

Université de Limoges

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale

Sciences et Ingénieries en Matériaux,

Mécaniques, énergétiques et Aéronautique

Thèse de DOCTORAT

En matériaux céramiques et traitement de
surface



Université de Sfax

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax

Ecole Doctorale

Sciences et Technologies

Thèse de DOCTORAT

Génie Aménagement de l'Environnement

THESE EN COTUTELLE

Présentée à

L'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

Génie de l'Environnement et de l'aménagement

Géologie

Par

Samira SELMANI

FORMULATION DE LIANTS ALUMINOSILICATES A PARTIR DE DIFFERENTES ARGILES TUNISIENNES

Soutenu le 01/06/ 2015, devant le jury composé de :

Jury :

Président:

BENZINA Mourad

Professeur de l'université de Sfax-ENIS

Rapporteurs:

BAKLOUTI Samir

Professeur de l'Université de Sfax-ENIS

RENAUDIN Guillaume

Professeur de l'Université, (HDR)-ENSCCF

Encadrant:

BOUAZIZ Samir

Professeur de l'Université de Sfax-ENIS

ROSSIGNOL Sylvie

Professeur de l'Université, (SPCTS), ENSCI Limoges

Examineur:

JOUSSEIN Emmanuel

Maître de Conférences GRESE Limoges

Invité:

IDRISS Alia

Directeur au Centre Tunisien CTMCCV-Tunis

Dédicaces

A Mes chers parents

En témoignage de ma reconnaissance pour leurs sacrifices

A Mes Encadrants

A Toute ma famille

A Tous mes amis

A Tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention de cotutelle entre le laboratoire GEMH/SPCTS de l'ENSCI rattaché à l'Université de Limoges et le Laboratoire 3E de l'ENIS de l'Université de Sfax sous la direction des deux professeurs **Sylvie ROSSIGNOL** et **Samir BOUAZIZ**;

Je remercie Monsieur **David Stanley SMITH**, directeur du GEMH, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire au cours de ma thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Mourad BENZINA**, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail: Messieurs **Guillaume RENAUDIN**, Professeur – (HDR) d'AUBIERE, et **Samir BAKLOUTI**, Professeur à la Faculté de Sciences de Sfax, pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi que Monsieur **Emmanuel JOUSSEIN**, Maître de Conférences GRESE de Limoges, pour avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examineur de thèse.

Je voudrais également adresser un très grand merci à mes encadrants de thèse, **Sylvie ROSSIGNOL** et **Samir BOUAZIZ**, ainsi qu'**Alia DRISS** (même si ce n'était pas officiel), pour la confiance, l'écoute et l'aide qu'ils m'ont apporté depuis l'attribution de la thèse jusqu'à cette dernière version du manuscrit. Merci pour votre temps et votre énergie dépensés à comprendre ces matériaux qui nous auront bien tourmentés.

Je suis redevable à Madame **Sylvie ROSSIGNOL**, pour l'honneur qu'elle m'a fait d'encadrer ce travail, pour sa disponibilité, pour son écoute, pour ses grandes qualités pédagogiques ainsi que pour sa rigueur scientifique, pour l'aide très précieuse et l'intérêt constant qu'elle a bien voulu montrer pour ce travail qu'elle a guidé par de judicieux conseils, qui a bien su me communiquer pour mener au mieux cette étude;

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur **Samir BOUAZIZ**, il n'a ménagé ni son temps, ni ses conseils avisés pour permettre le déroulement et l'aboutissement de ce travail. Son humanité doublée de son sens élevé de l'organisation et de la rigueur m'ont été d'un bénéfice inestimable. J'aurai beaucoup appris à ses côtés;

Je profite de l'occasion qui m'est offerte pour remercier encore Monsieur **Emmanuel JOUSSEIN**, pour ses judicieux conseils lors des analyses par diffraction des rayons X et Spectroscopie Infrarouge (IRTF);

Je suis très reconnaissante envers Madame **Alia DRISS**, directeur au centre Technique des Matériaux de Construction de Céramiques et des Verres (CTMCCV-Tunis) qui a accepté de participer au jury de cette thèse. Et j'ai eu beaucoup de plaisir à écouter ses nombreux conseils;

Je tiens à remercier particulièrement **Pamela BATHIAS**, secrétaire du GEMH/SPCTS, pour son dévouement et sa disponibilité au travail;

J'adresse un très grand merci à mes collègues, compagnons (anciens et nouveaux) du laboratoire et des bureaux voisins: **Alexender AUTEF**, **Elodie PRUD'HOME**, **Najet ESSAIDI**, **Fabrice GOUNY**, **Leuticia VIDAL**, **Ameni GHARZOUNI** et **William...**, pour leurs soutiens au cours de toutes ces années passées ensemble à Limoges;

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier, l'ensemble du personnel de l'ENSCI, techniciens et personnels administratifs de Limoges avec qui j'ai eu le plaisir de travailler;

Mes remerciements vont également à Madame **Mathilde Lecomte**, de l'école doctorale de Limoges pour ses conseils et pour son aide administrative;

J'exprime ma profonde gratitude au directeur générale monsieur **Mounir BAHRI**, **Yassine KHMIRI** (Ingénieur) et à tous le personnel du centre Technique des Matériaux de Construction de Céramiques et des Verres (CTMCCV-Tunis);

Je dis merci à tous mes camarades doctorants, à l'ENI-Sfax: **Soumaya**, **Amal**, **Sahar**, **Emna**, **Amira**, **Zahra**, **Marwa**,² pour la bonne ambiance qu'ils ont su entretenir au cours de cette année passée ensemble;

Merci pour l'**Université de Limoges-France** et l'**Université de Sfax-Tunisie**;

Enfin, merci bien à **ma Mère** et **mon Père** qui m'ont apporté le soutien affectif et moral dont j'avais besoin pour conclure ce travail et **Dieu** merci.

MERCI à tous.

Résumé

Ce travail est basé sur la synthèse d'un liant aluminosilicaté de type géopolymère à partir de différentes argiles tunisiennes. Afin de comprendre les mécanismes de géopolymérisation, une première étape a concerné la caractérisation des matières premières argileuses par différentes méthodes d'analyses ainsi que leur comportement vis-à-vis du traitement thermique. La faisabilité des matériaux consolidés a été étudiée afin de comprendre le rôle des minéraux associés et la granulométrie de l'argile, en présence d'une solution de référence et de sources aluminosilicatées connues, sur les produits synthétisés. Afin d'identifier le rôle de la solution alcaline, de nouvelles formulations ont été élaborées et comparées aux précédentes en présence des argiles tunisiennes. Plusieurs techniques ont été réalisées pour évaluer les matériaux au cours de leur formation par spectroscopie infrarouge et après consolidation par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et analyse thermique. Leurs propriétés mécaniques ont été testées par compression.

Mot clés: Liants aluminosilicatés, argile/métakaolin, calcite, traitement thermique, réaction de polycondensation, spectroscopie infrarouge.

Abstract

This work is based on the synthesis of geopolymers from different Tunisian clays. In order to understand the geopolymerization mechanisms two steps are established. The first is relate to the characterization of the raw clays materials through different analyzes and their behavior with thermal treatment. The second involve around the study of geopolymers feasibility in order to understand the role of associated minerals and particle size, in the presence of a reference solution and aluminosilicate sources, on the synthesized products. To identify the role of the alkaline solution, new formulations have been developed and compared with previous one in the presence of Tunisian clays. Several techniques are used to characterize the materials during their formation: Infrared Spectroscopy, X ray diffraction, Scanning Electron Microscopy analysis and Thermal analysis. Their mechanical properties were tested by compression.

Keyword: Geopolymers, clay / metakaolin, calcite, thermal treatment, polycondensation reaction, Infrared Spectroscopy.

Table de Matières

Liste des Figures.....	v
Liste des Tableaux.....	viii
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....	4
I. INTRODUCTION	4
II. LES LIANTS GEOPOLYMERE.....	4
1. Définition des géopolymères	4
2. Structure des géopolymères	5
3. Mécanismes de la géopolymérisation	9
4. Propriétés d'usage.....	11
II. LES MATIERES PREMIERES	13
A. Les matières argileuses (source aluminosilicaté)	13
1. Définition de l'argile.....	13
2. Classification des minéraux argileux (phyllosilicate)	13
3. Les argiles tunisiennes (Etudes géologiques).....	16
a. Argile de Formation Aleg (A1): Kef.....	16
b. Argile de formation Douiret (A2): Tataouine	19
c. Argile de la formation Segui (A3):Gafsa	22
B. Les sources siliceuses	24
1. La solution alcaline	24
a. La solution de silicate de potassuim (SiK).....	24
IV. OBJECTIF DU TRAVAIL.....	27
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	27
Chapitre 2 : Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation	34
I. INTRODUCTION.....	34
II. LES MATIERES PREMIERES UTILISEES	34
III. PROTOCOLE EXPERIMENTAUX	35
1. Synthèse des matériaux consolidés	35
2. Nomenclature ou désignation des matériaux consolidés	35

IV. TECHNIQUE DE CARACTERISATION	36
1. Caractérisation physico-chimiques	36
a. Analyses thermique différentielle/thermogravimétrique (ATD/ATG) et dilatométrique ..	36
b. Analyse granulométrique.....	36
c. Mesure de la surface spécifique (BET) et de la masse volumique	37
d. Détermination de la mouillabilité (demande d'eau)	37
2. Caractérisations microstructurales et structurales.....	37
a. Diffraction des rayons X (DRX).....	37
b. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)	38
c. Microscopie électronique à balayage	40
3. Essai mécanique (compression)	40
 Chapitre 3 : Caractérisation des matières premières de type aluminosilicatés	44
I. INTRODUCTION.....	44
II. COMPOSES ALUMINOSILICATES TAMISES.....	44
1. Caractérisations physicochimiques	44
a. Composition chimique	44
b. Diffraction des rayons X	45
c. Spectroscopie infrarouge (IR)	46
2. Comportement en température	47
a. Analyse thermique différentielle.....	47
b. Analyse dilatométrique.....	49
3. Caractéristiques physico-chimiques, microstructurales et structurale des argiles calcinées .	51
a. Analyse granulométrique, mesure de la surface spécifique (BET) et de la masse volumique des	
poudres.....	51
b. Analyse par diffraction des rayons X	53
c. Analyse par microscopie électronique à balayage	55
 III. COMPOSES ALUMINOSILICATES DE TYPE KAOLINITIQUE	57
1. Caractérisations physicochimiques des différents métakaolins.....	57
2. Diffraction des rayons X.....	58
 IV. DISCUSSIONS	59
 V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	60
 VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	61
 Chapitre 4 : Solution SiK- KOH.....	64
I. INTRODUCTION.....	64

II. FAISABILITE DES MATERIAUX CONSOLIDES	64
1. A partir des Argiles A1, A2 et A3 calcinées	64
2. Rôle de l'ajout de différents métakaolins M1 et Ml	65
3. Influence de la granulométrie.....	68
III. CARACTERISATION DES MATERIAUX CONSOLIDES.....	69
1. Etude du mélange réactionnel.....	70
2. Structure et microstructure	72
a. Analyse par diffraction des rayons X	72
b. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	74
c. Comportement en température.....	76
3. Evaluation des propriétés mécaniques	80
IV. DISCUSSION	83
V. CONCLUSION	87
VI. Références bibliographiques	88
Chapitre 5 : Rôle de la solution alcaline ((SiO₂-KOH) et (SiK- KOH).....	87
I. INTRODUCTION.....	87
A. FAISABILITE DES MATERIAUX CONSOLIDES AVEC LA SOLUTION DU SILICE.....	87
1. A partir d'argile A1 avec les différents métakaolins M1, M2 et Ml	87
2. Suivi des mélanges réactifs par spectroscopie	89
3. Evaluation des propriétés mécaniques.....	90
4. Comportement en température.....	93
II. ROLE DE DEUX SOLUTIONS.....	96
1. Etude des mélanges réactionnels.....	96
2. Propriétés mécaniques	99
II. CONCLUSION	101
III. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	102
Conclusion Générale	103

Liste des Figures

<i>Figure 1. Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure 2. Coordination tridimensionnelle des centres de silicium décrite par la notation Q4 (mAl) d'Engelhardt [14].....</i>	<i>6</i>
Figure 3. Domaine d'existence de matériaux aluminosilicatés denses (I géopolymère, II gel, III matériaux sédimentaires et IV matériaux consolidés) [33].	8
<i>Figure 4. Les étapes essentielles de géopolymérisation (X. Yao et al 2009)</i>	<i>10</i>
<i>Figure 5. Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium et d'une couche tétraédrique, et (b) d'un octaèdre d'aluminium et d'une couche octaédrique [20].</i>	<i>14</i>
<i>Figure 6. Log lithostratigraphique de la formation Aleg []</i>	<i>17</i>
<i>Figure 7. Localisation géographique des échantillons d'argiles extrait de la carte géologique à 1/100 000 et 1/50 000.</i>	<i>18</i>
<i>Figure 8. Vue de détail des marnes de la formation Aleg (Région du Kef)</i>	<i>19</i>
<i>Figure 9. Log lithostratigraphique de la formation Douiret [65].....</i>	<i>20</i>
<i>Figure 10. Vue de détail des argiles de Douiret.</i>	<i>21</i>
<i>Figure 11. Log lithostratigraphique de la formation Segui (J. Stah, région de Gafsa)[]</i>	<i>22</i>
<i>Figure 12. Log lithostratigraphique de la formation Segui(région de gafsa) [].....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 13. Arrangement d'espèces monomériques (a), de métasilicate (b) et (c) répartition des différentes espèces d'acide silicique en fonction de la valeur du Ph du milieu (T = 25 °C).....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 14. (a) Valeur du déplacement chimique (²⁹Si) au sein des différentes unités structurales Qⁿ dans les solutions silico alcalins [] et (b) représentation schématique de quelques structures de silicate en milieu aqueux identifiées par RMN [].</i>	<i>26</i>
Figure 15. Protocole de synthèse des matériaux consolidé	Erreur ! Signet non défini.
Figure 16. Diffractogramme du métakaolin M1. (PDF files Q: Quartz (04-008-7651), A: Anatase (04-006-1918), M: Muscovite (04-012-1906)).	38
Figure 17. (A) Exemple d'acquisition de spectres FTIR et (B) évolution du nombre d'onde en fonction du temps d'acquisition obtenu pour l'échantillon ¹⁰_{3,16}M1.	39
Figure 18. (A) photo d'un essai de résistance à la compression et (B) valeurs de la contrainte en fonction du temps pour l'échantillon ¹⁰_{3,16} M1¹².	41
<i>Figure 19. Valeurs des rapports molaires (Al/Si, Ca/Si, Fe/Si et K/Si) pour les argiles A1, A2 et A3.</i>	<i>45</i>
<i>Figure 20. Diffractogrammes des rayons X des argiles brutes A1²⁵, A2²⁵ et A3²⁵, (PDF files Q : Quartz (04-008-7655), C : Calcite (01-085-1108), K : Kaolinite (04-012-5104), I : Illite (00-002-0050), (04-012-1540), M : Muscovite (04-015-3143), G :Gypse (04-015-4421), P : Palygorskite).</i>	<i>46</i>
<i>Figure 21. Spectres IRTF des argiles brutes A1²⁵, A2²⁵ et A3²⁵</i>	<i>47</i>
<i>Figure 22. Courbes d'analyse thermique (ATD - ATG) des argiles brutes (a) A1, (b) A2 et (c) A3.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure 23. Courbes d'analyse dilatométriques des argiles brutes (a) A1²⁵, (b) A2²⁵, et (c) A3²⁵.....</i>	<i>50</i>

Figure 24. Courbes des distributions en taille des particules des argiles brutes (a) A1 ²⁵ , A2 ²⁵ , A3 ²⁵ et calcinées à 550 °C (b) A1 ⁵⁵⁰ , A2 ⁵⁵⁰ , A3 ⁵⁵⁰ .	52
Figure 25. Diffractogrammes des rayons X des argiles brutes: A1 ²⁵ , A2 ²⁵ et A3 ²⁵ , et calcinées A1 ⁵⁵⁰ , A1 ⁷⁰⁰ , A1 ⁸⁰⁰ , A2 ⁵⁵⁰ et A3 ⁵⁵⁰ , (PDF files Q : Quartz (04-008-7655), C : Calcite (01-085-1108), K : Kaolinite (04-012-5104), I : Illite (00-002-0050), (04-012-1540), M : Muscovite (04-015-3143), G :Gypse (04-015-4421), P : Palygroskite .	53
Figure 26. Spectre IRTF des argiles calcinées A1 ⁵⁵⁰ , A2 ⁵⁵⁰ et A3 ⁵⁵⁰ entre 4000 et 500 cm ⁻¹ .	54
Figure 27. Photos MEB des différentes argiles brutes (A) A1 ²⁵ , (B) A2 ²⁵ et (C) A3 ²⁵ et calcinées (A) A1 ⁵⁵⁰ , (B) A2 ⁵⁵⁰ et (C) A3 ⁵⁵⁰ .	56
Figure 28. Diffractogrammes des rayons X des métakaolins : (a) M1, (b) M2, (c) M1, (PDF files Q : Quartz (04-008-7655), A : Anatase (04-016-2837), M : Muscovite (04-016-3068)).	58
Figure 29. Diagramme ternaire Si-Al-K des argiles ((■) A1, (▲) A2 et (◆) A3) et des métakaolins ((□) M1, (Δ) M2, et (◇) M1).	59
Figure 30. Valeurs de la mouillabilité en fonction du rapport ((Si/Al)*% meta) pour les échantillons: A1 ²⁵ (◆), A2 ²⁵ (■), A3 ²⁵ (▲), M1 (□), M2 (◇), et M1 (Δ).	60
Figure 31. Répartition des différentes formulations à base d'argiles à partir de la solution SiK+KOH (Si/K = 0,59) au sein du ternaire Si-Al-K/O.	65
Figure 32. Représentation au sein du ternaire Si-Al-K/O des différentes compositions réalisées à la température de 70 °C, à partir des argiles A1, A2, A3, pour le métakaolin M1 relatives à différentes valeurs de Si/K (a) 0,59, (b) 0,48, (c) 0,42 et pour le métakaolin MI de Si/K (d) 0,59.	67
Figure 33. Variation du nombre d'onde en fonction du temps pour les différentes formulations basées sur les granulométries (A, B) 125 et (C, D) 40 μm et pour deux rapports Si/K.	71
Figure 34. Diffractogrammes des matériaux consolidés synthétisés à partir du metakaolin M1 et des argiles (A) M1, M1-125, M1-A1, M1-A2, M1-A3, et (B). MI, MI-125, MI-A1, MI-A2, MI-A3 (avec Q : Quartz, C : Calcite, K : Kaolinite, I : Illite, M : Muscovite, P : palygorskite).	73
Figure 35. Photos MEB des matériaux consolidés à base du métakaolin M1, MI et des argiles calcinées à 550 °C et à granulométrie 40 μm (a) M1, (b) M1-A1, (c) M1-A2, (d) M1-A3, (e) MI, (f) MI-A1, (g) MI-A2 et (h) MI-A3.	75
Figure 36. Courbes d'analyse thermique des différentes compositions (40 μm) (a) $^{10}_{3,16}M1^{12}$, (c) $^{10}_{3,16}M1^{10}_{A12}^{550}$, (e) $^{10}_{3,16}M1^{10}_{A22}^{550}$, (g) $^{10}_{3,16}M1^{10}_{A32}^{550}$, MI (b) $^{15,6}_{3,16}MI^{12}$, (d) $^{15,6}_{3,16}MI^{10}_{A12}^{550}$, (f) $^{15,6}_{3,16}MI^{10}_{A22}^{550}$ et (h) $^{15,6}_{3,16}MI^{10}_{A32}^{550}$.	78
Figure 37. Courbes d'analyse dilatométrique en fonction de la température des différentes formulations (40 μm) (a) M1, M1-A1, M1-A2, M1-A3 et (b) MI, MI-A1, MI-A2, MI-A3.	79
Figure 38. Valeurs de contrainte en fonction du temps pour les formulations (A) (a) $^{10}_{3,16}M1^{12}$, (b) $^{10}_{3,16}M1^{10}_{A12}^{550}$ et (B) (a) $^{15,6}_{3,16}MI^{12}$, (b) $^{15,6}_{3,16}MI^{10}_{A12}^{550}$ à 7 jours (granulométrie de 40μm).	81
Figure 39. Valeurs de la contrainte à la rupture en fonction des différentes formulations à 7 jours.	82
Figure 40. Déplacement en FTIR de matériaux géopolymères en fonction des échantillons (40 μm) (■).	83
Figure 41. Valeurs de déplacement en fonction de la pente (granulométrie 40 μm) pour les formulations ((□) M1, (□) M1-A1, (□) M1-A2, (□) M1-A3 et (◇) MI, (◇) MI-A1, (◇) MI-A2, (◇) MI-A3).	84

Figure 42. Evolution de la valeur (a) du déplacement de la bande Si-O-M et (b) de la contrainte (à 7 jours) en fonction de la composition chimique (Si/(Al+K)) du mélange réactif pour l'ensemble des matériaux synthétisés (40 µm) ((■) M1, M1-A1, M1-A2, M1-A3 et (◆) MI, MI-A1, MI-A2, MI-A3)	86
Figure 43. Représentation au sein du ternaire Si-Al-K/O des différentes compositions réalisées à la température de 70 °C, à partir d'argile A1, pour les métakaolins M1 et M2 (Si/K = 0,42) et pour le métakaolin MI (Si/K = 0,59).	87
Figure 44. Variation du nombre d'onde en fonction du temps pour les différentes formulations KOH/SiO ₂ avec les deux rapports ((a, b) Si/K=0,42 pour M1 et M2 et (c) Si/K = 0,59 pour MI).	89
Figure 45. Essai de compression en fonction du temps pour les formulations (A) (a) $^{1,62}_{4,15}MI^{12}$, (b) $^{1,62}_{4,15}MI^{10}_{A1}$ 550 , (B) (c) $^{1,62}_{4,15}M2^{12}$, (d) $^{1,62}_{4,15}M2^{10}_{A1}$ 550 , et (C) (e) $^{2,52}_{4,68}MI^{12}$ et (f) $^{2,52}_{4,68}MI^{10}_{A1}$ 550).....	92
Figure 46. Valeurs de la contrainte à la rupture en fonction de différentes formulations à 7 jours.	93
Figure 47. Courbes d'analyses thermiques des différentes compositions à base des métakaolins et d'argile (A) ((a) $^{1,62}_{4,15}MI^{12}$, (b) $^{1,62}_{4,15}MI^{10}_{A1}$ 550 , (B) (c) $^{1,62}_{4,15}M2^{12}$, (d) $^{1,62}_{4,15}M2^{10}_{A1}$ 550 , et (C) (e) $^{2,52}_{4,68}MI^{12}$ et (f) $^{2,52}_{4,68}MI^{10}_{A1}$ 550) (40 µm).	95
Figure 48. Evolution de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la composition chimique (Si/(Al+K)) du mélange réactif pour l'ensemble des matériaux synthétisés (40 µm) avec les deux solutions alcalines ((■) M1, M1-A1, (◆) MI, MI-A1, et (●) M2, M2-A1).....	97
Figure 49. Valeurs de déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la pente (40 µm) pour les formulations avec les deux solutions alcalines (SiK/KOH (■) M1, (■) M1-A1, SiO ₂ /KOH (□) M1, (□), M1-A1, (◆) MI, (◆) MI-A1, (◇) MI, (◇) MI-A1 et (●) M2, (●) M2-A1, (○) M2, M2-A1(○)).	98
Figure 50. Evolution de la contrainte (à 7 jours) en fonction du rapport de la phase argileuse sur la réactivité de la solution alcaline pour les matériaux synthétisés ((■) M1, M1-A1, (◆) MI, MI-A1, et (●) M2, MI-A1).....	100
Figure 51. Valeurs de la contrainte (à 7 jours) en fonction de la pente (40 µm) pour les formulations avec les deux solutions alcalines (SiK/KOH (■) M1, (■) M1-A1, SiO ₂ /KOH (□) M1, (□), M1-A1, (◆) MI, (◆) MI-A1, (◇) MI, (◇) MI-A1 et (●) M2, (●) M2-A1, (○) M2, M2-A1(○)).	101

Liste des Tableaux

<i>Tableau 1. Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [39].....</i>	<i>16</i>
Tableau 2. <i>Données des différentes argiles et métakaolins</i>	<i>34</i>
Tableau 3. <i>Caractéristiques des différentes solutions alcalines utilisées.</i>	<i>34</i>
<i>Tableau 4. Compositions chimiques des argiles brutes en % molaire</i>	<i>44</i>
Tableau 5. <i>Valeurs des surfaces spécifiques, des masses volumiques et des mouillabilités des argiles brutes et calciné à 550 °C.....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau 6. Données physicochimiques des différents métakaolins (M1, M2 et M1).....</i>	<i>58</i>
Tableau 7. <i>Compositions et aspects des matériaux consolidés des argiles A1, A2 et A3 (125 µm) avec le métakaolin M1 et le mélange SiK+KOH.</i>	<i>68</i>
Tableau 8. <i>Compositions et aspects des matériaux consolidés à base des argiles calcinées (A1, A2 et A3), du métakaolin M1 et du mélange SiK+KOH (Si/K = 0,42) pour une granulométrie de 40 µm.....</i>	<i>69</i>
Tableau 9. <i>Compositions et aspects des matériaux consolidés de l'argile A1 (40 µm), du métakaolin (M1) et du mélange SiK+KOH (Si/K = 0,59).....</i>	<i>69</i>
Tableau 10. <i>Compositions et aspects des matériaux consolidés d'argile A1 avec les différents métakaolins (M1, M2 et M1).....</i>	<i>88</i>

Introduction

Le stockage géologique du CO₂ constitue une des voies privilégiées pour contribuer à limiter à court terme l'incidence des émissions anthropiques de gaz à effets de serre sur les changements climatiques. A l'ère du 20^{ème} siècle, et dans une démarche sociétale visant à diminuer l'impact environnemental de tout produit manufacturé, il apparaît nécessaire de mieux gérer les ressources naturelles (matières premières minérales ou organiques) et la consommation d'énergie associée à leur utilisation. A cet effet, plusieurs recherches évoluent vers le développement de nouveaux matériaux plus économiques et plus écologiques. Parmi ceux-ci, les matériaux de type géopolymère apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux cimentaire traditionnels de par leur stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides et/ou réducteurs.

Les géopolymères ont l'avantage de pouvoir être formulés à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin (kaolin calciné ou kaolin déshydraté), comme les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux ou d'autres minéraux naturels comme les argiles. Les minéraux argileux sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreuses applications industrielles, en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique. De plus, ces minéraux argileux sont couramment employés dans les peintures, pharmaceutiques, céramiques et dans le domaine de la poterie décorative. Parmi ceux-ci, les argiles kaolinitiques sous forme déshydroxylée, appelées métakolins sont les plus utilisées pour la fabrication des géopolymères.

La Tunisie est un pays sédimentaire présente dans la presque totalité parmi les pays qui possèdent des gisements importants d'argiles et encore sous exploitées comme celle provenant de la région de Kef située au nord ouest, le deuxième gisement provenant de la région de Tataouine située au sud-est, et la troisième argile provenant aussi de la région de Gafsa située au sud-ouest de la Tunisie. Actuellement, les argiles tunisiennes sont principalement utilisées dans l'industrie des céramiques traditionnelles. Des nouvelles voies de valorisations sont en cours et visent à tester les argiles locales en tant que matériau pouzolanique ou comme matière première pour l'élaboration de membranes microfiltration. Une voie encore non étudiée serait de les évaluer dans la formation de matériaux consolidés à température modérée.

En conséquence, ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique sur les caractéristiques des matières premières (argile et solution de silicate), ainsi que sur les mécanismes de formation, la structure et les propriétés d'usage des matériaux géopolymères. Le deuxième chapitre décrit les matières premières utilisées, les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisations mis en œuvre pour évaluer la faisabilité des matériaux consolidés. Dans le troisième chapitre, est assemblé et discuté l'ensemble des résultats de caractérisation physico-chimiques et leurs comportements vis-à-vis du traitement thermique de différentes sources aluminosilicatés (argiles et metakaolins). Le quatrième chapitre traite de la faisabilité des matériaux consolidés à base des argiles tunisiennes et des métakaolins, ainsi que de la caractérisation des matériaux synthétisés. Le cinquième chapitre est relatif à l'étude de l'influence de la solution alcaline sur les matériaux formés, d'une part, et sur les propriétés mécaniques, d'autre part.

