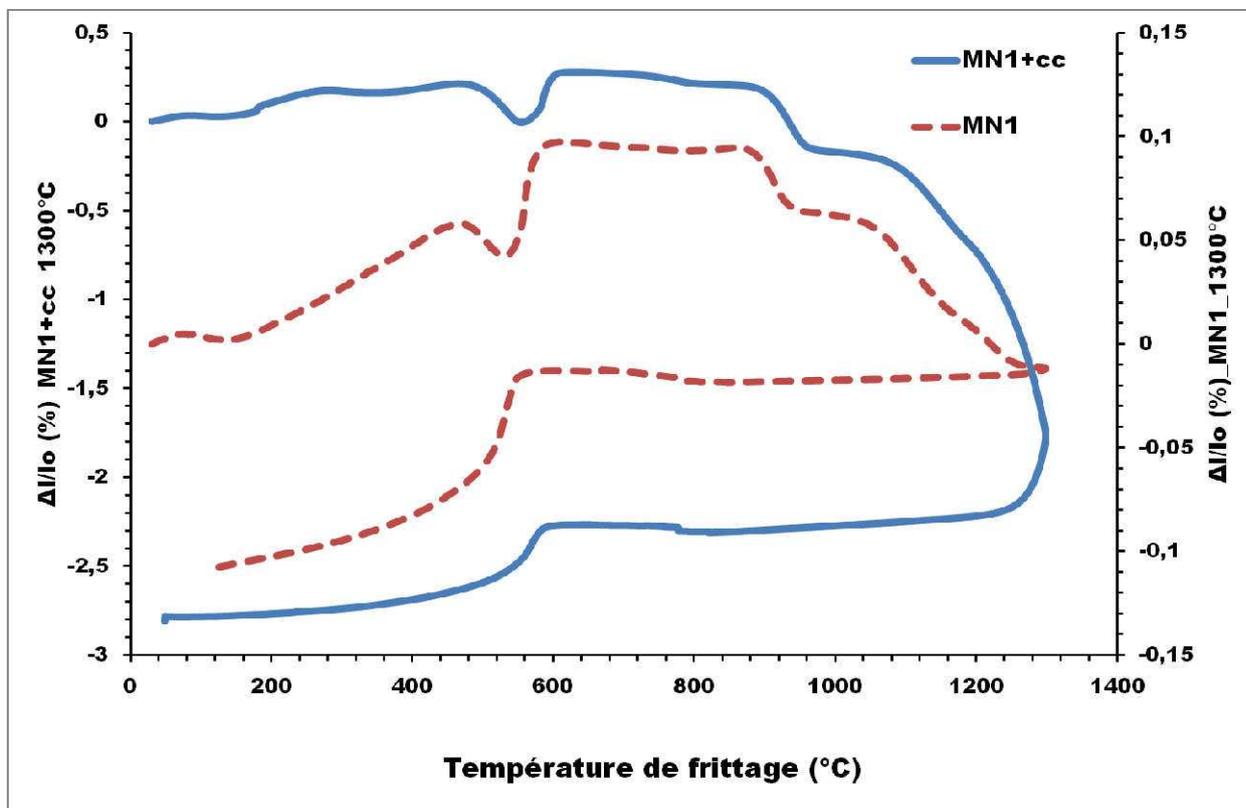


Figure V.10 : Variations dilatométriques de l'argile MN1 sans et avec CC

Par ailleurs, entre 178°C et 315°C on observe une réaction exothermique des argiles qui est due à l'ajout de CC. Ce dégagement gazeux est plus accentué avec l'argile NM-CC, et est en corrélation avec ce qui a été précédemment observé au paragraphe précédent qui décrit les thermogrammes des argiles -CC.

Après la réorganisation structurale observée vers 950°C, les variations dilatométriques révèlent que la densification s'accroît avec l'ajout de *Cola Cordifolia*.

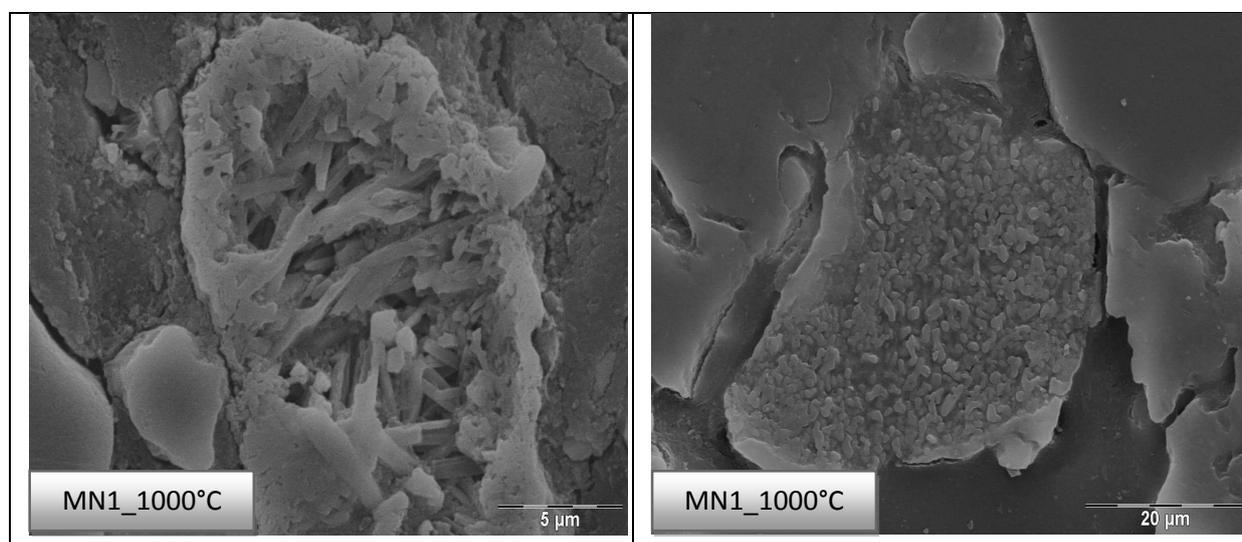
D'après les travaux d'Ingvid et al. [11], l'écorce sèche de l'arbre *Cola Cordifolia* contient 2,9% d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et 1,8% d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ . En conséquence, l'ajout de *Cola Cordifolia* a augmenté la teneur globale des mélanges en composés alcalins et alcalino-terreux.

Par ailleurs, l'observation au microscope électronique à balayage a permis d'observer de plus près l'influence de l'ajout de *Cola Cordifolia* sur la formation de nouvelles structures cristallines lors de la réorganisation structurale des mélanges au dessus de 1000°C.

### V.5.3 Influence de l'ajout de *Cola Cordifolia* sur le frittage des argiles

Les impuretés, naturellement contenues dans les argiles et qui sont le plus souvent des composés de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  [17] jouent un rôle important tant sur la formation que sur la cristallisation de la mullite. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), présent dans un grand nombre de kaolins sous forme d'anatase [18] peut également, lorsqu'il est introduit sous forme d'additif, favoriser la formation de la mullite [19-22]. L'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) utilisé comme additif intervient de façon positive dans la formation de la mullite [20, 23, 24] mais également dans son frittage [25-27].

Les figures V.11 et V.12 dévoilent l'influence de l'ajout de *Cola Cordifolia* sur la réorganisation structurale lors du frittage entre 1000°C et 1300°C.



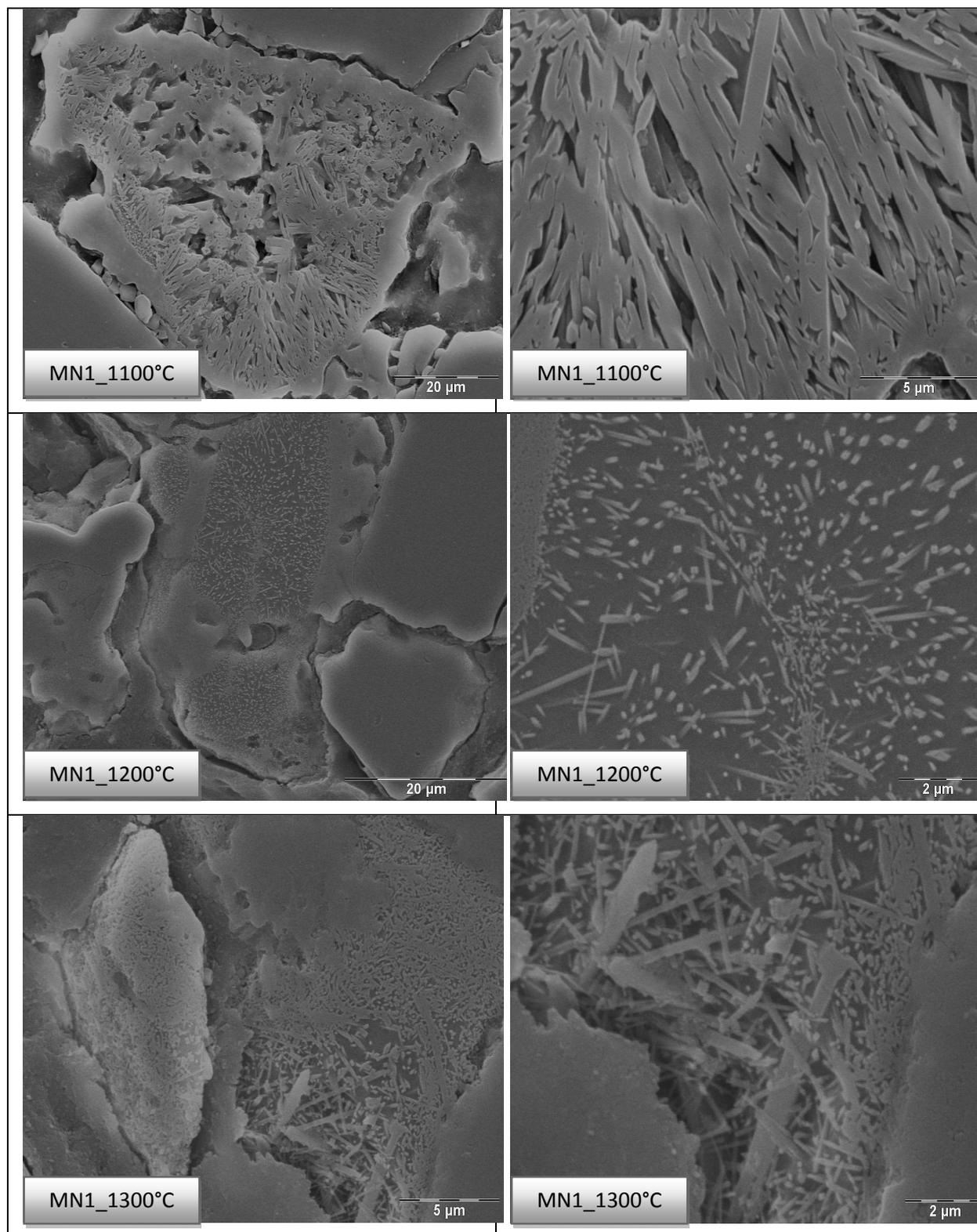
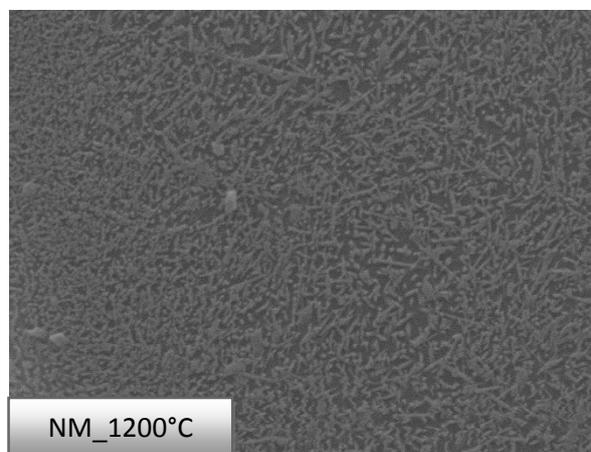
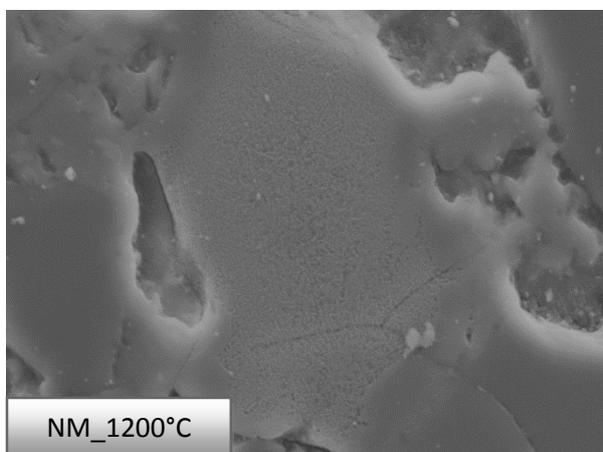
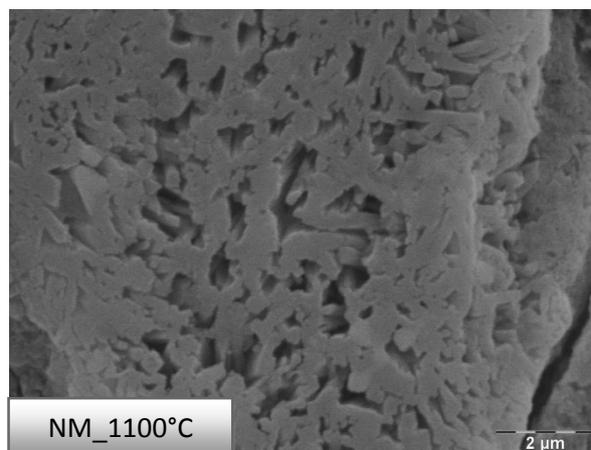
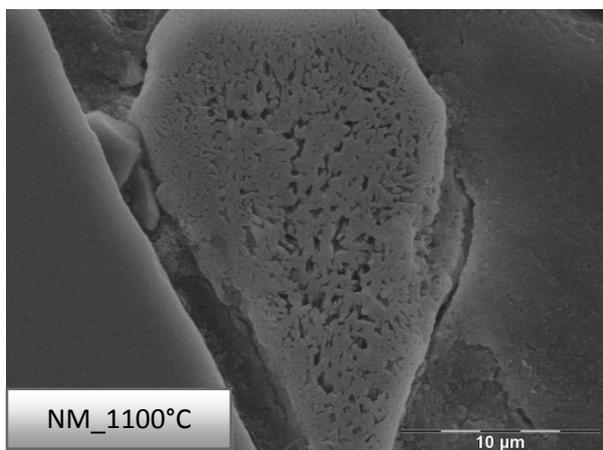
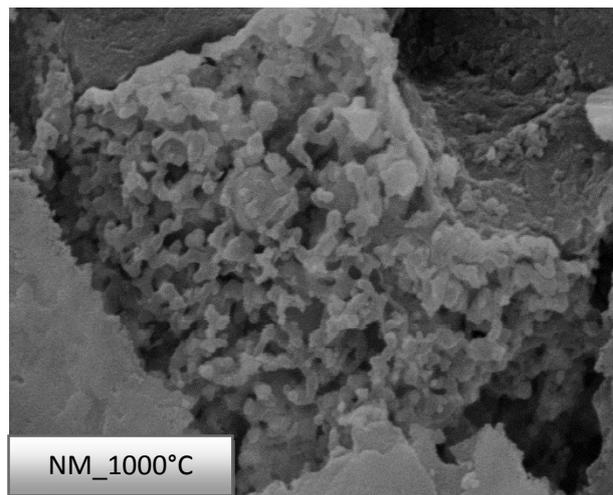
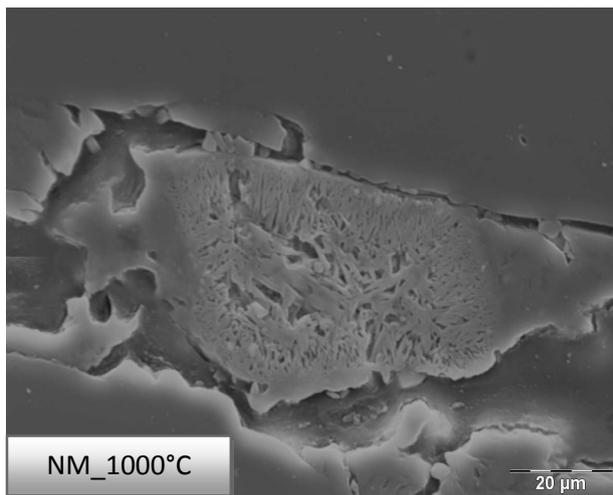


Figure V.11: Influence de l'ajout de CC sur la formation de la mullite de l'argile MN1



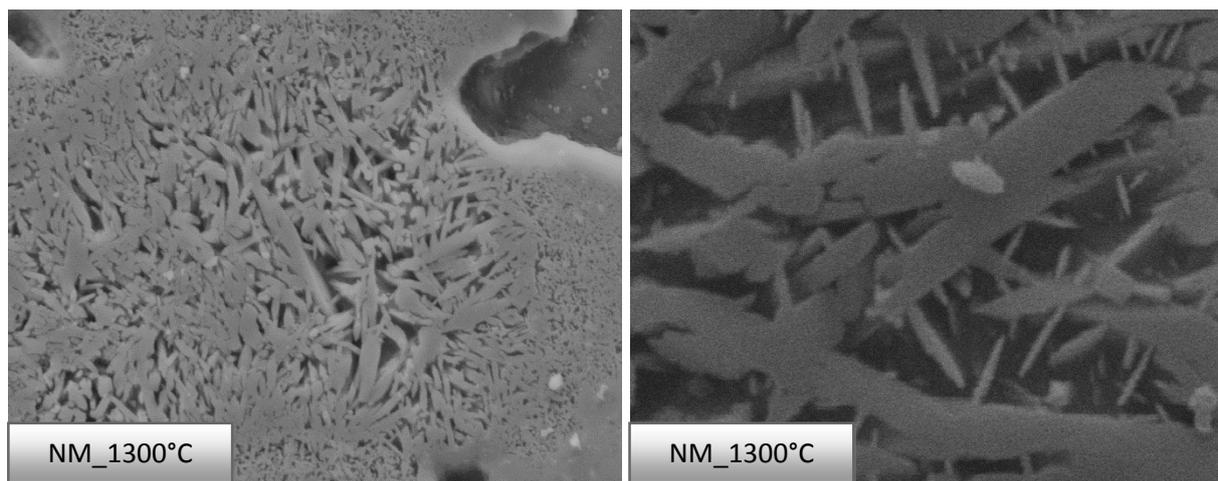


Figure V.12 : Influence de l'ajout de CC sur la formation de la mullite de l'argile NM

Les micrographies des argiles + CC données par les figures V.11 et V.12 montrent la réorganisation structurale avec l'élévation de la température de frittage (1000°C, 1100°C, 1200 °C et 1300°C).

Dès 1000°C, les micrographies montrent le début de la formation de nouvelles phases structurales. Ensuite, elles se transforment en de grosses aiguilles de mullite secondaire dès 1100°C et à partir de 1200°C, il apparaît une prolifération de mullite mais avec des aiguilles plus fines que celles observées à 1100°C. L'orientation de la mullite reste très désordonnée quelle que soit la température étudiée (1000°C, 1100°C, 1200°C et 1300°C).

Selon Lundin [28], la différence entre la mullite primaire et secondaire réside dans la morphologie et la taille des cristaux. Cette différence est observée par spectrométrie infrarouge d'après Schüller [29] mais pas par diffraction des rayons X. Toujours d'après cet auteur, lorsque la température s'élève, la mullite primaire croît pour donner de la mullite secondaire, mais qui est soumise simultanément à un processus de dissolution dans la phase vitreuse.

En résumé, l'ajout de petites quantités de *Cola Cordifolia* a significativement influencé la réorganisation structurale et la formation de mullite, ce qui a contribué à l'amélioration des propriétés d'usage.

## V.6 Contribution du *Cola Cordifolia* sur les propriétés d'usage des argiles

L'évaluation des propriétés d'usage des argiles a porté sur la conductivité thermique et la résistance à la flexion trois points.

### V.6.1 Comportement des argiles-CC face au flux thermique

La conductivité thermique des échantillons argiles-CC a été mesurée avant et après cuisson à 1000°C, 1100°C, 1200°C. Les figures V.13 et V.14 font la comparaison de la conductivité thermique après la cuisson des argiles sans CC et avec CC avec celle des argiles utilisées dans l'industrie de la céramique traditionnelles (pour les briques et tuiles).

Ces figures révèlent que la conductivité thermique de nos argiles est sensiblement la même et qu'elle entre dans la norme définie pour les briques et celle des tuiles [30].

La conductivité thermique des argiles MN1-CC et NM-CC à l'état brut est respectivement  $1,19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $0,95 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Elle reste élevée par rapport celles des argiles crues sans CC : MN1 =  $0,72 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et NM =  $0,46 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette élévation peut certainement être due à l'apport des groupes hydroxyles provenant du biopolymère organique CC. La conductivité thermique diminue très peu avec l'augmentation de la température de cuisson. A toutes les températures de cuisson utilisées, la conductivité thermique de l'argile-CC reste sensiblement égale à 2 fois celle sans CC.

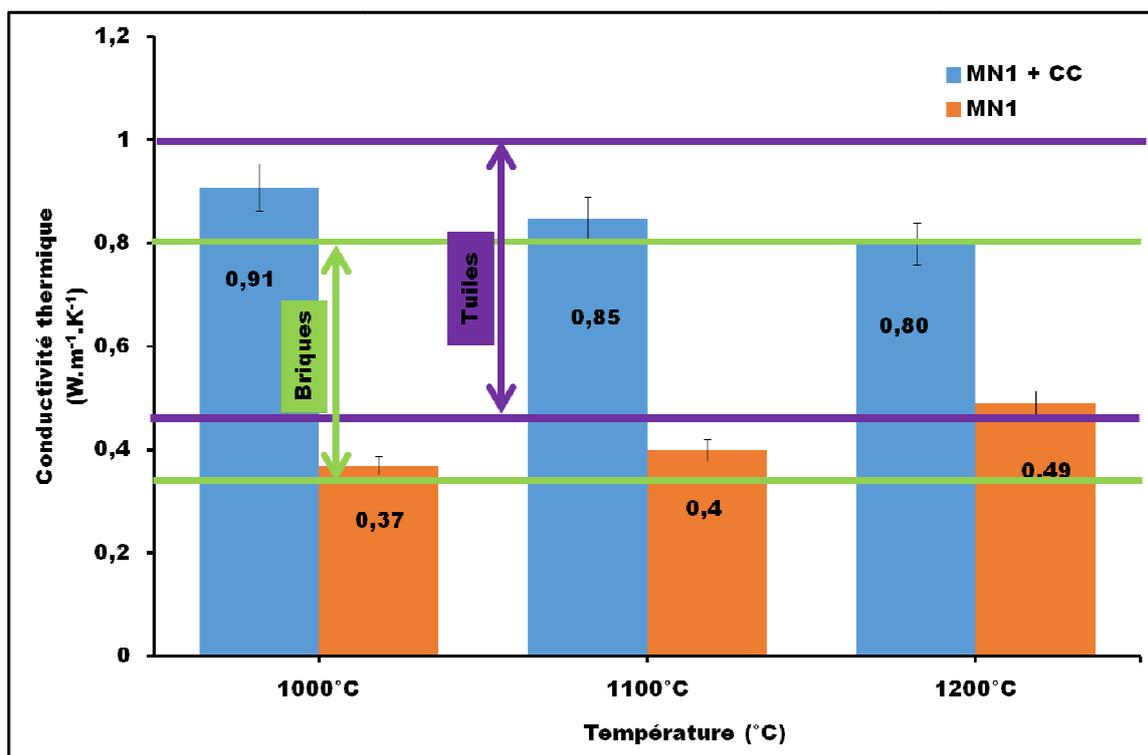


Figure V.12 : Conductivité thermique de l'argile MN1 sans et avec CC à différentes températures

Toutefois, tous les groupements hydroxyles se déshydroxylent avant 1000°C, le résultat attendu serait de retrouver à peu près la même valeur de la conductivité thermique si le Cola

*Cordifolia* n'avait pas d'effet sur la microstructure des argiles. Les résultats de la figure V.12 montrent que la conductivité est d'environ deux fois plus grande par rapport à celle des argiles sans CC. Ceci peut être justifié par une densification plus accentuée des argiles en présence de *Cola Cordifolia*.

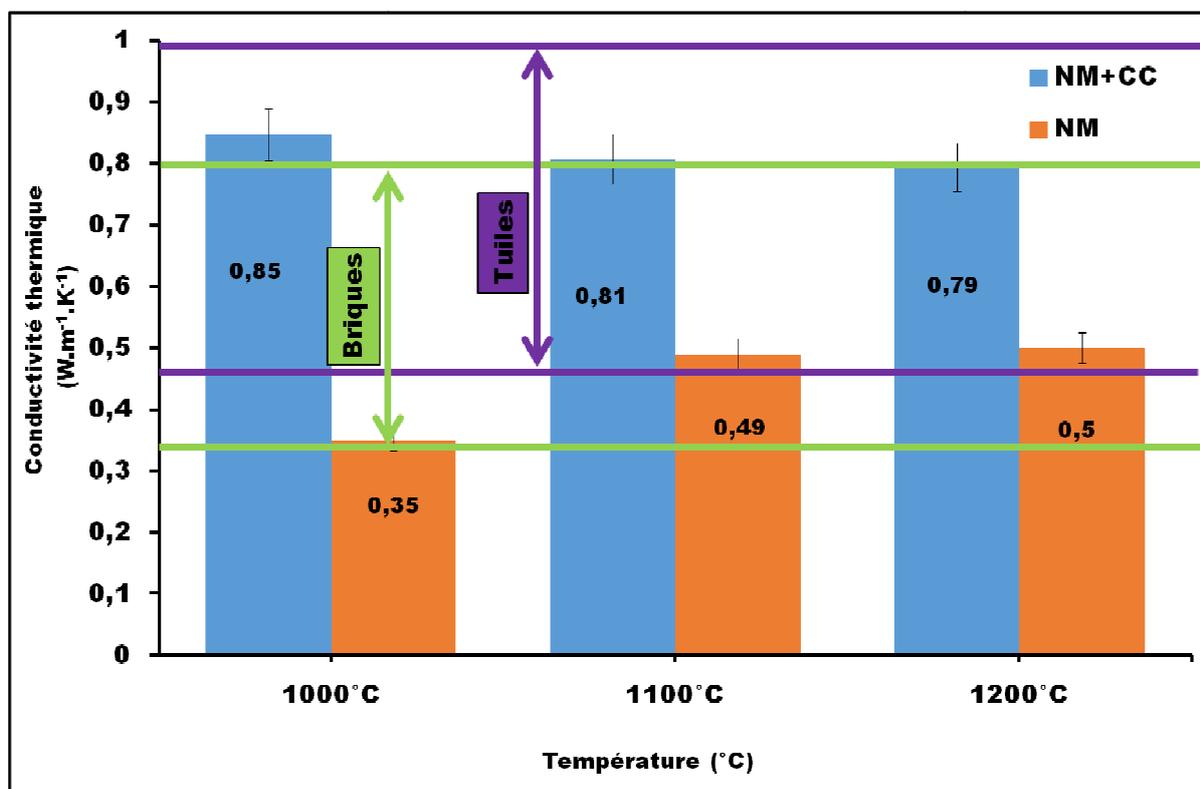


Figure V.13 : Conductivité thermique de l'argile NM sans et avec CC à différentes températures.

Hormis, la conductivité thermique, la résistance à la flexion trois points des argiles a été caractérisée.

### V.6.2 Résistance à la flexion trois points des argiles-CC après cuisson

La résistance à la flexion des argiles sans et avec CC en comparaison avec la norme adoptée dans l'industrie de la céramique traditionnelle est donnée par les figures V.14 et V.15.

Les résultats montrent que la résistance à la flexion trois points des argiles-CC reste inférieure à la norme de briques et tuiles, même à 1100°C.

Cependant l'ajout du *Cola Cordifolia* a amélioré la résistance d'au moins 18% par rapport à celle des argiles sans *Cola Cordifolia*. Malgré le processus de recristallisation des matériaux à partir de 1000°C, observé avec les variations dilatométriques et les micrographies au paragraphe V.5.3, l'apport du *Cola Cordifolia* reste intéressant même si la résistance

mécanique n'atteint pas la moyenne de résistance des briques et tuiles. Cette faible résistance à la flexion peut s'expliquer par la valeur toujours élevée de la porosité qui est observée sur les micrographies de la figure V.16.

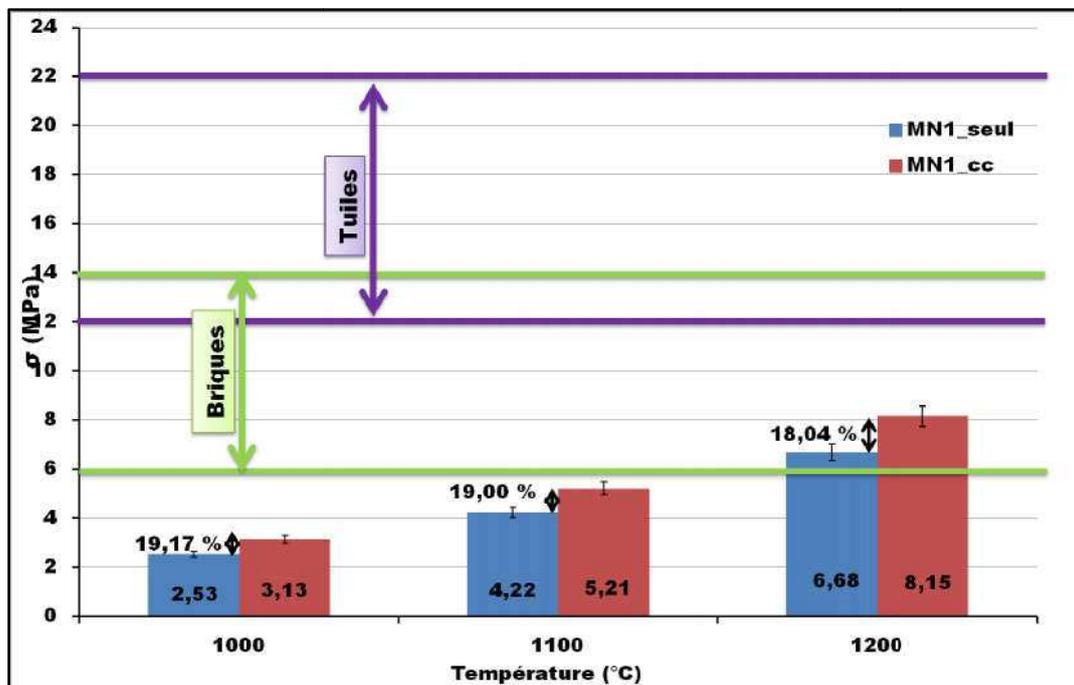


Figure V.14 : Résistance à la flexion trois points de l'argile MN1 sans et avec CC à différentes températures.

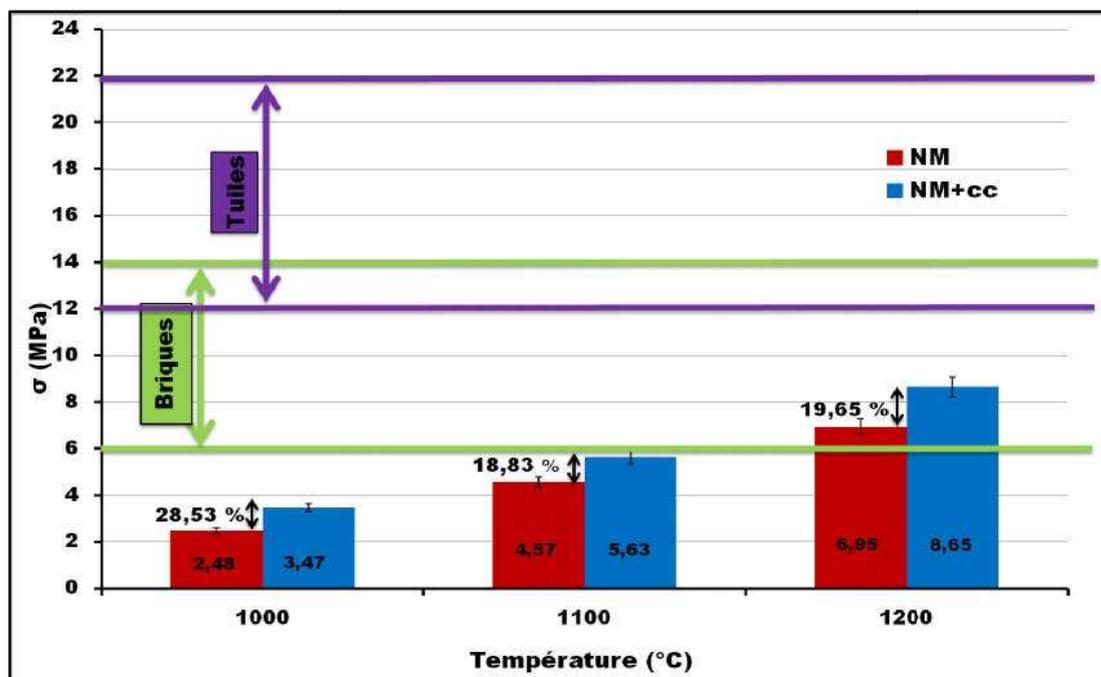


Figure V.15 : Résistance à la flexion trois points de l'argile NM sans et avec CC à différentes températures.

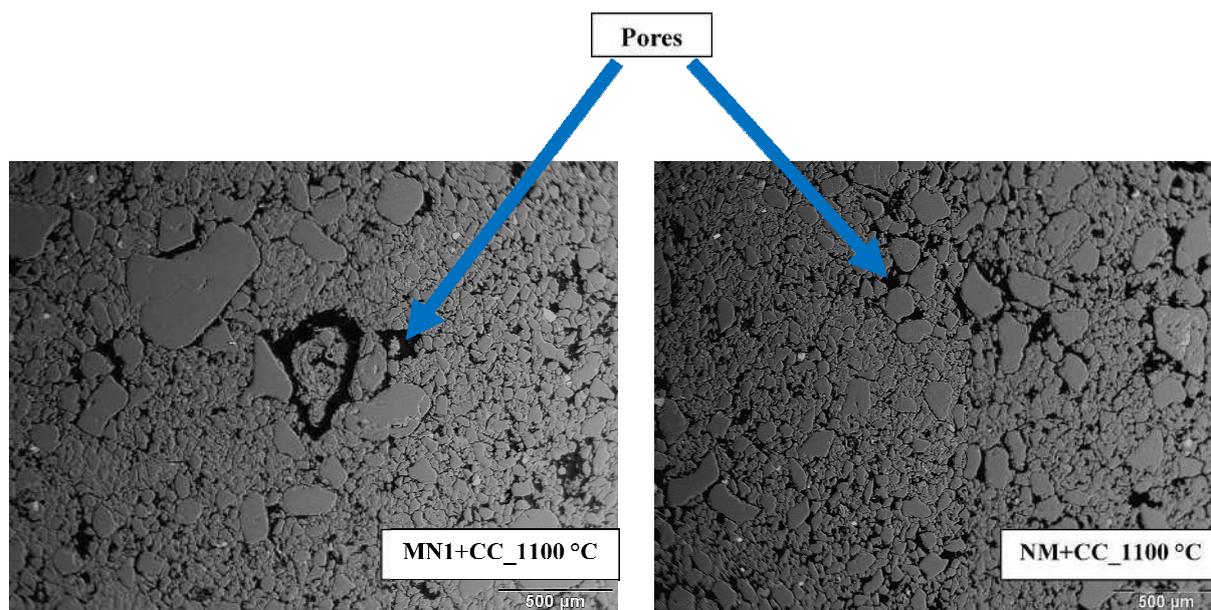


Figure V.16 : Micrographies de MN1+CC et NM+CC montrant leur porosité à 1100°C

En outre, un autre composé organique que le *Cola Cordifolia* a été additionné aux argiles pour aussi accentuer la densification du frittage.

### V.7 Optimisation de la densification des argiles par l'urée

Pour une meilleure densification des échantillons argileux, de l'urée a été additionné aux argiles. Ce composé organique a la particularité de s'intercaler dans l'espace interfoliaire des composés argileux et notamment la kaolinite.

#### V.7.1 Présentation de l'urée et ses utilisations actuelles

L'urée est un composé organique de formule chimique  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (figure V.17) avec une température de fusion allant de 132,7°C à 135°C [31]. Elle existe dans la nature dans beaucoup d'organismes vivants et elle est bien répandue dans l'environnement. L'urée pure est une matière blanche, cristalline, non nocive.

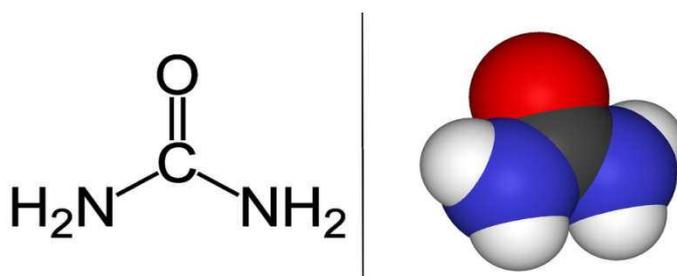


Figure V.17 : Formule chimique de l'urée.

En raison de l'importance de sa teneur en azote, l'urée est l'engrais le plus important dans le monde. Dans l'agriculture, il est utilisé comme additif au fourrage d'élevage. Dans l'industrie chimique, elle sert dans la production de résine et de mélamine. Elle est aussi très exploitée par l'industrie de la cosmétique pour les produits de soins corporels et dans le domaine de la santé.

### **V.7.2 L'intérêt du choix de l'urée**

La production de l'urée est abondante et très disponible dans les marchés. Des études sur l'intercalation de l'urée dans certains composés argileux ont été menées par SEIFI [32]. Il ressort que l'intercalation de la kaolinite se fait de façon partielle (environ 65% d'intercalation) alors que celle de la bentonite est totale. L'intercalation s'est soldée par une perte de masse assez conséquente (en moyenne 25%) lors des analyses thermiques différentielle et gravimétrique qui révèlent aussi une influence sur la densification de frittage. Ces résultats valident le choix de l'urée comme additif des argiles.

### **V.7.3 Densification des argiles par l'urée**

Pour chaque argile, une masse de 5 g est introduite dans 200 ml solution d'urée de concentration molaire 0,5 mol/L à température ambiante. Le bécher contenant le mélange argile + urée est recouvert d'une paraffine pour éviter l'évaporation de la solution. Il est ensuite posé sur un agitateur magnétique pendant 48 h. Ensuite, le mélange est décanté au moins 24 h avant d'être séché à 60°C pendant une journée.

Dans ce paragraphe, l'influence de l'urée sur le comportement des argiles a été examinée à l'aide de plusieurs analyses.

#### **a. Densité et la surface spécifique des argiles-urée**

Les résultats de la masse volumique obtenus à l'aide d'un pycnomètre à hélium et ceux de la surface spécifique par la méthode BET de nos argiles sont présentés dans le tableau V.1. Ils affichent une diminution de la masse volumique de 0,2 g/cm<sup>3</sup> pour NM et 0,13 g/cm<sup>3</sup> pour MN1 ainsi qu'une diminution de la surface spécifique d'environ deux fois moins que celle des argiles sans urée (c'est-à-dire les argiles brutes).

Au regard de la littérature, et pour apporter une explication à ces résultats Boulingui et al. [33] pensent que l'augmentation de la surface spécifique des argiles peut être due à la présence d'une forte portion de particules fines (~2 µm) et à la présence de matières organiques. Alors que Bouna [34] pense que l'élimination totale des impuretés dans les argiles telles que les matières organiques élève considérablement leur surface spécifique.

Dans notre cas, une matière organique pure a été ajoutée à l'argile et la surface spécifique a considérablement diminuée. De même au chapitre IV, paragraphe IV.2.3, les résultats BET des argiles brutes ont montré que l'argile contenant en moyenne de 10% de matières organiques (résultats démontrés au chapitre IV sous paragraphe V.1.2) avait la surface spécifique la plus faible.

Toutefois, les interprétations de Bouna se justifient au regard des résultats de nos argiles.

Tableau V.1 : Masse volumique et surface spécifique des argiles sans et avec urée

Argiles	Masse volumique ( $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ )	Surface spécifique ( $\pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ )
NM	2,62	17,4
NM+urée	2,42	8,3
MN1	2,58	19,7
MN1+urée	2,45	7,3

#### b. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique des argiles-urée

Les bilans des analyses thermiques différentielle et gravimétrique des argiles-urée sont affichés dans les figures V.18 et V.19. Ils dévoilent une perte de masse de 29% et 37% respectivement pour MN1 et NM, qui est plus importante que celles obtenues par ATD/ATG avec les argiles-CC.

De même, quatre pics endothermiques apparaissent avant 400°C centrés à :

- 138,5°C accompagné d'une perte de masse de 8, 27%
- 194,5°C accompagné d'une perte de masse de 5, 49%
- 228,3°C accompagné d'une perte de masse de 8, 47%
- 346,1°C accompagné d'une perte de masse de 11, 22%, pour l'argile MN1-urée.

Et, pour l'argile NM-urée, ils sont centrés à :

- 140,3°C accompagné d'une perte de masse de 11, 16%
- 196,3°C accompagné d'une perte de masse de 8, 43%
- 232,4°C accompagné d'une perte de masse de 11, 15%
- 359,8°C accompagné d'une perte de masse de 16, 33%.