CHAPITRE I

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I. INTRODUCTION

L'industrie classique des ciments Portland est génératrice des gaz à effet de serre en utilisant des matériaux renfermant du carbone. En effet, une tonne de ciment produit environ une tonne de CO₂. Pour résoudre ce problème, des études et des essais seront envisagés pour synthétiser des éco-ciments à base des ressources minérales locales (argiles tunisiennes et des métakaolins (Imerys)) en présence d'une solution alcaline.

La première partie de ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux de type géopolymères. La deuxième partie est consacrée à la synthèse bibliographique des sources aluminosilicatées et des différentes solutions alcalines.

II. LES LIANTS GEOPOLYMERES

Les liants géopolymères apparaissent comme une alternative potentielle aux liants classiques. Ces aluminosilicates alcalins sont des matériaux amorphes produits à partir de métakaolin, ou de cendres volantes réagissant avec une liqueur d'hydroxyde, ou de silicate alcalin.

1. Définition des géopolymères

Davidovits, [1], qui est le premier chimiste français en 1978, attribue les géopolymères à la famille des aluminosilicates. Ces nouveaux matériaux sont désignés sous le nom de polysialates qui est une abréviation de poly (silico-oxo-aluminate) association de type (-Si-O-Al-O-) _n. Ces matériaux sont considérés comme une classe de polymères inorganiques, résultant de la synthèse d'une solution de silicate alcalin et d'oxydes pulvérulents d'aluminium et de silicium à une température inférieure à 100 °C [2].

Nomenclature et classification

Les géopolymères sont de formule générale: $M^{+n} \{(SiO_2)_z, AlO_2\}_n, w H_2O$, ou z le rapport molaire Si/Al, M⁺ le cation monovalent et n le degré de polymérisation [2]. La **Figure 1** présente quelques exemples de composés de la famille des géopolymères définis par J. Davidovits, à savoir:

- (i) Si/Al=1 nommé le Poly Sialate (PS)
- (ii) Si/Al=2 nommé Poly Sialate-Siloxo (PSS)
- (iii) Si/Al=3 nommé Poly Sialate-Disiloxo (PSDS)
- (iv) Si/Al=21 nommé GPS (géopolymères avec une haute teneur en silicate) caractérisé par sa faible quantité d'aluminium.

La valeur du rapport Si/Al influe sur la structure des géopolymères et sur leurs propriétés physicochimiques. Les matériaux PS et PSS (Si/ Al = 1 et 2) sont à réseau tridimensionnel et sont utilisés pour le stockage de déchets, la production de ciments peu polluants, la réalisation par exemple de céramiques. Le caractère polymérique de ces matériaux augmente avec le rapport Si/Al (PSDS et GPS), les aluminiums réticulent les chaînes de SiO₄ [1].

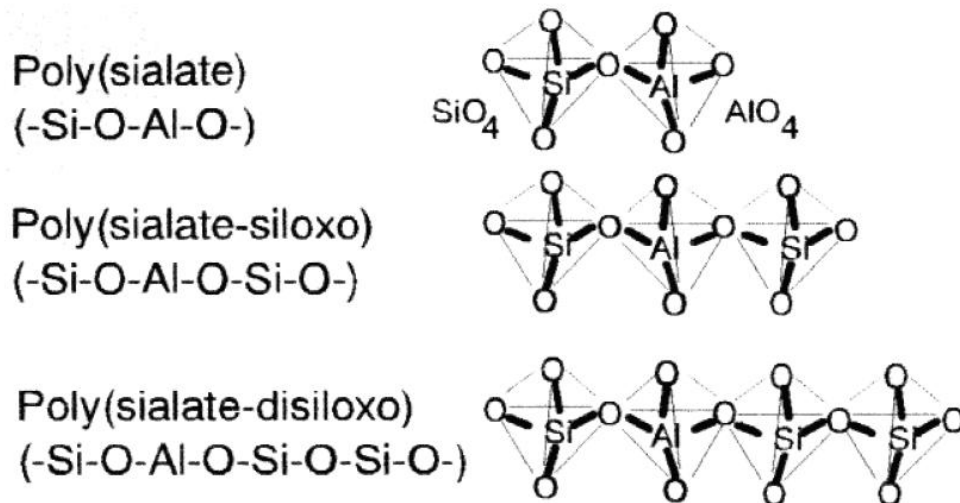


Figure 1. Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al

2. Structure des géopolymères

D'après Davidovits les géopolymères amorphes, sont caractérisés par une structure polymérique, de succession de tétraèdres SiO₄ et MAIO₄ (M, est un cation monovalent, typiquement alcalin), [3, 4]. Ce réseau est apparenté à celui de certaines zéolithes mais différent de ces dernières par une structure amorphe, [5].

La spectroscopie infrarouge est une technique fréquemment utilisée pour étudier la réorganisation des liaisons et particulièrement pour suivre l'évolution des liaisons Si-O-M (M = Si ou Al) au cours de formation in situ du matériau [6]. Une récente étude a montré que les valeurs de déplacement de la bande attribuée aux liaisons Si-O-M traduisent la formation de différents réseaux, dont leur structure dépend de la qualité de silice disponible au sein du mélange réactif [7].

En revanche, l'utilisation de la spectroscopie par résonance du solide (RMN-MAS) pour l'étude de la structure de matériaux amorphe ou cristallisés se révèle être très adéquate,

particulièrement pour déterminer l'ordre structural de système aluminosilicates amorphe [8, 9, 10]. Cependant, des expérimentations par RMN-MAS de l'aluminium ^{27}Al de géopolymères à base de métakaolin ont démontré que les échantillons contiennent principalement de l'aluminium tétraédrique ($[\text{Al}] = 4 = [\text{T}]$) situé à 60 ppm et des traces d'aluminium octaédrique ($[\text{Al}] = 6 = [\text{O}]$) à 0 ppm [24]. Le métakolin est connu pour contenir de l'aluminium tétraédrique, pentaédrique ($[\text{Al}] = 5 = [\text{P}]$) à 25 ppm et octaédrique en proportions relativement proches [11]. Par conséquent, il apparaît que durant la réaction de géopolymérisation, l'aluminium tétraédrique et octaédrique est transformé en site tétraédrique associé à un cation alcalin pour préserver la neutralité électronique [24, 12, 13]. La transformation a lieu en milieu fortement basique et a été largement observée dans les systèmes de type zéolites. La quantité d'aluminium octaédrique dans certains géopolymères résulte de la présence de kaolinite ou d'autre phase aluminosilicatées comme les micas ou l'illite non dissoutes. Ainsi, une notation basée sur celle utilisée pour décrire les solutions de silicate a été montrée les espèces aluminosilicatées [14]: la notation $Q^n(m\text{Al})$, avec $0 \leq m \leq n \leq 4$, où n est la coordinence de l'atome central de silicium avec des atomes Si ou Al seconds voisins, et m le nombre de Al deuxième voisin. La **Figure 2** montre la notation $Q_n(m\text{Al})$ pour n égal à 4, qui est la valeur couramment observée dans la matrice géopolymères [15].

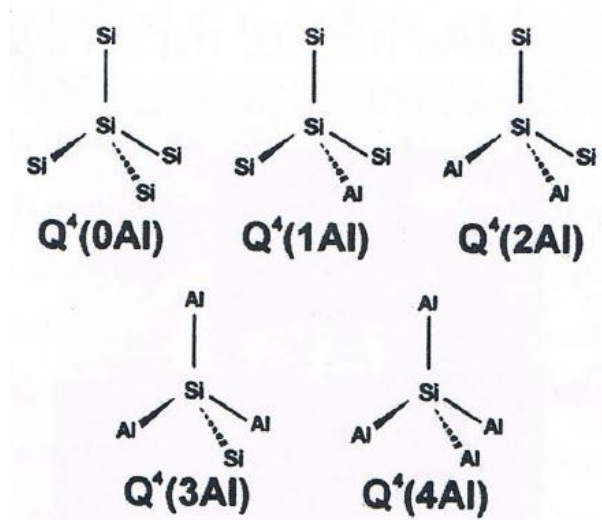


Figure 2. Coordination tridimensionnelle des centres de silicium décrite par la notation $Q_4(m\text{Al})$ d'Engelhardt [14].

L'analyse thermo-différentielle et thermo-gravimétrique (ATD-ATG) se présente également comme une méthode pertinente pour expliquer la consolidation des mélanges réactifs [16]. Des travaux par analyse thermique ont montré que sur des géopolymères synthétisés à partir de métakaolin, une perte d'eau est observée autour de 200 °C [17].

Ces matériaux de structure amorphe nécessitent une caractérisation par l'utilisation d'une technique basée sur l'ordre local.

Domaine d'utilisation des géopolymères

Les premières applications des géopolymères concerne le domaine des ciments, des céramiques, des matériaux composites de haute technicité pour l'industrie automobile, aéronautique et la défense, dans des peintures non-feu, thermodurcissables, sans solvant organique pour le bois et le métal, des biomatériaux pour prothèses osseuses, pour l'isolation thermique, des membranes de piles à combustible et des nouveaux ciments écologiques sans dégagement de gaz à effet de serre [18]. Les caractéristiques des géopolymères sont proches d'une pierre naturelle tout en assurant un développement durable sans émissions de CO₂. Ils présentent en effet, une stabilité aux attaques acides et basiques [19], une résistance mécanique important [20], et une résistance au feu importante [21]. Ils présentent aussi une bonne stabilité à la température [2]. Ces géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux cimentaires traditionnels: stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides [22] et/ou réducteurs. Cette réorientation fut principalement due aux travaux de Wastiels et al [23], qui ont mis en évidence la possibilité de former des matériaux stables avec de hautes performances mécaniques.

Rôle des matières premières pour l'élaboration des géopolymères

Les géopolymères sont des matériaux minéraux aluminosilicatés de structure majoritairement amorphe, qui peuvent être décrites par un réseau tridimensionnel composé d'un enchaînement de tétraèdres SiO₄ et MAIO₄ (M, un cation alcalin, K⁺ ou Na⁺). Ils sont obtenus à température modérée à partir de la réaction d'une solution concentrée d'hydroxyde alcalin avec une source d'aluminosilicate [24]. Parmi les matières premières aluminosilicatées, les cendres volantes (fumée de combustion du charbon) et le métakaolin

(kaolin calciné) sont les plus courants [25, 26], des argiles peuvent également être utilisées [27]. Des solutions d'hydroxyde alcalin (KOH et NaOH) fortement basiques sont généralement employées pour l'activation des matières premières. La forte basicité (pH = 14) des solutions d'activation va permettre l'altération chimique des matières premières telles que les argiles calcinées ou non. Les hydroxydes OH^- vont réagir facilement avec les cations de l'argile pour former des hydroxydes métalliques tels que des espèces de type silicate ($\text{Si}(\text{OH})_4$) ou aluminate ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$). Cette altération sera d'autant plus rapide que la quantité de phase amorphe présente dans les matières premières est importante [28]. Le traitement thermique des argiles (calcination entre 550 et 800 °C), qui a pour effet d'augmenter la quantité de phase amorphe permet d'améliorer leur dissolution par les hydroxydes alcalins [29]. Les propriétés des géopolymères vont donc dépendre à la fois de la source d'aluminosilicate [30], de la solution alcaline [31] (nature du cation M^+ et concentration) et plus particulièrement des rapports Si/Al, Si/ M^+ et Si/ H_2O [32]. Ces rapports vont en effet déterminer le degré de polymérisation et la structure du matériau. A titre d'exemple, les travaux de Gao et al [33] ont mis en évidence dans le ternaire Si-Al-K/O plusieurs domaines d'existence de matériaux consolidés (**Figure 3**).

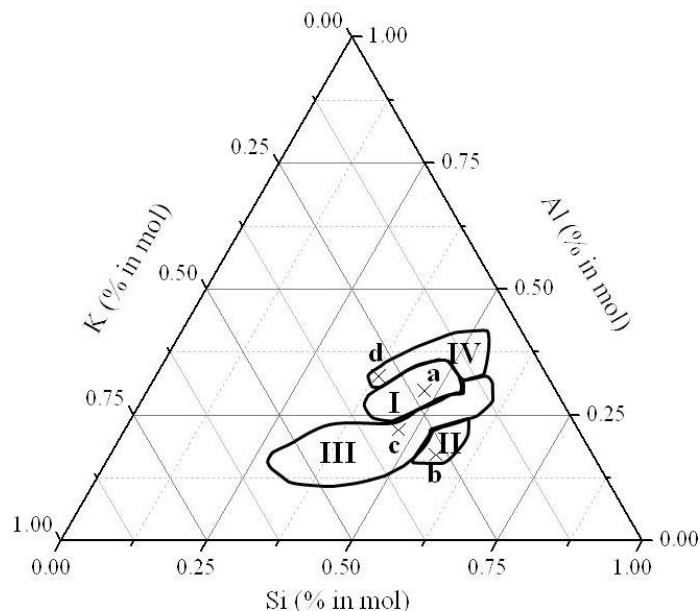


Figure 3. Domaine d'existence de matériaux aluminosilicatés denses (I géopolymère, II gel, III matériaux sédimentaires et IV matériaux consolidés) [33].

Les géopolymères ont le privilège de pouvoir être formulés à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin (kaolin calciné ou kaolin déshydraté), comme les cendres volantes [34, 35] les laitiers de hauts fourneaux ou d'autres minéraux naturels [40, 42]. La kaolinite et d'autres argiles furent initialement utilisées en 1974 et 1975 comme source d'aluminosilicates pour la synthèse des géopolymères devant servir à l'encapsulation des déchets radioactifs [36]. Les matériaux argileux calcinés réagissent mieux que les matériaux non calcinés, et les impuretés présentes dans les matières premières peuvent subir des réactions secondaires affectant aussi bien la cinétique des réactions que les propriétés mécaniques des produits obtenus [36]. En effet, il y a un manque de recherche concernant l'élaboration des géopolymères à partir des argiles naturelles vue la variabilité de leur composition. Par exemple, Mackenzie et al, [37] ont essayé sans succès de produire des géopolymères à partir d'un pyrophyllite argile de type 2/1, sans avoir préalablement détruit l'argile par broyage. Par contre, Buchwald et al, [38] ont démontré qu'une argile illito-smectite est une matière première adéquate pour l'élaboration des géopolymères.

Par ailleurs, plusieurs travaux [19, 39] ont été réalisés au laboratoire sur les matériaux consolidés à base des argiles tunisiennes. Parmi ces travaux, il peut être cité les matériaux consolidés synthétisés à partir des argiles de Tabarka et Médenine illito-muscovite brutes et calcinées à différentes températures, avec une solution alcaline donnant des matériaux de type géopolymères. La présence des impuretés comme l'hématite dans les travaux d'Essaidi ne limite pas la dissolution des matériaux argileux dans la solution alcaline.

3. Mécanismes de la géopolymérisation

Le mécanisme exact de la géopolymérisation demeure inconnu en raison notamment de la rapidité de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs [40], s'accorde pour dire qu'il s'agirait d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés (comme le métakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel. En 1956, Glukhovsky [41] proposa un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux comprenant de la silice et de l'alumine réactive. Il divisait le processus en trois parties: destruction / coagulation, coagulation / condensation et condensation / cristallisation. Cependant, la plupart des auteurs comme Davidovits et d'autres auteurs (Xu et van Deventer) [42] s'accordent à la décrire en trois mécanismes: dissolution/hydrolyse, suivi d'une restructuration, et polycondensation/gélification. Ces trois étapes sont concomitantes, et en partie réversibles.

Les étapes nécessaires de la réaction de géopolymérisation sont résumées dans la **Figure 4** [43]. Par la suite, la cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates alcalins.

- i. **L'étape de dissolution/hydrolyse** commence avec l'hydrolyse des protons H^+ par les cations monovalents (Na^+ , K^+) de la solution alcaline, sur la surface du minéral aluminosilicate. Puis la phase de dissolution intervient, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4^-$ dans la solution.
- ii. **L'étape de restructuration** intervient dans la solution, lorsque les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et se conforment de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés.
- iii. **L'étape de polycondensation/gélification**, est immédiate lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des espèces Al^{3+} et Si^{4+} est alors immédiate.

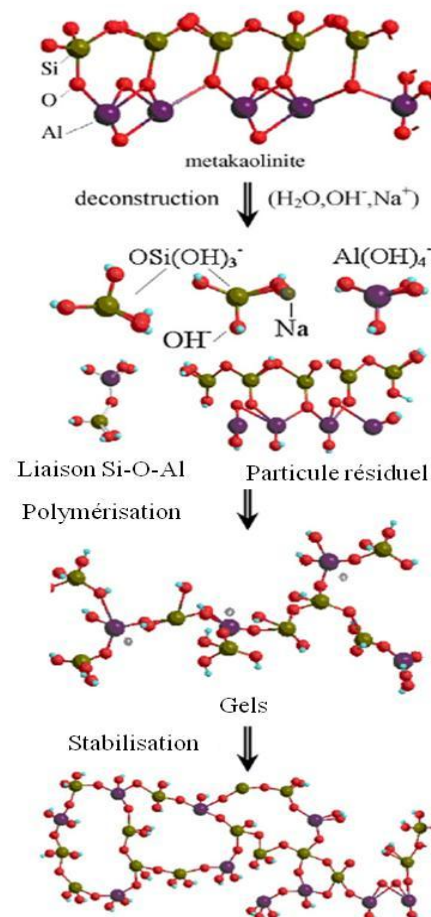


Figure 4. Les étapes essentielles de géopolymérisation (X. Yao et al 2009)

4. Propriétés d'usage

Les propriétés d'usage (mécaniques, thermiques, durabilité...) des géopolymères sont primordiales en vue de l'utilisation de ces matériaux pour diverses applications.

Les propriétés mécaniques des géopolymères, qui sont les plus étudiées, dépendent de plusieurs paramètres tels que l'alcalin utilisé dans la solution de silicate ou le rapport Si/Al disponible, comme l'ont souligné Duxson et al. [44]. En effet, la structure des géopolymères est affectée par le cation alcalin, en particulier pour de faibles rapports Si/Al, [45]. Par exemple, la contrainte à la rupture d'un géopolymère à base de potassium sera plus grande que celle d'un géopolymère à base de sodium pour un rapport Si/Al compris entre 1,4 et 1,9 [44]. La diminution de la résistance en compression des matériaux ayant un fort rapport Si/Al (environ 2,15) est liée à l'augmentation du nombre d'espèces au sein de la structure n'ayant pas réagi. En effet, il se peut que certains oligomères de silicate n'aient pas réagi et ne soient pas liés au réseau géopolymère. Les propriétés d'usage de ces matériaux dépendent également du taux d'eau introduit dans le mélange réactif [46]. L'eau piégée dans le réseau géopolymère génère de la porosité qui fragilise le matériau.

Généralement, l'effet de l'introduction d'additifs dans une matrice géopolymère est évalué à l'aide d'essais mécaniques (par flexion quatre points ou compression). Différents types d'additifs, tels que des cendres volantes [47], des fibres [48], de la fumée de silice [49], des résines [50] ou de l'acier [51], ont déjà été introduits en tant que renforts. Li et al. [40] ont mis en évidence d'importantes modifications de ces propriétés mécaniques par l'ajout de fibres. En effet, lors de l'introduction de fibres dans une composition géopolymère, la ductilité du matériau est particulièrement améliorée, comparée à celle du matériau sans renfort. Tandis que le géopolymère présente un comportement mécanique fragile, l'introduction de renforts peut générer un comportement ductile [40].

Aussi, les géopolymères ont déjà été utilisés comme liants dans la conception des matériaux consolidés à base du métakaolin et des argiles. On a été montré que l'ajout de l'argile au sein de la matrice géopolymères diminue légèrement la contrainte à la rupture. Le matériau consolidé se comporte comme un matériau composite dans lequel les impuretés des argiles sont enrobées par la matrice géopolymères qui joue le rôle de liant [19, 39].

Le caractère amorphe des géopolymères complexifie l'étude de leur structure et de leur microstructure. Néanmoins, l'utilisation combinée de différentes techniques de

caractérisation permet de corréler le comportement du mélange réactif durant la consolidation, les propriétés structurales et les propriétés d'usage du matériau.

La dissolution de la source aluminosilicatée par hydrolyse alcaline est la première étape de la réaction qui conduit à la formation d'aluminates et de silicates. Puis les réactions de polycondensation conduiront au réseau tridimensionnel d'aluminosilicates.

II. LES LIANTS POUZZOLANIQUES

1. Définition d'une pouzzolane

Les mélanges de pouzzolane, de chaux et d'eau ont la propriété de durcir et constituent un liant qui était déjà utilisé à l'époque romaine.

Les expressions réactivité pouzzolanique et activité pouzzolanique ont été étendues à tous les processus qui à la température ambiante transforment des mélanges de matériaux et de chaux en édifices durs et compacts. Il n'existe pas de définition précise d'une pouzzolane mais plutôt plusieurs définitions [52].

Une définition chimique : Une pouzzolane est un matériau, naturel ou artificiel, capable de réagir en présence d'eau avec l'hydroxyde de chaux pour donner naissance à des composés nouveaux, stables, peu solubles dans l'eau et possédant des propriétés liantes. Ce type de définition qualifie la pouzzolane à partir de sa réactivité chimique par rapport à l'hydroxyde de calcium [53].

Une définition cinétique : Une pouzzolane est un matériau siliceux ou silico-alumineux qui ne possède par lui-même aucune ou à peu près aucune vertu liante mais qui, sous forme de poudre et en présence d'humidité, réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium (portlandite) solubilisé à des températures ordinaires pour former des composés possédant des propriétés liantes. La spécificité de cette définition est que l'un des réactifs de la réaction pouzzolanique, la portlandite est aussi l'un des produits de la réaction d'hydratation du ciment. Le milieu réactionnel est le siège d'une cinétique chimique entre deux réactions dont l'une (la réaction pouzzolanique) est en partie dépendante de l'autre (l'hydratation du ciment) [52].

Une définition structurale : Une pouzzolane est un matériau siliceux, alumineux ou ferrugineux n'ayant aucune propriété liante en lui-même, mais qui sous certains états de cristallinité et de structure, peut réagir en présence de chaux et d'eau à température et pression normale pour donner un ciment [54].

III. LES MATIERES PREMIERES

A. Les matières argileuses (source aluminosilicatée)

1. Définition de l'argile

Le terme argile désigne un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux (feldspaths, quartz etc.) ainsi que des impuretés (oxyde de fer, titane etc.) Par ailleurs, ce mélange est caractérisé par une certaine plasticité et des grains ayant une taille inférieure à 2 µm plus ou moins bien cristallisés [55]. Les particules d'argile résultent de l'altération des roches par hydrolyses de minéraux primaire silicatés [56].

2. Classification des minéraux argileux (phyllosilicate)

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets [57]. Ce type de structure à très grande surface spécifique associé à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface [58].

Les principaux critères de classification des argiles sont basés sur les paramètres suivants:

- ✓ la combinaison de feuillets,
- ✓ le type de cations dans l'octaèdre,
- ✓ la charge de la couche,
- ✓ la nature des espaces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...etc.)

Les autres critères secondaires sont:

- ✓ le polytypisme (ou mode d'empilement),
- ✓ la composition chimique,
- ✓ le type d'espèces argileuses,
- ✓ le mode d'empilement pour les interstratifiés,

La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale, pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, il est distingué trois grandes familles [59]:

- ✓ les minéraux phylliteux (phyllosilicates),
- ✓ les minéraux à pseudo feuillets et faciès fibreux,

a. les minéraux interstratifiés.

Les phyllosilicates sont classés en plusieurs groupes selon le type d'empilement des couches et le taux d'occupation des sites de la couche octaédrique telle que: la Kaolinite, serpentine, Talc, pyrophyllite, smectite, vermiculite, mica, chlorite et sépiolite-palygorskite [32].

Classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates se présentent sous forme d'empilements de feuillets élémentaires d'épaisseur allant de 7 à 15 Å. Les ions oxygène et hydroxyle sont disposés de façon jointive dans différents plans, où ils constituent des ensembles compacts. Les plans tétraédriques (T) de SiO_4 forment des feuillets bidimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène. L'arrangement pseudo-hexagonal de six tétraèdres ayant chacun un sommet commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (**Figure 1**). Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres (O) d'oxydes, généralement Al^{3+} ou Mg^{2+} , dans un rapport 2:1 ou 1:1 (**Figure 5**) [27].

Les structures idéales de ces minéraux sont indiquées par des modèles. Cependant, les minéraux naturels présentent des défauts par substitution d'atome ou d'empilement. Lorsque les substitutions impliquent un déséquilibre du bilan des charges électriques de la maille, la neutralité est obtenue grâce à des ions compensateurs se trouvant dans l'espace interfoliaire. Ces cations ne font pas partie intégrante de la structure en couche mais jouent un rôle important sur les propriétés des argiles [60].

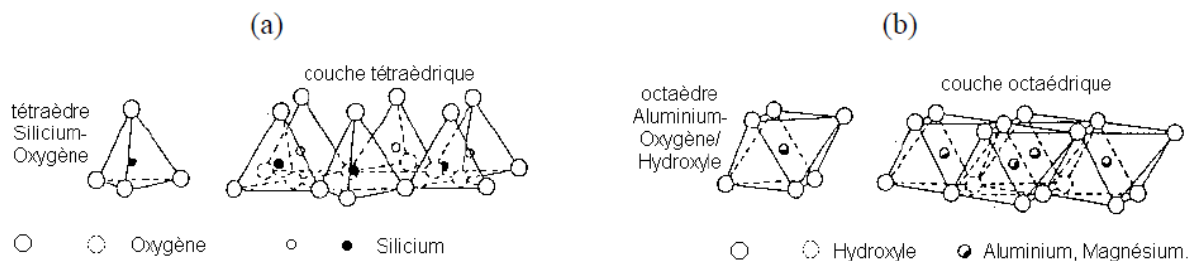
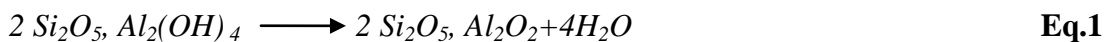


Figure 5. Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium et d'une couche tétraédrique, et (b) d'un octaèdre d'aluminium et d'une couche octaédrique [20].

La classification des phyllosilicates est basée sur des notions structurales: le nombre de couches octaédriques et tétraédriques [58] (**Tableau 1**).

Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) alumineux de la famille des kaolins

Ils sont composés de feuillets (**Figure 1**) constitués d'une couche octaédrique à remplissage dioctadrique associée à une couche tétraédrique [61]. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å, ce type correspond au groupe de la kaolinite. La présence de groupements hydroxyles dans ces matériaux les rend instables en température. Un traitement à 650 °C du kaolin entraîne la formation d'un matériau métastable, le métakaolin (**Equation 1**). Ce matériau est globalement amorphe, mais contient généralement quelques traces résiduelles de kaolin et d'impuretés résiduelles, telles que l'illite et le quartz.



Les argiles kaoliniques déshydroxylées peuvent en outre comporter des impuretés de différentes natures, telle que l'illite, l'anatase, et le quartz, selon le gisement considéré.

Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)

Les feuillets des minéraux de type 2:1 sont constitués d'une couche octaédrique disposée entre deux couches tétraédrique. Chacune des couches tétraédriques forme un réseau bidimensionnel constitué d'anneaux pseudo-hexagonaux de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Ces atomes d'oxygène communs sont appelés «oxygènes pontant» [32]. L'équidistance caractéristique varie de 10 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet, ce type correspond aux groupes du talc, des muscovites, des vermiculites, palygorskite et celui des illites.

Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)

A une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres, l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å. C'est le cas typique des minéraux de la famille des chlorites.

Tableau 1. Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [39].

Type de feuillet	Nature du mineral	Formule générale
1/1	Kaolinites	$Si_2Al_2O_5(OH)_4$
	Halloysite	$Si_2Al_2O_5(OH)_4, n H_2O$
2/1	Pyrophyllite	$Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$
	Montmorillonite	$Si_4 (Al_{2-x}R^{2+}_x)O_{10}(OH)_2, CE_xn H_2O$
	Illite	$(Si_4-Al_x)Al_2O_{10}(OH)_2 K_x$
	Muscovite	$(Si_3-Al_x)Al_2O_{10}(OH)_2 K_x$
	Vermiculite	$(Si_{4-x}Al_x)(R^{3+}_{y-x}R^{2+}_{3-y}) O_{10}(OH)_2 CE_{x-y}$
	Palygorskite	$(Mg,Al,Fe^{3+})_5[Si_8O_{20}](OH)_2 (OH_2)_4,4H_2O$
2/1/1	Chlorite varies	$Si_{4-x}Al_x (R^{2+}_3) O_{10} (OH_2 R^{3+}_x R^{2+}_{3-x}) (OH)_6$

3. Les argiles tunisiennes (Etude géologique)

Les argiles diffèrent d'une région à une autre et l'identification de leurs caractéristiques est nécessaire. Dans la présente étude, trois argiles de provenance différentes ont été utilisées comme matière première pour la synthèse des matériaux géopolymères. Les argiles de CIOK de la région de Kef (Nord-Ouest Tunisien ; **A1**), l'argile de Douiret de la région de Tataouine (Sud Tunisien ; **A2**), et l'argile de Segui de la région de Gafsa (Sud-ouest Tunisien ; **A3**) faisant l'objet de cette étude.

a. Argile de Formation Aleg (A1): Kef

➤ Description géologique

Le site de marne CIOK est localisé au Nord-Ouest de J. Oum el Kelil de Kef, (**Figure 7**). Il est situé à environ 2 Km à l'usine (Jerrisa), 10 km de la ville de Tadjerouine et 40 km du Kef. C'est une série sédimentaire calcaro-marneuse épais de 200 à 250 m d'âge crétacé supérieure. Elle constitue ainsi un gisement potentiel avec des réserves importante. Ces marnes, constituant la partie Sud-est du gisement de Jerrisa, sont le plus souvent recouvertes

par des dépôts quaternaires. A l’affleurement, elles se présentent sous forme de fines plaquettes ou sous l’aspect d’un niveau plus dur, s’altérant en nodules. En forages, elles sont très compactes et de couleur gris-bleu riche en calcite. [63] (

Figure 6). Le secteur de Tadjerouine, Ebba Ksour et le Kef fait partie du domaine de Tell méridional, l’aspect morphologique montre la présence de larges diapiris triasiques [62].

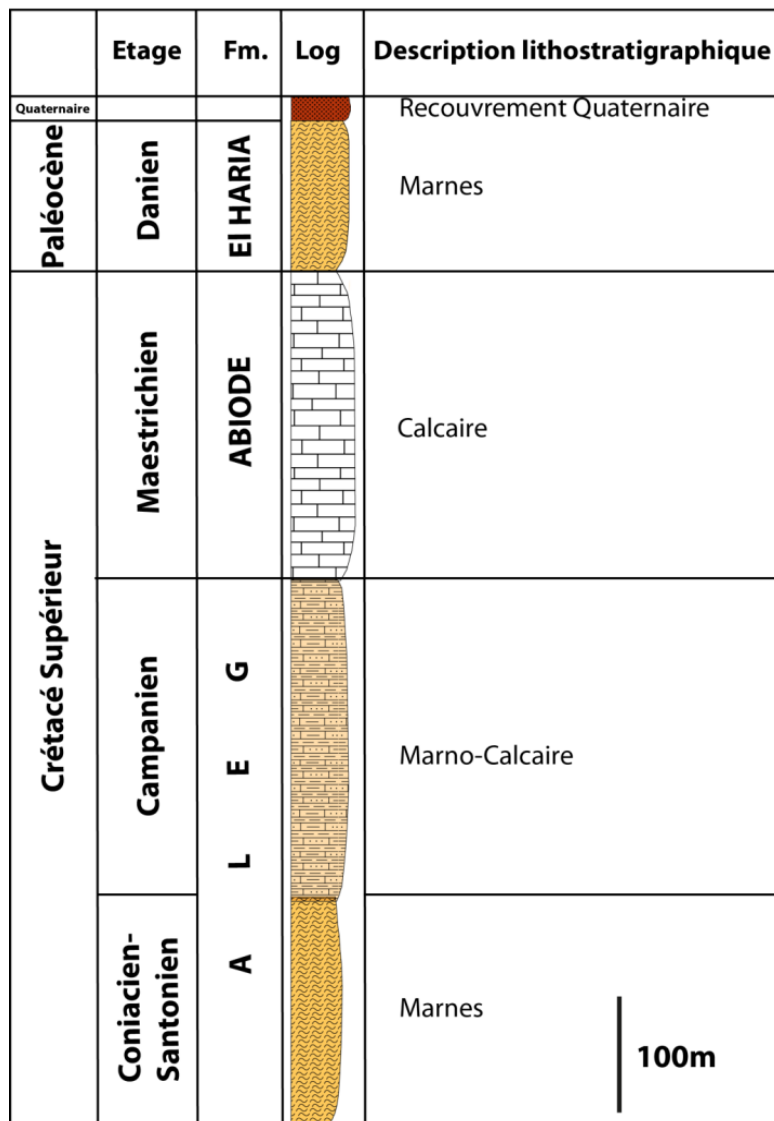


Figure 6. Log lithostratigraphique de la formation Aleg [63]

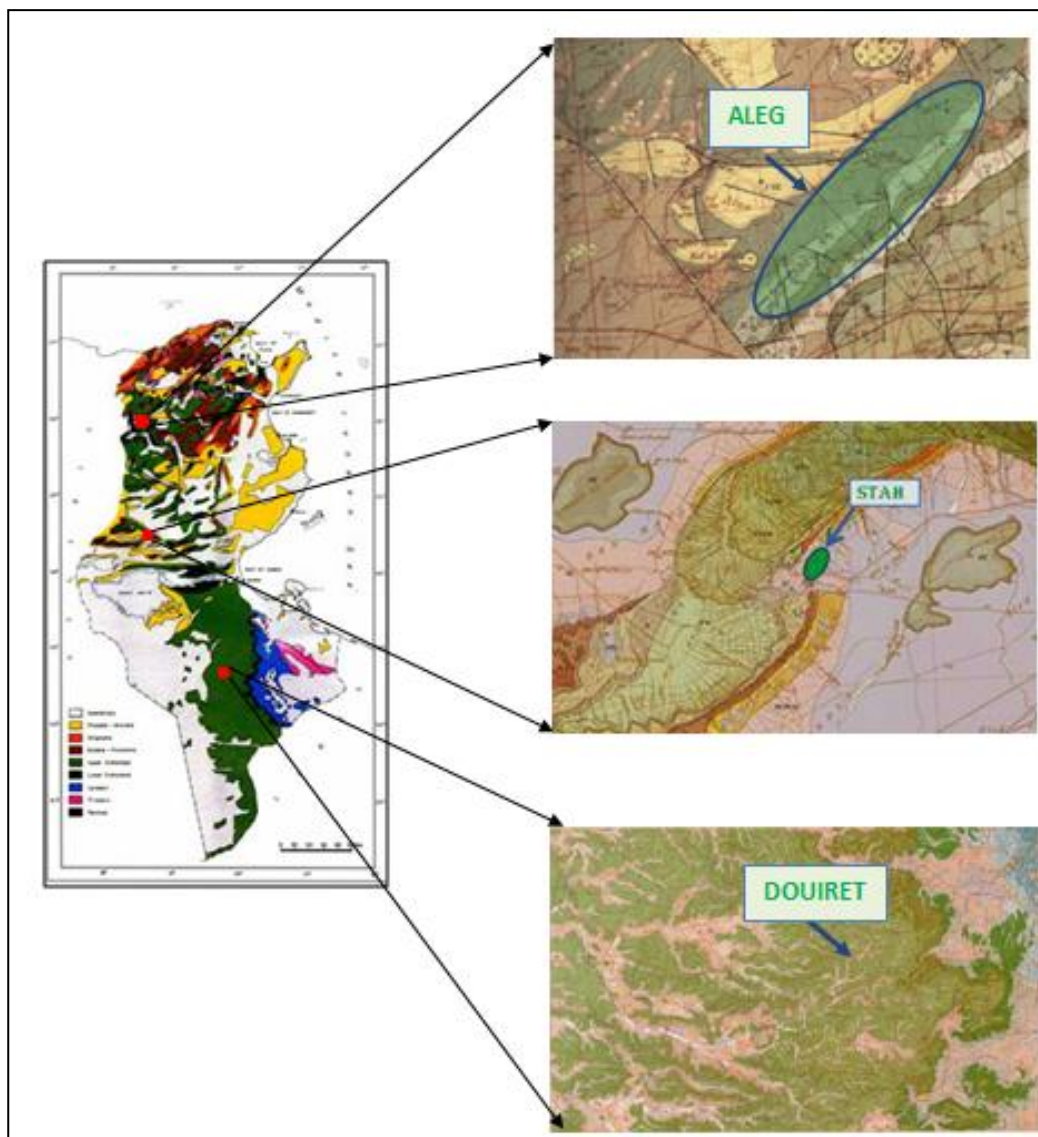


Figure 7. Localisation géographique des échantillons d'argiles extraits de la carte géologique à 1/100 000 et 1/50 000.

➤ **Caractérisation**

L'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de silice (SiO_2), l'oxyde d'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3) sont les constituants majeurs des marnes de la formation du J. Oum el Kelil. Elles présentent des teneurs moyennes de ces éléments, le degré de pureté est alors moyen [63].

➤ **Réserve et potentialité**

Le site du J. Oum el Kelil offre des réserves géologiques très importantes:

➤ *Utilisations*

Les marnes de CIOK sont susceptibles d'être intéressantes pour une éventuelle utilisation dans la construction. Ces marnes sont d'excellentes matières pour la fabrication du ciment, car elles contiennent les constituants chimiques nécessaires à la fabrication du ciment portland.

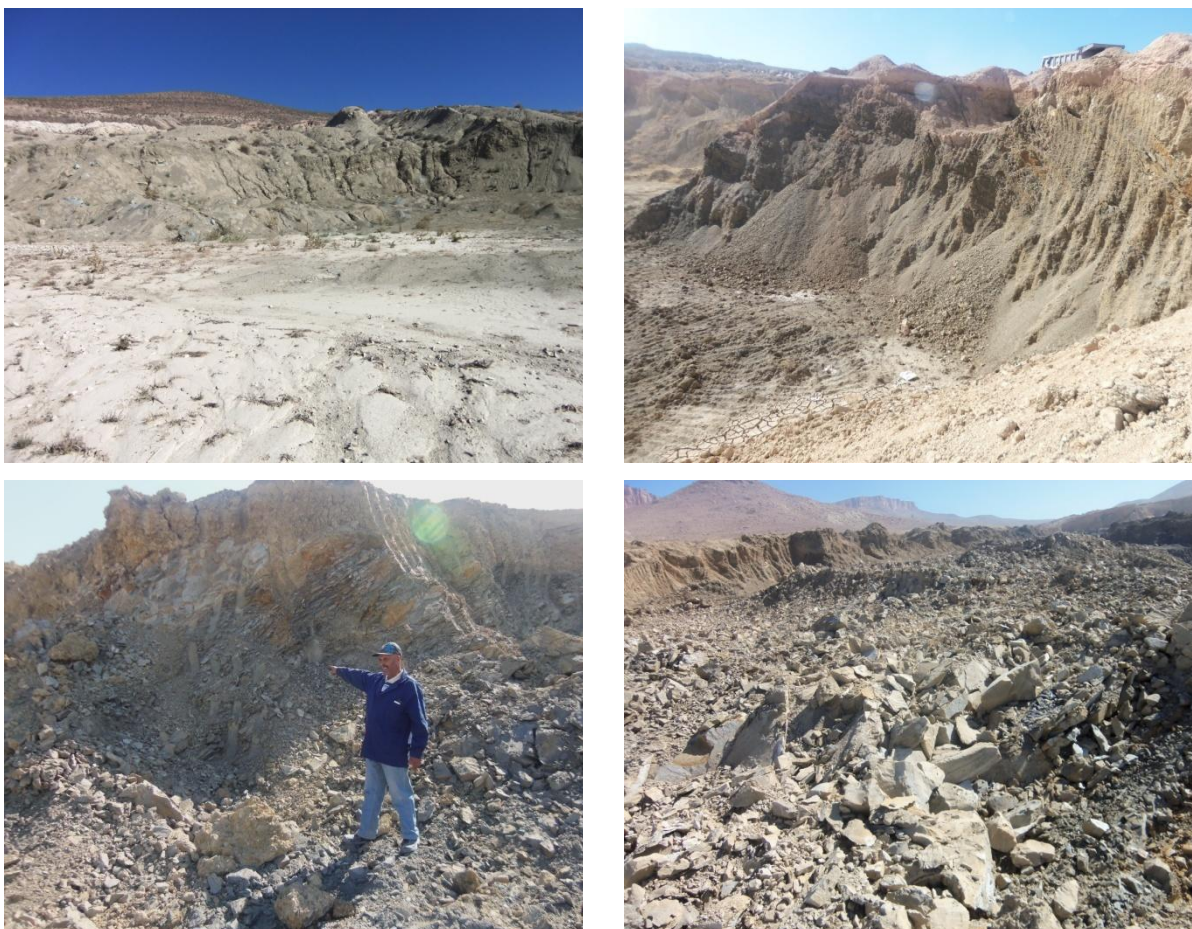


Figure 8. Vue de détail des marnes de la formation Aleg (Région du Kef)

b. Argile de formation Douiret (A2): Tataouine

➤ *Description géologique*

Les affleurements de la formation Douiret se situent à 20 km environ au sud-est de la ville de Tataouine (**Figure 7**). Elles sont remarquablement exposées dans la région de Douiret. Elle constitue une séquence d'argiles vertes d'âge aptien inférieur représentant l'unité supérieure de la formation Merbah el Asfer. Elle est formée par l'alternance de sables fins clairs et

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

d'argiles vertes sableuses avec des intercalations de bancs centimétriques de dolomies blanchâtres [64]. Cette série est coiffée par une épaisse couche d'argiles vertes au sommet (**Figure 9**). Elle forme un horizon continu d'environ 50m d'épaisseur et s'étend sur de longues distances, de la région de Chenini, au Nord, jusqu'à Dehibat à la frontière libyenne, soit sur une distance d'environ 150 km. Il s'y intercale des bancs centimétriques de dolomies blanchâtres (**Figure 9**) [65].

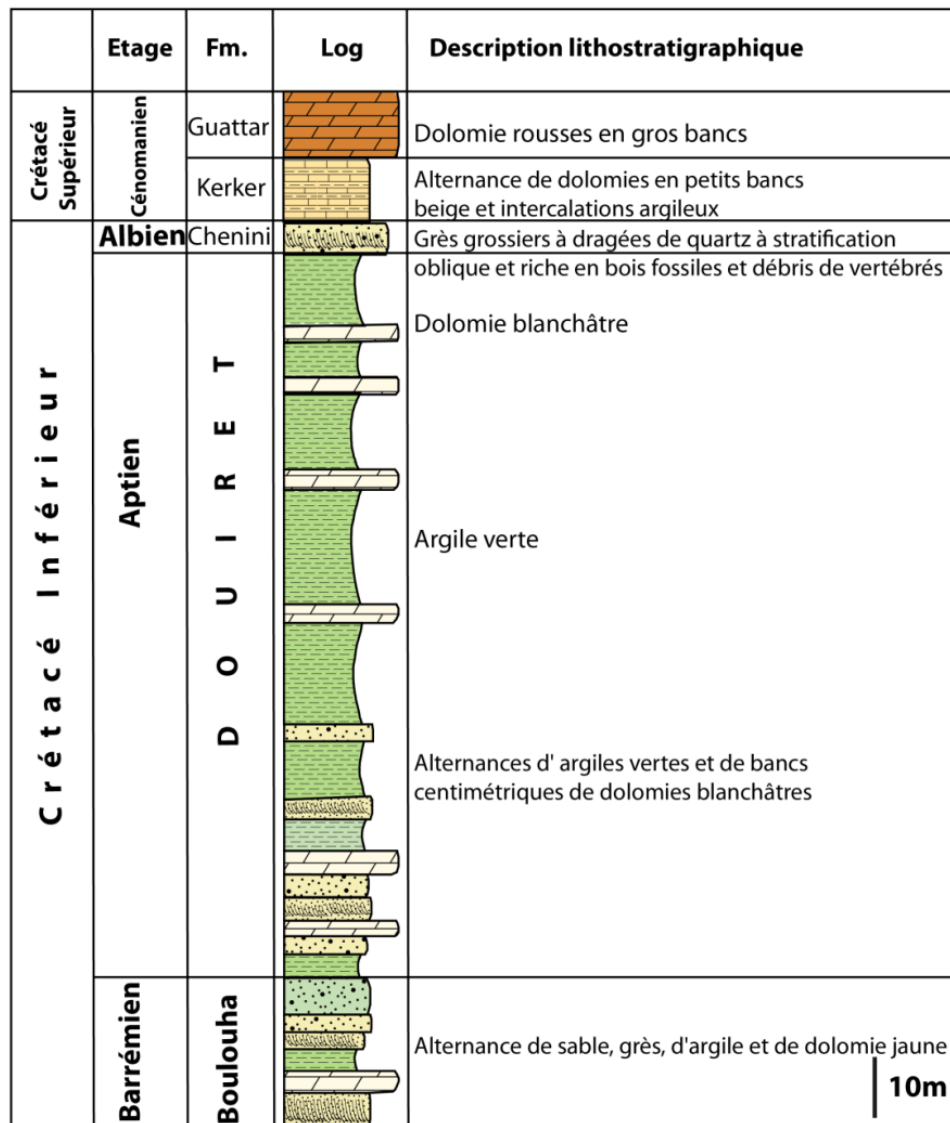


Figure 9. Log lithostratigraphique de la formation Douiret [65]

➤ *Caractérisation*

Les analyses antérieures de l'argile Douiret montrent des teneurs relativement élevées en alumine et en silice, avec la présence de quelques impuretés de teneur très faible telle que le fer, le potassium et la calcite.

➤ *Réserves et potentialité*

La formation Douiret offre des réserves importantes d'argile, s'échelonnent sur des distances importantes. Ces affleurements sont visibles tout le long de la falaise du Dahar, plus remarquablement exposées dans la région de Douiret.

➤ *Utilisations*

La texture poreuse des argiles de Douiret offre à ce matériau un intérêt capital pour une éventuelle utilisation industrielle comme l'adsorption des colorants ou des métaux ou mêmes des huiles ainsi que dans les masques utilisés en cosmétique [64].

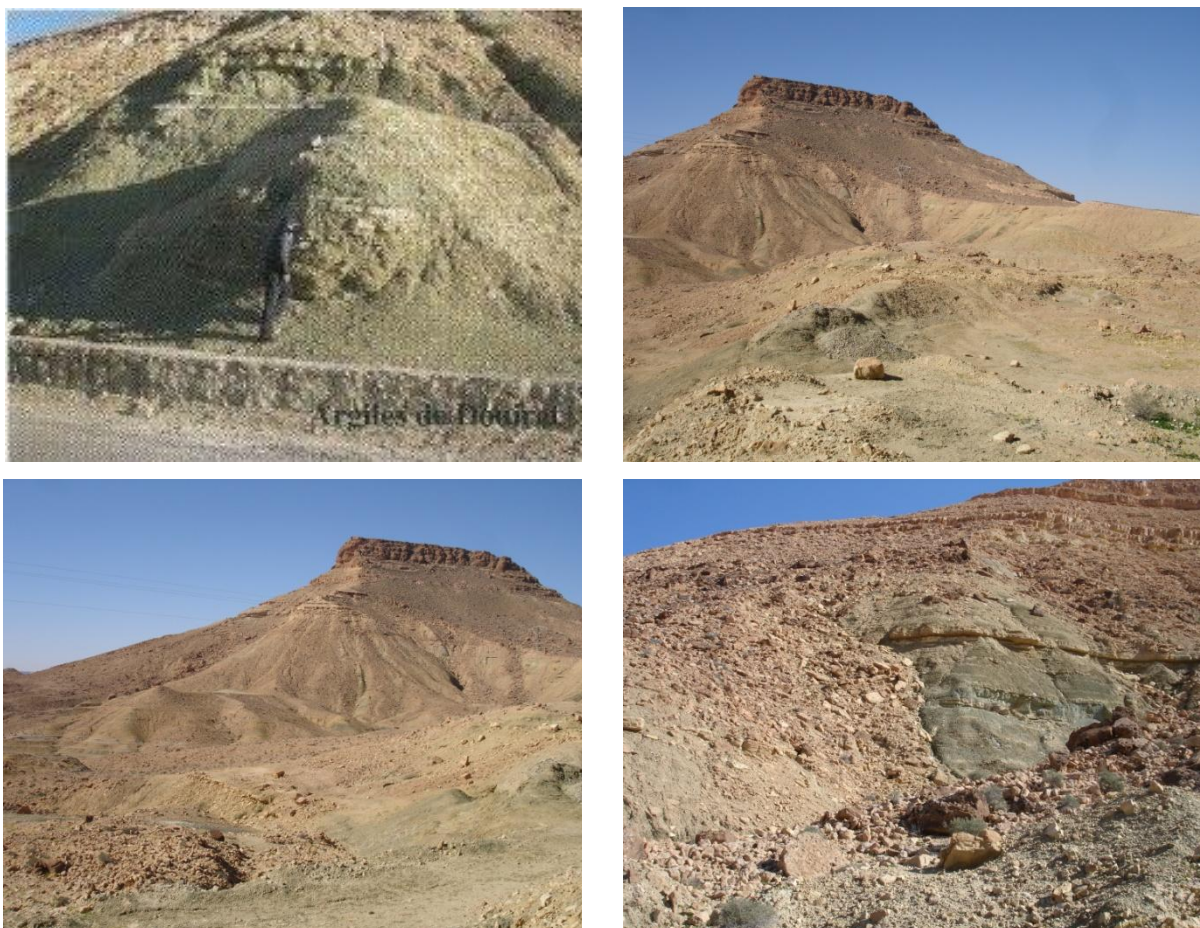


Figure 10. Vue de détail des argiles de Douiret.

c. Argile de la formation Segui (A3):Gafsa

➤ Description géologique

Le site de Stah est localisé à l'Est de J. Stah au sud-ouest de la Tunisie. Il est situé dans la partie centrale du bassin Gafsa-Métlaoui (**Figure 7**). Il s'agit des argiles rouges de la formation Ségui d'âge mio-pliocène, formée d'une alternance de niveaux argileux épais avec des niveaux métriques de silt. Cette série devient monotone avec prédominance d'argiles de couleur brun rougeâtre [66]. Riche en calcite et en palygorskite. Cette série occupe les cœurs des synclinaux, montrent des fortes épaisseurs (plus de 100 m) (**Figure 12**). La série est coiffée par une croûte calcaire «villafranchienne».

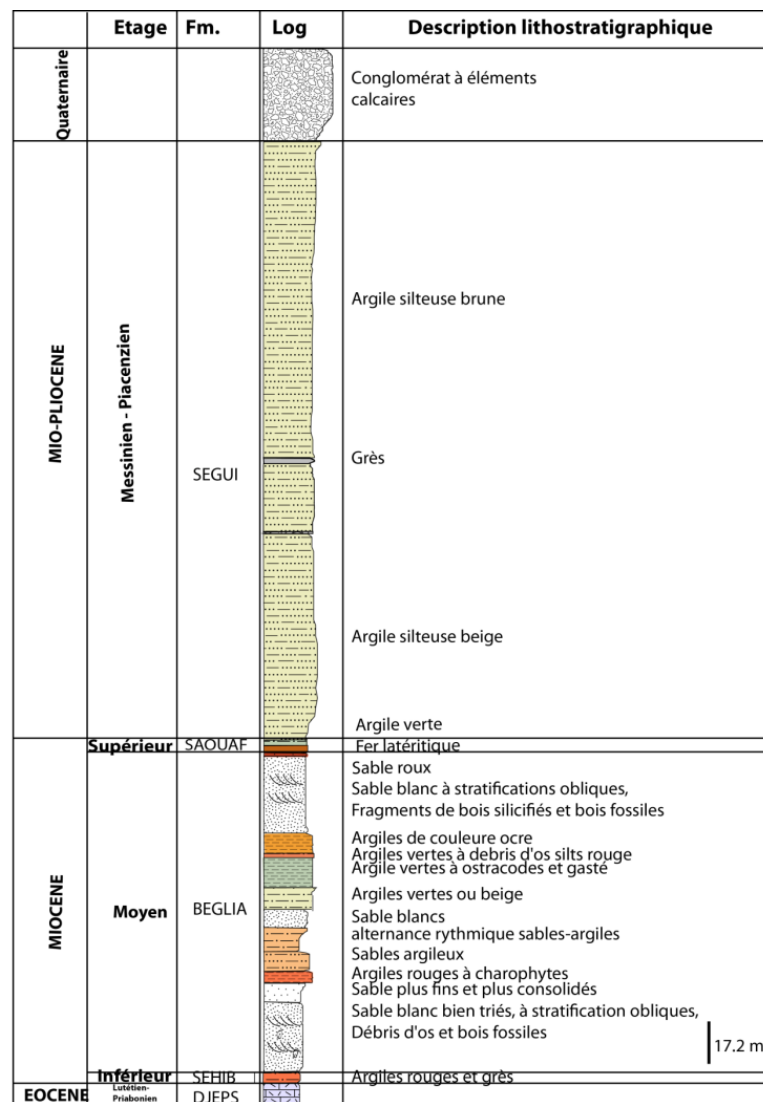


Figure 11. Log lithostratigraphique de la formation Segui (J. Stah, région de Gafsa)[67]

➤ *Caractérisation*

Des travaux antérieurs réalisés sur la marne rouge de la formation Ségui ont montré qu'elle contient des teneurs en Al_2O_3 et CaO respectivement de l'ordre de 11,11% et 15,34% associé à des impuretés comme le fer.

➤ *Réserves et potentialité*

Le site présente des réserves géologiques très importantes.

➤ *Utilisations*

L'analyse chimique, minéralogique et géotechnique réalisés, dans cette étude, sur la marne de Stah montre une richesse en calcite, quartz et palygorskite. Vue cette composition chimique, ces marnes peuvent être utilisées dans le domaine de la fabrication des briques, des biscuits de faïence et dans l'industrie de céramique.



Figure 12. Log lithostratigraphique de la formation Segui (région de Gafsa) [68]

B. Les sources siliceuses

Les matériaux géopolymères sont synthétisés à base d'une solution basique, de composés siliceux et d'argile ou/et du métakaolin. Aussi, cette source siliceuse permet aussi de régler le rapport Si/Al du matériau consolidé.

1. La solution alcaline

Deux types de solutions alcalines ont été utilisés dans ce travail. La première est une solution commerciale de silicate de potassium avec un rapport Si/K fixé. Le second est un mélange de silice dans une solution alcaline (solution du laboratoire).

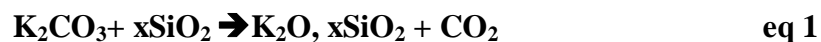
La solution de silicate de potassium (SiK)

Les premiers géopolymères ont été synthétisés par réaction hydrothermale d'aluminosilicate avec une solution concentrée de silicates alcalins décrite comme une solution alcaline activante, cette solution est composée de cations alcalins et d'anions silicate.

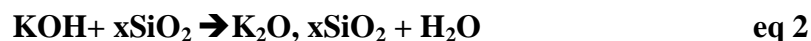
Les solutions alcalines de silicate (water glass) sont des solutions contenant un verre dissout et possédant certaines propriétés similaires à l'eau. Elles sont largement utilisées dans l'industrie en tant que liants, inhibiteurs de corrosion, formateurs de gel ou substances nutritives. De plus, suivant les conditions d'utilisation, ces solutions peuvent également permettre l'obtention de matériaux consolidés: (i) formation d'un gel en présence d'un acide [69], (ii) formation d'un matériau consolidé par enrobage de composés siliceux [70] et (iii) formation d'un géopolymère [71] en présence d'une source d'aluminosilicate. Les propriétés des solutions de silicates dépendent notamment du cation alcalin [69].

Synthèse

Ces solutions sont obtenues par fusion à haute température (1300 - 1500 °C) d'un mélange de sable de quartz très pur (SiO_2) et de carbonate de potassium (K_2CO_3) [72]. La réaction de fusion est décrite par l'équation 1.



Les solutions de silicate de potassium peuvent également être obtenues par attaque à chaud de produit siliceux (verre ou silice amorphe) par de la potasse concentrée ou bien même par dissolution d'une source de silice réactive dans une solution d'hydroxyde de potassium [73, 74] selon l'équation 2.