L'apparition de quatre pics endothermiques peut traduire la disparition de quatre types de molécules. Selon les travaux de Wolfgang Brack et al. [35] ces pics correspondent à la décomposition de l'urée en plusieurs étapes avant son élimination par oxydation. Ce processus est sans doute représenté vers 398°C qui est situé avant la déshydroxylation de la

kaolinite. Le pic exothermique vers 398°C indique que très probablement une seule matière organique est associée aux argiles.

Il est aussi intéressant de noter que la perte de masse associée au premier pic endothermique de chaque argile-urée est la même que celle du troisième pic. De même, la perte de masse associée au quatrième pic est égale au double de celle associée au deuxième pic.

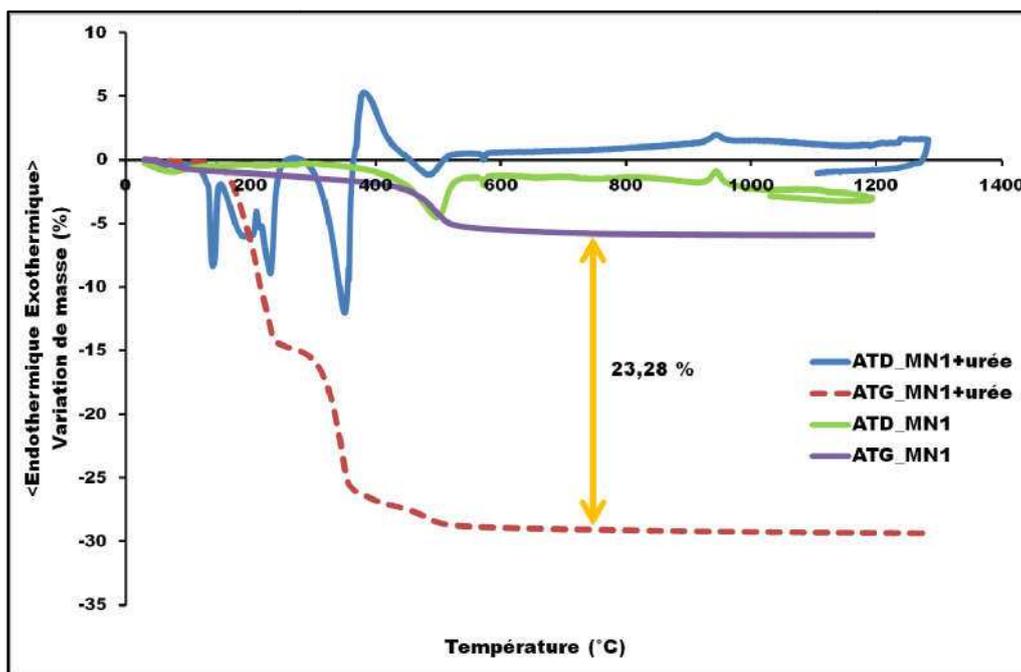


Figure V.18 : ATD/ATG de l'argile MN1 sans et avec l'urée à 1300°C

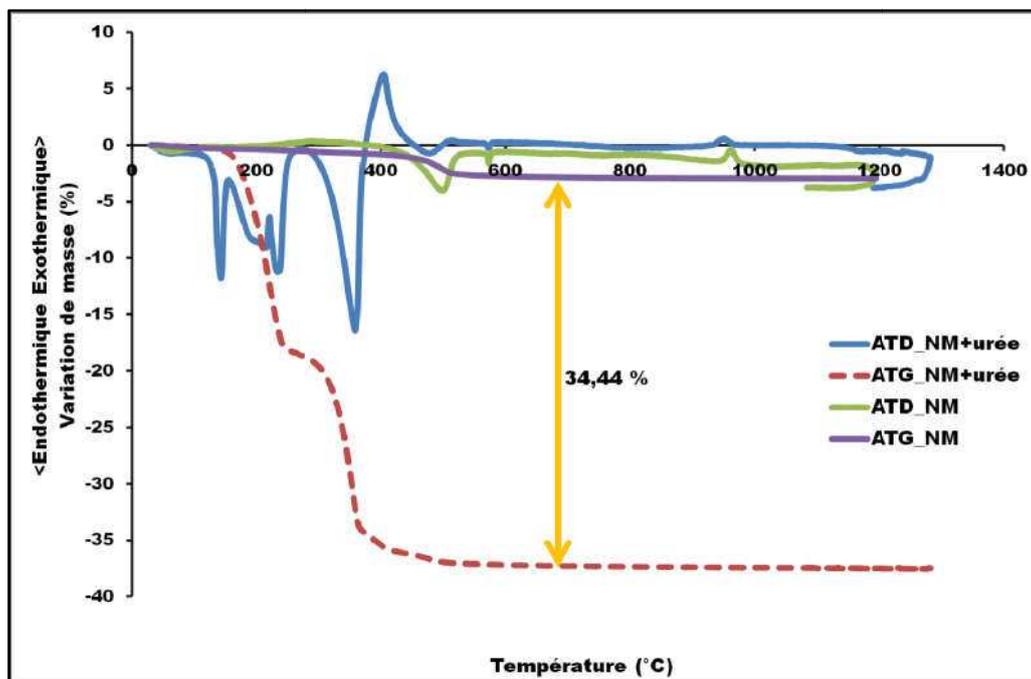


Figure V.19 : ATD/ATG de l'argile NM sans et avec l'urée à 1300°C

### c. Comportement dilatométrique des argiles-urée

Les variations dilatométriques des argiles combinées à l'urée ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles de la figure V.20, jusqu'à 1300°C. Elles dévoilent qu'à la même température de frittage, l'argile NM-urée a une densification plus importante que celle de l'argile MN1-urée. Les valeurs de retrait sont respectivement 8,1% et 6, 8%. Ces résultats sont bien corrélés avec ceux des argiles-CC, où l'argile NM en présence d'une matière organique.

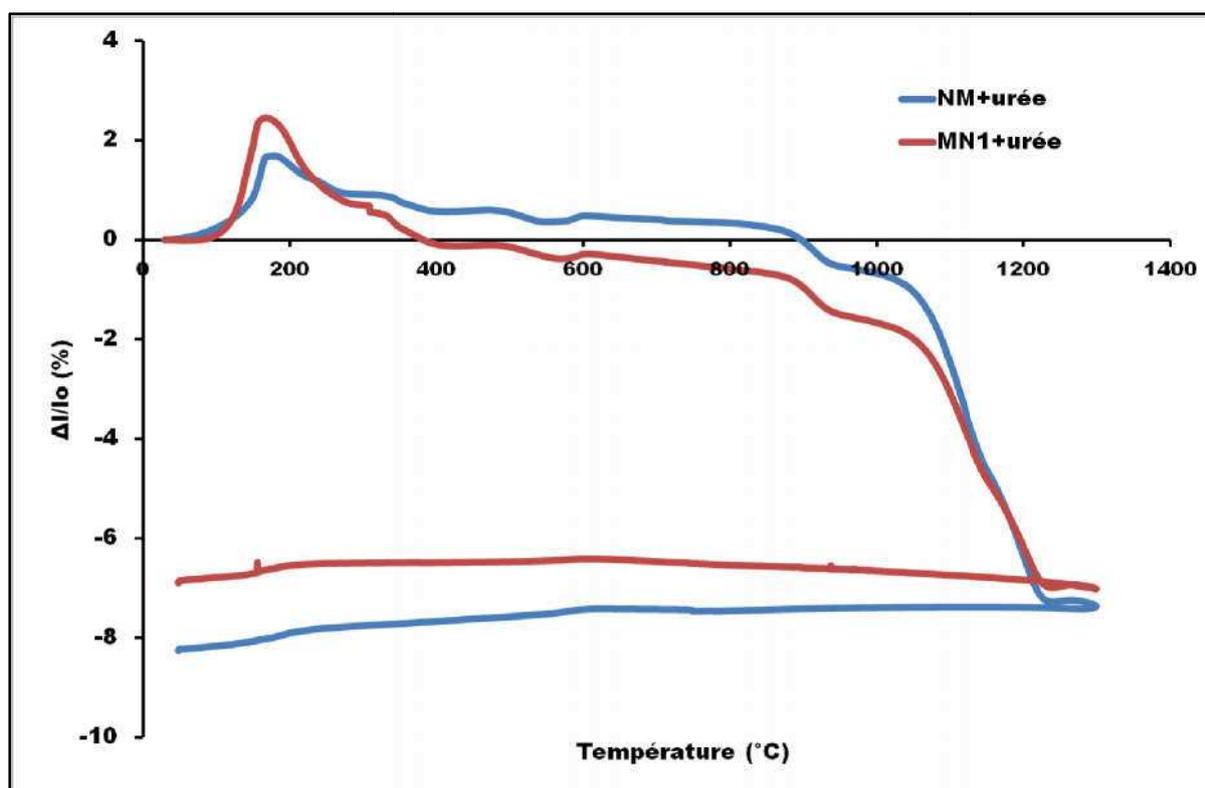


Figure V.20 : Variations dilatométriques lors du frittage des argiles-urée à 1300°C (MN1 et NM).

Par ailleurs, les figures V.21 et V.22 exposent une comparaison des variations dilatométriques de chaque argile (avec et sans urée).

En ce qui concerne l'argile NM (figure V.21), la densification de l'argile-urée débute rapidement vers 1050°C alors que celle de l'argile brute (sans urée) débute vers 1105°C. Il est intéressant de remarquer que l'ajout de l'urée permet de gagner une température de 50°C en moyenne.

Dans le cas de l'argile MN1, ce gain de température n'est pas décelable sur la figure V.22.

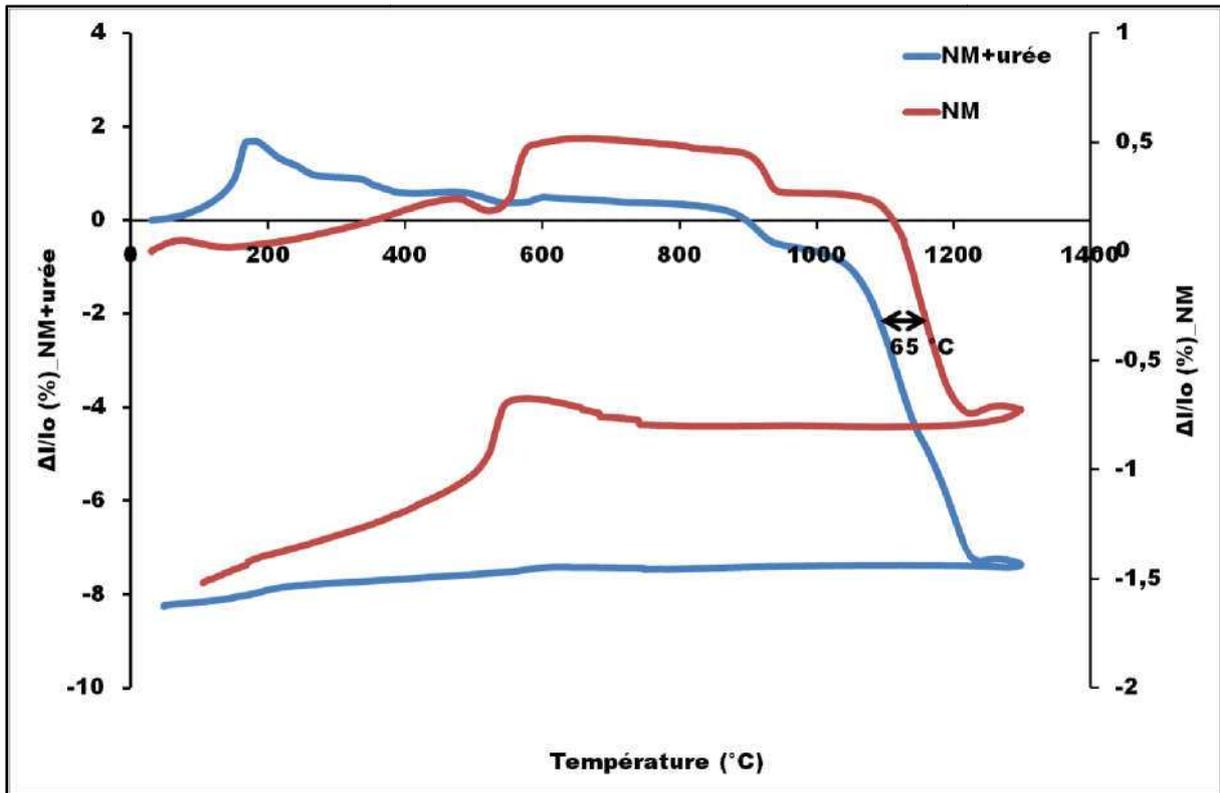


Figure V.21 : Variations dilatométriques de l'argile NM sans et avec urée à 1300°C

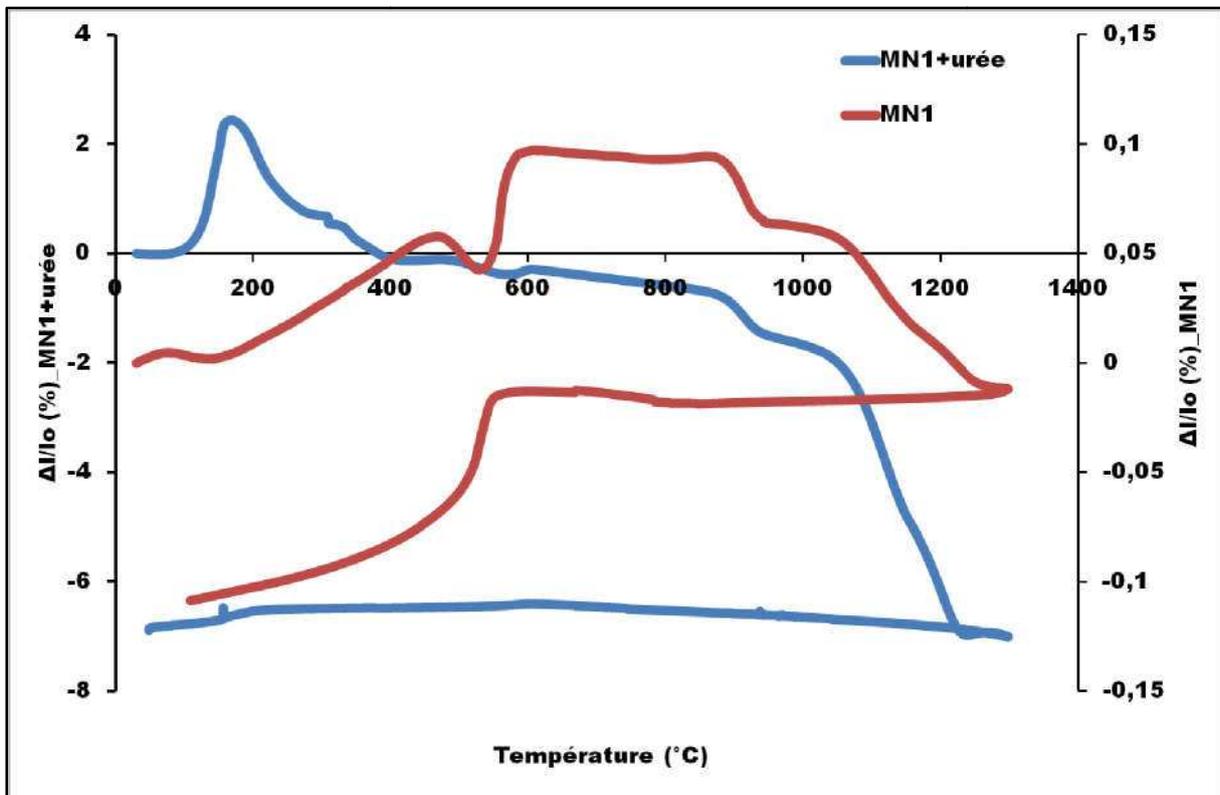


Figure V.22 : Variations dilatométriques de l'argile MN1 sans et avec urée à 1300°C

Pour clore ce paragraphe, tous les mélanges ont été étudiés en détail afin d'explorer les avantages de l'intercalation de l'urée dans la kaolinite.

#### d. Diffraction des rayons X des complexes argiles-urée

Plusieurs études sur l'intercalation de l'urée dans certains minéraux argileux ont été faites [36] [37] [38] [39]. Ces chercheurs se sont principalement investis sur les mécanismes relatifs à l'intercalation de l'urée dans la kaolinite ou la montmorillonite pure ou contenant très peu de quartz. D'après Man Park et al. [39], la montmorillonite a la possibilité d'encapsuler l'urée en piégeant une quantité importante dans les espaces interfoliaires. En ce qui concerne l'effet de l'urée dans nos argiles, par les analyses diffraction des rayons X, sont donnés dans les figures V.23 et V.24. L'analyse des poudres sèches ne révèlent pas d'intercalation de l'urée dans la kaolinite. La faible teneur en kaolinite dans les argiles ainsi que l'hétérogénéité du matériau peuvent inhiber même une faible quantité d'urée intercalée.

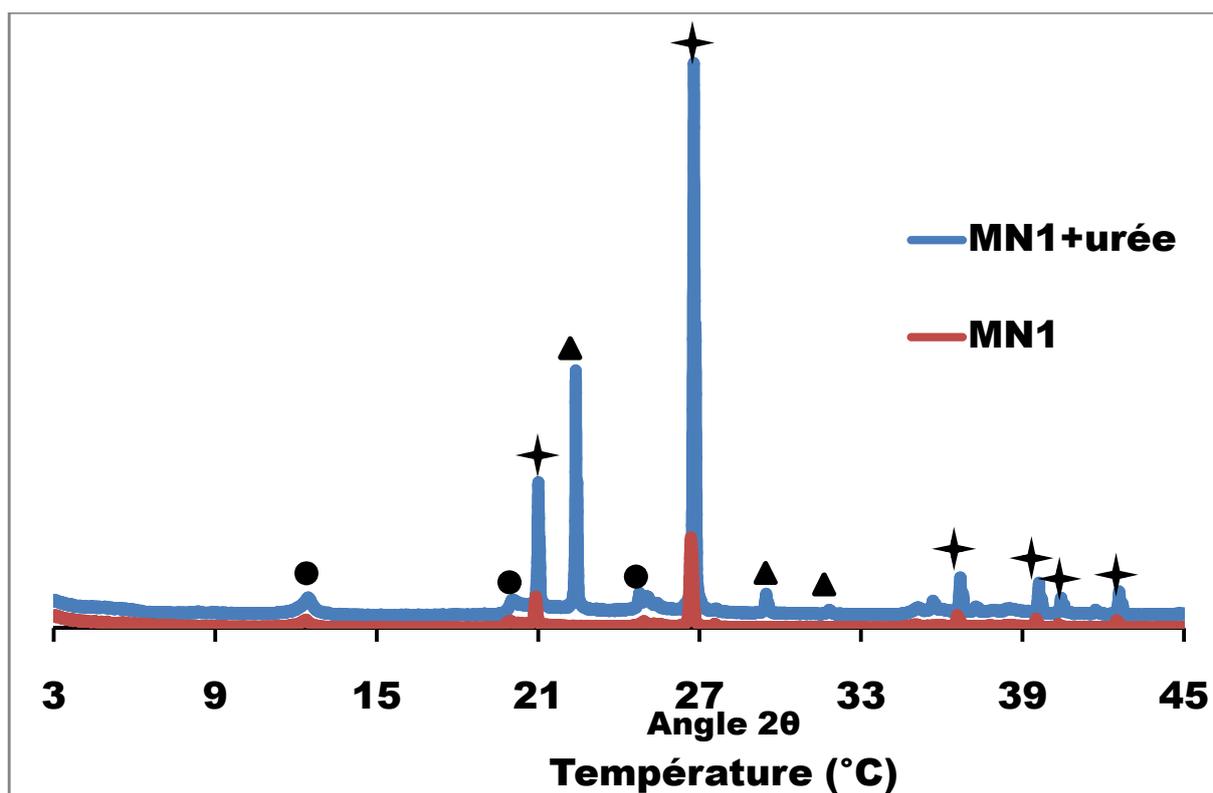


Figure V.23 : Diffractogrammes de l'argile MN1 sans et avec urée à l'état brut

● Kaolinite                      ▲ Urée                      ✦ Quartz

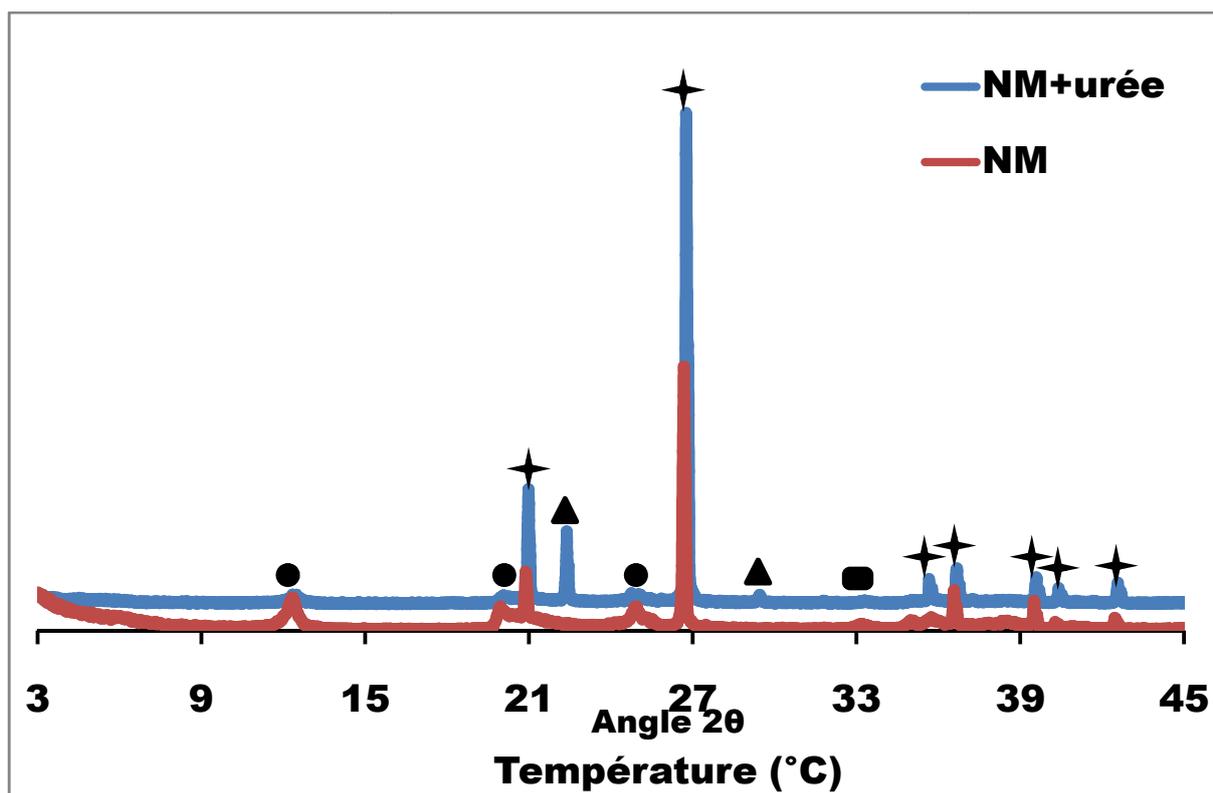


Figure V.24 : Diffractogrammes de l'argile NM sans et avec urée à l'état brut

- |   |           |   |        |
|---|-----------|---|--------|
| ● | Kaolinite | ▲ | Urée   |
| ■ | Goéthite  | ★ | Quartz |