Quelle que soit la méthode utilisée, la solution de silicate de potassium est caractérisée par un rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Ce dernier conditionne également la teneur en eau et par

conséquent la densité de la solution, d'autres sources de silice ont été utilisés au cours de cette étude comme la silice amorphe (SiO_2) est une solution du laboratoire.

Composition

La composition de ces solutions de silicate alcalin change en fonction de différentes variables telles que la valeur de pH ou le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}$ ou K). Selon ces deux paramètres, les espèces présentes dans le mélange ne seront pas les mêmes et conféreront ainsi à ces solutions des propriétés différentes. Il y a soit prédominance d'espèce monomérique (**Figure 13 (a)**) pour une valeur de pH élevée et une faible concentration en silicium [75] ou soit prédominance de gels réticulés tridimensionnels (**Figure 13 (b)**) à faible valeur de pH et pour des concentrations élevées en silicium [76, 77]. Pour des concentrations en $[\text{Si}]$ et des valeurs de pH, le système est soit composé d'ions polysilicates, soit colloïdal (sol de silice), avec une ligne de démarcation qui n'est définie entre les deux domaines (**Figure 13 (c)**) [78] comme pour l'acide silicique.

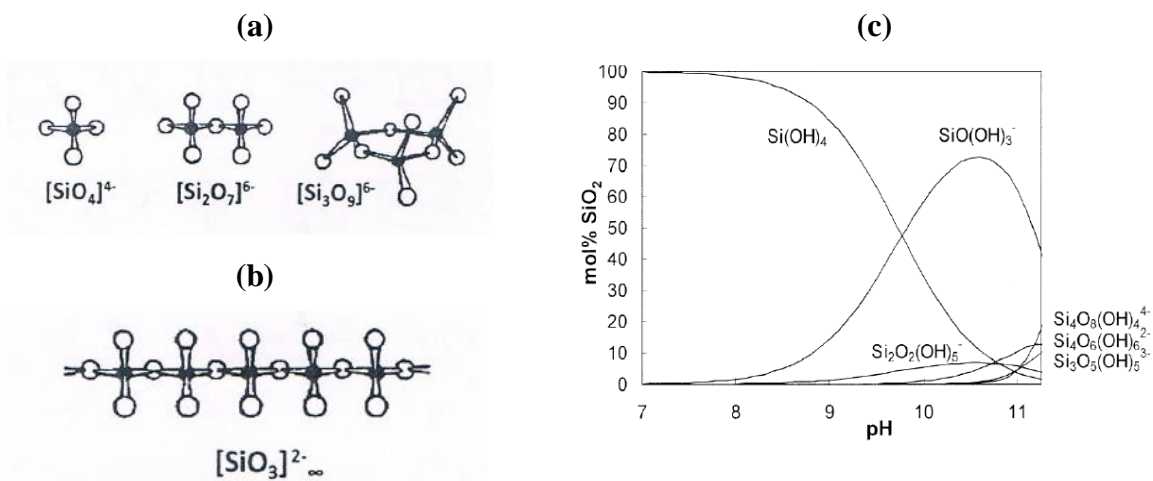


Figure 13. Arrangement d'espèces monomériques (a), de métasilicate (b) et (c) répartition des différentes espèces d'acide silicique en fonction de la valeur du Ph du milieu ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Structure

Les solutions alcalines de silicate de potassium, présentent des structures complexes, composées de diverses espèces monomériques et polymériques. De nombreuses études se sont intéressées à la structure des ions polysilicates présents dans diverses solutions de silicates alcalins [79, 80, 81, 82]. Afin de comprendre les interactions possibles de ces solutions avec les matières premières, telles que des matériaux argileux ou siliceux, la définition de leurs

propriétés physiques et chimiques est fondamentale, et nécessite la connaissance de leur structure. Ainsi, plus de vingt espèces de silicates de plusieurs formes (linéaire, cyclique, prismatique, etc.) ont été identifiées dans des solutions légèrement concentrés [83].

La caractérisation de ces solutions alcaline s'effectue principalement à l'aide de la spectroscopie (RMN). La structure est décrite à l'aide de la notation usuelle Q^n [82] ou Q représente le noyau de silicium connecté à n atomes d'oxygène pontants et $(4-n)$ atomes d'oxygène non pontants dans un environnement tétraédrique. L'exposant n indique le degré de connectivité du silicium, qui est un nombre entier compris entre 0 et 4. La différenciation des nombreuses espèces se fait grâce au déplacement chimique qui dépend fortement de la coordinence du silicium. Tout le déplacement correspondant aux différents environnements est présenté sur la **Figure 14**.

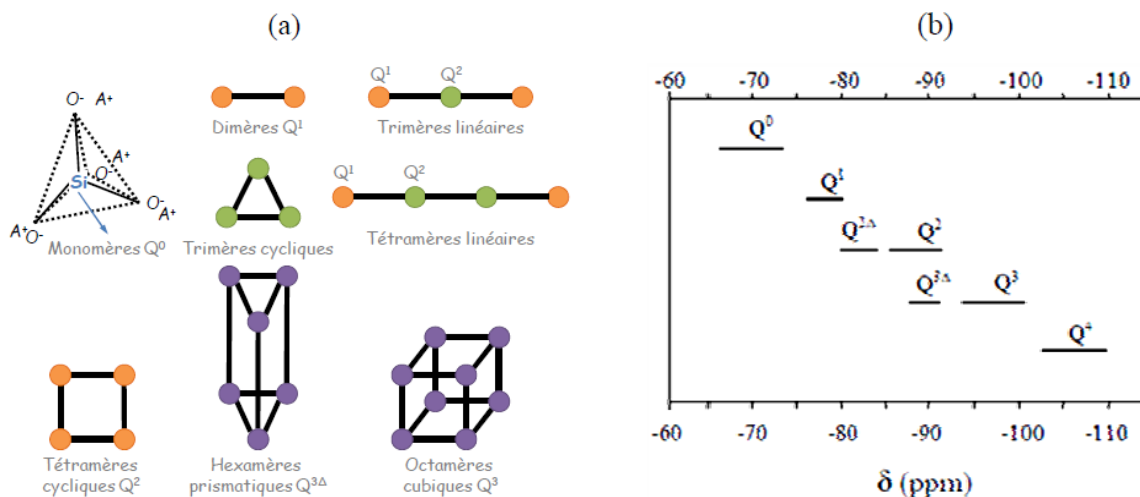


Figure 14. (a) Valeur du déplacement chimique (^{29}Si) au sein des différentes unités structurales Q^n dans les solutions silico alcalins [84] et (b) représentation schématique de quelques structures de silicate en milieu aqueux identifiées par RMN [85].

La différence entre les deux solutions alcalines ont été utilisées au cours de cette étude, c'est que la première solution alcaline (SiK) est commercial, conforme aux normes internationale et ne contienne pas des impuretés. Par la suite la dissolution des minéraux argileuse dans cette solution alcaline est plus réactive que celle avec la silice amorphe (SiO_2).

IV. OBJECTIF DU TRAVAIL

Afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation des matériaux argileux en milieu basique, une étude sur la faisabilité de matériaux consolidés à base des argiles naturelles et de différents métakaolins a été initiée en présence de différentes solutions alcalines.

- i. La première étape concerne la caractérisation des matières premières argileuses par différentes méthodes d'analyses ainsi que leur comportement vis-à-vis du traitement thermique.*
- ii. La faisabilité des matériaux consolidés a été étudiée dans un second temps afin de comprendre le rôle des minéraux associés et la granulométrie de l'argile en présence d'une solution de référence et de sources aluminosilicatées connues.*
- iii. Afin d'identifier le rôle de la solution alcaline, de nouvelles formulations ont été élaborées et comparées aux précédentes en présence des argiles tunisiennes.*

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1]. **J. Davidovits**, Synthetic mineral polymer compound of the silico-aluminates family and preparation process, 1985, molded articles containing such polymer compound and production process thereof, Patent n° EP 0 066 571 B1.
 - [2]. **J. Davidovits, M. Davidovits**, Alkaline aluminosilicate geopolymeric matrix for composite materials with fiber reinforcement and method for obtaining same, 1996, Patent n° EP 0 815 064 B1, vol. 1.
 - [3]. **M. L. Granizo, S. Alonso, M. T. Blanco-Varela, A. Palomo**, Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction, 2002, Journal of the American Ceramic Society, vol. 85 (1), p. 225-231.
 - [4]. **V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie, C. Thaumaturgo**, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymer, 2000, International Journal of Inorganic Materials, vol. 2 (4), p. 309-317.
 - [5]. **V. Jaarsveld J. G. S, V. Deventer J. S. J, L. Lorenzen**, The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part 1 Theory and applications, 1999, Mineral engineering, vol. 10, p. 659.
 - [6]. **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J. M. Clacens, S. Arii-Clacens, I. Sobrados, C. Peratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol**, Structural characterization of
-

geomaterial foams, Thermal behavior, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol.357, p. 3637-3647.

[7]. **A. Autef, E. Prud'homme, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, S. Rossignol**, Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, vol. 67, p. 543-544.

[8]. **P. Zhang, C. Dunlap, P. Florian, P. J. Grandinetti, I. Farnan, J. F. Stebbins**, Silicon site distributions in an alkali silicate glass derived by twodimensional Si-29 nuclear magnetic resonance, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 204 (3), p. 294-300.

[9]. **S. K. Lee, J. F. Stebbins**, Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al=1: quantification of framework disorder, *Journal on Non-Crystalline Solids*, 2000, vol. 270 (1-3), p. 260-264.

[10]. **S. K. Lee**, Structure of silicate glasses and melts at high temperature and pressure: Quantum chemical calculations and solid-state NMR. *Journal of physical chemistry B*, 2004, vol. 108 (19), p. 5889-5900.

[11]. **J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya, S. Aza**, Aluminium-27 and silicon 29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of kaolinite-mullite transformation, *Journal of the American ceramic society*, 1988, vol. 71, p. C418-C421.

[12]. **P. Duxson, J. L. Provis, G. C Lukey, W. S. Mallicoat, W.N. Kriven, J. S. J van Deventer**, Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate géopolymère gels, *Langmuir*, 2005, vol. 21, p. 3028-3036.

[13]. **S. Puyam, S. P. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow**, Geopolymer formation processes at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR, *materials science and engineering: A*, 2005, vol. 396, p. 392-402.

[14]. **G. Engelhardt, U. Lohse, A. Samoson, M. Magi, M. Tarmak, E. Lippmaa**, High resolution ^{29}Si NMR of dealuminated and ultrastable Y-zéolite, *Zeolite*, 1968, vol. 2 (1), p.59-62.

[15]. **K. J. D. Makkenzie, M. E. Smith**, *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*, pergamon edition, Oxford, 2002.

[16]. **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J. M. Clacens, S. Rossignol**, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams : Monitoring during formation, 2011, *Journal of Non-Crystalline Solids*, , vol. 357, p. 1270-1278.

- [17]. **V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie, C. Thaumaturgo**, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, vol. 2, p. 309-317.
- [18]. **P. Duxan, J. L. Provis, G. C. Lukey, V. Deventer. J. S**, The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete, *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, p. 1590-1597.
- [19]. **R. R. Lloyd, J. L. Provis, V. Deventer. J. S. J**, Acid resistance of inorganic polymer binders.1. Corrosion rate, 2011, *Materials and Structures*, vol. 45, p. 1-14.
- [20]. **J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, G. Patfoor**, Mineral polymer based on fly ash, *Journal of Resource Management and Technology*, 1994, vol. 22, p. 135-141.
- [21]. **V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie**, Synthesis and thermal behavior of potassium sialate geopolymers, 2003, *Materials Letters*, vol. 57, p. 1477-1482.
- [22]. **T. Bakharev**, Resistance of geopolymer materials to acid attack, 2005, *CCR*, vol. 35, p. 658-670.
- [23]. **J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, G. Patfour**, Mineral polymer based on fly ash, *Proceedings of the 9th International Conference on Solid Waste Management*, Philadelphia, PA, 1993.
- [24]. **J. Davidovits**, «Geopolymers: inorganic polymeric new materials», *Journal of Thermal Analysis*, 1991, vol. 37 (8), p. 1633-1656.
- [25]. **P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, Palomo A, et J. S. J Deventer**, «Geopolymer technology: the current state of the art», *Journal of Material Sciences*, 2006, vol. 42, p. 2917-2933.
- [26]. **A. M Rashad**, «Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition-a comprehensive overview», *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 41, p. 303-318.
- [27]. **E. Prud'homme**, Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses, Thèse de l'Université de Limoges, 2011.
- [28]. **E. Prud'homme, A. Autef, N. Essaidi, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, et S. Rossignol**, «Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties», *Applied Clay Science*, 2013, vol. 73, p. 26-34.

- [29]. **K. J. D MacKenzie, D. R. M. Brew, R. A Fletcher, and R. Vagana**, «Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study», *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, p. 4667-4674.
- [30]. **V. Medri, S. Fabbri, J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, et A. Vaccari**, «Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization», *Applied Clay Science*, 2010, vol. 50, p. 538-545.
- [31]. **P. Duxson, J. L. Provis, G. C Lukey, S. W Mallicoat, W. M. Kriven, J. S. J. Van Deventer**, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, vol. 269, p. 47–58.
- [32]. **P. Duxson, S. W Mallicoat, G. C Lukey, W. M. Kriven, J. S. J. Van Deventer**, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, vol. 292, p. 8-20.
- [33]. **XX .Gao, A. Autef, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, et S. Rossignol**, Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al–Si–K/O ternary diagram, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, vol. 65, p. 220-229.
- [34]. **J. W. Phair, J. S. J. Van Deventer**, Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol.41, p. 4242-4251.
- [35]. **J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer**, Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymères. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, vol. 38, p. 3932-3941.
- [36]. **K. Komnitsas, D. Zaharaki**, Géopolymérisation: a review and prospects for minerals industry. *Minerals engineering*, 2007, vol. 20, p. 1261-1277.
- [37]. **K. J. D. Mackenzie, D. R. M. Brew, R. A. Fletcher, C. L. Nicholson, R. Vagana, M. Chmucker**, Towards an understanding of synthesis mechanisms of geopolymer materials. *Proceeding of the 4th International conference on Geopolymers*. St. Quentin: Institut Géopolymère, 2005, p. 41-44.

- [38]. **A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, Brendler**, The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw materials for geopolymer binders. *Applied Clay Science*, 2009, vol. 46, p. 300-304.
- [39]. **N. Essaidi**, Formation de liant saluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes. Thèse de l'université de Limoges, 2013.
- [40]. **L. Weng, K. Sagoe-Crentsil**, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, p. 2997-3006.
- [41]. **V. D. Glukhovskiy**, Soil silicates, Gosstroyizdat USSR, Kiev, 1959, p. 154.
- [42]. **H. Xu, J. S. J. Van Deventer**, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, vol.59, p. 247-266.
- [43]. **X. Yao, Z. Zhang, H. Zhua, Y. Chena**, Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta*, 2009, vol. 493 p. 49-54
- [44]. **P. Duxson, S. W Mallicoat, G. C Lukey, W. M Kriven, J. S. J van Deventer**, The effect of alkali and Si / Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, vol. 292, p. 8-20.
- [45]. **P. Duxson, G. C Lukey, F. Separovic, J. S. J van Deventer**, Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, vol. 44 (4), p. 832-839.
- [46]. **M. Steveson, K. Sagoe-Crentsil**, Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part 2 Fly ash-derived inorganic polymers, *Journal of Materials Science*, 2005, vol. 40, p. 2023-2036.
- [47]. **X. Guo, H. Shi, L. Chen, W. A Dick**, Performance and Mechanism of Alkali-activated Complex Binders of High-Ca-fly Ash and Other Ca-bearing Materials, 3rd World of Coal Ash, WOCA Conference – Proceedings, Lexington, USA, 2009.
- [48]. **Z Li, Y. Zhang, X. Zhou**, Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2005, vol. 17 (6), p. 624-631.

- [49]. **H. Li, Y. Feng, L. M Guo, R. Zhang, J. Du**, Study on performance of alkali-activated fly ash-based geopolymer reinforced by silica fume and styrene-acrylic emulsion, *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 374-377, p. 1632-1636.
- [50]. **Y. J. Zhang, Y. C Wang, D. L Xu, Li S**, Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin, *Materials Science and Engineering: A*, 2010, vol. 527, p. 6574-6580,.
- [51]. **Q. Zhao, B. Nair, T. Rahimian, P. Balaguru**, Novel géopolymère based composites with enhanced ductility, *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, p. 3131-3137.
- [52]. **E. G. Diaz**, Réactivité pouzzolanique des metakaolinites : corrélations avec les caractéristiques mineralo-gitologiques des kaolinites, Thèse de l'Université de Grenoble, 1995.
- [53]. **M. Vénuat**, La pratique des ciments mortiers et bétons, Edition du moniteur, p. 81-83, 1989.
- [54]. **N. R. Srinivasan**, Probable factors governing pozzolanic action, *J. Sc. Ind. Research*, 15 A, p. 500-504, 1956.
- [55]. **F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly**, *Handbook of Clay Science*, 2006.
- [56]. **M. Rautureau, S. Caillère, S. Hénin**, *Les argiles*, Seconde édition, 2004.
- [57]. **Pialy**, Etude de quelques matériaux du site de lembo (Cameroun): minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse de l'Université de Limoge, 2003.
- [58]. **K. TRAORE**, Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales, Thèse de l'Université de Limoges, 2003.
- [59]. **S.W. Bailey**, Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee, *Clay Minerals*, 1980, vol. 15 (1), p. 85-93.
- [60]. **N. Saiyouri**, Approche microstructurale et modélisation des transferts d'eau et du gonflement dans les argiles non saturées, thèse de doctorat, Ecole centrale de Paris, p. 228, 1996.
- [61]. **S. N. Soro**, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, Thèse de l'Université de Limoge, 2003.

- [62]. **P. F. Burollet**, Contribution à l'étude stratigraphique de la Tunisie centrale, ministère des travaux publics service des mines, de l'industrie et de l'énergie, annales des mines et de la géologie n° 18, 1956.
- [63]. **S. Selmeni**, Essai de normalisation du ciment type CEM I 42.5 HRS fabriqué par la CIOK, Mastère de l'université de Sfax, 2010.
- [64]. **S. Bouaziz**, Les matières premières naturelles du gouvernorat de Tataouine, Laboratoire eau-énergie et environnement, Ecole nationale d'ingénieur de Sfax et ODS, 2005.
- [65]. **I. Jarraya**, Valorisation de matériaux argileux tunisiens modifiés dans l'adsorption de composés organiques volatils, Thèse de l'université de Sfax, 2010.
- [66]. Les potentialités en substances utiles du gouvernorat de Gafsa. Office national des mines (ONM), 2010.
- [67]. **A. Sghair**, Sédimentation et morphogénèse au cours du néogène-Quaternaire dans le sud-ouest tunisien, Thèse de l'université de Louis Pasteur Strasbourg I, 1991.
- [68]. **A. Sghair**, Sédimentation et morphogénèse au cours du néogène-Quaternaire dans le sud-ouest tunisien, Thèse de l'université de Louis Pasteur Strasbourg I, 1991.
- [69]. **M. T. Tognonvi, S. Rossignol, J. P. Bonnet**, Effet of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium, 2011 Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 357 (1), p. 43-49.
- [70]. **S. Lucas, M. T Tognonvi, J. Soro, S. Rossignol**, Interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation, 2011, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 57 (4), p. 1310-1318.
- [71]. **J. Davidovits**, Chemistry and Application, 2008, Seconde édition, Geopolymer Institute, Saint Quentin, France.
- [72]. **Soluble silicate**, SIDIS Initial Assessment Report, OECD SIDS, UNEP publication.
- [73]. **S. S. Kouassi**, Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline, 2011, Université de Limoges.
- [74]. **A. Paul**, Chemistry of Glasses, 1982, Edition Chapman and Hall, New York.
- [75]. **C. F. Baes, R. E. Mesmer**, The hydrolysis of cations, John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [76]. **M. J. Munoz-Aguado, M. Gregorkiewitz**, Sol-Gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors, Journal of Colloid Interface Science, 1997. vol. 185, p. 459-465.

- [77]. **S. D. Kinrade, D. L. Pole**, Effect of alkali-metal cations on the chemistry of aqueous silicate solutions, *Inorganic Chemistry*, 1992, vol. 31(22), p. 4558-4563.
- [78]. **R. K. Iler**, The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, Wiley-Interscience, New York, .1979, p. 63.
- [79]. **C.T.G. Knight**, A two-dimensional silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the structure of the silicate anions present in an aqueous potassium silicate solution, *Journal of the chemical society Dalton transactions*, 1988, vol. 6, p. 1457.
- [80] . **R. K. Harris, G.T.C. Knight, W. E. Hull**, Nature of species present in aqueous solution of potassium silicate, *Journal of the American Chemical Society*, 1981, vol. 6, p. 1577-1578.
- [81]. **R. K. Harris, G.T.C. Knight, E. Hull**, NMR studies of the chemical structure of silicate in solution, *Journal of the American Chemical Society ACS Symposium Series*, 1982, vol. 194, p. 79-94.
- [82]. **G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, Z. Anorg**, ^{29}Si NMR spectroscopy of silicate solutions. II. On the dependence of structure of silicate anions in water solutions from the Na/Si ratio, *Allgemeine Chemie*, 1975, vol. 418, p. 17-28.
- [83]. **M. T. Tognonvi, D. Massiot, A. Lecomte, S. Rossignol, J. P. Bonnet**, Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined ^{29}Si NMR and SAXS studies, *Journal of Colloid Interface Science*, 2010, vol. 352, p. 309-315.
- [84]. **G. Engelhardt, D. Michel**, High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [85]. **T.W. Swaddle**, Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems, *coordination chemistry reviews*, 2001, vol. 219-221. p. 665-686.

CHAPITRE II

PROTOCOLES

EXPERIMENTAUX ET

TECHNIQUES DE

CARACTERISATION

Chapitre 2 : Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

I. INTRODUCTION

Ce chapitre décrit les matières premières ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour la synthèse des différents matériaux consolidés. Il présente également, les techniques de caractérisation physico-chimiques, structurales et microstructurales mises en œuvre.

II. LES MATIERES PREMIERES UTILISEES

Les matières premières brutes utilisées dans la présente étude pour les diverses synthèses sont présentées dans le **Tableau 2**. Trois argiles différentes d'origine tunisienne d'âge et de nature différentes (**A1**, **A2** et **A3**), ont été choisies et sont utilisées en tant que source d'aluminosilicates, dans la synthèse des matériaux consolidés. En plus de ces trois argiles, trois métakaolins **M1**, **M2** et **MI** (AGS) ont été utilisés comme ajout aux différentes argiles précédentes. Les solutions silicatées alcalines utilisées sont issues d'une solution commerciale ou d'un mélange de silice dans une solution alcaline (**Tableau 3**).

Tableau 2. Données des différentes argiles et métakaolins

Nature	Code	Age
Argile 1	A1	Coniacien-santonien
Argile 2	A2	Aptien
Argile 3	A3	Messinien-Piacenzien
Métakaolin M	M1	-
Métakaolin M	M2	
Kaolin	MI	

III. PROTOCOLE EXPERIMENTAUX

1. Synthèse des matériaux consolidés

Les échantillons sont synthétisés selon de deux voies de synthèse (**A, B**) dont le protocole général de synthèse est reporté sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**:

La différence entre les deux voies repose sur la solution initiale de silicate alcalin. En effet, au sein de la voie A, des pastilles R1 sont dissoutes dans la solution S1, puis une quantité, d'argile à différente granulométrie est ajoutée (A1, A2 et A3). Alors que dans la voie B, R2 est dissoute dans la solution alcaline S2. Le reste du protocole est inchangé.

Par la suite, après agitation magnétique, le mélange réactif (mélange visqueux) est placé dans un tube fermé en polystyrène .

Les différents mélanges réalisés à partir des argiles calcinées et des métakaolins sont présentées sur l'annexe II-1.

2. Nomenclature ou désignation des matériaux consolidés

Des nomenclatures ont été adoptées pour représenter les différentes compositions réalisées à partir des argiles et des métakaolins et les matériaux consolidés (**annexe II-1**).

La nomenclature adoptée pour les sources aluminosilicates et la suivante :

Pour les argiles le code est le suivant A^T

m = masse correspondant de chaque entité

A = Argile et T = Température de calcination

Par exemple, le matériau consolidé de formule **A1** est obtenu à une quantité d'argile A1, et préparé à partir d'une solution S1.

Après ajout des argiles la nomenclature des matériaux consolidés devient : M_A^T

T = température de calcination des argiles.

Par exemple, le matériau consolidé de formule **M1_{A1}** est obtenu à partir de L'argile calcinée et tamisées .

IV. TECHNIQUE DE CARACTERISATION

1. Caractérisation physico-chimiques

a. Analyses thermique différentielle/thermogravimétrie (ATD/ATG) et dilatométrie

L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques. Le couplage avec l'analyse thermogravimétrique, mesurant les pertes de masses en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil SDT Q600 (TA Instruments). Les analyses des argiles ont été réalisées sous air, entre la température ambiante et 1200 °C. Une quantité de 100 mg est placée dans un creuset en platine avec deux rampes de 5 et 20 °C /min sous balayage d'air. L'échantillon et la référence sont placés dans deux creusets identiques en platine.

L'analyse dilatométrique des argiles permet de mettre en évidence les variations volumiques (dilatation–retrait) en fonction de la température. Les mesures dilatométriques ont été réalisées sur un dilatomètre différentiel horizontal "NETZSCH" (Modèle DIL 402PC), sa température varie entre 20 et 1100 °C équipé d'un enregistreur pour suivre les variations dimensionnelles des échantillons. La chaîne de mesure est constituée d'un poussoir en alumine maintenu en contact avec l'échantillon par un ressort, et d'un capteur de déplacement inductif, qui assure la mesure de la variation de la longueur au cours de l'essai. Les échantillons sont préparés en les pressant dans un moule de 5mm de diamètre à une pression de 5 bars. Ils sont dimensionnés à une hauteur de 5mm. La gamme de température est comprise entre 25 et 1100 °C et la vitesse de chauffage est de 5 °C/min sous air.

b. Analyse granulométrique

La distribution de taille des grains a été déterminée à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser de type Mastersizer 2000. Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un rayonnement laser incident et un ensemble de particules supposées sphériques. Cette technique est adaptée pour la caractérisation des particules de taille comprise entre plus de 900 et environ 0,05 µm. L'échantillon peut être analysé en voie sèche

ou humide, c'est cette dernière qui a été retenue. L'expérience est effectuée en mélangeant une masse de 1 g d'argile dans 20 ml d'eau passée aux ultrasons pour éliminer l'aggrégation. Les particules mesurées se situent dans la gamme 0,05 – 880 μm .

c. Mesure de la surface spécifique (BET) et de la masse volumique

La surface spécifique est la surface totale par unité de masse. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Micrométrie Tristar II 3020. La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons en mesurant tout d'abord la masse de tube vide puis en ajoutant 2/3 de la matière dans le tube et en le mettant dans l'appareil de dégazage (dégazage et déshydratation à une température 200 °C pendant 12 heures dans des tubes à essai, jusqu'à l'obtention d'un vide de 50mTorr puis placé dans l'appareil), afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés avec un masse de l'échantillon.

La détermination de la masse volumique (ρ) des poudres a été faite à l'aide d'un pycnomètre à Hélium automatique de type Micrométrie Accupyc 1330 (Norcross USA). Les mesures sont effectuées sur des échantillons broyés ($D \leq 125 \mu\text{m}$). Le principe de mesure repose sur la détermination du volume qu'occupe l'échantillon dans une cellule de volume connue (3,5 cm^3). Les masses des échantillons ont été déterminées par pesée.

d. Détermination de la mouillabilité (demande d'eau)

La demande en eau d'une poudre, exprimée en $\mu\text{L/g}$, correspond au volume d'eau qui peut être absorbé par 1 gramme de poudre jusqu'à saturation. Lorsque l'équilibre et les particules ont les porosités intrinsèques et inter-particulaires comblées par le liquide. Elle permet ainsi de caractériser la réactivité de la poudre vis-à-vis du liquide utilisé. L'expérience consiste à peser un gramme de poudre et de le déposer sur une lame de verre. A l'aide d'une micropipette, l'eau est additionnée à la poudre (microlitre par microlitre) jusqu'à saturation visuelle de l'ensemble granulaire.