### V.8 Couplage organique et inorganique

Dans la littérature, il y a plusieurs études sur la production de briques d'argile en utilisant des mélanges binaires [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46] et des mélanges ternaires [47] [48] [49]. Devant et al. [49] ont recherché des formulations optimales de mélanges ternaires de céramique dans le but de concevoir des céramiques appropriées pour de nouveaux usages dans la construction. Il ressort de leur étude que le mélange ternaire optimal de 10% de boue, 10% de déchets de forêts et 80% d'argile a abouti à un matériau céramique avec une résistance à la compression significative de 96 pk/cm<sup>2</sup>. La conductivité thermique est faible, 0,31 W/m.K et une porosité élevée de 59,4%, ce qui permet de conclure que ce type de mélange pourrait être adapté à la construction.

Dans le cas de notre étude, un mélange ternaire argile, matière organique et additif de frittage a été effectué.

### V.8.1 Formulation des échantillons

La formulation de nos échantillons est donnée par la figure V.25. La nouvelle poudre a servi à confectionner de petites pastilles de 16 mm de diamètre et d'épaisseur variant de 6 mm à 12 mm en fonction de la masse de poudre introduite dans la matrice. Les pastilles ont été conservées à 40°C pendant 48 heures avant d'être cuites à 1000°C avec une vitesse de 5 °C/min à la montée et 10°C/min à la descente.

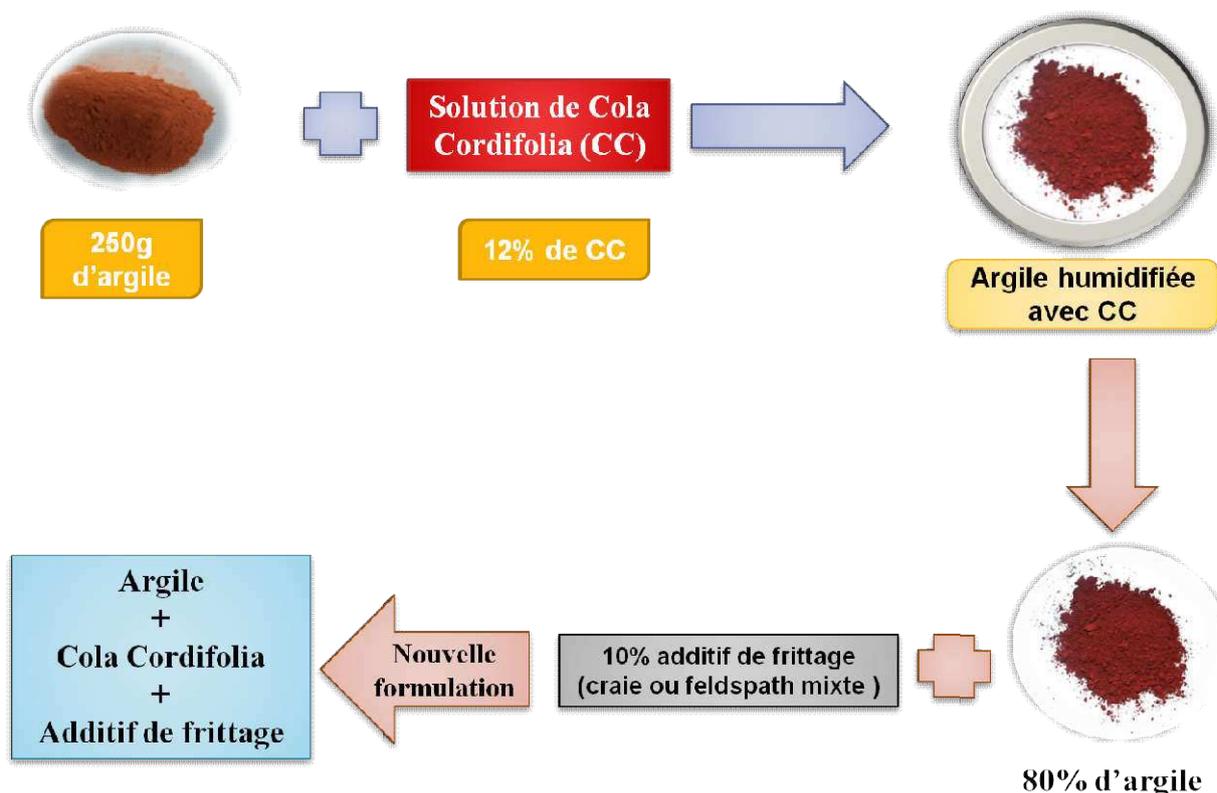


Figure V.25 : Processus de formulation du mélange ternaire

Après cuisson, les pastilles ont fondu, ce qui n'a pas permis de relever leurs nouvelles dimensions à la sortie du four. Dès lors, le pourcentage de fondant a été diminué de moitié soit de 5% et d'autres pastilles ont été confectionnées à nouveau en conservant la même procédure de formulation précédente.

### V.8.2 Retrait des échantillons (argile-CC-additif de frittage) après cuisson

La figure V.26 montre une comparaison du retrait des dimensions des pastilles et la figure V.27 donne la variation de masse après leur cuisson à 1000°C.

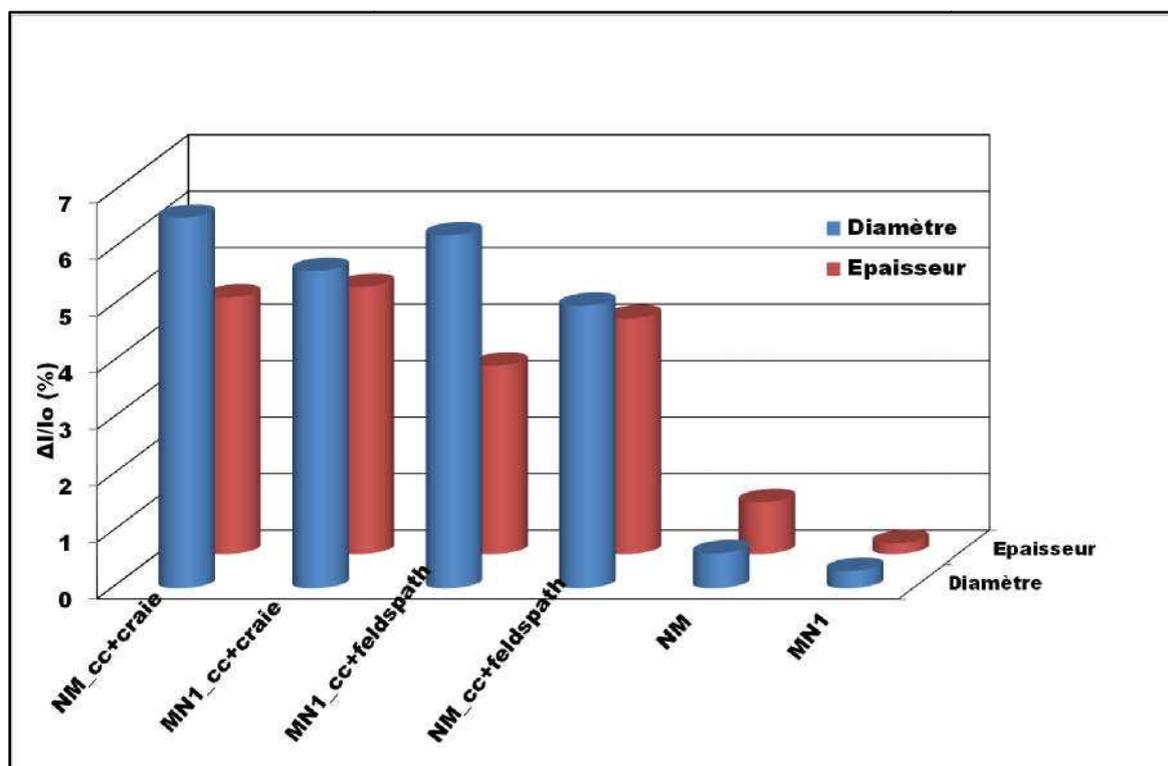


Figure V.26 : Retrait en dimension des argiles+CC+additif de frittage (craie+feldspath) après cuisson à 1000°C

La figure V.26 révèle l'influence de l'association de *Cola Cordifolia* et des additifs de frittage (craie et feldspath mixte) lors de la cuisson des argiles à 1000°C. Le mélange argile-CC-additif de frittage a davantage favorisé le retrait des échantillons au cours frittage en diminuant fortement les dimensions des pastilles. L'augmentation moyenne du retrait suivant le diamètre est cinq fois plus grande que dans le cas des argiles brutes. Alors que suivant l'épaisseur, elle y est en moyenne quatre fois plus importante. Selon l'Association Européenne des Producteurs de Feldspath [50], l'ajout de feldspath dans une argile contribue à la formation de phase vitreuse relativement à basse température (>1100°C) en raison de son apport en alcalins, diminuant ainsi l'apport énergétique de fabrication. Ceci peut justifier le retrait important observé à la figure V.26.

En outre, la figure V.27 montre que la variation de masse des échantillons feldspathiques est plus importante que celle des échantillons contenant du carbonate. Cela est justifié par la température des premiers liquides dans les diagrammes de phase  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Dans le cas des alcalino-terreux, la température d'apparition des phases liquide est plus élevée. Néanmoins, l'ajout de *Cola Cordifolia* modifie la composition chimique de la phase argileuse entre les gros grains de quartz, ce qui change localement le

comportement en température. La température d'apparition de la phase liquide devient difficile à prédire en raison de la complexité du système qui n'est représenté que très approximativement par les diagrammes ternaires.

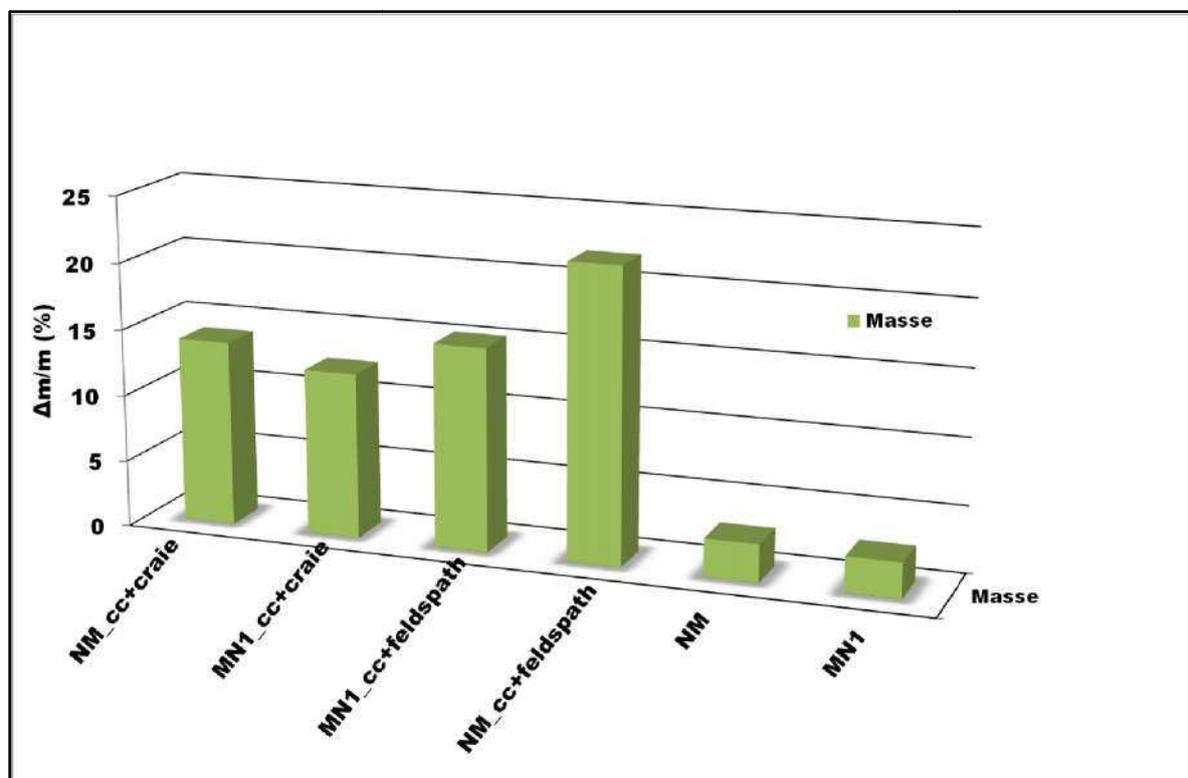


Figure V.27 : Variation de masse des mélanges argiles-CC-additif de frittage (caie ou feldspath) avant et après cuisson à 1000°C

### V.9 Respect de notre Environnement

La protection de l'environnement et la lutte contre les pollutions industrielles est devenue une préoccupation majeure des citoyens et les responsables politiques accordent maintenant une grande importance au développement durable. Ceci est très important pour les fabricants de briques et de tuiles qui utilisent principalement des composés naturels [51].

Cependant, l'implantation de grandes unités de production concentre les pollutions éventuelles, et il convient d'en étudier les impacts et aussi la gestion de la matière première qui doit être planifiée à court, moyen et long terme.

- **Les émissions dans l'air** : les émissions gazeuses sont issues essentiellement de la cuisson des produits de terre cuite dans le four et proviennent du combustible et des composants des argiles [51] [52]. Elles varient de façon significative entre les usines, selon les argiles traitées, les ajouts et le processus de production. Certaines émissions

nécessitent l'emploi de système d'épuration des gaz : filtres à calcaire pour le gaz fluorhydrique (HF) et systèmes de postcombustions pour les fumées contenant des COV (composés organiques volatiles).

Les unités de production de terres cuites utilisant les argiles calcaires émettent plus de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>). Car il est souvent difficile d'agir sur l'argile extraite des carrières, la production de CO<sub>2</sub> ne pourra être limitée que par une baisse des consommations d'énergie fossile non renouvelable.

- **Les émissions dans l'eau** : La production de terre cuite nécessite beaucoup d'eau ; cette dernière est évaporée au séchage sans problème environnemental. En préparation semi-humide, la plupart de l'eau est fournie par l'argile humide de la carrière. A l'usine, les émissions d'eau sont limitées : eau de procédé (engobage, rectification de briques,...), eau d'échangeurs, eau de nettoyage des machines, eau de pluie des parcs de stockage et des toitures. Une partie importante de ces rejets peut être réutilisée en production. Les émissions d'eau à contrôler proviennent principalement des carrières. L'eau peut être chargée en argiles, en hydrocarbures, et enrichie en sels minéraux. Les eaux de carrières sont souvent stockées dans des bacs de rétention et de décantation avant leur libération.
  
- **Les déchets** : les pertes au formage et les produits cassés au séchage sont directement recyclés. Les pertes matières à la cuisson correspondent principalement à la décomposition du calcaire. Les casses à la cuisson sont utilisées pour réaliser les chemins de roulement de la carrière, ou sont transformées en chamotte et réutilisées en production. Les autres déchets spécifiques peuvent comprendre le calcaire des filtres (réutilisé en cimenterie), les moules de plâtre des tuiles (souvent recyclés sur place), et des déchets moins spécifiques : déchets d'emballage, lubrifiants usagés, déchets de maintenance.
  
- **Salubrité** : Les produits de terre cuite posent peu de problèmes de salubrité et de santé, à la fois, à la production et à l'utilisation sur le chantier de construction. Le risque le plus important est lié aux poussières :
  - D'une part, la poussière est produite à l'extraction en carrière, et en usine par le stockage d'argile, la préparation du mélange, la rectification des briques, le

nettoyage des wagons et les manipulations des produits. Un certain nombre de précautions sont mises en œuvre : le mouillage des stocks d'argile, le traitement des cheminements des engins, le nettoyage des roues des camions, les plantations de lignes d'arbre autour des carrières, le traitement des zones de stockage de produits finis et la propreté des installations de production.

- D'autre part, la poussière provient de la terre cuite, elle renferme de la silice cristallisée, en particulier du quartz. La fine poussière de quartz peut provoquer la silicose. A l'exemple des pays européens, des limites de concentration au poste de travail ont été établies. Ces limites varient de 0,05 mg/Nm<sup>3</sup> à 0,2 mg/Nm<sup>3</sup> (en France par exemple, la concentration moyenne est de 0,1 mg/Nm<sup>3</sup> mesurée sur un poste de 8 heures). Ces concentrations peuvent être obtenues en maintenant propre l'usine, en utilisant des systèmes d'aspiration aux postes les plus préoccupants, en traitant les parcs et routes et en contrôlant les tas d'argile. Les autres produits chimiques nécessitant une attention sont le carbonate de baryum, les fibres réfractaires, les réfractaires des isolations, et certains émaux et pigments.

En résumé, la figure V.28 montre un résumé des principales entrées et émissions des gaz et aussi des déchets produits lors de la production de terres cuites.

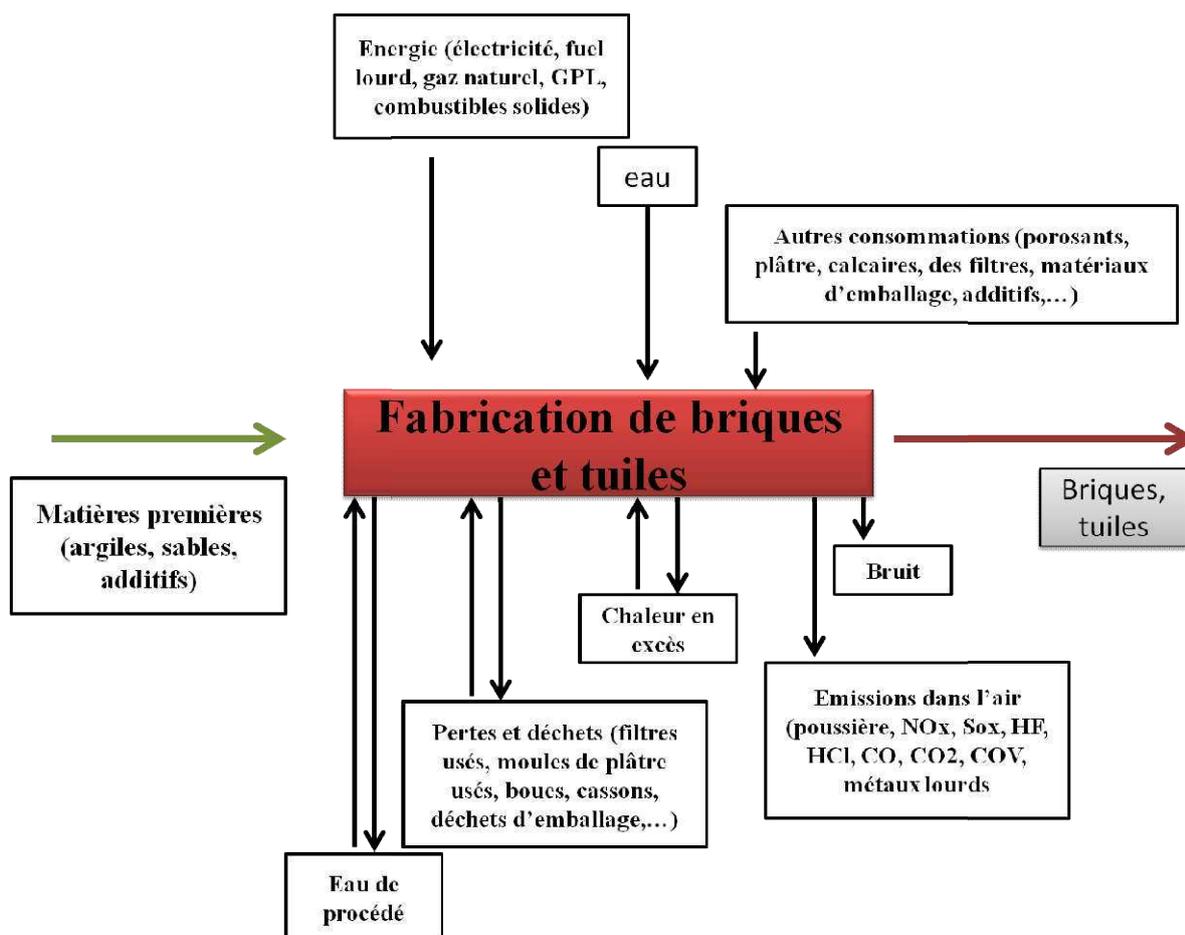


Figure v.28 : Intrants et sortants de la fabrication de terres cuites [51] [53]

### Conclusion

Dans l'ensemble, l'ajout d'additif de frittage et/ou de bio polymère accentue davantage le retrait des échantillons après une cuisson de 1000°C. Il serait très intéressant de voir leur comportement en dilatométrie et en analyses thermiques différentielle et gravimétrique afin de préciser de manière plus exacte le retrait et la température d'abaissement après 1000°C de cuisson.

### Références bibliographiques

- [1] Abadir M.F., Sallam E.H., Bakr I.M., Preparation of porcelain tiles from Egyptian raw materials. *Ceramics International* 28 (2002) 303-310.
- [2] Kamseu E., Leonelli C., Boccaccini D.N., veronesi P., Miselli P., Giancarlo Pellacani, Chinje Mel U., Characterization of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. *Ceramics International* 33 (2007) 851-857.
- [3] Amutha Rani D., Gnanam F.D, Sol-gel mullite as the self-bonding material for refractory applications. *Ceramics International* 26 (2000) 347-350.
- [4] Chatterjee A., Chitwadgi S., Kulkarni M., Kaviraj A. K., Effect of sodium and potassium feldspar ratio on the phase development and microstructure of fired porcelain tiles, *Indian Ceram.* 44 (1) (2001) 11-14.
- [5] Esposito L., Salem A., Tucci A., Gualtieri A., Jazayeri S.H., The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.* 31 (2) (2005) 233-240.
- [6] Kausik Dana, Sukhen Das, Swapan. Kumar Das, Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3169-3175.
- [7] Omani H., Hamidouche M., Madjoubi M. A., Louci K., Bouaouadja N., Etude de la Transformation de trois nuances de kaolin en fonction de la température, *Silicate Industriel* 65 (11-12) (2000) 119-124.
- [8] Prasad C. S., Maiti K. N., Venugopal R., Effect of substitution of quartz by rice husk ash and silica fume on the properties of whiteware compositions. *Ceramics International* 29 (2003) 907-914.
- [9] Cuny Pascal, Sanogo Sidi, Sommer Nadine, Arbre du domaine soudanien : leurs usages et leur multiplication. Centre Régional de la Recherche agronomique de Sikasso, mai 1997.
- [10] Diallo D., Sogn C., Samake F. B., Paulsen B. S., Michaelsen T. E., Keita A., Wound healing plants in Mali, the Bamako region. An ethnobotanical survey and complement fixation of water extracts from selected plants. *Pharmaceutical Biology*, 40 (2) (2002) 117-128.
- [11] Ingvild Austarheim, Bjørn E. Christensen, Ida K. Hegna, Bent O. Petersen, Jens O. Duus, Ragnar Bye, Terje E. Michaelsen, Drissa Diallo, Marit Inngjerdingen, Berit S. Paulsen, Chemical and biological characterization of pectin-like polysaccharides from the bark of the Malian medicinal tree *Cola cordifolia*. *Carbohydrate Polymers* 89 (2012) 259-268.
- [12] Ingvild Austarheim, Bjørn E. Christensen, Hoai Thi Nguyen Aas, Christian Thöle, Drissa Diallo, Berit S. Paulsen, Chemical characterization and complement fixation of pectins from *Cola cordifolia* leaves. *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 472-480.

- [13] Adiaratou Togola, Knut Håkon Naess, Drissa Diallo, Hilde Barsett, Terje E. Michaelsen, Berit Smestad Paulsen, A polysaccharide with 40 % mono-*O*-methylated monosaccharides from the bark of *Cola cordifolia* (Sterculiaceae), a medicinal tree from Mali (West Africa). *Carbohydrate Polymers* 73 (2008) 280-288.
- [14] Ingvild Austarheim, Haidara Mahamane, Rokia Sanogo, Adiaratou Togola, Mehdi Khaledabadi, Anne C. Vestrheim, Kari T. Inngjerdigen, Terje E. Michaelsen, Drissa Diallo, Berit S. Paulsen, Anti-ulcer polysaccharides from *Cola cordifolia* bark and leaves. *Journal of Ethnopharmacology* 143 (1), 30 août 2012, 221-227.
- [15] Togola A., Paulsen B. S., Naess K. H., Diallo D., Barsett H., Michaelsen T. E., A polysaccharide with 40% mono-*O*-methylated monosaccharides from the bark of *Cola cordifolia* (Sterculiaceae), a medicinal tree from Mali (West Africa). *Carbohydrate Polymers*, 73 (2), (2008) 280-288.
- [16] Schnitzer Ma. S. U. K., *Humics Substance in the Environment*, in New York, Marcel Dekker 1972.
- [17] Ganesh I., Ferreira J. M. F., Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates, *Ceram. Int.*, 35 (2009) 2007-2015.
- [18] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des argiles*, Masson, Paris 1982, tome 2, p. 26.
- [19] Pavlovic L., Martinovic S., Terzic A., Influence of mineralizers on mullite synthesis *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 85 (2006) 9301-9306.
- [20] Maitra S., Roy S. K., Dwivedi A., Role of some additives on the formation of mullite, *Ind. Ceram.*, 25 (2005) 31-36.
- [21] Adylov G. T., Bibershtein B. E., Mansurova B. E., Urazaeva E. M., Investigation of mullite obtained by fusion in solar furnaces, *Refractories*, 30 (1989), 349-353.
- [22] Mitra N.K., Mandal A., Maitra S., Basumajumdar A., Effect of TiO<sub>2</sub> on the interaction of deshydroxylated kaolinite with Al(OH)<sub>3</sub> gel in relation to mullitisation, *Ceram. Int.*, 28 (2002) 235-243.
- [23] Viswabaskaran V., Gnanam F. D., Effect of MgO on mullitisation behavior of clays. *J. Mater. Sci. Lett.*, 22 (2003) 663-668.
- [24] Viswabaskaran V., Gnanam F.D., Balasubramanian M., Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application, *Appl. Clay Sci.* 25 (2004) 29-35.
- [25] Montanaro L., Tulliani J. M., Perrot C., Negro A., Sintering of industrial mullites. *Journal Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 1715-1723.

- [26] Heraiz M., Merrouche A., Saheb N., Effect of MgO addition and sintering parameters on mullite formation through reaction sintering kaolin and alumina. *Adv. Appl. Ceram.*, 105 (2006) 285-290.
- [27] Kong L.B., Chen Y.Z., Zhang T.S., Boey J. Ma, F., Huang H., Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics, *Ceram. Int.*, 30 (2004) 1319-1323.
- [28] Lundin S. T., *Studies on triaxial whiteware bodies*. Almquist and Wiksell, Stockholm 1959.
- [29] Schüller K. H., Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet with Soc. of Glass Technol., Cambridge, 1963.
- [30] Gouré-Doubi H., Lecomte-Nana G., Thery F., Peyratout C., Anger B., Levacher D., Characterization and valorization of dam sediment as ceramic materials. *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)*, volume 4, issue 4, October 2014, p. 84-90.
- [31] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Urée>, consulté le 31 novembre 2015.
- [32] SEIFI Sahar, Kaolin, Bentonite and Mica intercalated by Urea, Ceramic applications. Projet de fin d'études en master. Université de Limoges et Université de Poitiers, juin 2014.
- [33] Boulingui J.E., Nkoumbou C., Njoya D., Thomas F., Yvon J., Characterization of clays from Mezafe and Mengono (Ne-Libreville, Gabon) for potential uses in fired products). *Applied Clay Science* 115 (2015) p. 132-144.
- [34] BOUNA Lahcen, Fonctionnalisation des minéraux argileux marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 02 novembre 2012.
- [35] Wolfgang Brack, Barbara Heine, Felix Birkhold, Matthias Kruse, Günter Schoch, Steffen Tischer, Olaf Deutschmann, Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products. *Chemical Engineering Science* 106 (2014) p. 1-8.
- [36] Gábor Rutkai, Éva Makó, Tamás Kristóf, Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 334 (2009) p. 65-69.
- [37] Sadok Letaief, Tamer A. Elbokl, Christian Detelier, Reactivity of ionic liquids with kaolinite: Melt intersalation of ethyl pyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate. *Journal of Colloid and Interface Science* 302 (2006) p. 254-258.

- [38] K. Orzechowski , T. Slonka, J. Glowinski, Dielectric properties of intercalated Kaolinite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) p. 915-919.
- [39] Man Park, Chan Yong Kim, Dong Hoon Lee, Choong Lyeal Choi, Jyung Choib, Sung-Reol Lee, Jin-Ho Choy, Intercalation of magnesium-urea complex into swelling clay. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 409-412.
- [40] Jordán M. M., Almendro-Candel M.B., Romero M., Rincón J. M., Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science* 30 (2005) p. 219-224.
- [41] Liew A. G., Idris A., Samad A. A., Wong C. H. K., Jafara M. S., Baki A. M., Reusability of sewage sludge in clay bricks. *J. Mater. Cycles Waste* 6 (2004a) p. 41-47.
- [42] Liew A. G., Idris A., Samad A. A., Wong C. H. K., Noor M. J., Baki A. M., Incorporation of sewage sludge in clay brick and its characterization. *Waste Manag. Res.* 22 (4) (2004b) p. 226-233.
- [43] Monteiro S. N., Alexandre J., Margem J. I, Sánchez R., Vieira C. M. F., Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) p. 1281-1287.
- [44] Weng C. H., Lin D.-F., Chiang P.-C, Utilization of sludge as brick materials. *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) p. 679-685.
- [45] Mikhail Borisover, James A. Davis, Chapter 2-Adsorption of Inorganic and organic solutes by clay minerals. *Developments in Clay Science* 6 (2015) p. 33-70.
- [46] Lagaly G., Ogawa M., Dékány I., Chapter 3-Clay mineral-organic interactions. *Developments in Clay Science* 5 (2013) p. 435-505.
- [47] Chiang K.-Y., Chou P.-H., Hua C.-R., Chien K.-L, Cheeseman C., Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) p. 76-82.
- [48] Montero M. A., Jordán M. M., Hernández-Crespo M. S., Danfeliu T., The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic the tile bodies. *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) p. 404-408.
- [49] Devant M., Cusidó J. A., Soriano C., Custom formulation of red ceramics with clay, sewage sludge and forest waste. *Applied Clay Science* 53 (2011) p. 669-675.
- [50] Le Feldspath, Association Européenne des producteurs de Feldspath sur [www.ima-eu.org/eurofel.html](http://www.ima-eu.org/eurofel.html), consulté le 10 novembre 2015.
- [51] Kornmann Michel, Matériaux de terre cuite-Matières de base et fabrication. *Techniques de l'Ingénieur* 20 février 2015.

**[52]** LAMBERT P., LE COLLEN J. et PERRIN P., Les émissions gazeuses dans le secteur de la terre cuite. Journée des procédés céramiques, Limoges (2000).

**[53]** Document de référence des Meilleures Techniques Disponibles. Fabrication de céramiques, Union Européenne (2007).

## **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de cette thèse était d'explorer l'utilisation potentielle de matières premières argileuses du Sénégal (régions de la Casamance et de Tambacounda) afin de développer une large production de céramiques silicatées par l'implantation d'une briqueterie. Les trois argiles étudiées ont été respectivement étiquetées :

- NM, une argile rouge à l'état brut provenant de la région de Ziguinchor à Néma ;
- MN1 et MN2, deux argiles respectivement grise claire et foncée à l'état brut provenant de Tambacounda à Malème Niani.

Cette exploration a été orientée sur cinq grands axes : une revue bibliographique de quelques généralités des argiles et de leurs applications dans l'industrie de la céramique. Elle est suivie d'une présentation des matières premières étudiées et des méthodes expérimentales utilisées lors des travaux de recherche. Ensuite une caractérisation des matières premières argileuses a été effectuée à l'état brut et cette caractérisation a été prolongée dans leur comportement en température et de la formulation des argiles étudiées. L'exploration a été clôturée par la recherche de pistes d'amélioration des propriétés d'usage.

Dans la première partie consacrée à la caractérisation des matières premières à l'état brut, il ressort que les argiles NM et MN1 sont constituées essentiellement de quartz, kaolinite, de montmorillonite et goethite. Leur masse volumique et surface spécifique sont assez proches et permet de les classer comme des argiles kaolino-illitiques ou kaolino-smectiques. Cette minéralogie est en accord avec les résultats d'analyses thermiques, qui ont permis de détecter les domaines de transformations caractéristiques de ces phases minérales. Quant à l'argile MN2, elle a été écartée lors de l'étude parce que son comportement thermique reste très différent d'une argile usuelle. Le tableau C<sub>1</sub> donne un résumé de quelques résultats de la caractérisation des matières premières à l'état brut.

Tableau C<sub>1</sub> : résumé de quelques paramètres physiques et de la composition minéralogique des argiles NM et MN1 à l'état brut

	Argile NM	Argile MN1
Masse volumique ( $\pm 0,01\text{g/cm}^3$ )	2,62	2,58
Surface spécifique ( $\pm 0,1\text{ m}^2/\text{g}$ )	17,4	19,7
Porosité (%)	32,79	30,79
Composition minéralogique (%)	<b>Kaolinite (<math>42 \pm 2\%</math>), Quartz (<math>40 \pm 2\%</math>), Montmorillonite (<math>8 \pm 2\%</math>) Illite (<math>4 \pm 1\%</math>), Goethite (<math>6 \pm 1\%</math>)</b>	<b>Kaolinite (<math>50 \pm 2\%</math>), Quartz (<math>33 \pm 2\%</math>), Montmorillonite (<math>9 \pm 2\%</math>), Illite (<math>6,5 \pm 1\%</math>), Goethite (<math>2 \pm 1\%</math>)</b>
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5,75	6,56

Dans une seconde partie, après une consolidation des poudres argileuses par pressage uniaxial, les propriétés d'usage ont été évaluées. La résistance à la flexion de nos argiles est inférieure à celles utilisées dans l'industrie céramique traditionnelle contrairement à leur conductivité thermique qui donne un résultat satisfaisant (0,5 W/m.K). En outre la porosité ouverte des produits obtenus a été évaluée à l'état brut et après frittage à différentes températures (1000°C, 1100°C et 1200°C). Elle varie de 25% à 30% et diminue très peu avec l'augmentation de la température de consolidation.

Pour améliorer les propriétés mécaniques, des ajouts de matières organiques ont été faits :

- une substance éco-durable organique a été introduite dans les argiles étudiées. Il apparaît que l'ajout de CC favorise la réorganisation structurale et la formation de la mullite lors de leur cuisson (figure C<sub>1</sub>). A cela s'ajoute une augmentation de 28% de la résistance à la flexion de l'argile rouge (NM) à 1000°C due certainement à la présence significative de mullite.

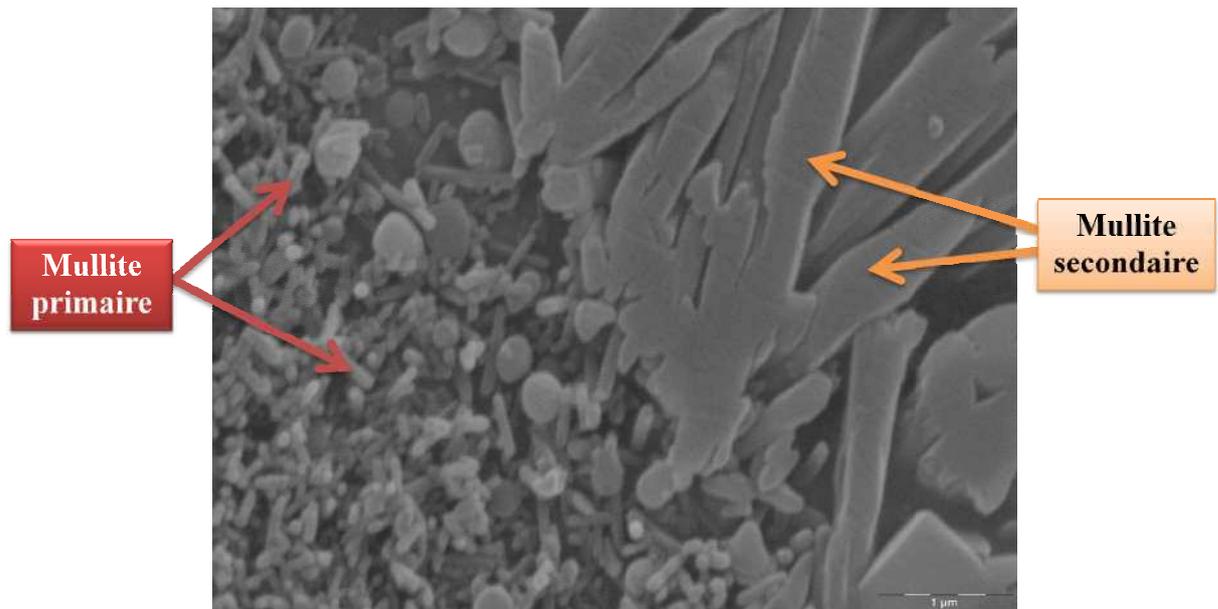


Figure C<sub>1</sub> : Influence de l'ajout de CC sur la formation de la mullite de l'argile MN1 à 1100°C

- l'ajout de l'urée renforce davantage la densification par une perte de masse minimale de 28% donnée par la figure C<sub>2</sub>.