2. Caractérisations microstructurales et structurales

a. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) sur la matière est une technique d'analyse structurale. Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (d) d'un cristal ou d'une poudre, il y a une interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg (**Equation1**). Les rayons diffusés interfèrent et conduisent au phénomène de diffraction.

$$2d \sin\theta = \lambda$$

Eq. 1

Les diffractogrammes de poudres ont été obtenus à partir d'un appareil Brucker-AXS D 5005 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation Cu K α ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) et un monochromateur arrière en graphite. Le domaine angulaire d'analyse est compris entre 5 et 80° (2 θ). Le temps d'acquisition est de 2 s avec un pas de 0,04 (2 θ). Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) du ICDD (International Center for Diffraction Data). La **Figure 15** présente le diffractogramme obtenu sur le métakaolin M1 (M-1000) et fait apparaître plusieurs phases cristallines telles que la muscovite (PDF : 04-012-1906), l'anatase (PDF : 04-006-1918) et le quartz (PDF : 04-008-7651).

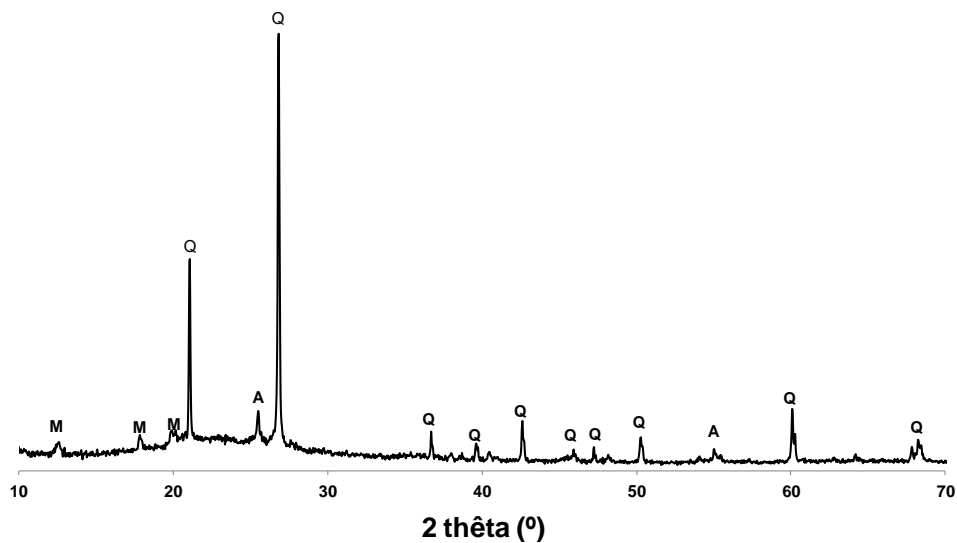


Figure 15. Diffractogramme du métakaolin M1. (PDF files Q: Quartz (04-008-7651), A: Anatase (04-006-1918), M: Muscovite (04-012-1906)).

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possède des niveaux de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Les matériaux consolidés sont principalement composés

des éléments silicium, aluminium et d'un cation alcalin. La présence de ces trois éléments va induire un grand nombre de liaisons possibles (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O-M, O-Si-O avec $M = K$), possédant chacune différents modes vibrationnels.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil Thermo Fischer Scientific Nicolet 380 en mode transmission. Deux modes de fonctionnement sont possibles avec cet appareil : le mode ATR et le mode en transmission. Dans le cas d'une utilisation en mode transmission, des pastilles sont réalisées par pressage uniaxial à 6 bars à partir d'un mélange contenant une quantité de 190 mg de KBr et de 1,5 mg de produit à étudier. Dans le cas d'une utilisation en mode ATR, la poudre (ou le mélange à étudier), est simplement déposée sur le diamant avant les acquisitions. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000 cm^{-1} , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4 cm^{-1} . Le logiciel OMNIC (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

Le mode ATR ayant l'avantage de permettre le suivi des matériaux étudiés durant leur formation, une goutte du mélange étudié est déposée sur le substrat en diamant. Les spectres sont ensuite enregistrés toutes les 10min pendant 13h permettant l'obtention de la superposition de 72 spectres bruts (**Figure 16A**). Afin d'éliminer la contribution du CO_2 de l'air présente sur chaque spectre, ces derniers sont corrigés par une ligne droite entre 2400 et 2280 cm^{-1} . Les spectres sont ensuite corrigés en établissant une ligne de base puis normalisés pour être ensuite comparés. Un exemple de variation du déplacement de la bande Si-O-Al en fonction du temps est donné à la **Figure 16B**.

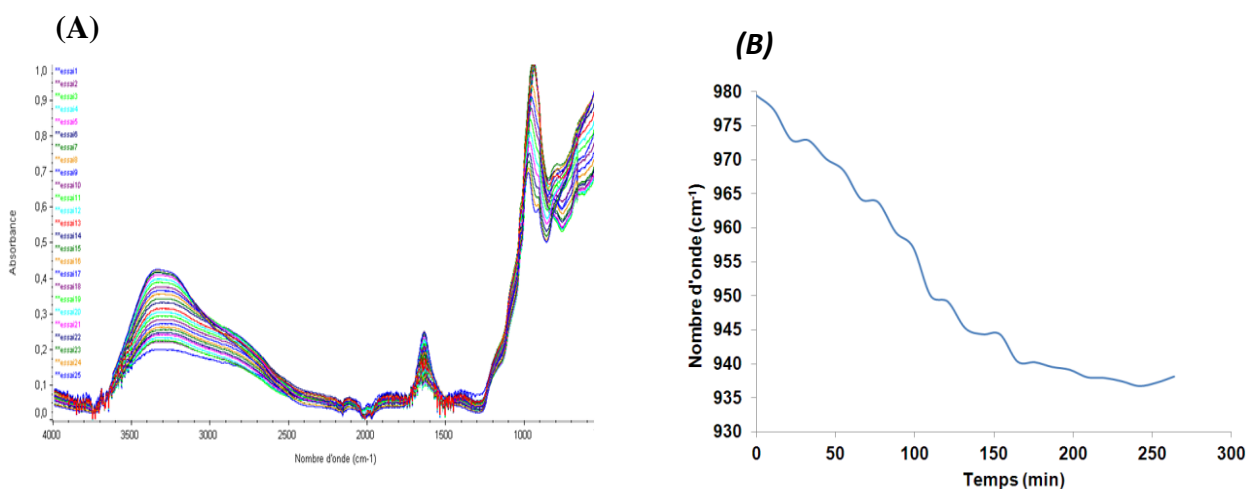


Figure 16. (A) Exemple d'acquisition de spectres FTIR et (B) évolution du nombre d'onde en fonction du temps d'acquisition obtenu pour l'échantillon M1.

c. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Avant d'être observé au MEB, un dépôt or / palladium (Au/Pd) est réalisé sur les échantillons. Cette métallisation évite l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image.

Les observations MEB ont été réalisées sur un appareil Philips XL30 à 15 kV couplé à une microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray).

3. Essai mécanique (compression)

Les essais de compression ont été réalisés à l'aide d'un appareil Lloyd EZ20 équipé d'un capteur à 20 KN. L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à deux forces axiales opposées. L'échantillon est placé entre les plateaux d'une presse. La vitesse de descente du plateau supérieur a été fixée à 0,2 mm/min. Le plateau inférieur est en liaison rotule avec le bâti de la presse afin de palier au défaut de parallélisme des surfaces inférieures et supérieures de l'échantillon. Les dimensions de l'échantillon sont de 35 mm de diamètre et de 70 mm de hauteur. Pour chaque type de matériau, dix échantillons ont été testés. L'essai est réalisé sur des échantillons âgés de 7 et 21 jours. La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette, calculée d'après l'équation 2.

$$\delta = \frac{4 \cdot 10^3 \cdot F}{\pi \cdot D^2} \quad (\text{Eq.2})$$

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

La **Figure 17** montre un exemple de mesure en compression ainsi qu'un exemple de courbe d'évolution de la contrainte en fonction du temps.

(A)



(B)

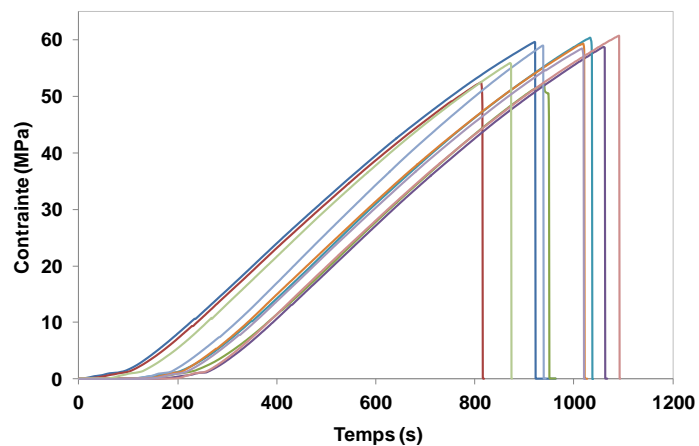


Figure 17. (A) photo d'un essai de résistance à la compression et (B) valeurs de la contrainte en fonction du temps pour l'échantillon M1.

CHAPITRE III

CARACTERISATION

DES MATIERES

PREMIERES DE TYPE

ALUMINOSILICATES

Chapitre 3 : Caractérisation des matières premières de type aluminosilicatés

I. INTRODUCTION

Ce chapitre présente dans une première partie les caractérisations physico-chimiques réalisées sur les différentes argiles tunisiennes (brutes et calcinées) et dans la seconde partie les composés de type métakaolin.

II. COMPOSES ALUMINOSILICATES TAMISES

Les argiles tunisiennes (A1 = Nord-ouest (Kef), A2 = Sud-est (Tataouine), et A3 = Sud-ouest (Gafsa) de la Tunisie) sont des matériaux complexes, variés et de compositions chimiques différentes.

1. Caractérisations physicochimiques

a. Composition chimique

La composition chimique des argiles abordées au cours de cette étude en (% molaire) issues des données obtenus par fluorescence X sont présentées dans le **Tableau 3**. Les trois argiles sont composées essentiellement de silice (37,00 % - A1, 54,08 % - A2 et 47,16 % - A3) et d'alumine (18,00 % - A1, 24,84 % - A2 et 21,79 % - A3). Des éléments comme le calcium, le fer et le potassium sont en quantités également non négligeables. En effet, les argiles A1 et A3 se distinguent par leurs teneurs élevées en calcium (35,59 % - A1 et 15,38 % - A3). La présence de soufre et phosphore pour certains échantillons sont à noter.

Tableau 3. Compositions chimiques des argiles brutes en % molaire

Eléments	Ca	Al	Si	Fe	K	S	Cl	Ti	Sr	P
A1	35,59	18,00	37,00	4,41	2,37	0,68	0,68	0,61	0,64	0,16
A2	2,29	24,84	54,08	7,16	9,11	0,56	1,16	0,84	-	-
A3	15,38	21,79	50,64	5,44	3,84	0,35	1,63	0,7	0,12	-

La **Figure 18** présente les rapports molaires de chaque élément rapporté à l'élément silicium. Les rapports molaires Al/Si sont inférieurs à 0,45 pour les trois argiles. Par ailleurs, on note une valeur élevée du rapport Ca/Si (0,92) pour l'argile A1 et une valeur notable du rapport K/Si pour l'argile A2 (**Annexe III-4**).

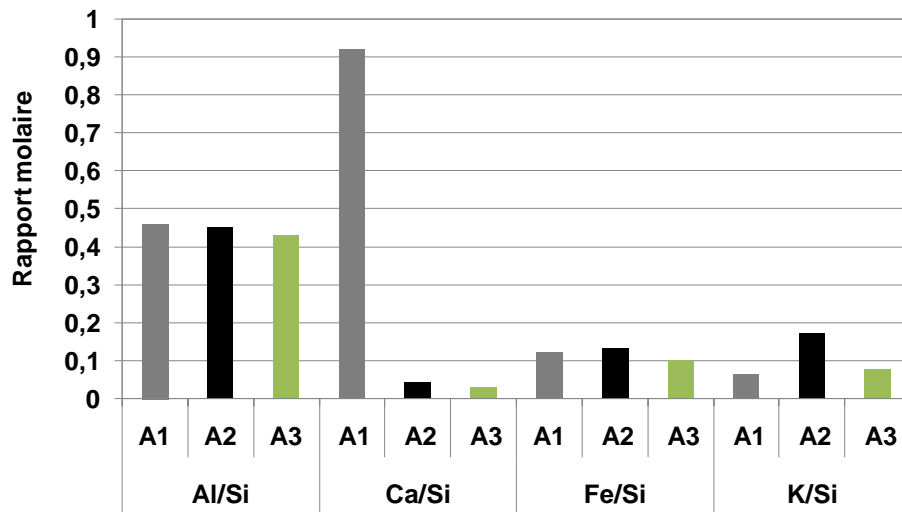


Figure 18. Valeurs des rapports molaires (Al/Si, Ca/Si, Fe/Si et K/Si) pour les argiles A1, A2 et A3.

b. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X de poudre des différentes argiles brutes (A1²⁵, A2²⁵ et A3²⁵) sont présentés sur la Figure 19. Le diffractogramme de l'argile A1²⁵ présente des raies attribuables aux phases de type kaolinite, quartz, calcite et muscovite. De même, les diffractogrammes des argiles A2²⁵ et A3²⁵ sont composés des phases kaolinite et quartz. D'autres phases cristallines comme le palygorskite et la calcite sont observées pour l'argile A3²⁵, alors que la phase illite [1, 2] et le gypse sont notables pour l'argile A2²⁵.

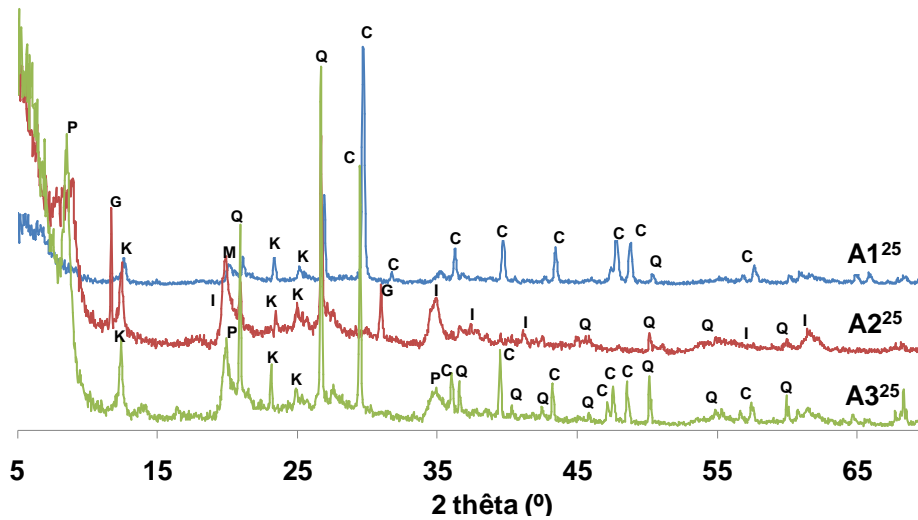


Figure 19. Diffractogrammes des rayons X des argiles brutes $A1^{25}$, $A2^{25}$ et $A3^{25}$, (PDF files Q : Quartz (04-008-7655), C : Calcite (01-085-1108), K : Kaolinite (04-012-5104), I : Illite (00-002-0050), (04-012-1540), M : Muscovite (04-015-3143), G : Gypse (04-015-4421), P : Palygorskite).

Ces trois argiles se différencient par la présence de calcite pour les argiles A1 et A3, de l'illite pour A2 et de la palygorskite pour A3. Ces résultats montrent une bonne relation avec ceux d'analyses chimiques comme par exemple le taux de calcium (riche pour A1) attribué aux carbonates et par des impuretés associées à d'autres minéraux comme le soufre avec le gypse. Il est à noter que la présence de phase 2 :1 en faible quantité n'est pas exclue pour l'échantillon A1 avec un pic situé vers 14 - 15Å.

c. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IRTF des trois argiles ($A1^{25}$, $A2^{25}$ et $A3^{25}$) étudiées (**Figure 20**), sont constitués de bandes relatives aux groupements hydroxyles ($4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), aux groupements de type carboxylate ($3000 - 2900$ et $1600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) et aux liaisons Si-O-Si vers (1100 cm^{-1}), dont leurs attributions sont détaillées en **annexe III-3**.

En effet, les quatre bandes situées à 3698 , 3668 , 3656 , et 3621 cm^{-1} , sont caractéristiques des espèces hydroxyles OH^- attribuables à la kaolinite [3], respectivement pour l'argile $A1^{25}$, $A2^{25}$ et $A3^{25}$. Des bandes d'absorption, observées à 3670 cm^{-1} spécifique à la palygorskite [27] pour l'argile $A3^{25}$ et à $1550 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique des carbonates pour l'argile A1 et A3 [4] et des sulfates pour A2. Les larges bandes observées pour les trois argiles brutes situées à $1100 - 1026 \text{ cm}^{-1}$ est relative aux liaisons de type Si-O-Si. Cependant les bandes se

trouvant à 911 et 933 cm^{-1} sont relatives aux liaisons de types Al-OH [5] respectivement pour les trois argiles (A1²⁵, A2²⁵ et A3²⁵). Les bandes observées à 781 - 800 cm^{-1} sont considérées comme une caractéristique de la présence de l'illite (A2) et du doublet du quartz [6] pour les trois argiles.

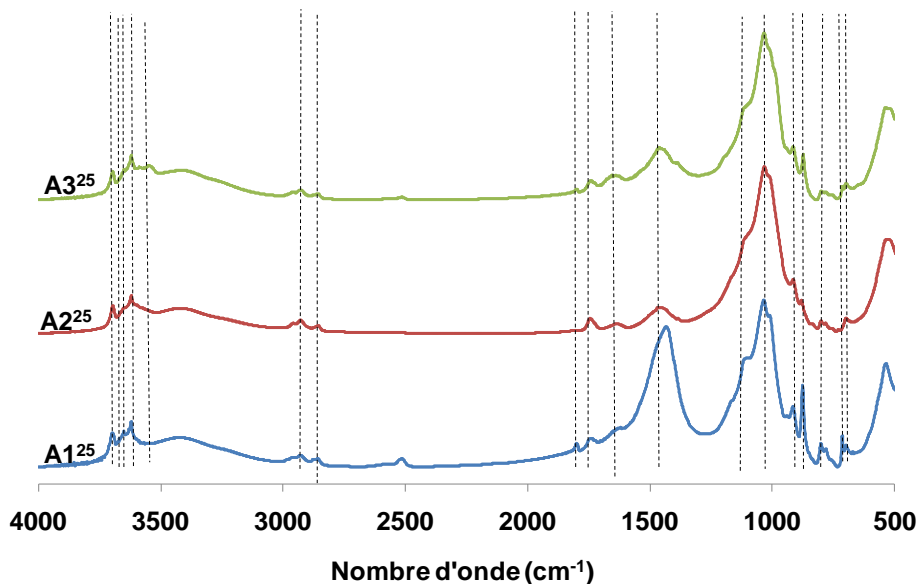


Figure 20. Spectres IRTF des argiles brutes A1²⁵, A2²⁵ et A3²⁵

Les trois argiles présentent donc de la kaolinite en quantité différentes. L'argile A1 et A3 des bandes notables contiennent des impuretés telles que la calcite. La spectroscopie infrarouge est donc bien complémentaire à la caractérisation par diffraction des rayons X et de l'analyse chimique en mettant en avant des phases à des teneurs relativement faibles. Les 3 échantillons présentent donc des spécificités différentes ce qui favorisera des réactivités potentiellement différentes.

2. Comportement en température

a. Analyse thermique différentielle

Les thermogrammes des trois argiles brutes sont reportés sur la **Figure 21** et les calculs relatifs aux pertes de masse sont donnés en **annexe III-1**.

Le thermogramme de l'argile A1 (**Figure 21** (a)) révèle la présence de trois pics endothermiques et un pic exothermique. Le premier pic endothermique entre 50 et 100 °C est lié au départ de l'eau physisorbée (**I**) couplée à une perte de masse (2,99 %). Puis, un deuxième pic endothermique est observé entre 460 et 600 °C lié au phénomène de déshydroxylation de la kaolinite (**II**), entraînant la formation de métakaolin avec une perte de

masse (5,55 %) [7]. Puis, il y a un troisième pic endothermique vers 790 °C couplée à une perte de masse de 20,75 %, (III) pouvant être attribué à la décomposition de la calcite [8, 9]. De même, le pic exothermique aux environs de 970 °C est caractéristique de la réorganisation structurale (IV), [10].

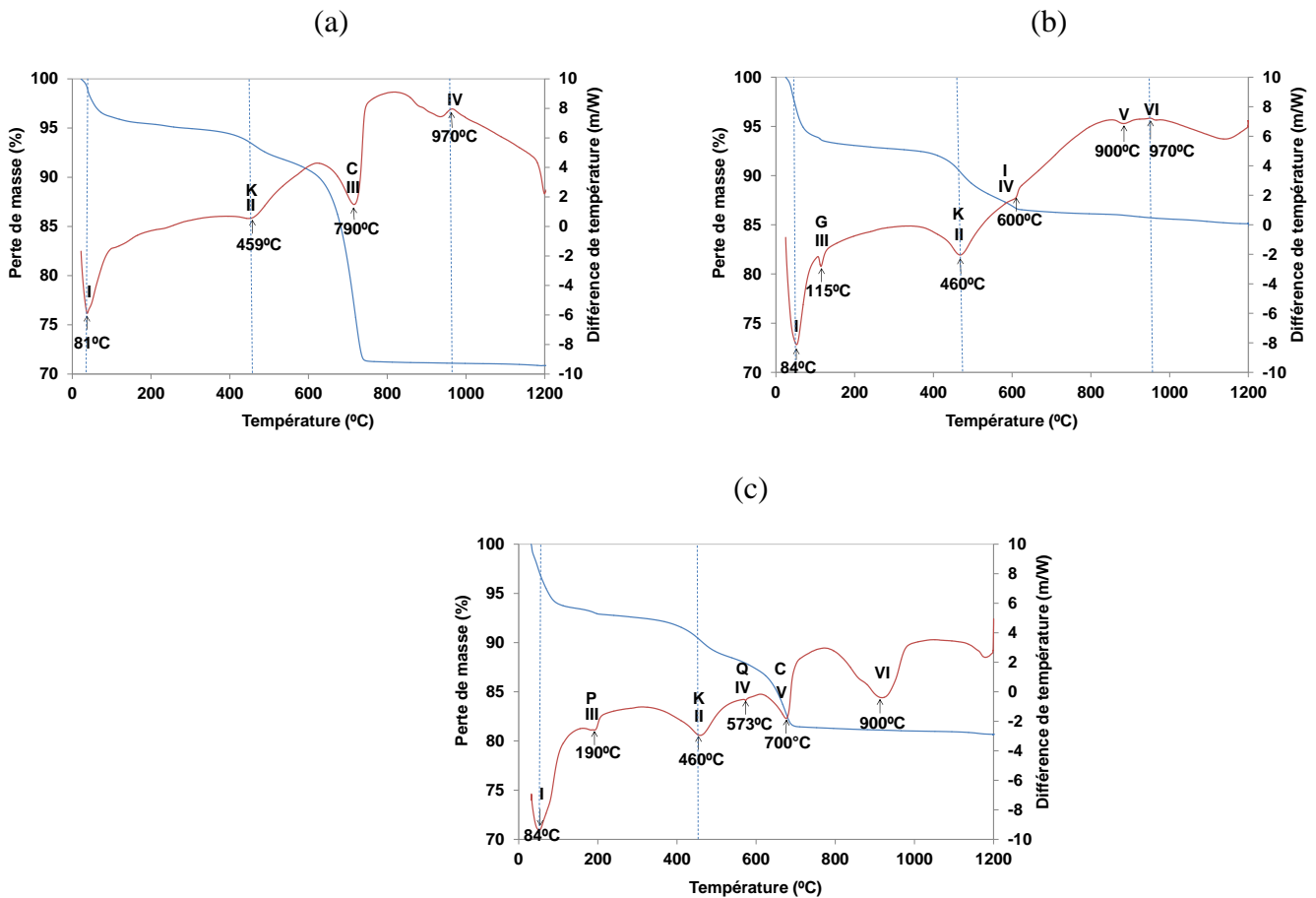


Figure 21. Courbes d'analyse thermique (ATD - ATG) des argiles brutes (a) A1, (b) A2 et (c) A3.

Certains des phénomènes précédents sont observés pour les argiles A2 et A3 (**Figure 21** (b) et (c)) à savoir des pics endothermiques (I, II, III) associés à des pertes de masse, ainsi que deux pics endothermiques sans perte de masse tels que (V) pour A2 et (VI) pour A3. Le premier pic endothermique (I) commun entre 50 et 100 °C pour les deux argiles A2 et A3 correspondant au départ d'eau physisorbée couplé à une perte de masse respectivement 2,40 et 2,36 %.

Le deuxième pic endothermique propre à l'argile A2 vers 115 °C (**III**) peut être attribué à une perte d'eau de gypse [11], et la pic endothermique vers 190 °C pour l'argile A3 (**III**) peut être aussi liée à une perte d'eau de la palygorskite. Le phénomène commun endothermique (**II**) à partir de 460 °C (argiles A2 et A3) correspond à nouveau à la transformation de la kaolinite en métakaolin [2]. De plus, le pic de faible intensité à 573 °C (**IV**) est caractéristique de la transition α - β du quartz [12] pour l'argile A3. Un autre pic endothermique de faible intensité vers 600 °C (**V**) correspond peut être au départ de l'eau contenu dans l'illite pour l'argile A2. Le pic endothermique qui a été observé entre 700 et 820 °C (**V**) correspond au phénomène de décarbonatation couplé à une perte de masse de l'ordre de 11,55 % [13, 14], ce phénomène respectivement pour A3.

En effet, deux pics endothermiques ont été détectés vers 900 °C sans perte de masse respectivement pour A2 (**V**) et A3 (**VI**) correspondant, peut être, à des transformations structurales. Un pic exothermique vers 970 °C a été observé, caractéristique de la réorganisation structurale (**VI**), telle que la formation de la mullite, pour l'argile A2 [11].

Le comportement en température des différents matériaux argileux permet de déterminer le pourcentage de kaolinite à partir des réactions de déshydroxylation (**Annexe III-1**). Par conséquent, l'argile A1 est donc plus riche en calcite, moyenne avec A3 et présentant des teneurs faibles en kaolinite de 4 et 28 % alors que l'argile A2 contient plus de kaolinite (34 %). Il est à noter que les températures de déshydroxylation de la kaolinite sont basses (< 500 °C). Ce qui peut se traduire par une basse cristallinité de celle-ci (défauts structuraux ou d'empilements) ou hypothétiquement par la présence de fer au sein du réseau.

b. Analyse dilatométrique

La **Figure 22** ((a), (b) et (c)) présente les courbes d'analyses dilatométriques des argiles A1, A2 et A3 brutes. L'analyse dilatométrique de la matière première brute de l'argile A1, met en évidence trois zones (**Figure 22 (a)**). Une première zone, entre 25 et 200 °C qui montre une faible variation de retrait due à la faible quantité de départ de l'eau physisorbée. Une deuxième zone, entre 200 et 550 °C qui présente un retrait important dû à la formation d'un flux visqueux lorsque l'eau de constitution est détruit pendant la déshydroxylation de la kaolinite [15, 16, 17]. Le troisième retrait entre 900 et 1150 °C, correspond peut être à la transformation de la métakaolinite ou à la formation de mullite [17, 18, 19, 20]. Ceci a pour effet d'augmenter le retrait. Puis, il y aura de nouveau une augmentation du flux visqueux pour la troisième zone. En effet, sur les deux courbes d'argile A2²⁵ et A3²⁵ (**Figure 22 (b)**) et

(c)) différents retrait ont été présentés. Le premier retrait entre 25 et 200 °C, due au départ de l'eau physisorbée respectivement pour les deux argiles brutes A2 et A3. Un deuxième retrait jusqu'à une température est proche de 550 °C pour A2 est voisine de 600 °C pour A3, présentant ainsi un retrait due à l'élimination de l'eau de constitution pendant la déshydroxylation de la kaolinite. Le troisième retrait situé entre 940 et 1150 °C pour A2, alors A3 est voisine de 1000 °C est lié à la réorganisation structurale de la métakaolinite et la formation de mullite. En effet, la formation de la mullite peut être observée à des températures allant de 940 à 1150 °C [21, 22]. Par comparaison, le retrait de l'argile A2 est beaucoup plus important que celui de l'argile A1 et A3. Ceci s'explique les différentes compositions chimiques entre ces trois argiles et la présence de calcium en grande quantité relativement pour A1 et A3 mais également sous différentes formes physiques.