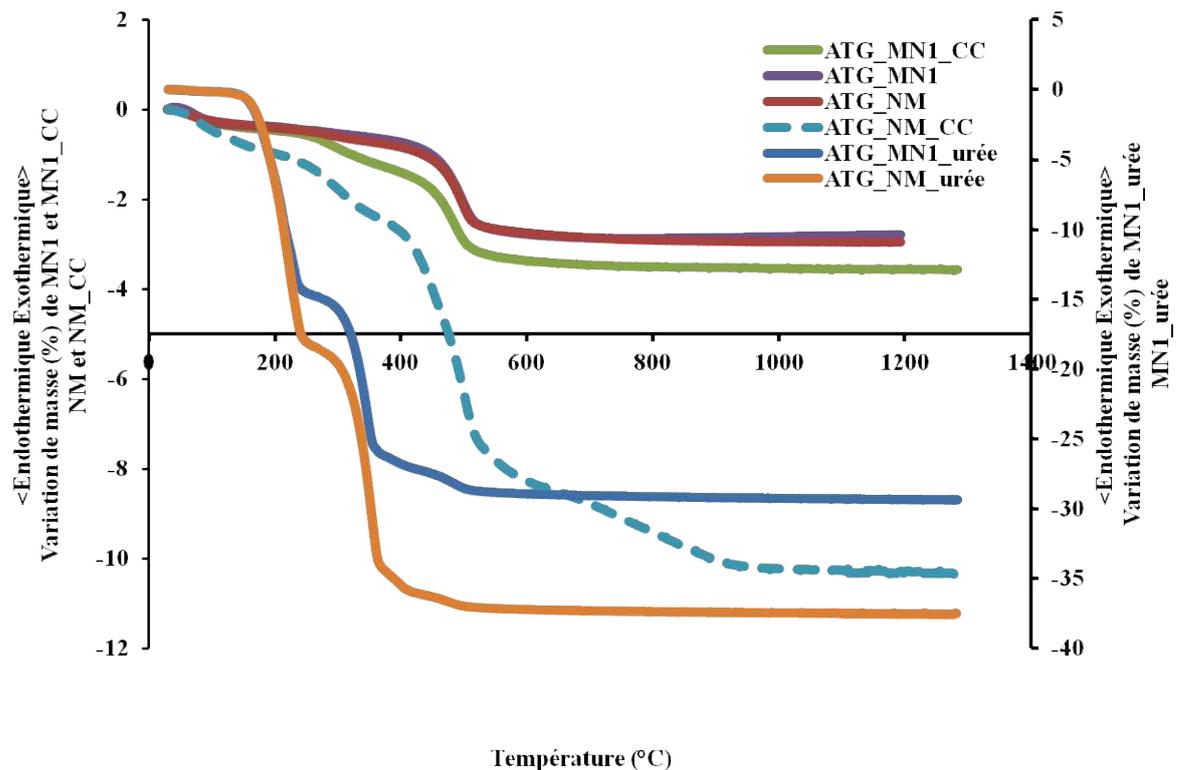
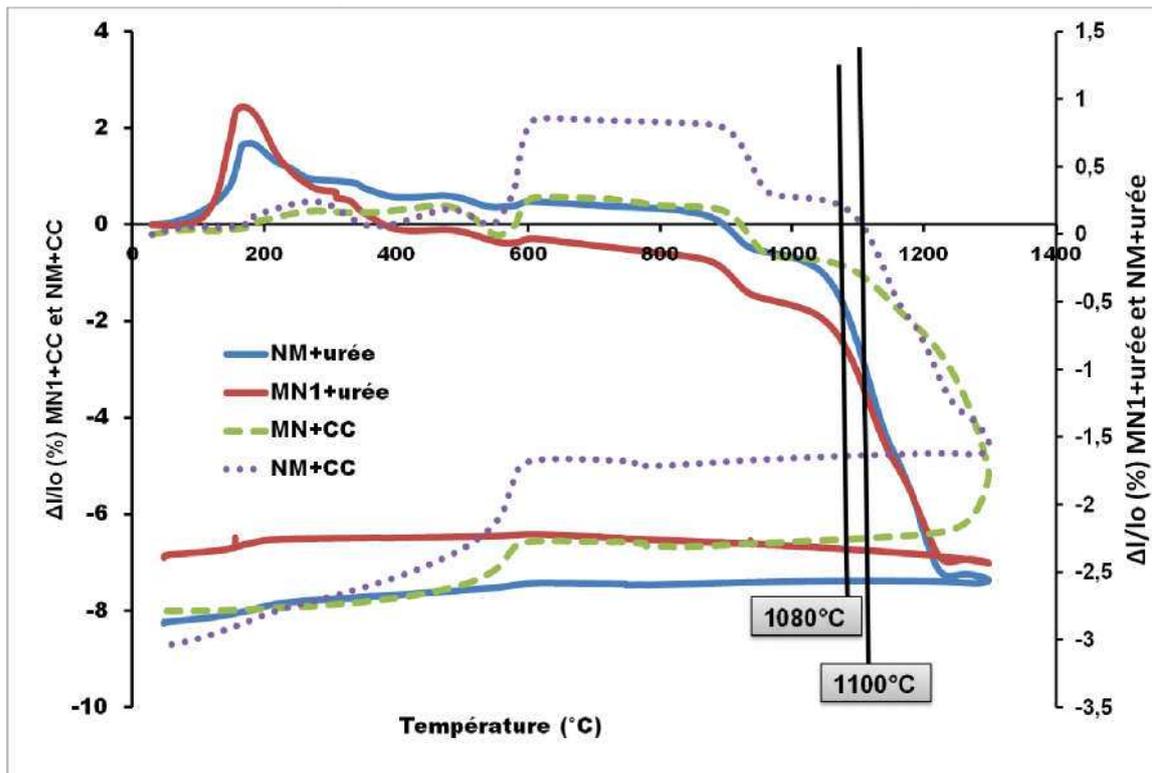


Figure C<sub>2</sub> : ATG des argiles NM et MN1 (avec CC et avec urée).

- Les analyses dilatométriques des mélanges argiles-CC et argiles-urée permettent de proposer successivement une température de cuisson de 1100°C et 1080°C des briques (Figure C<sub>3</sub>).



- Figure C<sub>2</sub> : Analyses dilatométriques des argiles NM et MN1 (avec CC et avec urée).
- l'ajout d'additifs de frittage dans le processus de fabrication de produits céramiques traditionnels est la méthode la plus utilisée dans le monde. Le couplage organique (*Cola Cordifolia*) et inorganique (fondant : craie ou feldspath) peut donner de bonnes terres cuites même à 1150 °C. Cela dépendant fortement de la quantité d'additif de frittage ajouté.

Dans l'ensemble, à l'état brut, les résultats révèlent que ces argiles ne possèdent pas toutes les caractéristiques satisfaisantes pour la production de briques et tuiles. Alors que l'addition de certaines matières organiques pourrait permettre leur utilisation dans l'industrie locale de la céramique traditionnelle.

Cette recherche peut être prolongée par des analyses dilatométriques et analyses thermiques différentielle et gravimétrique des argiles-CC-fondant et en déterminant aussi leur position exacte dans le digramme d'Augustinik.

Elle pourrait aussi s'étendre en approfondissant la profondeur d'extraction, par la recherche d'autres sites argileux.

Elle pourrait aussi étudier le comportement des briques argileuses face à l'air marin afin de tenir en compte toutes les populations qui habitent sur la côte à l'ouest de Sénégal qui est limitée par l'Océan Atlantique de la région de Saint-Louis à la région de Ziguinchor.

# ANNEXES

## Annexe 1 : Kaolin intercalated by urea. Ceramic applications

Construction and Building Materials 137 (2016) 574–585

Contents lists available at ScienceDirect

**Construction and Building Materials**

Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/conbuildmat](http://www.elsevier.com/locate/conbuildmat)

**Kaolin intercalated by urea. Ceramic applications**

S. Seifi<sup>a,\*</sup>, M.T. Diatta-Dieme<sup>a,b</sup>, P. Blanchart<sup>b,c</sup>, G.L. Lecomte-Nana<sup>b</sup>, D. Kobor<sup>d</sup>, S. Petit<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM), Université Assane SECK de Ziguinchor, BP 523, Sénégal  
<sup>b</sup>Laboratoire Science des Procédés Chimiques et Transitions de Surface, SPCTS, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Aristote, 87068 Limoges, France  
<sup>c</sup>Université de Nantes, CNRS-DMR 7245 IC2MP, HydMCA, 4 rue Michel Brézet, 49073 Nantes Cedex 3, France

**HIGHLIGHTS**

- The intercalation degree of kaolinite by urea is 69% when aqueous mixing is used.
- Bonds are formed between inner-surface hydroxyls of kaolinite and NH groups of urea.
- Intercalation increases the densification rate and reduces the sintering temperature.
- Intercalated kaolinite behaves similarly to intensively ground kaolinite.
- A high intercalation degree of kaolin can be obtained in industrial processes.

**ARTICLE INFO**

**Article history:**  
Received 2 September 2015  
Received in revised form 2 March 2016  
Accepted 18 March 2016

**Keywords:**  
Kaolinite  
Intercalation  
Urea  
Silicate ceramics  
Sintering

**ABSTRACT**

Kaolinite-urea complexes were prepared with kaolinite from KGa-1 kaolin by two techniques, strong and ball-milling at room temperature in water. The intercalation degree was found to be 72% and 69% respectively. Urea-intercalated kaolinite has potential applications in industry, since it changes most of the chemical and thermal behaviors. Particularly, ion intercalation into kaolinite structure changes the amount of reactive acidic and basic sites on the internal and external surfaces. In this study XRD patterns and infrared spectroscopy of kaolinite-urea complexes confirm the intercalation of urea into kaolinite by the expansion of the basal spacing of kaolinite from 0.715 nm to 1.069 nm. The expansion of kaolinite is due to entering urea into interlayers that confirms the occurrence of hydrogen bonding between urea and kaolinite. Thermal analyses (TG, DSC and thermogravimetry) evidence changes in transformation temperatures of intercalated kaolinite. The sintering densification is shifted to lower temperature and kaolinite-urea complexes can be used in new ceramics for building with lower CO<sub>2</sub> specific emission.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**1. Introduction**

Industries are major users of clays since it uses about 70 wt% of commercial clays. Clay properties of interest in the silicate ceramics industry are plasticity, molding ability, detailed chemical and mineralogical compositions, refractoriness, surface interaction with liquids, thermal and sintering behaviors, and color. They have several applications in construction and in manufacturing, and are also used in the calcined form as fillers (chamotte). As clays are fundamental raw materials for all ceramic compositions, many studies were devoted to improving the role of clays in thermal transformations leading to silicate ceramics having better properties but at a lower cost.

In all countries, considerable amounts of silicate ceramics containing clays are sintered between 900 °C and 1400 °C, in large scale industrial processes. It requires significant amounts of energy and causes significant CO<sub>2</sub> emissions of about 0.25 kg of CO<sub>2</sub> per kg of final product. In particular, the total annual emission of the French bricks and tiles industry is about 1.2 million tons of CO<sub>2</sub> [1,2]. One way to limit emissions is to lower the sintering temperatures, which can be obtained by modifying the behavior with temperature of clays used in compositions, including kaolinite.

In kaolinite mineral, layers are bounded by reactive hydrogen bonds [3–6] and are not easily delaminated [7]. Kaolinite properties can be improved by mechanochemical activation and by intercalation, since they change the surface area, ion-exchange capacity, crystal structure, crystallinity degree and rate of solubility [8,9]. Kaolinite intercalation is due to surfaces interaction with organic molecules and is known for decades [10,11]. Actual researches

\* Corresponding author.  
E-mail address: [philippe.blanchart@univ-nantes.fr](mailto:philippe.blanchart@univ-nantes.fr) (P. Blanchart).

are mostly in polymers nano-composites and in inorganic materials. The thermal behavior is also studied since a heating treatment of intercalated kaolinite is necessary for ceramic applications [12]. Different intercalated systems have been reported by many authors but one of the most studied systems is the intercalation of a synthetic polymer, such as kaolinite-potassium acetate [13], kaolinite-formamide [14,15], or kaolinite-urea [9]. In general, methods for the preparation of kaolinite-organic complexes include pressurization, pyrogenation, or mixing of a liquid media [16]. However in industrial processes it is critical to use a low cost and simple method [17], and it has been demonstrated that the mixing of an aqueous suspension is very convenient [18].

In this study, the proposed method is the intercalation of kaolinite by urea, since it is abundantly available at low cost, while having a low environmental impact during its production. With urea, kaolinite can attain a high degree of intercalation with a significantly increased interlayer space. With increasing temperature, the kaolinite-urea complex undergoes very specific structural transformations, which differ from those of a non-intercalated kaolinite. In particular, it leads to a process of dehydroxylation at lower temperatures (down to  $-350$  °C instead of  $-550$  °C). After dehydroxylation, intercalated kaolinite becomes a more reactive component, with lower temperatures of structural and microstructural transformations inherent in the formation of silicate ceramics. However, the exact role of urea in these changes is not yet established.

In this work, we demonstrate that simple intercalation method can be used with a representative kaolinite, which is the most frequent material in silicate ceramic industries. We study in details the role of the intercalation process on the thermal and structural transformations, and on the sintering behavior up to  $1300$  °C. We also study how intercalation of kaolinite is able to reduce the firing temperature of a kaolinite containing composition used in industrial silicate ceramics.

## 2. Materials and methods

The reference KGa-1b kaolin is supplied by the Mineralogical Society, Chemical and Mineralogical composition are reported in Table 1 [19]. The KGa-1b kaolin contains 95 wt% of kaolinite, associated with minor phases such as quartz, hematite and gibbsite. KGa-1b kaolin was used as received and stored at 60 °C.

Urea used for this experiment is from VWR, Urea formula is  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  with a Molar Mass of 90.08 (g/mol). Solubility of urea in water is high, about 100 g/100 ml at 20 °C.

For sample preparation, two intercalation methods were carried out with kaolinite. Firstly we added 3 g of kaolinite into 7 ml of urea aqueous solution at 20 °C by stirring during 48 h. To separate the excess solution, solid was recovered by centrifugation and dried at 75 °C for 24 h. A second method is mechanochemical intercalation by mixing 3 g of kaolinite with the same aqueous urea solution, but grounded by ball milling during 5 h (porcelain jar and balls). The mixture is subsequently centrifuged and dried at 75 °C for 24 h.

Thermal transformations and sintering up to  $1300$  °C were studied with the initial KGa-1b kaolin and with the intercalated KGa-1b kaolin. Additional experiments were performed with a ceramic composition containing mostly the KGa-1b kaolin. The composition is a representative minimal mixture containing KGa-1b kaolin (50 wt%), fine quartz (25 wt%) and alkaline feldspar (25 wt%). Whereas the considerable spread of compositions for silicate ceramics, this simple mixture is representative of industrial ceramics for floor tiles, sanitary and building materials [20]. Samples were prepared by wet ball milling during 2 h, drying the mixture at 80 °C, granulating at 500  $\mu\text{m}$  through a sieve and pressing in a metallic mold to form small barrels for sintering experiments. The objective is to validate the ceramic application of intercalated kaolinite, using similar processes than that of kaolinite.

**Table 1**  
Chemical composition of KGa-1b kaolin (wt%) [19].

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{F}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
64.2	19.7	1.39	0.13	0.08	0.002	0.002	0.013	0.05	0.011	0.004

Characterizations of all samples by X-ray diffraction (XRD) were carried out with a Philips X'Pert type diffractometer equipped with a  $\lambda = 2\theta$  (Cu) goniometer. We used Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.541874$  Å) operating at 40 kV and 40 mA. Scanning rate was 2°/min in the  $2\theta$  range of  $2-45^\circ$  for powders and  $2-15^\circ$  for sintered preparations.

Thermal analyses were carried out with a thermobalance TG-DSC SETARAM (Setlec evolution) under an atmosphere at 10 °C/min heating rate and 20 °C/min cooling rate. Alumina as reference material and platinum crucibles were used for the experiments.

FTIR analyses were with a Spectrometer Nicolet 760 Magna IR, with the Nicolet's OMNIC software. We used this spectrometer in the mid-IR range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Dilatometry analyses were carrying out with a dilatometer Dilatometer 401PC (Setlec). This technique is for the measurement of expansion or shrinkage during a controlled temperature/time program. We used alumina sample holder and push-rod, and air atmosphere in the kiln. Sample of powder compacts were preliminary pressed into cylinders of 3 mm diameter and controlled length. Temperature range was 25–1200 °C with 5 °C/min for heating and cooling rates.

## 3. Results

The XRD patterns for samples are given in Fig. 1(a–c) for kaolinite (KGa-1) and for kaolinite-urea. Fig. 1a displays the common basal  $[001]$  distance of kaolinite at 7.2 Å, and in Fig. 1b and c for intercalation complexes, a new peak appears with a  $d$  value of 10.7 Å. It demonstrates that inter-layers contain some guest molecules leading to the expansion of the basal spacing of kaolinite by intercalation. The relative intensity of the 7.2 Å peak indicates that intercalation is not fully completed. To compare the two processing methods, the intercalation ratios were obtained from peak heights [6]. They attain 69% from mixing and 75% from ball-milling techniques. The PWHM value of the 10.7 Å peak is broader for the mechanochemical intercalation (Fig. 1b) than for intercalation by the aqueous suspension (9). It is related to the increase of the structural disorder and the reduction of crystallite size during the intense mechanochemical grinding.

The reduction of intensity of non-basal peaks is also due to urea intercalation causing disorder in kaolinite stacking [21]. XRD of Fig. 1b and c also show that the second basal reflection of kaolinite is superposed with the third basal reflection of the urea-intercalated complex.

The significant expansion of basal distance of kaolinite is accompanied by a significant change in kaolinite surface properties. Intercalation process is firstly explained by a diffusion process within layers. Then existing hydrogen bonds between kaolinite outer hydroxyl groups and O of the adjacent silica layer are broken, and new hydrogen bonds through their respective H and O atoms with the O atom of tetrahedral sheets and H atom of octahedral sheets [22].

Infrared studies were performed with the urea-kaolinite complex to observe any changes at kaolinite interlayers. Experiment of pure kaolinite in Fig. 2a and b shows IR absorption bands commonly observed with well-ordered kaolinite. In the high wavenumber region, OH stretching bands are observed at 3695, 3670, 3652 and 3620  $\text{cm}^{-1}$  [23]. They correspond to the inner OH stretching (3620  $\text{cm}^{-1}$ ), to the anti-phase stretching of inner-surface OH groups (3670, 3652  $\text{cm}^{-1}$ ) and to in-phase stretching of the three inner-surface OH groups (3695  $\text{cm}^{-1}$ ) [24].

In the lower wavenumber region, bands at 1032 and 1009  $\text{cm}^{-1}$  are anti-symmetric stretching Si–O–Si vibrations. Beside, bands at 1114 and 1102  $\text{cm}^{-1}$  are from symmetric stretching of outer Si–O

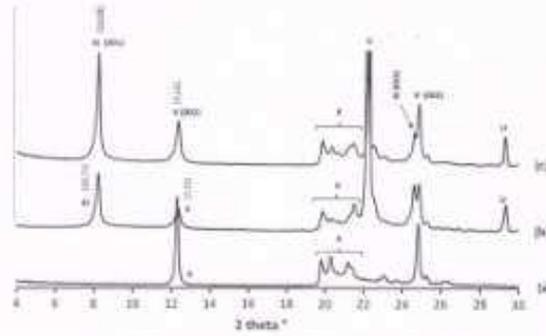


Fig. 1. XRD patterns of (a) kaolinite (b) kaolinite intercalated by ball milling method (c) kaolinite intercalated by mixing method. U: urea, K: kaolinite, KI: kaolinite intercalated.

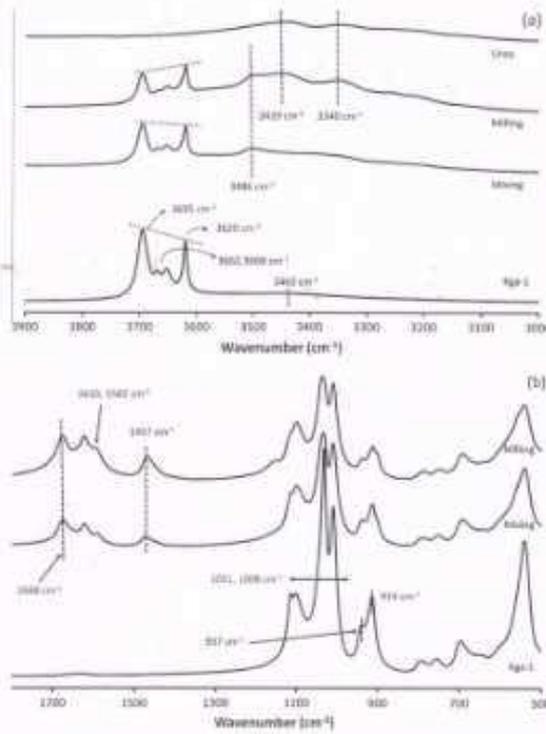


Fig. 2. FTIR spectrum of kaolinite original (Kaol-1), intercalated kaolinite by ball milling and mixing methods. (a) High wavenumber region; (b) low wavenumber region.

bonds. In the 950–900  $\text{cm}^{-1}$  region a contribution of the bending of OH linked to  $\text{Al}^{IV}$  is found at 937 and 914  $\text{cm}^{-1}$  [21].

Additional broad bands of kaolinite at 1663 and 3436  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to respectively bending and stretching modes of H–O–H on external surfaces [9].

On IR curves from kaolinite–urea obtained by mixing and ball milling, some typical bands of urea are distinguished. Particularly, bands at 1594  $\text{cm}^{-1}$  and 1619  $\text{cm}^{-1}$  are from N–H bending. The band at 1682  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to both C=O stretching and  $\text{NH}_2$  bending. Finally, the band at 3261  $\text{cm}^{-1}$  is a combination of  $\text{NH}_2$  vibrations in urea.

For intercalated kaolinite, hydroxyl stretching bands at 3695, 3670, 3652 and 3620  $\text{cm}^{-1}$ , for inner-surface hydroxyls have unchanged positions. However, the absorption bands at 3695, 3670 and 3652  $\text{cm}^{-1}$  from inner-surface hydroxyls of kaolinite become weaker.