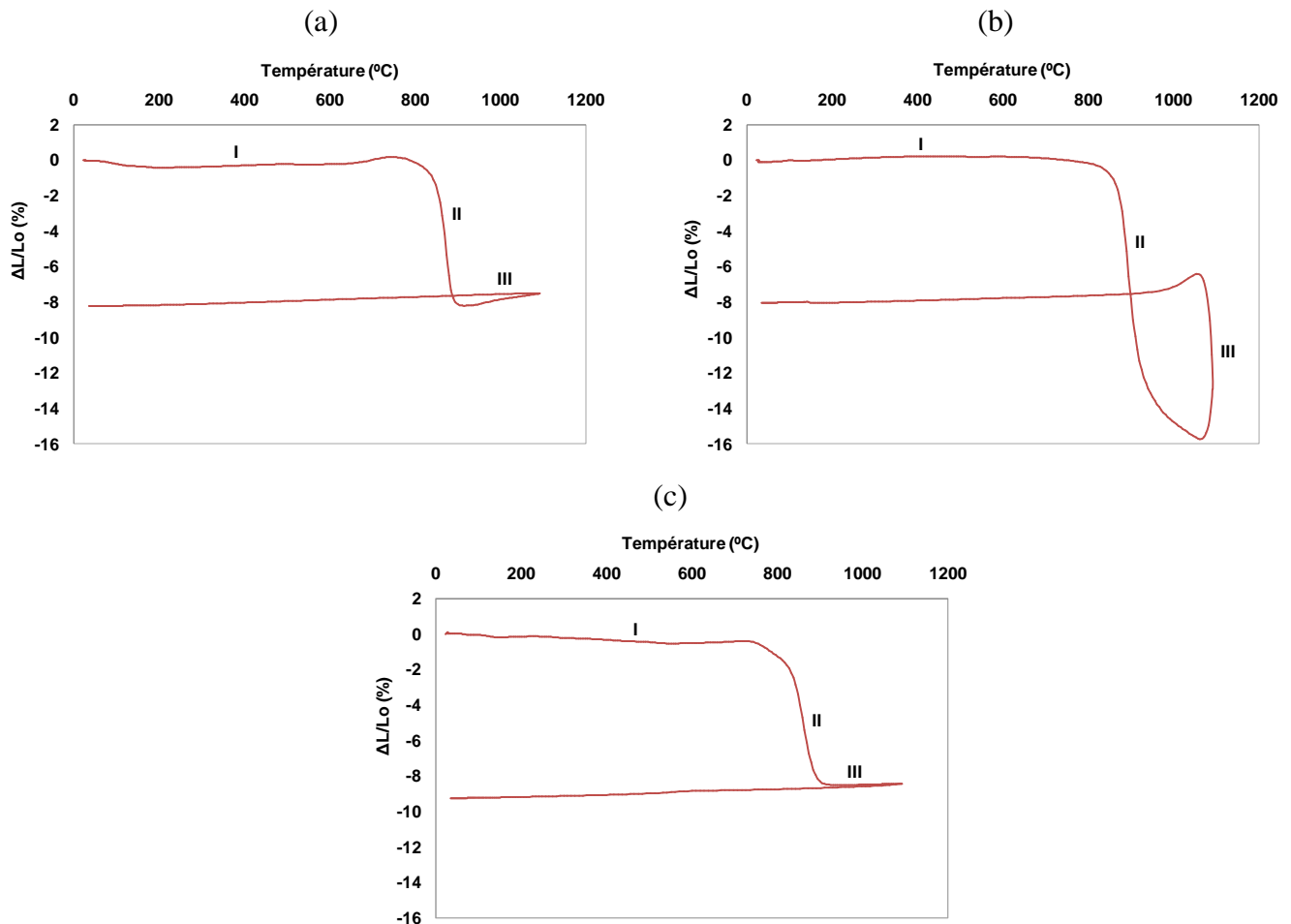


Figure 22. Courbes d'analyse dilatométriques des argiles brutes (a) $A1^{25}$, (b) $A2^{25}$, et (c) $A3^{25}$.

L'analyse dilatométrique montre qu'il y a la formation d'un écoulement visqueux des espèces silicatées ainsi que la présence de germes de mullite qui pourraient être défavorables pour la réaction de géopolymérisation. Les différentes argiles analysées montrent un comportement en température différente en corrélation avec leurs compositions.

3. Caractéristiques physico-chimiques, microstructurales et structurales des argiles calcinées

a. Analyse granulométrique, mesure de la surface spécifique (BET) et de la masse volumique des poudres.

Les valeurs de surface spécifique (BET), de la masse volumique (ρ), ainsi que celles de la mouillabilité (demande en eau) sont reportées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4. Valeurs des surfaces spécifiques, des masses volumiques et des mouillabilités des argiles brutes et calciné à 550 °C.

Argile	A1		A2		A3	
	25	550	25	550	25	550
Température (°C)	25	550	25	550	25	550
S_{BET} (m ² /g) ± 1	40	29	115	107	87	67
ρ (g/cm ³) ± 0,01	2,68	2,73	2,60	2,77	2,50	2,74
W (µl/g) ± 2	570	553	910	803	650	693

Les deux argiles brutes A2 et A3 présentent des surfaces spécifiques élevées (115 et 87 m²/g), comparé à l'échantillon A1. Quel que soit l'échantillon, les surfaces spécifiques des argiles calcinées à 550 °C sont inférieures à celle des échantillons non traités. Ceci peut être dû à la quantité de phase kaolinite transformée en métakaolin [8]. Dans le cas de l'argile A2, la valeur la plus élevée de 115 m²/g à l'état brut et de 107 m²/g calcinée à 550 °C est à corréler à la présence d'une forte proportion d'illite dans cette argile. En effet, d'après Ferrari et Gualtieri [23], la présence d'illite peut entraîner des surfaces spécifiques (80 - 100 m²/g) plus élevées que celles observées pour la kaolinite (10 - 20 m²/g).

Les valeurs des masses volumiques sont quasi similaires entre les trois argiles brutes et calcinées. Ceux-ci s'expliquent par l'absence de minéraux instables à base température en grande quantité et par l'agglomération des particules argileuses après calcination se traduisant par une augmentation de la taille des particules [24].

Les valeurs de la mouillabilité, quelle que soit l'argile étudiée, sont proches de l'ordre de 1000 $\mu\text{l/g}$. Le traitement thermique à 500 $^{\circ}\text{C}$, diminuant légèrement les valeurs de mouillabilité entraîne une plus faible réactivité de l'argile calcinée. Néanmoins, quelle que soit l'argile brute ou calcinée, la valeur de la mouillabilité est toujours plus élevée pour l'argile A2 (910 $\mu\text{l/g}$) que pour les argiles A1 et A3 dont les valeurs sont respectivement 570 et 650 $\mu\text{l/g}$.

La **Figure 23** présente la distribution de taille des particules pour les trois argiles brutes et calcinées (550 $^{\circ}\text{C}$), ainsi que les valeurs des tailles relatives aux volumes cumulés respectivement d_{10} , d_{50} et d_{90} .

Les données relatives aux argiles brutes A1, A2, A3 (**Figure 23 (a)**) montrent que :

- la première famille de granulométrie inférieure à 2 μm (fraction fine) est très faible (< à 8 %);
- la deuxième famille des particules moyennes entre 2 et 20 μm représente un taux de 53, 56 et 48 % respectivement pour les argiles A1, A2 et A3;
- et que la troisième famille des particules grossières supérieure à 20 μm , présente un taux de 40, 32 et 42 %.

La calcination entraîne de très faibles variations au niveau de la répartition granulométrique. En effet, seule une augmentation est notable pour la gamme supérieure à 20 μm au détriment des plus faibles, dû au phénomène de coalescence respectivement pour l'argile A1 et A3 [11, 25].

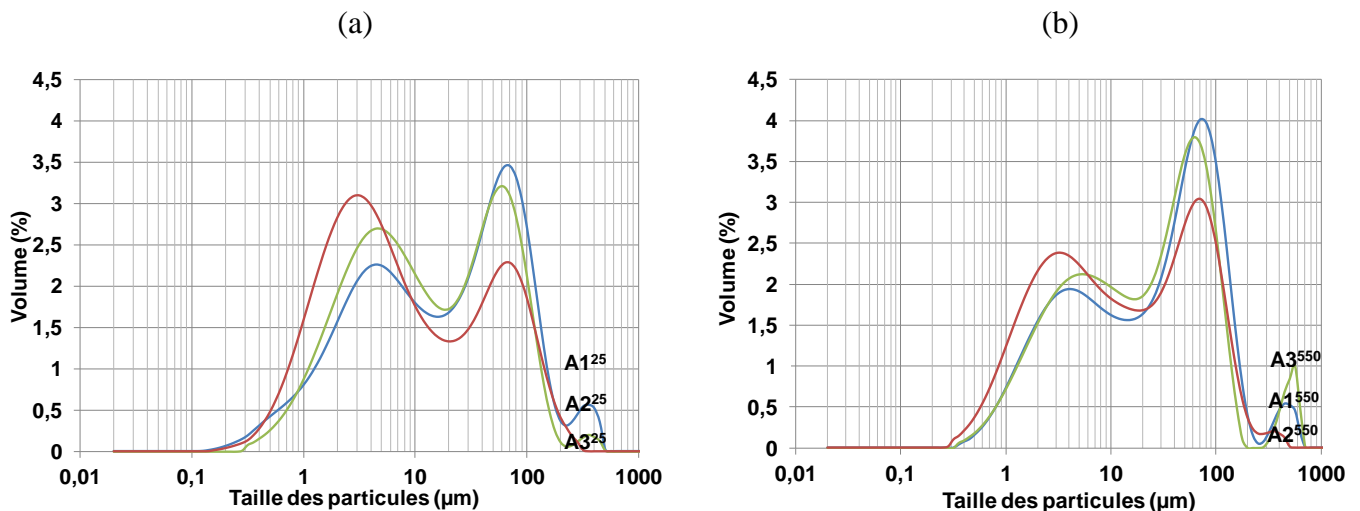


Figure 23. Courbes des distributions en taille des particules des argiles brutes (a) A1²⁵, A2²⁵, A3²⁵ et calcinées à 550 $^{\circ}\text{C}$ (b) A1⁵⁵⁰, A2⁵⁵⁰, A3⁵⁵⁰.

Le traitement thermique à 550 °C favorise l'agglomération des particules entre elle.

b. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des différentes argiles sont présentés sur la **Figure 24**. Après calcination les diffractogrammes de l'argile A1 ($A1^{550}$, $A1^{700}$ et $A1^{800}$) montrent la disparition des pics caractéristiques de la kaolinite par comparaison à celui à 25 °C ($A1^{25}$) et la persistance des pics caractéristiques du quartz, de la calcite et de la muscovite/illite ou de la phase 2:1 mentionnée précédemment qui se décale à 10Å. De la même façon, le diffractogramme de l'argile $A2^{550}$ présente la disparition des pics attribués à la kaolinite et au gypse par comparaison à $A2^{25}$ et la persistance des phases de type quartz et illite. De même pour l'argile $A3^{550}$, les diffractogrammes est caractéristique de la disparition de la phase kaolinite par comparaison avec $A3^{25}$, avec la persistance des pics attribués aux phases cristallines, palygroskite [26], quartz et calcite.

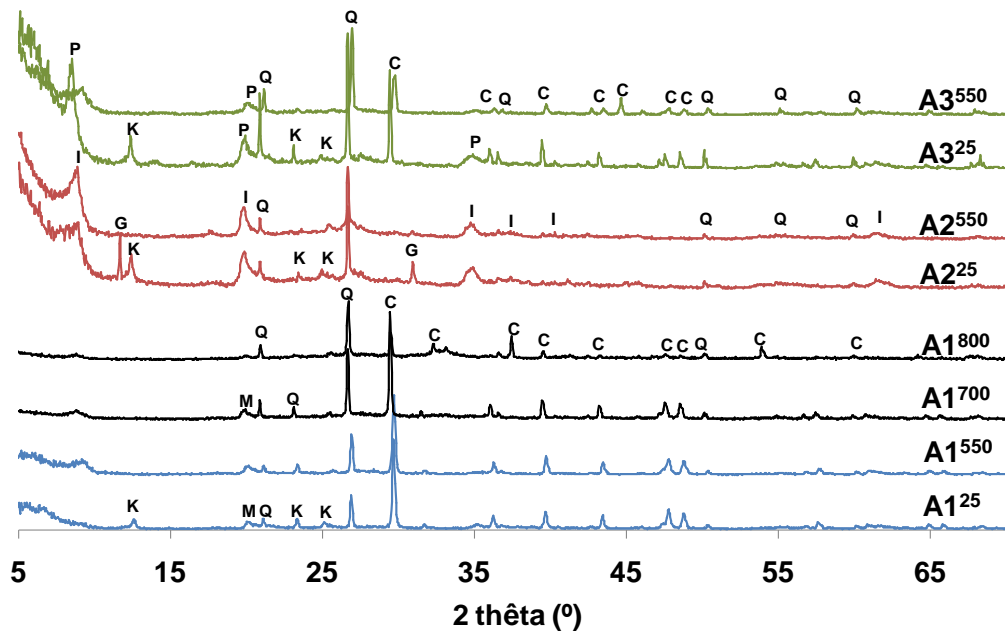


Figure 24. Diffractogrammes des rayons X des argiles brutes: $A1^{25}$, $A2^{25}$ et $A3^{25}$, et calcinées $A1^{550}$, $A1^{700}$, $A1^{800}$, $A2^{550}$ et $A3^{550}$, (PDF files Q : Quartz (04-008-7655), C : Calcite (01-085-1108), K : Kaolinite (04-012-5104), I : Illite (00-002-0050), (04-012-1540), M : Muscovite (04-015-3143), G :Gypse (04-015-4421), P : Palygroskite .

Ces différentes observations sont en accord avec les données de la littérature. En effet, la déshydroxylation de la kaolinite débute à partir d'une température d'environ 500 °C [16], ainsi que la disparition du gypse à la température de 550 °C.

Les données structurales par diffraction de rayon X révèlent essentiellement la disparition de la phase kaolinitique après traitement thermique.

La **Figure 25** regroupe les spectres IRTF des argiles A1⁵⁵⁰, A2⁵⁵⁰ et A3⁵⁵⁰ calcinées dans l'intervalle 4000 – 500 cm⁻¹. Différentes bandes ont été révélées après calcination des trois argiles à température 550 °C, telles que des bandes relatives aux groupements de type carboxylate (3000 -2900 cm⁻¹ et 1600 - 1200 cm⁻¹) et aux liaisons Si-O-Si vers (1100 cm⁻¹), ainsi que des liaisons de doublet du quartz (800 - 781 cm⁻¹) et d'illite 830 cm⁻¹.

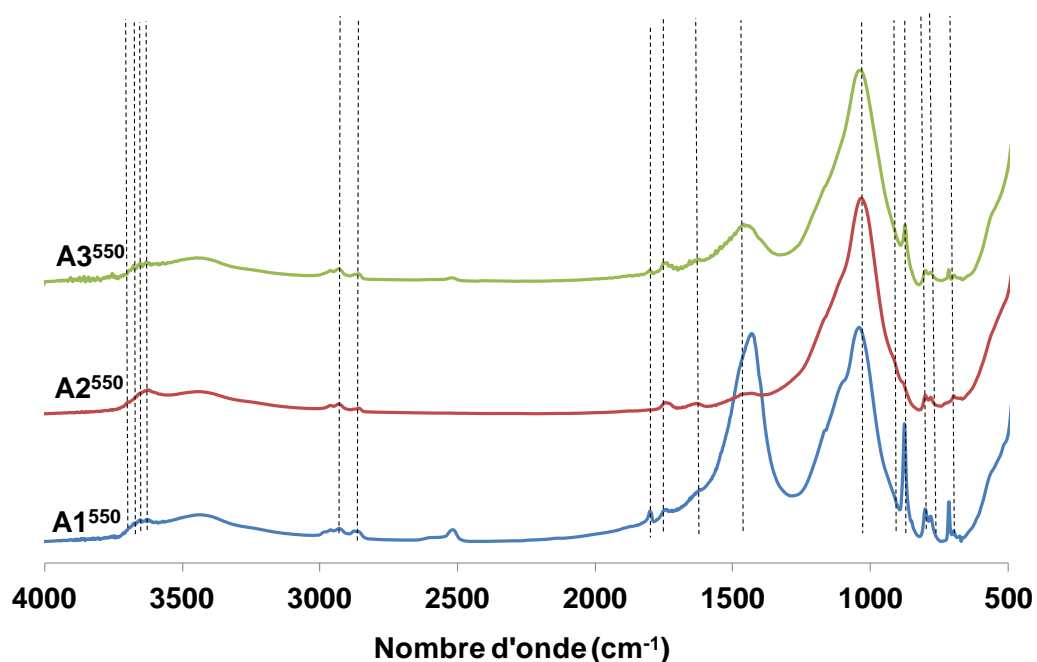


Figure 25. Spectre IRTF des argiles calcinées A1⁵⁵⁰, A2⁵⁵⁰ et A3⁵⁵⁰ entre 4000 et 500 cm⁻¹.

Les spectres des argiles A1, A2 et A3 calcinée montrent la disparition des bandes caractéristiques de la kaolinite situées à (3698, 3668, 3656, et 3621 cm⁻¹), et les liaisons Al-OH (911 - 933 cm⁻¹) par comparaison au spectre des trois argiles brutes. La persistance de la bande caractéristique le palygorskite est située vers 3600 cm⁻¹ pour l'argile A3⁵⁵⁰ °C.

En effet, les bandes situées à 1600 -1200 cm⁻¹ mettent en évidence la persistance du carbonate respectivement pour l'argile A1 et A3. De plus, les bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si localisées respectivement à 1100 et 1026 cm⁻¹ dans les argiles brutes se transforment en une bande unique plus large localisée vers 1026 cm⁻¹ pour les argiles A1⁵⁵⁰, A2⁵⁵⁰ et A3⁵⁵⁰. En outre, les bandes situées à 830 et à 781 - 800 cm⁻¹ montrent la persistance

respectivement de l'illite ($A2^{550}$) et du quartz ($A1^{550}$, $A2^{550}$ et $A3^{550}$) par comparaison aux argiles brutes.

Les données structurales par diffraction de rayons X et spectroscopie infrarouge révèlent essentiellement la disparition de la phase kaolinitique caractérisée par l'absence des bandes hydroxyles. Les spectres et diffractogrammes en résultant montrent bien un début d'amorphisation avec l'augmentation de la température.

c. Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer la morphologie des matériaux argileux bruts ($A1^{25}$, $A2^{25}$, $A3^{25}$) et calcinées ($A1^{550}$, $A2^{550}$, $A3^{550}$), (

Figure 26).

Les trois argiles brutes, présentent des agglomérats de particules argileuses de tailles comprises entre 20 et 5 μm . L'argile $A3^{25}$ révèle des agglomérats de particules de tailles plus élevées que celles de l'argile $A1$ et $A2$.

Après calcination, les argiles $A1^{550}$ (A), $A2^{550}$ (B) et $A3^{550}$ (C) sont essentiellement constituées de plaquettes de tailles inférieures à 5 μm , empilées les unes sur les autres pour constituer des amas [26]. Après calcination, il y a une forte tendance à l'agglomération de ces argiles.

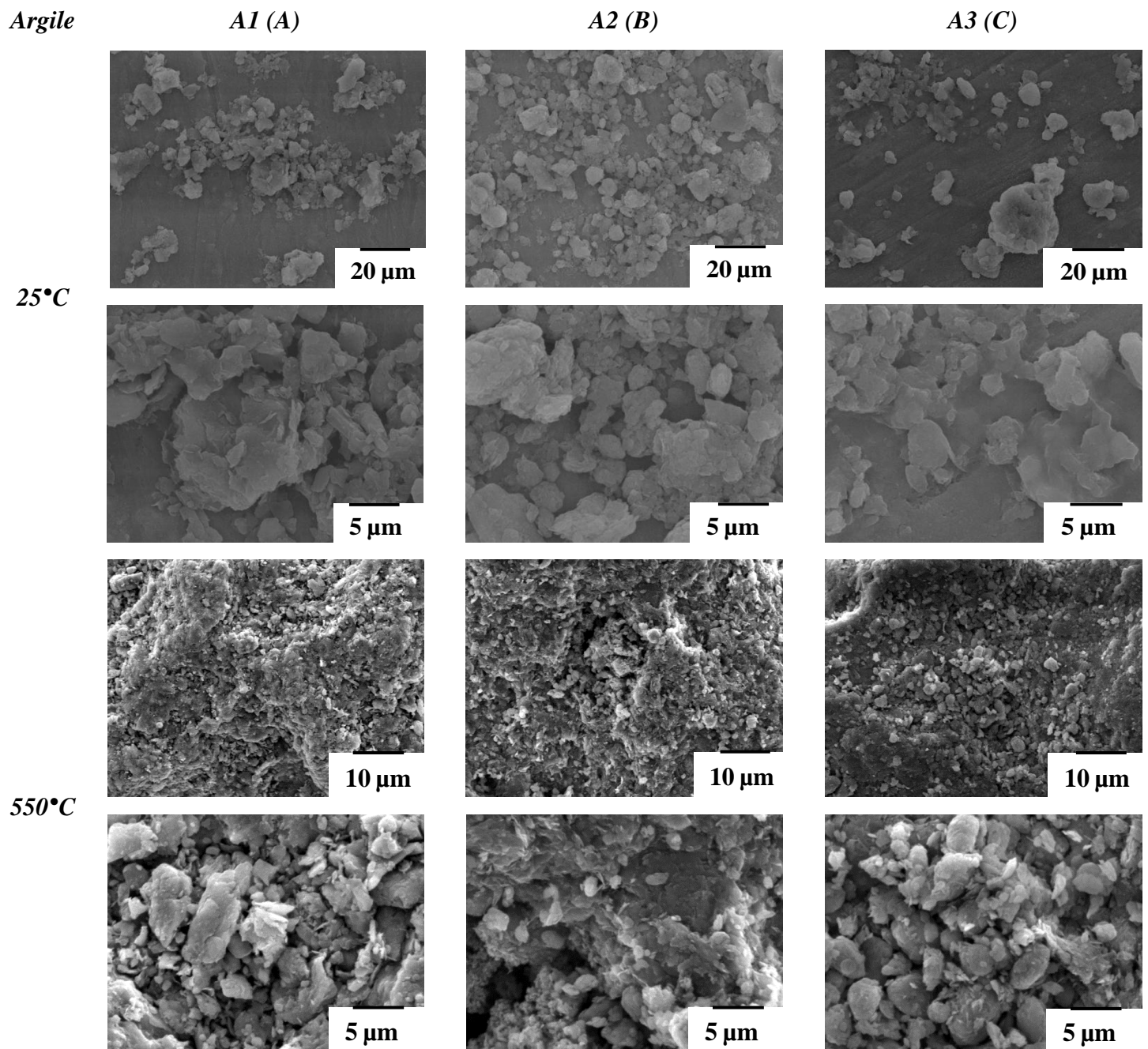


Figure 26. Photos MEB des différentes argiles brutes (A) $A1^{25}$, (B) $A2^{25}$ et (C) $A3^{25}$ et calcinées (A) $A1^{550}$, (B) $A2^{550}$ et (C) $A3^{550}$.

Le traitement en température des argiles entraîne probablement l'agglomération des particules argileuses à par certaines transformations structurales.

III. COMPOSES ALUMINOSILICATES DE TYPE KAOLINITIQUE

1. Caractérisations physicochimiques des différents métakaolins

Trois métakaolins de réactivité différente ont été utilisés (M1, et M2 provenant de AGS, et MI de Imerys ceramic Center) comme source aluminosilicate. Leur caractéristique est répertoriée dans le **Tableau 5**.

Ces métakaolins sont riches en silice, en alumine et contiennent quelques impuretés telles que les oxydes de fer (Fe_2O_3), de l'anatase (TiO_2) et des composés alcalino-terreux (K_2O et Na_2O essentiellement issus des feldspaths et de micas/illites) respectivement pour les métakaolins M1 et M2. Il est à noter que le métakaolin MI est très pur présentant un rapport Si/Al de 1,00 contrairement au métakaolin M2 (1,21) et M1 (1,17). A titre de rappel, le rapport théorique Si/Al de la kaolinite pure est de 1, celui de la métakaolinite est donc de même valeur.

La valeur de mouillabilité est similaire pour les deux métakaolins M1 et MI (1010 et 1060 $\mu\text{l/g}$) alors qu'elle est plus élevée pour le metakaolin M2 (1260 $\mu\text{l/g}$).

Les valeurs de surface spécifique des matériaux M1, M2 et MI, sont respectivement de 17, 21 et 6 m^2/g . Compte tenu des tailles des grains déterminées par granulométrie (D_{50}), les surfaces spécifiques sont révélatrices de l'existence de particules très fines agglomérées (10, 6 et 7 μm). Toutefois, la valeur de D_{50} est plus élevée avec le métakaolin M1 (10 μm) que pour les autres métakaolins M2 et MI (6 et 7 μm). Ceci est dû à la présence d'une grande quantité d'impuretés (muscovite, quartz et anatase) dans le métakaolin M1 qui peut entraîner une augmentation de la valeur du D_{50} [27]. Les valeurs des masses volumiques sont identiques pour les trois métakaolins.

Les trois métakaolins présentent une pureté, une granulométrie et une composition chimique différente [28].

Tableau 5. Données physicochimiques des différents métakaolins (M1, M2 et MI).

Nature	Caractéristiques					
	W ± 2 (µl/g)	S _{BET} ± 1 (m ² /g)	ρ ± 0,01 (g/cm ³)	D ₅₀ ± 1 (µm)	Composition chimique (% massique)	Si/Al
M1	1010,00	17,00	2,536	10,00	53,80 SiO ₂ -42,60 Al ₂ O ₃ 1,00 (K ₂ O+Na ₂ O) 0,90 Fe ₂ O ₃ 1,70 TiO ₂	1,17
M2	1260,00	21,50	2,226	6,09	56,10 SiO ₂ -39,60 Al ₂ O ₃ 1,00 (K ₂ O+Na ₂ O) 1,80 Fe ₂ O ₃ 1,50 TiO ₂	1,21
MI	1060	6,50	2,321	7,54	54,00 SiO ₂ -46,00 Al ₂ O ₃	1,00

Les variations des compositions dans les différents métakaolins influent sur la réactivité.

2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes révèlent la présence d'un dôme amorphe de quelques raies dues à la présence des impuretés telles que le quartz, l'anatase et la muscovite essentiellement [28] respectivement pour les différents métakaolins (Figure 27).

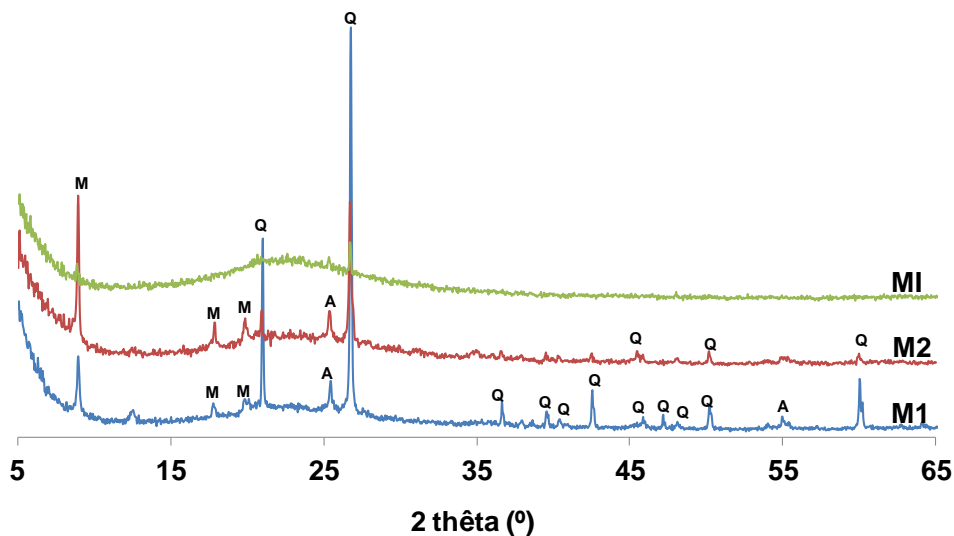


Figure 27. Diffractogrammes des rayons X des métakaolins : (a) MI, (b) M2, (c) M1, (PDF files Q : Quartz (04-008-7655), A : Anatase (04-016-2837), M : Muscovite (04-016-3068)).