Differences occur between the two intercalation techniques, mixing and ball-milling, as the relative amplitude of 3695  $\text{cm}^{-1}$  band against that of 3620  $\text{cm}^{-1}$  is obviously reduced from original kaolinite to mixed and ball milled kaolinites. Since hydrogen's atoms of inner-surface hydroxyls are oriented towards the inter-layer, band difference evidences that weak hydrogen bonds can be formed between urea molecules and the inner-surface hydroxyls of kaolinite, but not with the inner-hydroxyls.

Differences also appear in the 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$  region, since new bands appear at 3498, 3452 and 3353  $\text{cm}^{-1}$ . They are related to NH groups of urea, linked to kaolinite by hydrogen bonding. However, band amplitudes are higher with ball milling that is related to a larger availability of active sites for urea bonding. It is originated from the intensive mechanical treatment that leads to the weakening of kaolinite crystallinity [9]. For both intercalation processes, the principal mechanism of urea bonding is proposed in [21]. Hydrogen bonds are formed between oxygen atoms of the silica surface of kaolinite and the  $\text{NH}_2$  group of urea molecules.

Used thermal analyses are differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG) [25,26]. Thermal analyses against temperature were carried out under air and results are given in Fig. 3 for DSC, Fig. 4 for TG and Fig. 5 for DTG. For kaolin, successive curves stages are observed when temperature increases: – kaolinite dehydroxylation between 470 and 620 °C with a peak mass loss at 555 °C; – structural reorganization of dehydroxylated kaolinite between 980 and 1020 °C with no mass loss [27].

For intercalated kaolin the transformations are complex and correlation between DSC, TG and DTG curves may lead to the iden-

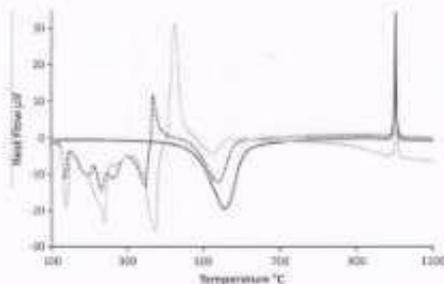


Fig. 3. Thermal analyses DSC of original kaolinite and of the two kaolinite–urea complexes. Ka-1: black line; mixing method; dashed line; milling method; gray line.

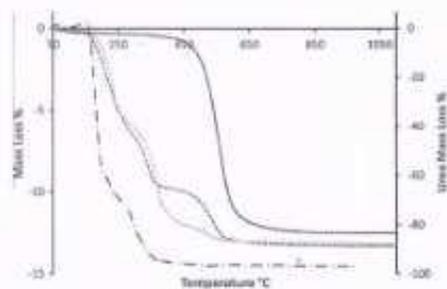


Fig. 4. Thermogravimetry of urea, original kaolinite, and of the two kaolinite–urea complexes. Ka-1: black line; mixing method; dashed line; milling method; gray line; urea; mixed line.

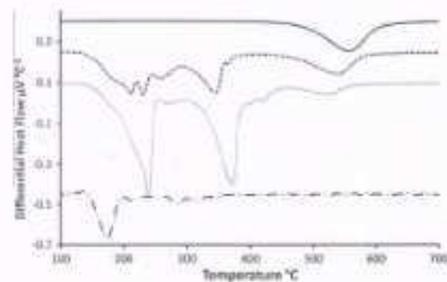


Fig. 5. Differential thermogravimetry of urea, original kaolinite, and of the two kaolinite–urea complexes. Ka-1: black line; mixing method; dashed line; milling method; gray line; urea; mixed line.

tification of transformations. The removal of moisture is observed in DSC at 134–136 °C correlated with a small mass loss. It is followed by endothermic transformations at 228 and 263 °C for mixed kaolin and at 238 °C for milled kaolin. On DTG, it is correlated with mass losses at 209 °C, 229 °C and 258 °C for mixed kaolin and at 238 °C for milled kaolin.

At 343 °C and 369 °C, strong endotherms are seen for mixed and milled kaolins that are correlated with significant mass losses on TG and DTG at 343 °C and 373 °C. Above, strong exotherms are at 375 °C and 425 °C, with small mass losses seen on DTG curves. It is followed by endotherms correlated with mass losses, which peak maximums are at 536 °C and 523 °C for mixed and milled kaolins.

In Fig. 5, exothermic peaks are at 990–1010 °C. With kaolin, the intensity of the exothermic peaks is high and with intercalated kaolin we observe the reduction of peak intensity, simultaneously to the increase of peak width, whereas temperature at peak maximum are similar ( $1002 \pm 2$  °C).

In Fig. 6 we present the results of thermomechanical analyses of sintering densification against time and temperature, up to 1200 °C for the initial kaolinite and for the intercalated samples. Below 100 °C, the powder compact of kaolinite undergoes a volume expansion due to thermal dilatation of phases without any physico-chemical changes. It is different with intercalated kaolinite since a slight and transitory volume expansion occurs due to the escape of gas from the thermal transformation of excess urea. It is well correlated with mass loss on TG curves in the same temperature range.

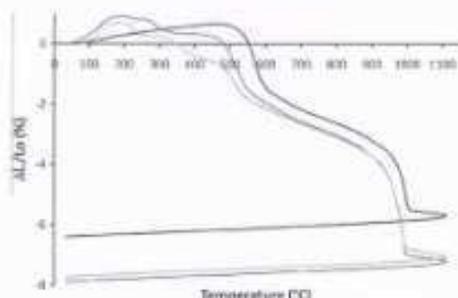


Fig. 6. Thermogravimetric curves of Kga1 and of intercalated kaolinite with urea by mixing technique.  $\Delta L/L_0$  is the linear variation of sample during sintering. Kga-1: black line; mixing method: dashed line; rolling method: grey line.

At about 300–400 °C, a first densification for mixed and milled kaolinite is observed from the early dehydroxylation of the intercalated phase. At higher temperature, shrinkage continues due the dehydroxylation of non-intercalated kaolinite, which takes place at temperature of 450 °C and up to 570 °C. Once again, TG curves show weight losses in the same temperature range. The main point is the shift to lower temperature of densification due to dehydroxylation from kaolinite to intercalated kaolinite that is about 50 °C for mixed kaolinite and about 70 °C for milled kaolinite.

Above 600 °C, shrinkage continues up to 970 °C that is related to densification of the structurally low ordered metakaolinite having a high specific surface and reactivity. At about 970–1000 °C, we observe an abrupt and extended shrinkage caused by the onset of the structural reorganization process of the quasi-amorphous metakaolinite. Curves of Fig. 6 evidence a  $-25$  °C temperature shift that leads to a more important densification at a lower temperature.

Finally, densification is slow down at about 1000 °C for kaolinite and 800 °C for intercalated kaolinite.

During that sintering stage, two competitive processes occur: – a densification process of a highly reactive silico-aluminate phase with the progressive removal of porosity; – a strong recrystallization process inside the low ordered silico-aluminate phase, limiting the extent of densification.

For the ceramic paste containing Kga1 kaolin, quartz and alkaline feldspar (Fig. 7), the sintering process is also separated into

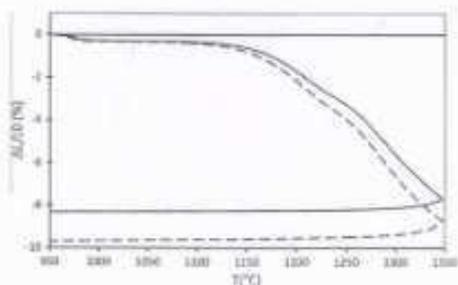


Fig. 7. Thermogravimetric curves of the vitrified ceramic paste containing Kga1 kaolin, quartz and alkaline feldspar.  $\Delta L/L_0$  is the linear variation of sample during sintering. Non-intercalated Kga-1: black line; intercalated Kga-1: dashed line.

successive steps with temperature. Below 950 °C, we see very similar thermal transformations of pastes with kaolin and intercalated kaolin because temperature is relatively low and only individual thermal transformations occur. Consequently, only the comparison of curves is plotted above 950 °C, to examine the intercalation role on densification of the ceramic paste. Fig. 7 evidences the role of intercalated kaolinite, since it reduces the sintering temperature for a similar densification. Temperature difference increases with temperature, attaining 30 °C at 1300 °C.

#### 4. Discussion

From DSC curves of Fig. 1 the new peak value at 10.7 Å is related to intercalated kaolinite phase. The relative intensity of this peak against the 7.2 Å peak reveal the high intercalation degree whereas the simple method used by mixing or short time ball milling. However differences occur between the two methods that are related to the role of the intensive energy of grinding. It leads to increase the density of disorder in kaolinite lattice and layer stacking that is evidenced by the larger peak width of intercalated kaolin with urea by grinding [28]. Beside, a more structurally disordered kaolinite is favorable to the increase of adsorption density of urea, which is observed with a higher intercalation ratio of 75% from ball-milling.

For the IR results, the variation of band intensities supports the intercalation model proposed by Whitz [11]. It shows that hydrogen bonds are formed through the  $\text{NH}_2$  groups of urea on the silicate network on kaolinite surface [29]. It concludes on the effective intercalation of urea.

Different thermal behavior of kaolin and intercalated kaolin evidences the complex mechanisms occurring during the structural reorganization above 950 °C. At  $1000 \pm 2$  °C, exotherms are associated with the onset of the formation of a new spinel phase that will be more or less rapidly transformed into mullite at higher temperature.

Kga-1 kaolinite, have a whole structural reorganization (950–1300 °C) that follows the typical transformation path from metakaolinite to spinel phase ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ) and then to mullite ( $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ ), that is extensively described in the literature [30]. Above 1100 °C, literature results evidence the continuous nucleation and growth of mullite and the progressive disappearance of spinel phase. However, DSC-TG results evidence that intercalated kaolinite has a different behavior. It is suggested that intercalated kaolinite behaves similarly to kaolinite having low crystallinity degree. Intercalation induces the reduction of DSC exotherm at  $\sim 1000$  °C (Fig. 5) that is similar to that obtained when Kga-1 having a high crystallinity degree is replaced by Kga-2 kaolin having a low crystallinity degree [11]. In general, when crystallinity degree decreases, both mullite size and number density of crystallites are increased at the same temperatures.

It was also studied the role of kaolinite heating rate [32] on thermal transformation, and in this study, it is shown that it is also representative of differences between kaolinite and intercalated kaolinite. It was proved that fast heating rate favors the formation of a more disordered metakaolinite phase that accelerate the overall thermal processes above 1000 °C. Particularly, sintering is accelerated together with mullite recrystallization through a more direct transformation path that limits the occurrence of the intermediate spinel phase [11].

Above 650 °C, dehydroxylated kaolinite (metakaolinite) is almost amorphous, though the dehydroxylation process is topotactic and the particles retain the pseudohexagonal morphology.

With urea, TG data indicate that successive structural modifications occur during the destruction of the kaolinite–urea complex. As for other kaolinite–intercalated species, desorption leads to

continuous changes of either the basal spacing and of the way to return to structurally ordered complexes.

The reduction of dehydroxylation temperature is explained by the increase of the interlayer space leading to the weakening of interlayer hydrogen bonds. Simultaneously, dehydroxylation reveal the progressive ordering in stacking of kaolinite layers that is highlighted by studies of IR and XRD spectra after heat treatment [34]. However the number of layers in diffracting domains notably decreases as a consequence of the intercalation process. In general, structural characteristics of dehydroxylated kaolinite are changed by intercalation in accordance with the reported trend in different kaolinites [35] and having a different degree of stacking ordering [36,37]. Consequently, the sequence and kinetic of further phase transformations depends on the structural arrangement of metakaolinite. It is extensively reported in the literature, showing that the conversion path to mullite depends strongly on the structural characteristics and type of homogeneity at low scale [38]. As an example, the mechanical activation of kaolinite-alumina mixtures results in the decrease of activation energy values for mullite formation [39]. In a same way, the decomposition of metakaolinite to mullite as a function of the degree of structural order of the starting kaolinite was also investigated. It was found that the activation energy for mullite nucleation and growth is related to the defective structure of the starting kaolinite [40].

For temperatures above 1000 °C, competitive processes of densification and recrystallization occur. Densification extend is related to kaolinite crystallite size and structural arrangement. Intercalated kaolinite behaves similarly to delaminated kaolinite by intensive grinding, and the specific surface is significantly increased [41,42]. It increases the inter-particle reactivity that reduces the sintering temperature, accelerates the densification rate, and reduces the phase transformation temperature [43,44].

Changes in recrystallization processes are obtained when the structural order of metakaolinite is changed. Literature extensively reports the role of the heating rate, which change the mechanism of nucleation and growth of nuclei of spinel and mullite [32,45,46]. It results from the shift of diffusion limited growth to the rate of nucleation surface controlled with increasing heating rate. The apparent activation energy of spinel phase crystallization decreases if heating rate increases [33,47,48].

Finally, sintering of the ceramic paste is also changed when intercalated kaolinite is used. At 980–1000 °C, the densification process occurs simultaneously with the onset of kaolinite structural reorganization process. Above 1100 °C, the alkaline feldspar starts to form a glassy phase, inducing a liquid phase sintering process [20]. As temperature increases, liquid reacts with the high temperature form of kaolinite and quartz to form a dense ceramic. The liquid phase sintering enhances the formation of mullite since diffusion processes of species are enhanced.

Another interesting point is that sintering densification of the ceramic paste is also enhanced whereas the successive stages of ceramic processes during which mixtures are obtained by wet ball milling during 2 h. It evidences that whereas the wet ball milling, the form of exfoliated kaolinite is maintained [49]. Obtaining a highly reactive kaolin becomes relatively simple in comparison to kaolin from delamination by grinding. Beside, intercalation proved to maintain morphological characteristics comparable to that of the initial kaolinite.

## 5. Conclusion

The thermal transformations of intercalated kaolin with urea occur with several mechanisms depending on temperature. XRD and IR studies evidence the effectiveness of urea intercalation and bonding in interlayers. Whereas the simple intercalation

methods by aqueous mixing and ball milling, the intercalation degree attains 72% and 69% respectively. This point is very important, supporting that high intercalation degree of kaolinite mineral can be attained in industrial processes using kaolin or kaolinitic clays.

Obtained results by IR, DSC and TG methods as by thermochemical studies provide complementary details on structural and physical transformation when intercalated kaolin is heated. At expanded interlayers, bonds are formed between inner-surface hydroxyls of kaolinite and NH groups of urea that contribute to obtain physical properties of intercalated kaolinite similar to that of delaminated kaolinite by intensive grinding.

From thermal analyses, successive structural modifications with temperature and particularly, the reduction of dehydroxylation temperature is determinant in temperatures and kinetics of structural transformations and in rate of sintering densification. Above 1000 °C, it induces changes in the relative importance of competitive processes of densification and recrystallization. Intercalated kaolinite behaves similarly to delaminated kaolinite by intensive grinding that reduces the sintering temperature of more than 25 °C, accelerating the densification rate. Such temperature shift is sufficient to induce a significant reduction of the specific energy consumption during large scale manufacturing of clay ceramics for building.

## References

- [1] Fédération Française des Tuiles et Briques (FFTB), 2014. <http://www.fftb.org/diffusion/>>.
- [2] Junxia Peng, Yulin Zhao, Xibao Jiao, Wenxia Zheng, Guo Zeng, CO<sub>2</sub> emission calculation and reduction options in ceramic tile manufacture. *Polish Ceram. Energy Proc.* 16 (2012) 467–476.
- [3] H. Cheng, Q. Liu, J. Yang, X. Du, R.L. Frost. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes—a review. *Thermochim. Acta* 243 (2017) 3–11.
- [4] H. Cheng, Q. Liu, J. Yang, X. Du, R.L. Frost. Influencing factors on kaolinite-urea intercalation complexes. *Appl. Clay Sci.* 2918 (50) (2016) 479–483.
- [5] R.L. Frost, J. Kozáň, L. Kornd, T.J. Klugeberg. Raman spectroscopy of urea and urea-intercalated kaolinites at 77 K. *Spectrochim. Acta A* (1999) 1861–1864.
- [6] A. Kalyandina, I. Zylina, V. Matroka, M. Malozemov, J. Muzic. PVC urethane hybrids based on kaolinite/urea intercalates. in: *The 16th International Conference on Quantum, Nano and Micro Technologies*, 2013, pp. 109–113.
- [7] M. Tsutsui, J.S. Gillet. Kaolinite properties, structure and influence of metal cations on pH. *Appl. Clay Sci.* 23 (2007) 113–118.
- [8] E.P. Wootton, C.B. Fukumachi, F. Wipperfurth, A.S. Murguchi. Dehydrated halloysite intercalated mechanically with urea: thermal behavior and structural aspects. *J. Colloid Interface Sci.* 338 (2009) 674–678.
- [9] S. Akita, J. Kozáň, L. Kornd, V. Vozvigner. Kaolinite-ices complexes obtained by mechanochemical and aqueous temperature techniques—a comparative study. *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 367–373.
- [10] M. Vachalova, M. Rieder, V. Matroka, P. Gajdosik, A. Siva. Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite-urea complexes. *Appl. Clay Sci.* 35 (2006) 180–188.
- [11] R.L. Latham, J.L. White. Infrared studies of hydrogen bonding interactions between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea. *J. Colloid Interface Sci.* 196 (2) (1984) 327.
- [12] J. Kozáň, R.L. Frost, L. Kornd, L. Kocin, J. Hroch. Thermogravimetric investigations on intercalated kaolinites. *J. Therm. Anal. 51 (1998) 467–475.*
- [13] D.L. Smith, M.S. Millard, J.J. Zuckerman. Mechanism for intercalation of kaolinite by alkali acetate. *Science* 131 (1958) 741–743.
- [14] G.J. Charbonnet, J.S. Whitton, G.C.C. Clavidge, R.C.G. Thong. Intercalation method using hexamethyl for differentiating halloysite from kaolinite. *Clay Clay Miner.* 32 (1984) 247–248.
- [15] R.C.G. Thong, G.J. Charbonnet, J.S. Whitton, G.C.C. Clavidge. Comparison of intercalation methods for differentiating halloysite from kaolinite. *Clay Clay Miner.* 32 (1984) 249–254.
- [16] F. Teyssie, M.D. Ruiz Cruz. Factors influencing the intercalation degree (reactivity) of kaolin minerals with potassium acetate, potassium dimethyl sulfoxide and hydrazine. in: *Clay Miner.* 39 (2004) 193–205.
- [17] A. Weiss. A search of Chinese porcelain manufacturers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 697–702.
- [18] S. Varic, H. Cross. Introduction to Organic-Clay Complexes and Intercalations. Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 29–111.
- [19] R.J. Piant, H.L. Webb. Sampling and analysis of Kjo-2 B well-cryszallized kaolin master clay. *Clay Clay Miner.* 41 (1993) 514–518.
- [20] F.H. Parnes. *Rice Ceramics: Technology and Applications*. McGraw-Hill, 1976. ISBN-13: 978-006755823.