Les trois métakaolins se différencient par l'existence de l'anatase, de la muscovite et du quartz pour les métakaolins M1 et M2. Dans le cas du métakaolin M1, la kaolinite n'est pas totalement déshydroxylée (présence d'un pic à 7Å)

IV. DISCUSSIONS

Les différentes données présentées pour ces différentes matières vont être comparées en termes de composition chimique et de réactivité de surface.

Les différentes compositions des argiles et métakaolins M1, M2 et M1 sont reportées dans le ternaire Si-Al-K-O (**Figure 28**). Les différents matériaux argileux (A1²⁵, A2²⁵ et A3²⁵) présentent respectivement des pourcentages plus élevés en silice (66, 65, 68 %) et plus faibles en alumine (31, 28 et 28 %). Il est à noter que le taux de potassium est très faible voire négligeable (2, 5, 2 %). En revanche, les métakaolins (M1, M2 et M1), présentent respectivement des pourcentages comparables en silice (53, 54, 50 %) et en alumine (46, 45, 50 %). Ces données montrent qu'il sera nécessaire d'ajuster les formulations pour la synthèse de matériaux consolidés de type géopolymère.

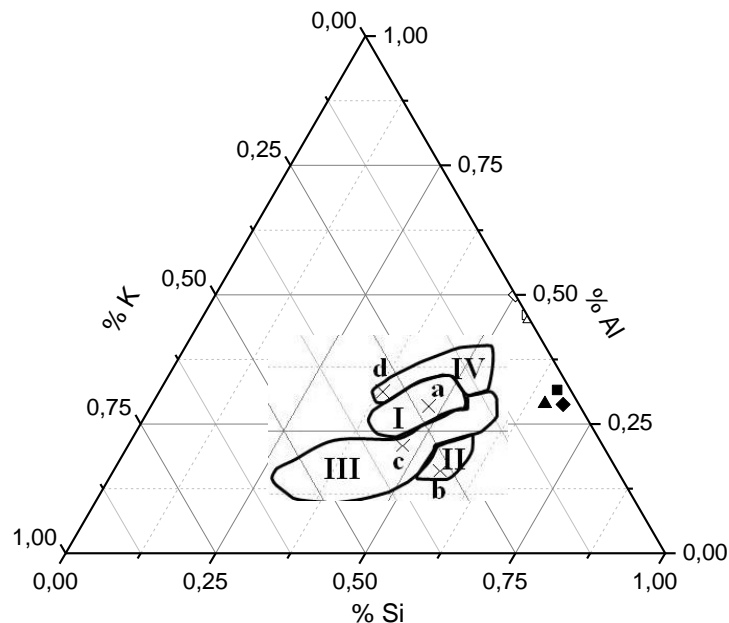


Figure 28. Diagramme ternaire Si-Al-K des argiles ((■) A1, (▲) A2 et (◆) A3) et des métakaolins ((□) M1, (Δ) M2, et (◇) M1).

Le second paramètre important étant la réactivité de surface, il a été reporté sur la **Figure 29**, la valeur de mouillabilité en fonction du rapport Si/Al pondéré par le pourcentage de

métakaolin déduit de l'analyse thermique [28]. L'allure de la courbe révèle une corrélation entre ces deux paramètres à savoir, plus la quantité d'espèces réactives augmente plus la valeur de la mouillabilité croît. En effet, plus le taux est élevé d'espèces aluminosilicatées libérés par la transformation de la phase kaolinite en métakaolin, plus il y aura du désordre en surface et donc une réactivité accrue. Les différences notées entre les deux classes de matériaux à savoir les argiles et les métakaolins, résident essentiellement sur le taux de kaolinite et des minéraux accessoires qui peuvent être majoritaire dans certains cas (potentiellement A2 et A3).

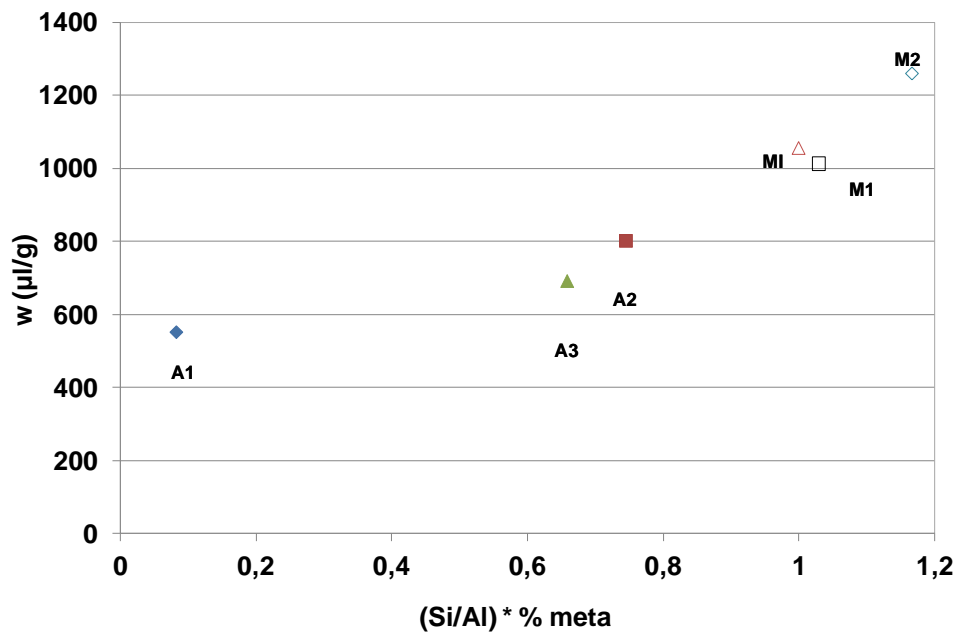


Figure 29. Valeurs de la mouillabilité en fonction du rapport ((Si/Al)*% meta) pour les échantillons: A1²⁵ (◆), A2²⁵ (■), A3²⁵ (▲), M1 (□), M2 (◇), et MI (△).

La réactivité des matières premières est en relation avec le pourcentage de la kaolinite au sein des matières premières.

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce chapitre a été dédié à la caractérisation de différentes sources d'aluminosilicatés (argiles brutes et calcinées d'origine tunisienne et différents métakaolins) comme précurseurs

aux réactions de polycondensation et/ou géopolymérisation en présence d'une solution alcaline.

Du point de vue minéralogique, les argiles A1 et A3 issues respectivement d'El Kef et Gafsa sont caractérisées généralement, par un faible pourcentage en kaolinite associé à des fortes teneurs en calcite, quartz, muscovite et palygorskite. Tandis que pour l'argile A2, qui provient de la région de Tataouine, elle est caractérisée par son abondance en illite, kaolinite et quartz. Les comportements en température des différentes argiles analysées montrent essentiellement la disparition de la phase kaolinitique au profit de la formation du métakaolin qui sera la phase la plus réactive.

Les trois métakaolins sont riches en silice, en alumine et ne contiennent que quelques impuretés (anatase, muscovite et le quartz) les rendant très réactifs.

Les différentes données traduites en différence de réactivité vont être confrontées aux différentes solutions alcalines, pour la fabrication de matériaux consolidés de type géopolymère, et ferrent l'objet des prochains chapitres.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. **I. Jarraya, S. Fourmentin, M. Benzina**, adsorption de cov par un matériau argileux tunisien organo-modifié, Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2010, vol. 12, p. 139-149.
- [2]. **I. Jarraya, S. Fourmentin, M. Benzina, S. Bouaziz**, the characterization of prepared organo-clay materials (**ddma**) and gas sorption of chlorobenzene, the Canadian journal of chemical engineering, 2011, vol. 89, p. 392-400.
- [3]. **H. Vanolphen, J.J. Fripiat**, Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Oxford: Pergamon Press, 1979, vol. 49, p. 243-284.
- [4]. **V. Farmer. C, H. Vanolphen, J.J. Fripiat**, Infra red spectroscopy. Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Oxford: Pergamon Press, 1979, p. 285-330.
- [5]. **A.M. Qtaitat, N.I. AI-Trawneh**, Characterisation of kaolinite of the Baten EL-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A, 2005, vol. 61, p. 1519-1523.
- [6]. **M. Mezni, A. Hamzaoui, N. Hamdi, E. Srasra**, Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods, 2011, vol. 52, p. 209-218.

- [7]. **F. Toussaint, J. Fripiat, J. C. M. Gastuche**, The kinetics of dehydroxylation of kaolinite. Department of Earth Science, University of Cambridge, Clay Minerals, 1987, vol. 22, p. 447-456.
- [8]. **L. Bouna**, fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, thèse de l'université de Toulouse, 2012.
- [9]. **L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, A. Jada, L. Daoudi, F. Senoc, M.-C. Lafont, C. Drouet**, Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques d'un matériau argileux d'origine naturelle à base de beidellite fonctionnalisée par TiO₂, 2012, vol. 100, p. 241-252.
- [10]. **K. Traore**, Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina-Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales, Thèse de l'Université de Limoge, 2003.
- [11]. **N. Essaidi**, Formulation de liant aluminosilicaté de type geopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes. Thèse de l'Université de Limoges, 2013.
- [12]. **G. Brown, G. W. Brindley**, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. 2e éd, London: Mineralogical Society, Monograph, 1984, p. 305-360.
- [13]. **Z. G. Yigzaw**, Analyse des processus de retrait-gonflement des sols argileux en réponse à des sollicitations hydriques cycliques. Rôle de la microstructure, thèse de l'université de Mine de Paris, 2009.
- [14]. **J. Ramaroson**, Calcination des Sédiments de dragage contaminés. Etudes des Propriétés Physico-chimiques, Thèse de l'Université de Lyon, 2008, p. 88.
- [15]. **C. A. Jouenne**, Traité de Céramique et de Matériaux Minéraux. Ed. Septima Paris. 1990, p. 100-120.
- [16]. **A. Jourdain, F. Benot. Cation**, La Technologie Des Produits Céramiques Réfractaires Paris, 1993, p. 20-40.
- [17]. **M. J. Martinez-lope, M. E. Garcia- Clavel, M. T. Casaisalvarez**, The volume of the lixivating agent is directly related to the size of the reaction tubes, B. V, Amsterdam, 1982, vol. 177, p. 77-82.
- [18]. **A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh**, Reexamination of the kaolinite to Mullite Reactions series, Journal American Ceramic Society, 1978, vol. 61, p. 170-73.
- [19]. **R.M. Orenstein, D.J. Green**, Mechanical behavior of open cell ceramics, Journal American Ceramic Society, 1992, vol. 75, p. 1899-1905.
-

- [20]. F. Onike, G.D. Martin, A.C. Dunham, Time–Temperature–Transformation Curves for Kaolinite, *Journal Materials Science*, 1986, vol. 7, p. 73-82.
- [21]. K.C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J.S Moya, S. Deaza, Mullite formation in kaolinite-Alpha-alumina. *Acta Metallurgica and Materialia*, 1994, vol. 42, p. 489-495.
- [22]. S. Lee, Y.J. Kim, H.S. Moon, Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy- filtering transmission electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, vol. 82, p. 2841-2848.
- [23]. S. Ferrari, A.F. Gualtieri, The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics. *Applied Clay Science*, 2006, p. 73-81.
- [24]. B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 73, p. 2-10.
- [25]. L. K. Konan, Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2006.
- [26]. A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de l'université de mohammed v, 2006.
- [27]. A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, *Journal of colloids and Interface Science*, 2013, vol. 408, p. 43-53.
- [28]. A. Autef, Formulation géopolymère: Influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés. Thèse de l'université de Limoge, 2013.

CHAPITRE IV

SOLUTION

SIK-KOH

Chapitre 4 : Solution SiK- KOH

I. INTRODUCTION

Les matériaux à base de liant géopolymère peuvent être également composés de différents réseaux dépendant de la solution d'activation, de la réactivité et de la composition chimique des argiles et du métakaolin. Ce chapitre est consacré à l'étude de la faisabilité des matériaux consolidés à base des argiles et des métakaolins et à la caractérisation des différents matériaux consolidés.

II. FAISABILITE DES MATERIAUX CONSOLIDES

1. A partir des Argiles A1, A2 et A3 calcinées

Des échantillons comprenant des taux variables de mélange de type géopolymère [1] ont été réalisés pour les trois types d'argiles (A1, A2 et A3) et sont reportés à la **Figure 30** et en **annexe IV-1**.

Les compositions (**A1, A2, A3**) de couleur rouille dû à la présence de fer [2], présentent un caractère consolidé. De plus, ils ont un retrait à la surface leur donnant un aspect hétérogène.

L'augmentation du traitement thermique de l'argile A1 à 700 °C (**A1** et **A1**) ne permet pas l'obtention d'un matériau de type géopolymère. En effet, il est toujours notable un retrait et une quantité de gel en surface.

Le mélange en proportion stœchiométrique d'argile brute et calcinée (**A1, A2, A3**) entraîne la formation de composés consolidés.

Ces différents résultats révèlent la difficulté d'obtention de matériaux consolidés homogènes.

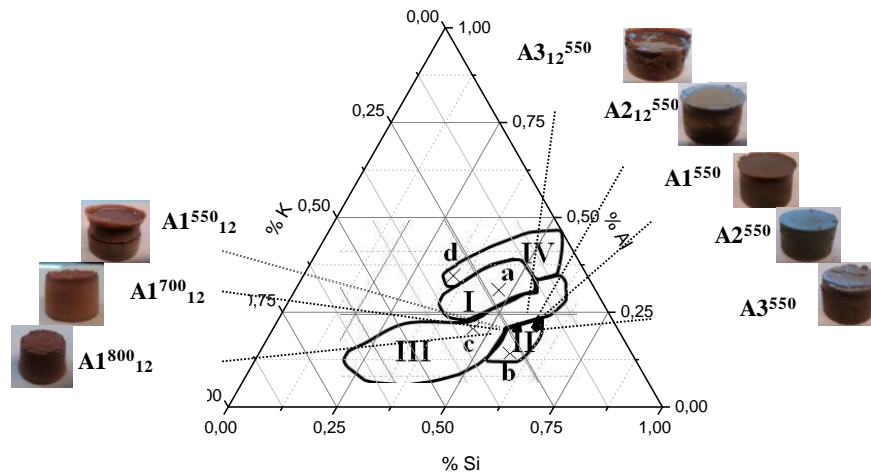


Figure 30. Répartition des différentes formulations à base d'argiles à partir de la solution SiK+KOH (Si/K = 0,59) au sein du ternaire Si-Al-K/O.

2. Rôle de l'ajout de différents métakaolins M1 et MI

Suite aux résultats précédents, il a été décidé de substituer la quantité d'argile par du métakaolin provenant de deux sources commerciales (M1 et MI-Imerys), (**annexe IV-1**). Les taux de substitution varient de 0 à 50 %, soient les mélanges ((Argile)), (A), (A) et (A) conduisant à différentes compositions. A titre d'exemple, la substitution par le métakaolin M1 donne les codes suivants **M1**, **M1_{A1}**, **M1_{A1}**, **M1_{A1}**. De plus, il a été également modifié le rapport Si/K de la solution alcaline. Les différentes compositions réalisées sont regroupées dans la **Figure 2**.

L'échantillon de composition **M1** (a) est un matériau consolidé homogène de type géopolymère. La substitution de deux grammes de ce métakaolin par une des argiles conduit également à la formation d'un composé de type géopolymère (**M1_{A1}**, **M1_{A2}** et **M1_{A3}**). Lorsque le taux de substitution augmente jusqu'à 50 %, les composés obtenus présentant des hétérogénéités avec la formation de gel en surface, ce qui correspond à des composés consolidés. Dans le but de favoriser la formation de matériaux géopolymères, il a été diminué la quantité de silicate pour un même taux de KOH afin d'avoir le maximum d'espèces dépolymérisées [3] soit un rapport Si/K de 0,48. (**Figure 2 (b)**). Dans ce cas, les compositions réalisées avec un taux de substitution maximal de 16 % sont caractéristiques de matériau de type géopolymère (**M1**, **M1**, **M1_{A2}** et **M1_{A3}**) puisque la formation de gel de surface disparaît. En revanche, pour un taux de 33 %, ils sont de type consolidés (**M1_{A1}**, **M1**, **M1_{A3}**,

M1_{A1}, M1_{A2} et M1_{A3}) puisqu'ils sont hétérogènes. Le même phénomène est observée pour le rapport Si/K = 0,42 (**Figure2 (c)**).

L'utilisation du metakaolin MI avec les différentes argiles (**Figure2 (d)**) donne des résultats similaires à savoir qu'il est difficile de substituer les argiles pour des taux supérieurs à 16 %. La formation du gel plus notable en surface pour ces matériaux peut être expliquée par la réactivité différente de ce métakaolin à savoir sa mouillabilité et son rapport Si/Al [4]. Des essais réalisés à la température de 25 °C révèlent de façon significative les hétérogénéités lors de la formation de ce type de composés. En effet, à la température de 25 °C, la réactivité de la solution alcaline est moindre engendrant une dissolution plus lente des espèces aluminosilicatées et donc la formation de différents composés conduisant à des stratifications [5].

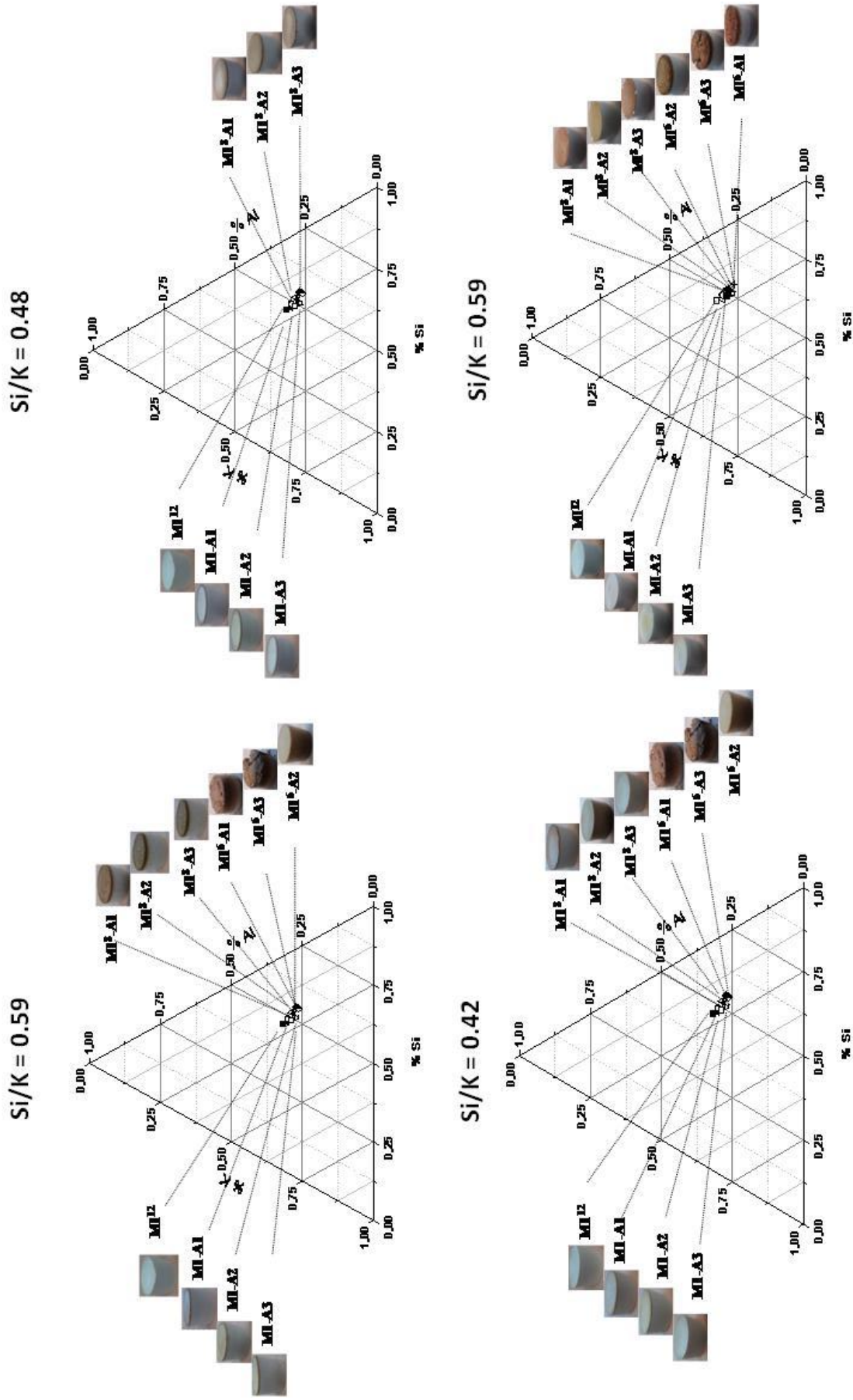


Figure 31. Représentation au sein du ternaire Si-Al-K/O des différentes compositions réalisées à la température de 70 °C, à partir des argiles A1, A2, A3, pour le métakaolin M1 relatives à différentes valeurs de Si/K (a) 0,59, (b) 0,48, (c) 0,42 et pour le métakaolin M1 de Si/K (d) 0,59.

Tableau 6. Compositions et aspects des matériaux consolidés des argiles A1, A2 et A3 (125 µm) avec le métakaolin MI et le mélange SiK+KOH.

Nomenclature	MI		MI _A		MI _A	MI _A
	70°C/24h	25 °C	70°C/24h	25 °C	70°C/24h	70°C/24h
A1						
A2						
A3						

Les essais précédents au laboratoire ont permis de délimiter des zones de matériaux de type géopolymère au sein du ternaire Si-K-Al/O [6]. Il s'avère que les différentes substitutions réalisées à hauteur de 16 % se trouvent dans la zone précédemment citée. Les autres compositions se situent essentiellement dans la zone des matériaux stratifiés et des gels.

Il est possible de préparer des matériaux consolidés à partir des argiles tunisiennes en présence de métakaolin (MI et MI) pour un taux de substitution ne dépassant pas 16 % et des taux de Si/K (0,42 à 0,59) au sein de la solution alcaline.

3. Influence de la granulométrie

La granulométrie étant un paramètre influençant la réactivité de surface, il a été envisagé de tamiser les argiles à 40 µm. De nouveau, la faisabilité des échantillons a été basée sur un aspect visuel (**Tableau 7**). Les différentes compositions (**MI**, **MI_{A1}⁵⁵⁰**, **MI_{A2}⁵⁵⁰**, **MI⁵⁵⁰**) conduisent à des matériaux consolidés de couleur beige et de caractère homogène, quelle que soit la température. A nouveau, la substitution du métakaolin pour un taux supérieur à 16 % induit la formation de matériaux hétérogènes et stratifiés (**MI_{A1}**, **MI_{A1}**, **MI_{A2}**, **MI_{A2}**, **MI_{A3}**, **MI_{A3}**).

Néanmoins, il semblerait qu'à la température de 25 °C, la formation de ces composés peut conduire à des matériaux consolidés réalisables. Dans ce cas, une granulométrie plus faible permet le passage plus rapide en solution des espèces favorisant ainsi les réactions de polycondensation.

Le **Tableau 8** regroupe les photos des échantillons réalisés à partir de l'argile A1 (40 µm) et du métakaolin MI à différentes températures (25 et 70 °C). Les échantillons obtenus à 70 °C sont de couleur beige et homogène (**MI**, **MI_{A1}**) alors qu'à la

Chapitre 4 : Solution SiK- KOH

température de 25 °C, il y a la formation de gel en surface. De nouveau, le taux de substitution à ne pas dépasser est de 16 %. Une modification du taux de métakaolin montre également des démixtions avec l'apparition de gel en surface à la température de 25 °C (**MI** et **MI**). Ceci peut s'expliquer par un écart de composition à la zone géopolymère précédemment citée, ces compositions se situant alors dans la zone des gels [6].

Tableau 7. Compositions et aspects des matériaux consolidés à base des argiles calcinées (A1, A2 et A3), du métakaolin M1 et du mélange SiK+KOH (Si/K = 0,42) pour une granulométrie de 40 µm.

Nomenclature	M1		M1 _{A2}		M1 _A	M1 _A
	(70°C/24h)	(25 °C)	(70°C/24h)	(25 °C)	(70°C/24h)	(25 °C)
A1						
A2						
A3						

Tableau 8. Compositions et aspects des matériaux consolidés de l'argile A1 (40 µm), du métakaolin (MI) et du mélange SiK+KOH (Si/K = 0,59).

Nomenclature	MI		MI	MI	MI _{A1}	
	(70°C/24h)	(25 °C)	(25 °C)	(70°C/24h)	(70°C/24h)	(25 °C)
A1						

La modification de la granulométrie des argiles de départ permet l'obtention de matériaux consolidés dont l'homogénéité semble diminuer lorsque la granulométrie de l'argile augmente.

Dans la suite de cette étude, les compositions retenues avec un taux de substitution inférieur à 16 % seront donc pour le métakaolin M1 à un rapport Si/K = 0,42 et pour le métakaolin MI à un rapport Si/K = 0,59,

III. CARACTERISATION DES MATERIAUX CONSOLIDES

Les compositions synthétisées ont été caractérisées au cours de leur consolidation par analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) et après consolidation par diffraction des rayons

X, microscopie électronique à balayage ainsi que par analyse thermique. L'évaluation des propriétés mécaniques des matériaux consolidés a aussi été déterminée. La caractérisation de ces différentes formulations devrait permettre d'analyser l'influence de la granulométrie et du rapport Si/K sur les réactions de polycondensation.

1. Etude du mélange réactionnel

Les spectres du suivi IRTF des compositions synthétisées à base des argiles A1, A2 et A3 calcinées à 550 °C, avec des métakaolins M1 et M1 à différentes granulométrie (125 et 40 μm), sont présentées sur la **Figure 33**. Les spectres bruts sont présentés sur l'**annexe IV-2**.

La diminution du nombre d'onde observée pour le mélange réactif (**M1; Si/K = 0,42**) est caractéristique de la substitution de la liaison Si-O-Si par Si-O-Al caractéristique d'une réaction de polycondensation (23 cm^{-1}) en accord avec la littérature [1]. Dès l'ajout, d'argiles (**M1_{A1}**, **M1_{A2}**, **M1_{A3}**), il y a une modification de l'allure de la courbe avec des valeurs de déplacement respectivement de 28, 28 et 34 cm^{-1} (**Figure 33 (A)**). Ceci traduit un ralentissement des réactions de polycondensation (pente plus faible), lié à la plus faible quantité d'espèces aluminosilicatées dans le milieu réactionnel. En effet, une quantité de deux grammes d'argiles ne donnent pas le même taux d'espèces que deux grammes de métakaolin puisqu'il y a la présence de composés secondaires.

Le changement de granulométrie a pour effet de diminuer l'effet précédent, puisque les valeurs des pentes sont légèrement plus élevées. Cependant, les valeurs des déplacements sont quasiment du même ordre (29, 28, et 27 cm^{-1}) (**Figure 33 (B)**), respectivement pour les échantillons M1-A1, M1-A2, M1-A3, signifiant que l'existence des réseaux finaux est inchangée [4]. En effet, en présence de ce métakaolin M1, le réseau final est composé de sous réseaux formés à partir de réactions de polycondensation plus ou moins riches en espèces aluminosilicatés [7].

En présence du métakaolin M1 (**Figure 33**), la composition de rapport Si/K = 0,59 (**M1**) présente une valeur de déplacement de l'ordre de 24 cm^{-1} en accord avec les données du laboratoire [5]. L'introduction des différentes argiles ne modifie ni la valeur du déplacement et ni la valeur des pentes. Dans ce cas, il y a formation d'un réseau de type géopolymère et l'excédent de silicate alcalin qui n'a pas réagi conduit à la formation d'un gel.