- [21] Qishi Liu, Xuefeng Zhang, Hongfei Cheng, Ding Wang, Xiangqiang Li, Xueping Han. Thermal behavior of kaolinite-urea intercalation complex and molecular dynamics simulation for urea molecule intercalation. *J. Therm. Anal. Calorim.* 117 (2014) 189–196.
- [22] S. Okajima, A.M. Posner, J.P. Quirk. The intercalation of polar organic compound into kaolinite. *Clay Miner.* 8 (1970) 381–424.
- [23] R.L. Lobkov, J.L. White. Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea. *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 127–152.
- [24] R. Balas, A. Marco Satta, F. Monti, C. Caris. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *Am. Mineral.* 86 (2001) 1321–1330.
- [25] S.M. Burns. Single selective sorbents based on clay minerals—a review. *Clay Clay Miner.* 37 (1989) 383–405.
- [26] A.L. Hawthorn. A Thermal Analysis of Organo-Clay Complexes. Mineral Technol. New York, 2002, pp. 273–344.
- [27] U. Shadi, M. Strubberg, S. Yano, M.M. Younis, G. Korte, A. Rahn. Thermal analysis of zeolite and pillared zeolite loaded with butylamine. *Clay Miner.* 25 (1990) 187–193.
- [28] P. Aguilera, E. Galan, R.L. Trevell. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. *Clay Miner.* 41 (2006) 811–822.
- [29] R.L. Lobkov, J.L. White. Infrared studies of hydrogen groups in intercalated kaolinite complexes. *Clay Clay Miner.* 12 (1963) 289–315.
- [30] R. Tsunoi, F. Iwata-Banayashi, F. Blanchard. Significance of kinetic theories on the reorganization of kaolinite. *Thermochim. Acta* 451 (2006) 99–104.
- [31] O. Cosman, K. Gomboczi, J.P. Bennett, F. Blanchard. Shape, size and composition of kaolinite microplatelets from a rapidly oriented kaolin. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2359–2376.
- [32] O. Cosman, K. Gomboczi, J.P. Bennett, F. Blanchard. The influence of heating rate on the thermal behaviour and kaolinite formation from a kaolin raw material. *Ceram. Int.* 27 (2001) 517–522.
- [33] F. Pálfi, E. Székely, Y. Oprea, M. Hossain, J. Hrabica, J. Brandner. The kinetics of Fe–Si apyrot phase crystallization from calcined kaolin. *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 2596–2606.
- [34] Hongfei Cheng, Qishi Liu, Jue Yang, Xiangqiang Ma, Ray L. Frost. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes—a review. *Thermochim. Acta* 545 (2012) 1–11.
- [35] M. Bellero, A. Coabitoni, G. Artali, S.M. Clark. Kinetic study of the kaolinite-urea reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation. *Phys. Chem. Miner.* 22 (1995) 207–214.
- [36] K.C. Mackenzie. Single phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets. In: R.C. Mackenzie (Ed.), *Differential Thermal Analysis*. Academic Press, London, 1976, 438–37.
- [37] J.G. Calvete, M. Edulov. Kinetics of dehydroxylation and evolution of the crystallinity of kaolinite. *Thermochim. Acta* 70 (1983) 237–247.
- [38] R. Ghada, M. Ghadik, Characterization of the apyrot phase from  $SiO_2-Al_2O_3$  mixtures and the formation process of mullite. *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1996) 652–656.
- [39] E. Erman, K. Yildiz, N. Toplan, H. Orkan Toplan. The non-isothermal kinetics of mullite formation in mechanically activated kaolinite-alumina ceramic system. *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 1203–1208.
- [40] A. Gualloni, M. Bellero, G. Artali, S.M. Clark. Kinetic study of the kaolinite-urea reaction sequence. Part II: mullite formation. *Phys. Chem. Miner.* 4 (1995) 215–222.
- [41] E. Nagy, J. Kratoch, E. Horváth, V. Vághágyi. Kaolinite-urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques—a comparative study. *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 367–373.
- [42] Einar Tammelin, Heikki Tarkenton, Sisko-Markkula, Katri Lehto. Determination of kaolinite by intercalation of urea. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 50 (1982) 178–181.
- [43] J. Gomboczi, T. Koppert, J. Medved, I. Varga. Isothermal dilatometric study of sintering in kaolin. *Int. J. Thermophys.* 25 (2004) 1941–1958.
- [44] E. Yaman, A. Kizmaz, F. Müezzeli, P. Yılmaz, C. Leventli. Use of nonisothermal dilatometry for the assessment of the sintering kinetics during sinterization of three kaolinitic clays from Cappadocia. *J. Therm. Anal. Calorim.* 98 (2009) 757–763.
- [45] J.A. Pook, A.P. Tuncali. Formation of mullite from air-dried mullite and kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2307–2312.
- [46] A.K. Chakraborty. DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region. *Thermochim. Acta* 398 (2003) 203–209.
- [47] P. Pálfi, F. Székely, Y. Oprea, J. Hrabica, J. Brandner. Crystallization of apyrot phase from intercalation: the nonisothermal thermogravimetric (DTG) study. *Phys. Technol.* 243 (2013) 40–45.
- [48] K. Sawai, M. Terada-Doyri, F. Blanchard. Anomalous kinetics of the kaolinite to mullite reaction sequence in multilayer ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 243–249.
- [49] M. Valdivia, M. Becker, F. Manjiva, P. Caporaso, A. Silva. Evaluation of determination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite-urea intercalates. *Appl. Clay Sci.* 35 (2007) 108–118.

## Annexe 2: Developpement of ceramics silicates based clays of Senegal: physicochemical characteristics and consolidation

PROCEEDINGS OF PLUMEE 2015

### DEVELOPPEMENT OF CERAMICS SILICATES BASED CLAYS OF SENEGAL: PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS AND CONSOLIDATION

MARTHE TATIANA DIATTA<sup>1,2</sup>, GISELE LAURE LECOMTE-NANA<sup>3</sup>,  
DIOUMA KOBOR<sup>1</sup>, OUMAR SOCK<sup>1</sup>, PHILIPPE BLANCHART<sup>2</sup>,  
DOROTHEE AZILINON<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM), Université Assane SECK de  
Ziguinchor BP 523 - SENEGAL

<sup>2</sup>Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS, UMR  
CNRS 7315), Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI), Centre  
Européen de la Céramique - 12, rue Atlantis - 87068 Limoges Cedex - FRANCE

<sup>3</sup>Laboratoire d'Energétique Appliquée (L.E.A), Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar  
BP 3085 Dakar-Fann, SENEGAL

**Abstract:** This study is devoted to exploring the possibility of using two clays in southern Senegal in the local ceramic industry. The chemical and mineralogical compositions; their density and specific surface area are used to classify them as Kaolino-illite clays or Kaolino-smectite. Those phases are detected during the thermal analysis. The mechanical properties are low and adding an organic biopolymer increases the flexural strength from 28% to 100% even if it does not reaches the standard bricks and tiles. Prospects are adding potassium and sodium fluxes to accentuate the densification and lower the cooking temperature.

**Keywords:** silicate ceramics, clay minerals, biopolymer, unidirectional pressing, consolidation.

#### 1. INTRODUCTION

L'utilisation des minéraux argileux dans l'industrie de la céramique est tributaire de la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques et technologiques. Leur importance dans cette industrie résulte de leurs propriétés plastiques et de la propriété que possède le produit façonné à garder sa forme. La complexité des transformations que subit le produit façonné, dépend de la composition chimique et minéralogique de la matière première, de la nature et de la teneur des impuretés présentes [1]. La température de cuisson des céramiques silicatées est généralement entre 900 °C et 1400 °C [1] [2]. Beaucoup de recherches sont faites pour réduire la température de frittage par l'ajout de fondants [3] [4], de matières organiques [4].

Dans l'objectif d'utiliser deux argiles prélevées au sud du Sénégal dans l'industrie céramique locale, elles ont subi des caractérisations chimiques (ICP et EDS), structurales (DRX, IR), thermiques (ATD/ATG, TMA) et physiques (résistance à la flexion et conductivité thermique) à l'état brut, à 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C et 1300 °C sans et après ajout de polymère naturel. Ces argiles sont ensuite comparées à d'autres argiles commerciales ou non de pays africains et de la France, prises dans la littérature.

#### 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les deux matières premières proviennent du sud du Sénégal. Elles ont été respectivement étiquetées NM (argile rouge à l'état brut de Ziguinchor, Néma) et MN1 (argile grise claire à l'état brut de Tambacounda, MalèmeNiani).

2.1. Evaluation des paramètres physiques

2.1.1. Pycnomètre à hélium

Le pycnomètre à gaz d'hélium permet de déterminer de façon précise le volume d'un échantillon solide (massif, divisé ou poreux) de masse connue permettant d'accéder à sa masse volumique.

2.1.2. Surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller)

La détermination de la surface spécifique a été faite avec des échantillons dégazés à 200 °C pendant une nuit jusqu'à une pression minimale de 50 mbar. Le dispositif BET TriStar 3020 équipé du logiciel triStar II 3020 a été utilisé.

2.1.3. Porosité

La porosité (P) a été évaluée par calcul géométrique selon l'équation (1):

$$P = \frac{V_{pore}}{V_{app}} = 1 - \frac{m_{app}}{\rho_{mat} \times V_{app}} \quad (1)$$

où  $V_{app}$ ,  $m_{app}$  et  $\rho_{mat}$  représentent respectivement le volume apparent, la masse apparente et la masse volumique apparente.

2.2. Les moyens de caractérisations structurales

2.2.1. Analyse chimique élémentaire

La composition chimique a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES). Les argiles sont dissoutes dans une solution aqueuse (100 ml) contenant de l'acide nitrique (2 ml) et de l'acide fluorhydrique (6 ml) sous une pression de 60 bars avec un gas de 0,8 bars/s, une rampe de 20 min, un palier de 30 min, une puissance de 900 W à la température de 240°C.

2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Un diffractomètre SIEMENS, d'un montage du système D5000 en géométrie Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  a permis d'obtenir des diffractogrammes sur une plage angulaire ( $2\theta$ ) allant de 3° à 65° avec un pas de 0,02 degré pour un temps d'acquisition de 1h22min.

2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive (EDS)

Le microscope Cambridge S260 d'une capacité de résolution 5nm sous une tension d'accélération fixée à 15 kV a été utilisé pour évaluer la microstructure des échantillons et leur composition chimique par EDS.

2.2.4. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD/ATG)

Les résultats ont été obtenus grâce à un dispositif Setrys 24 équipé d'un logiciel Setsoft 2000. Les analyses sont effectuées sous air sec avec une vitesse de montée à 5 °C/min jusqu'à la température maximale désirée sans palier et le refroidissement à la vitesse 20 °C/min.

2.2.5. Analyses dilatométriques

Le dilatomètre vertical SETARAM (TMA 92), équipé d'un logiciel Setsoft 2000 a été utilisé. Les rampes ont été faites sous air sec avec une vitesse de montée de 5 °C/min et 5 °C/min pour la descente sans palier.

2.3. Les propriétés d'usage

2.3.1. La conductivité thermique

La conductivité thermique a été déterminée par la méthode du Hot Disk à l'aide d'un analyseur Hot Disk TPS 1500 et d'une sonde Kapton 5465 (jusqu'à 180 °C, rayon 3,189 mm).

2.3.2. La résistance à la flexion

La résistance à la flexion trois points des échantillons a été obtenue grâce à une presse hydraulique EZ20.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation des matières premières brutes

Les compositions chimiques élémentaires et minéralogiques données par le tableau 1 révèlent que nos argiles sont essentiellement constituées de kaolinite, de quartz, de montmorillonite, d'illite et de goéthite, et leur composition chimique et minéralogique sont assez proches. Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dénote la présence de silice libre.

	Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Composition chimique (%)	NM	60,42	13,99	3,88	0,98	0,44	0,30	0,21	5,75	
	MN1	61,43	14,84	1,25	1,12	0,56	0,67	0,33	5,58	
Composition minéralogique (%)	NM	Kaolinite (42 ±2 %), Quartz (40 ±2 %), Montmorillonite (8 ±2 %), Illite (4 ±1 %), Goethite (8 ±1 %)								
	MN1	Kaolinite (60 ±2 %), Quartz (33 ±2 %), Montmorillonite (8 ±2 %), Illite (8,5 ±1 %), Goethite (2 ±1 %)								

Tableau 1. Composition chimique et minéralogique des argiles

La composition chimique a permis de comparer nos argiles avec d'autres matières argileuses présentes en non dans l'industrie commerciale céramique dans certains pays africains et de la France grâce au diagramme simplifié d'Augustinik. Ce diagramme, donné à la figure.1, montre que nos argiles sont pauvres en oxydes alcalins et alcalino-terreux. Il faudra envisager un apport de composés fondants supplémentaires en vue d'une exploitation industrielle. Toute fois, nous avons caractérisé le comportement en température de ces argiles afin de mettre en évidence leurs spécificités.

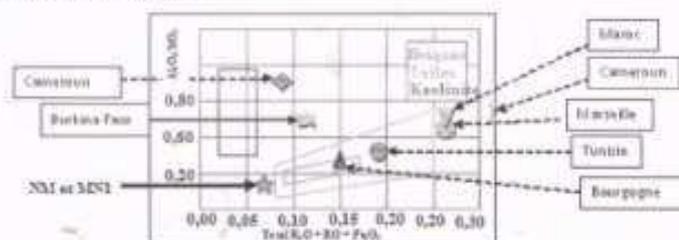


Fig.1. Diagramme simplifié d'Augustinik donnant la position actuelle de nos argiles.

3.2. Comportement en température de nos argiles

Le tableau 2 révèle que la masse volumique, la surface et la porosité de nos argiles varient très peu lors du frittage montrant ainsi une faible densification des matériaux. Cependant, l'évolution de leur surface spécifique BET avec la température de cuisson montre que la consolidation des produits élaborés est bien effective à partir de 1000 °C et augmente avec la température.

Tableau 2. Quelques paramètres physiques des produits argileux mise en forme par pressage

Argile	Masse volumique (±0,01 g/cm <sup>3</sup> )	Surface spécifique (±0,1 m <sup>2</sup> /g)	Porosité (%)
NM <sub>300°C</sub>	2,62	19,7	32,79
NM <sub>1000°C</sub>	2,76	10,1	29,39
NM <sub>1200°C</sub>	2,69	9,3	29,06
NM <sub>1300°C</sub>	2,69	0,6	28,05
NM <sub>1400°C</sub>	2,73	0,1	26,11
Argile	Masse volumique (±0,01 g/cm <sup>3</sup> )	Surface spécifique (±0,1 m <sup>2</sup> /g)	Porosité (%)
MN1 <sub>300°C</sub>	2,58	19,7	30,5
MN1 <sub>1000°C</sub>	2,67	7,3	26,23
MN1 <sub>1200°C</sub>	2,65	3,2	25,25
MN1 <sub>1300°C</sub>	2,65	0,3	24,80
MN1 <sub>1400°C</sub>	2,67	0,1	23,95

La faible densification de nos matériaux a fortement affecté la résistance à la flexion trois points. Une alternative est alors menée pour améliorer cette résistance par l'ajout d'un biopolymère naturel très disponible dans les pays tropicaux et particulièrement au sud du Sénégal. Cet ajout augmente la résistance à la flexion trois points de 28 % à 1000 °C pour NM donné à la figure. 2. Cette tendance est aussi notée avec l'argile MN1. Nous trouvons

que cette augmentation est intéressante même si jusqu'à là la résistance reste toujours inférieure à la norme des briques et tuiles [6].

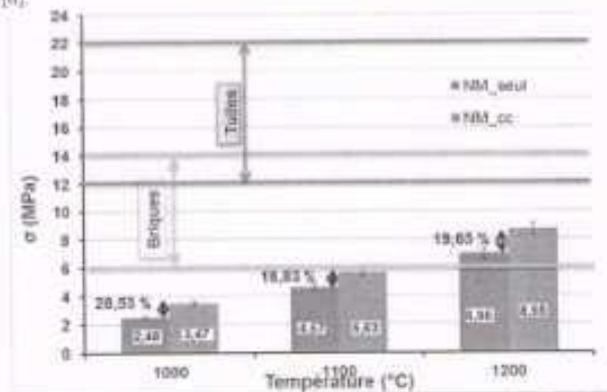


Fig.2. La résistance à la flexion trois points de l'argile NM sans et avec ajout du cordofolia

#### 4. CONCLUSION

L'objectif de ce travail est de valoriser les matières premières argileuses du Sénégal en proposant des céramiques silicatées adaptées aux besoins des pays tropicaux.

La caractérisation de ces matières premières à l'état brut montre que leurs compositions chimiques et minéralogiques sont assez proches. Par ailleurs, leur teneur élevée en quartz permet de les classer dans le groupe des argiles maigres.

En température, les échantillons ont une porosité moyenne de 27 % et de faibles propriétés mécaniques. Ces dernières peuvent être justifiées par une faible formation de phase vitreuse. Quant à la conductivité thermique, elle reste satisfaisante et inférieure à 0,5 W/(m.K) à 1000 °C.

La modification de la formulation par ajout d'un biopolymère organique naturel entraîne une augmentation de la résistance à la flexion de 28 % à 1000 °C.

Nos perspectives à court et moyen termes sont alors l'ajout de fondants potassique et sodique en faible quantité en vue d'atteindre les normes relatives aux matériaux pour le bâtiment tout en abaissant la température de frittage. Cette démarche de valorisation s'inscrit de ce fait dans une logique de développement durable tant sur les aspects social, économique qu'environnemental.

#### RÉFÉRENCES

- [1] Blanchart, P., n4800 Les Céramiques silicatées, Techniques de l'Ingénieur 2014, p. 1-18.
- [2] KORNMANN, M., Matériaux de terre cuite – Matières de base et fabrication, Techniques de l'Ingénieur 7200038948 – université de Limoges // 164.81.216.75, 20 février 2015, p. 15-17
- [3] Sawadogo, M., Zerbo, L., Seynou, M., Sorgho, B., Ouédraogo, R., Technological properties of raw clay based ceramic tiles: influence of talc, Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry
- [4] Zerbo L., Sorgho B., Kam S., Soru J., Millingo Y., Guel B., Traoré K., Gormina M., Blanchart P., Comportement thermique de céramiques à base d'argiles naturelles du Burkina Faso, Journal de la Société Quasi-Africaine de Chimie, 2012, 34, 48-56.
- [5] Qin, J., Cui, C., Cui, X., Hussain, A., Yang, C., Yang, S., Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of monolithic ceramic at low sintering temperature, Ceramics International, vol.41 (2015) p. 5648-5655.
- [6] Gouro-Doubé, H., Lecomte-Nana, G., They, F., Peyratout, C., Anger, B., Levacher, D., Characterization and valorization of dam sediment as ceramic materials, International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJETT), vol.4, 2014, p. 84-91.

---

**Annexe 3: Prix reçus au cours de cette thèse**

1<sup>er</sup> prix de la présentation orale au  
Workshop Casamansun mai  
2014, Ziguinchor, Sénégal

1<sup>er</sup> prix de la présentation orale au  
Colloque du Groupe Français des  
Argiles (GFA) mai 2015,  
Clermont-Ferrand, France

2<sup>nd</sup> prix du concours national:  
Ma Thèse en 180 secondes en  
juillet 2015, Dakar, Sénégal

---

## RESUME

Le but de cette étude est d'explorer la possibilité d'utiliser trois argiles dans l'industrie céramique locale au Sénégal. Une argile rouge (NM) et deux argiles grises (MN1) et (MN2) proviennent respectivement de la région de Ziguinchor à Néma et de Tambacounda à Malème Niani.

L'étude concernant les caractéristiques physico-chimiques des argiles, indique que les compositions chimique et minéralogique contiennent la présence de quartz, de kaolinite, d'illite, de montmorillonite et de goéthite. Leurs caractéristiques structurales et leurs surfaces spécifiques sont similaires. Leur caractéristiques minéralogiques mènent à un classement dans les groupes des argiles kaolino-illite ou kaolino-smectique. Par des analyses thermiques, les températures de transformations thermiques caractéristiques des phases ont été bien identifiées

La mise en forme par pressage uniaxial des poudres humidifiées et granulées de ces argiles a été optimisée. Les propriétés d'usage des produits frittés ont été mesurées indiquant que les propriétés mécaniques sont limitées, bien que la mullite et la cristobalite constituent les phases minérales majoritaires des microstructures. La porosité a été mesurée après frittage à différentes températures (1000°C, 1100°C et 1200°C), variant de 25% à 30% et diminuant peu avec l'augmentation de la température de frittage. Dans l'ensemble, les résultats révèlent que ces argiles prises à l'état brut ne possèdent pas toutes les caractéristiques satisfaisantes pour la production de briques et tuiles.

Pour améliorer les propriétés mécaniques, une substance éco-durable organique, le *Cola Cordifolia*, a été ajoutée aux argiles. Cet additif induit une augmentation de 28% de la résistance mécanique de l'argile rouge (NM) après cuisson à 1000°C, atteignant la valeur minimale de la norme concernant les briques.

Finalement, d'autres pistes d'amélioration des propriétés d'usage ont été explorées telles que l'ajout de l'urée et de fondants potassique et sodique. Ces ajouts ont permis d'accentuer la densification des matériaux de terre cuite pour la production de briques.

## Abstract

The aim of this study is to explore the possibility of using three clays for the local ceramic industry in Senegal. We used a red clay (NM) and two gray clays (MN1) and (MN 2) from the region of Ziguinchor in Nema and Tambacounda in Niani Maleme, respectively.

The study of the physicochemical characteristics of clays indicates that the chemical and mineralogical compositions contain the presence of quartz, kaolinite, illite, montmorillonite and goethite. Their structural characteristics and their surface areas are similar. Their mineralogical characteristics lead to a classification in groups of Kaolino-illite clays or Kaolino-smectite. By thermal analysis, typical phase transformation temperatures were well identified.

The shaping by uniaxial pressing of moistened and granulated powders of clays was optimized. The properties in use of the sintered products were measured indicating that the mechanical properties are limited, although cristobalite and mullite constitute the major mineral phases in microstructures. Porosity was measured after sintering at different temperatures (1000°C, 1100°C and 1200°C), ranging from 25% to 30% and with a little lowering with increasing the sintering temperature. Overall, results indicate that these clays do not attain satisfactory characteristics for the production of bricks.

To improve the mechanical properties, an organic eco-sustainable substance, the *Cola Cordifolia*, has been added to clays. This additive induces a 28% increase of the mechanical strength of the red clay (NM) after firing at 1000°C, reaching the minimum value of the standard for bricks.

Finally, other areas for improvement of properties in use were explored such as the addition of urea and potassium or sodium fluxes. These additions have helped the increase of densification of clay materials for the production of bricks.