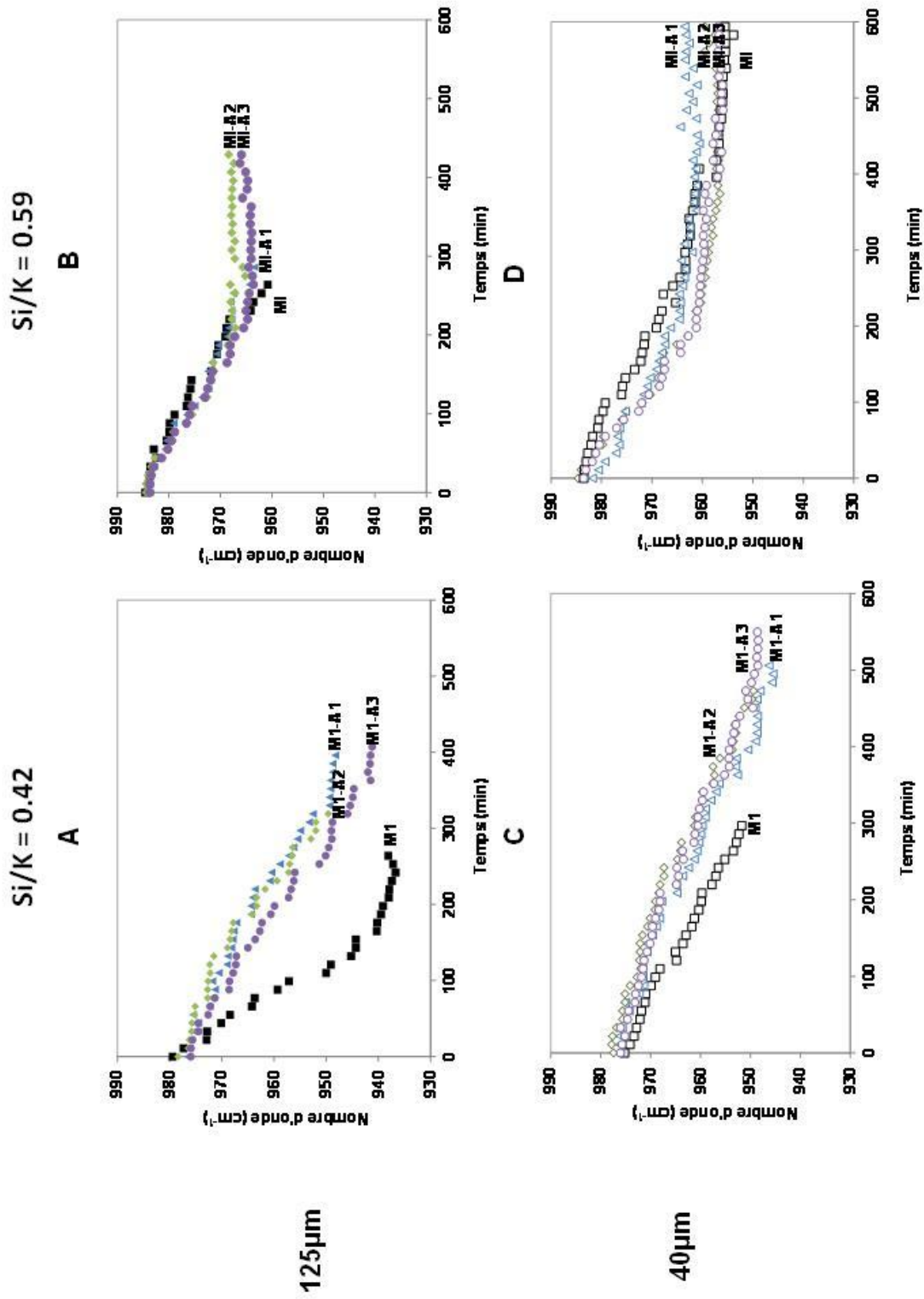


Figure 32. Variation du nombre d'onde en fonction du temps pour les différentes formulations basées sur les granulométries (A, B) 125 et (C, D) 40 μm et pour deux rapports Si/K.

Le changement de granulométrie (40 μm) a pour effet d'augmenter légèrement la valeur de la pente et du déplacement respectivement de 28, 25 et 29 cm^{-1} pour MI_{A1} , MI_{A2} , MI_{A3} . Dans ce cas, la libération des espèces réactives est favorisée inhibant la formation du gel et il semblerait que les réseaux formés soient du même ordre que pour le metakaolin M1.

Quelles que soient la composition et la granulométrie, il y a une diminution de la valeur de déplacement, se caractérisant les réactions de polycondensation entre les différentes espèces aluminosilicatées. D'un point de vue cinétique cela peut être relié aux composés présents dans les argiles qui retardent les réactions.

2. Structure et microstructure

a. Analyse par diffraction des rayons X

La superposition des diffractogrammes des matériaux consolidés à base des argiles calcinées à 550 °C et du métakaolin M1 et MI à granulométrie 125 μm sont présentés sur la **Figure 33 (A, B)**.

Les diffractogrammes des matériaux consolidés, présentent tous un dôme centré à 26° (2 θ), caractéristique d'une légère amorphisation par comparaison avec les argiles calcinées à 550 °C. Il est observé la persistance des phases cristallisées telles que la calcite, muscovite et le quartz pour la composition (MI_{A1}), du quartz, calcite et palygorskite pour la composition (MI_{A3}) et l'illite, quartz pour la composition (MI_{A2}). Il faut noter aussi la présence de quelques impuretés (quartz, anatase et muscovite) pour l'échantillon de référence (**M1**) ce qui est en accord avec la littérature [4]. Ceci montre que les matériaux sont constitués localement d'une phase liante amorphe caractéristique d'une réaction de géopolymérisation et / ou polycondensation et de ces phases secondaires plus ou moins altérées [7].

En présence du métakaolin MI, les compositions (MI_{A1} et MI_{A3}), montrant la persistance de quelques raies du quartz, de la calcite et un dôme amorphe traduit la réaction de polycondensation

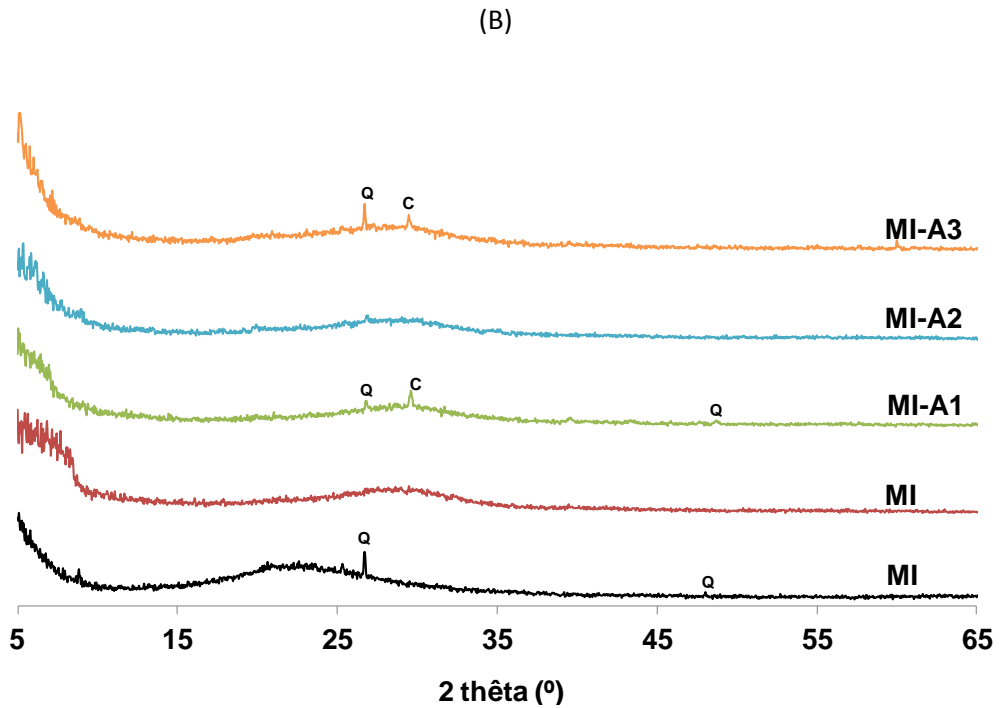
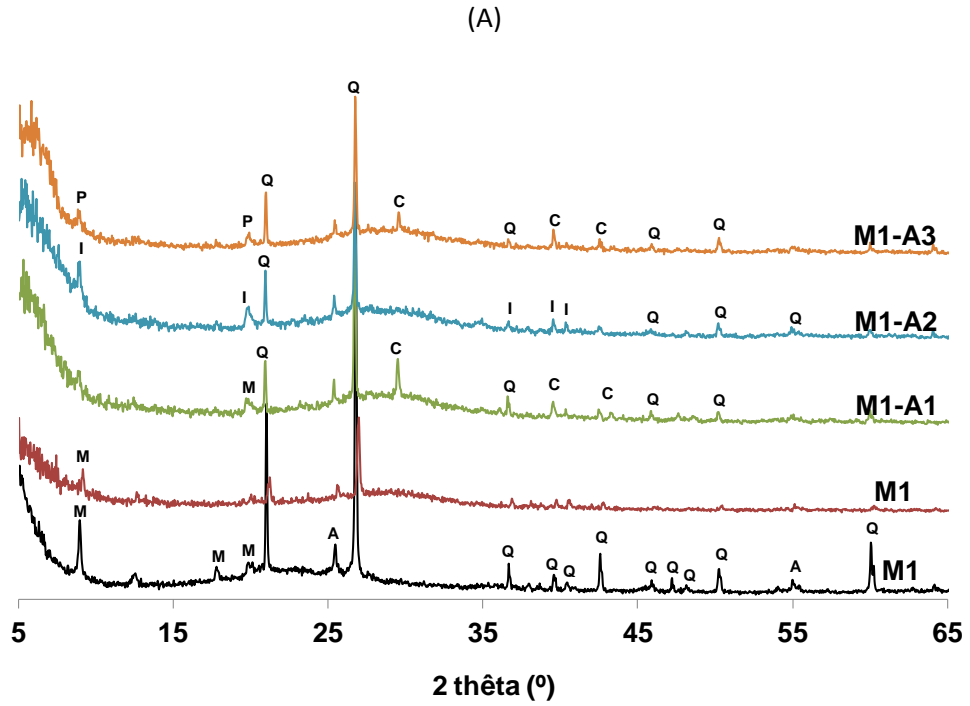


Figure 33. Diffractogrammes des matériaux consolidés synthétisés à partir du metakaolin M1 et des argiles (A) M1, M1-125, M1-A1, M1-A2, M1-A3, et (B). MI, MI-125, MI-A1, MI-A2, MI-A3 (avec Q : Quartz, C : Calcite, K : Kaolinite, I : Illite, M : Muscovite, P : palygorskite).

L'apparition d'un dôme amorphe est caractéristique de la réaction de polycondensation. De plus, l'altération de ces phases secondaires ne perturbe pas la réaction de polycondensation.

b. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les photos MEB représentatifs des microstructures des différents échantillons synthétisés à partir des métakaolins et des argiles calcinées (40 μm) sont présentées sur la **Figure 34** et en **Annexes IV-3**. Les microstructures observées pour les échantillons ((a)**MI**, (b)**MI_{A1}**, (c)**MI_{A2}**, (d)**MI_{A3}** et (e)**MI**, (f) **MI_{A1}**, (g) **MI_{A2}** et (h) **MI_{A3}**) sont caractéristiques des matériaux consolidés au sein desquels ont eu lieu des réactions de polycondensation. De plus, il peut être observé des plaquettes d'argiles et des métakaolins qui n'ont pas réagi, entourées d'une phase liante [8, 9].

Les photos MEB des matériaux consolidés sont constituées d'au moins d'une phase aluminosilicate de type geopolymère et des composés secondaires non altérés.

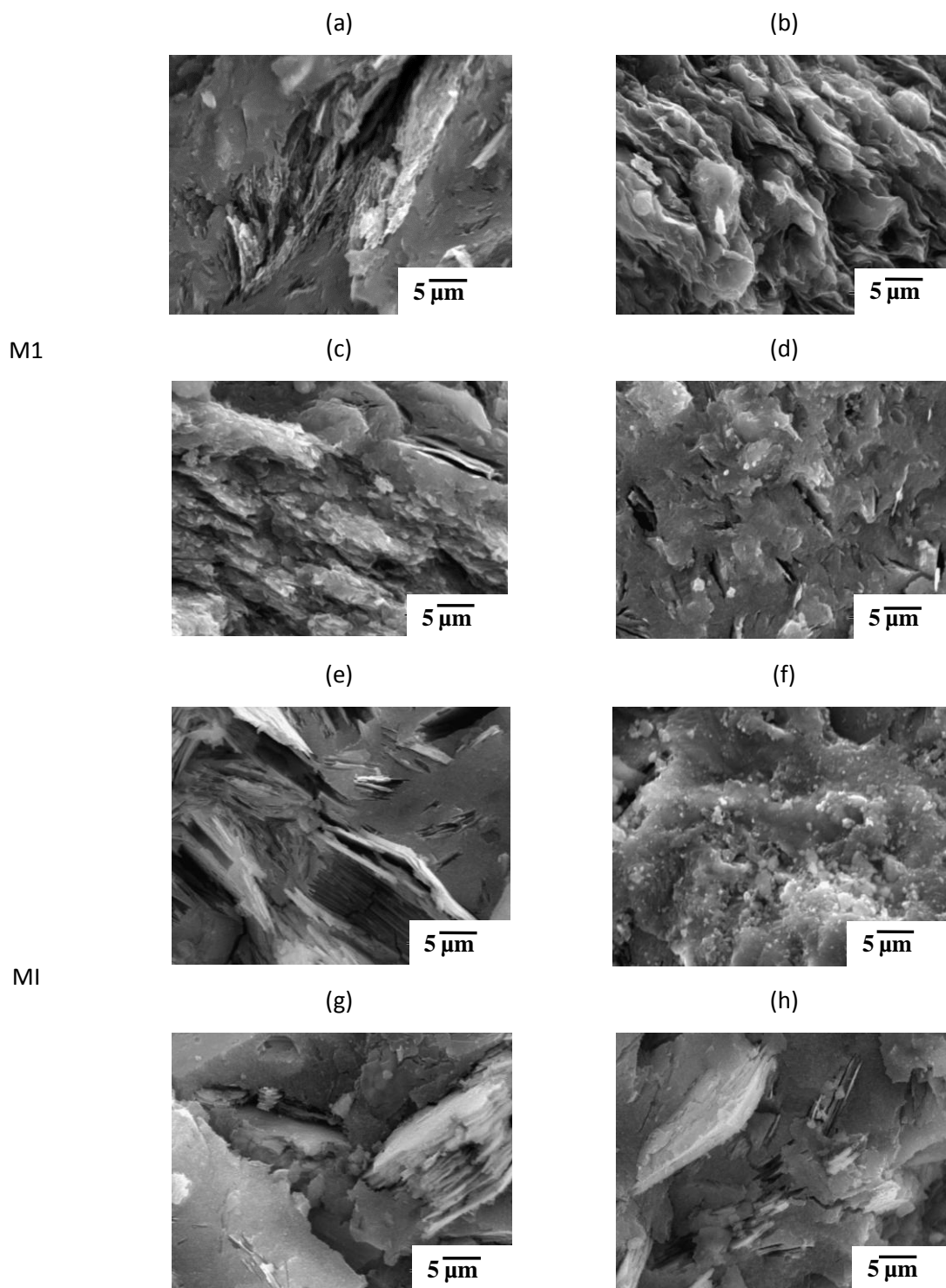


Figure 34. Photos MEB des matériaux consolidés à base du métakaolin M1, MI et des argiles calcinées à 550 °C et à granulométrie 40 μm (a) M1, (b) M1-A1, (c) M1-A2, (d) M1-A3, (e) MI, (f) MI-A1, (g) MI-A2 et (h) MI-A3.

c. Comportement en température

Les thermogrammes des différentes compositions synthétisées à base des argiles calcinées à 550 °C (granulométrie 40 µm) et des métakaolins sont regroupés sur la **Figure 35 (A, B)**. Ils sont obtenus sous atmosphère oxydante (air) et avec une vitesse de chauffage de 20 °C/min, jusqu'à une température de 1350 °C. Les pertes de masse associées sont données en **annexe IV-4**. Quelle que soit la formulation, les courbes obtenues peuvent être décomposés en deux ou trois domaines de température.

La formulation (**M1, Figure 35 A, (a)**) présente une perte d'eau de 30,76 % associée à un large pic endothermique attribué à l'élimination de l'eau contenue au sein du réseau porale [10]. Dans la gamme de température 200 – 800 °C, la faible perte de masse observée peut être attribuée à la présence de composé aluminosilicatée hydraté. En effet, des travaux au laboratoire ont mis en évidence l'existence de différents composés dans ce domaine et les pertes de masse sont relatives aux pertes d'eau structurale [11]. A plus haute température, il y a l'apparition de pics exothermiques dus à des réorganisations structurales [8]. Celles-ci peuvent être la formation de mullite à partir de métakaolin qui n'aurait pas réagi ou à la formation de kalsilite ou leucite provenant de la transformation de la phase géopolymère [8]. En effet, en fonction du type de métakaolin, il a pu être observé la formation de kalsilite ou leucite par diffraction des rayons X en complément de l'analyse thermique. La détection de ces deux phases cristallines, ainsi que d'un dôme amorphe, est cohérente avec la composition chimique initiale, celle-ci pouvant se décomposer en ces deux phases ainsi qu'en une phase riche en silice amorphe [15].

L'introduction des différentes argiles en substitution du métakaolin (**Figure 35 A, b, c et d**) n'entraîne pas de modifications majeures. Il y a toujours une perte d'eau avant 200 °C de l'ordre 21, 27 et 30 % respectivement pour les compositions **M1_{A3}**, **M1_{A1}** et **M1_{A2}**. Cette variation peut être attribuée à la modification de certains composés secondaires présents dans les argiles, pouvant réagir partiellement en milieu alcalin induisant une quantité d'eau supplémentaire au sein du réseau porale [12]. Par ailleurs, ces valeurs peuvent aussi être reliées au taux de kaolinite initialement différent au sein des matériaux argileux. La présence d'une perte de masse vers 600 °C, pour les argiles A1 et A3 peut être due à la perte d'eau structurale de composés argileux [12]. A plus haute température, il est noté la présence des pics de transformations microstructurales comme identifié par Autef et al [15].

En présence de métakaolin MI, la formulation initiale est à nouveau caractéristique d'une composition de type géopolymère (**MI**) à savoir une perte d'eau porale et à des transformations microstructurales. Les compositions contenant les différentes argiles (**MI_{A1}**, **MI_{A2}** et **MI_{A3}**) ont des comportements similaires aux compositions à base de M1. En effet, il y a toujours les pertes de masse due à l'eau avant 200 °C, des pertes d'eau associées aux composés aluminosilicates (200 - 800 °C) et des réarrangements structuraux par la présence des pics exothermiques centrés entre 1000 et 1200 °C comme énoncé précédemment.

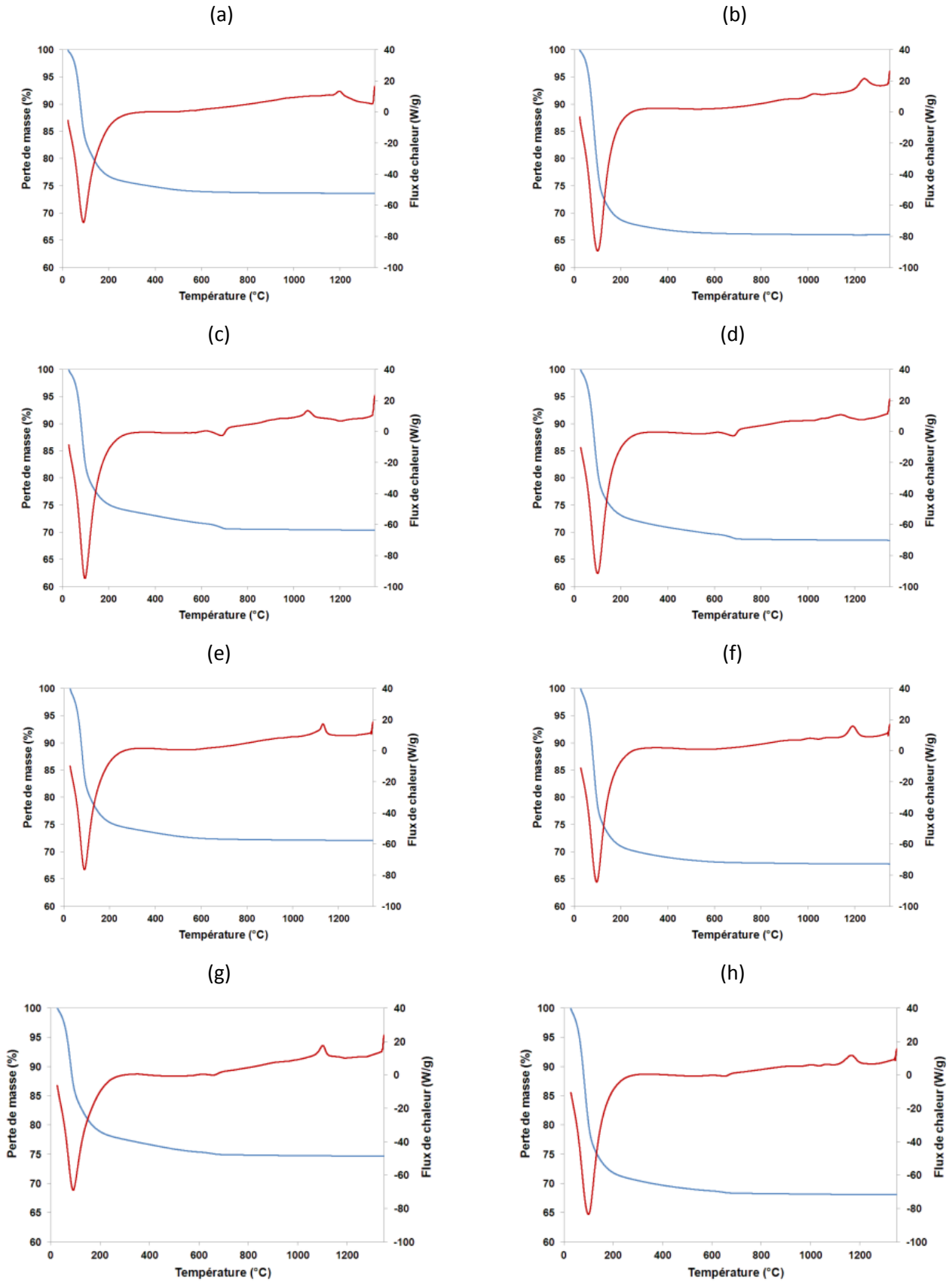


Figure 35. Courbes d'analyse thermique des différentes compositions (40 μm) (a) M1, M1-A1, M1-A2, M1-A3 et (b) MI, MI-A1, MI-A2, MI-A3.

Afin de compléter les différentes transformations observées, des analyses dilatométriques sont reportées sur la

Figure 36. Pour tous les échantillons, le même profil en température est observé à savoir un retrait d'environ 5 % jusqu'à 300 °C et un retrait plus conséquent vers 1000 °C d'environ 17 %. Le premier retrait est dû à l'eau contenue dans le matériau comme il a pu être observé par analyse thermique [10]. Entre 300 et 900 °C, il y a un faible retrait causé par les réorganisations structurales dues aux groupes hydroxyles de surface [8].

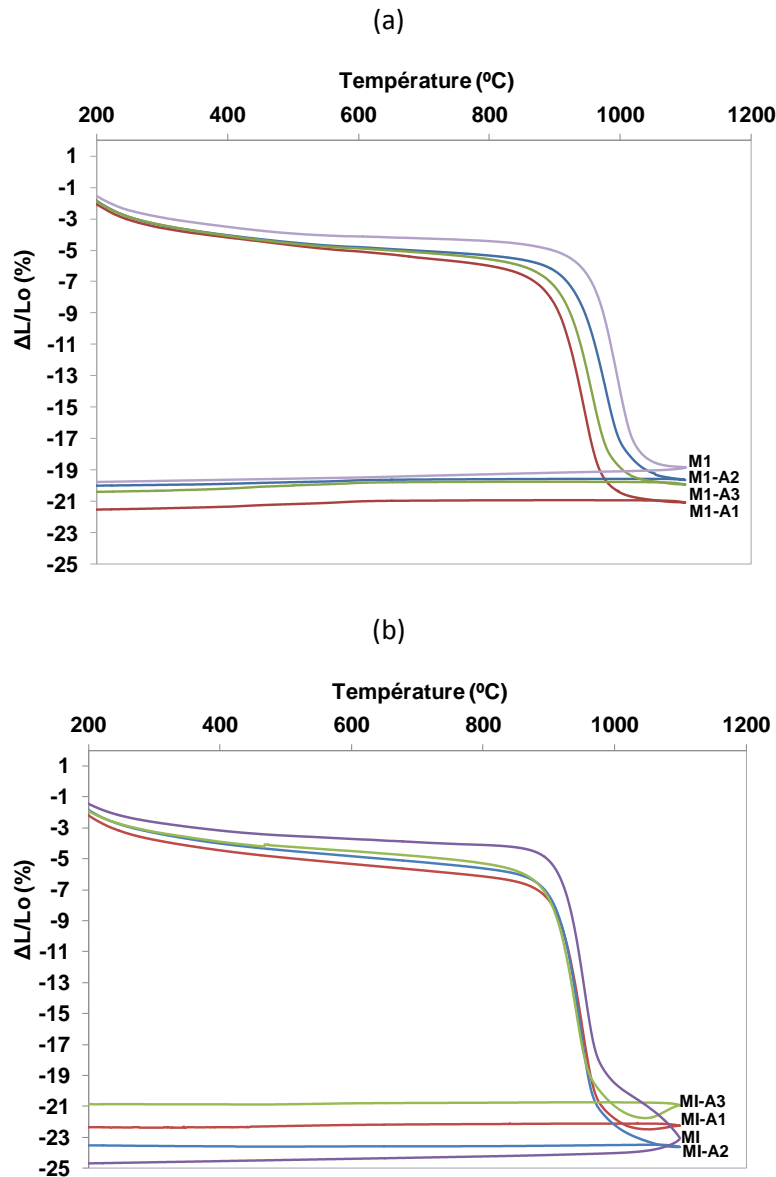


Figure 36. Courbes d'analyse dilatométrique en fonction de la température des différentes formulations (40 μm) (a) M1, M1-A1, M1-A2, M1-A3 et (b) MI, MI-A1, MI-A2, MI-A3

Les échantillons à base de M1 présentent un retrait caractéristique du à l'apparition d'un flux visqueux en relation avec les phénomènes observés en analyse thermique [5]. Ce même phénomène est observé pour les échantillons MI mais de façon plus rapide. Il est à noter également, l'apparition d'un second phénomène au-delà de 1000 °C caractéristique d'un ralentissement pouvant être à une diminution du taux de silice disponible pour assurer le flux visqueux. En effet, la présence d'un gel plus riche en silice (notable en surface), peut rendre la première phase moins fusible favorisant ainsi le flux visqueux à plus haute température en alimentant ce dernier en espèces siliceuses.

Quels que soient les composés (M1 ou MI), la décroissance rapide est due au retrait d'une phase géopolymère, tandis que les autres étapes de ralentissement peuvent être attribuées à la formation d'autres réseaux conduisant à plus haute température à la formation de phases cristallisées.

Les retraits observés sont caractéristiques des différents réseaux existant au sein des composés géopolymères.

3. Evaluation des propriétés mécaniques

L'évolution des valeurs de contrainte moyenne déterminées par compression à sept jours, en fonction des différentes formulations sont présentés sur les **Figure 37**. Les courbes brutes se trouvent en **annexe IV-5**. Suite à des travaux au sein du laboratoire ayant révélé de meilleures propriétés mécaniques pour des échantillons de 40 µm, seulement les données des argiles à cette granulométrie vont être présentées.

La **Figure 37 A (a et b)** montre deux exemples de l'évolution de la contrainte en fonction du temps obtenus lors de dix essais sur les compositions **M1** et **M1_{A1}**. L'échantillon de référence (**M1**) présente des valeurs de contrainte centrées autour de 58 MPa caractéristique d'une rupture fragile. Ce comportement est en accord avec les données issues des travaux d'Autef et al. [15].

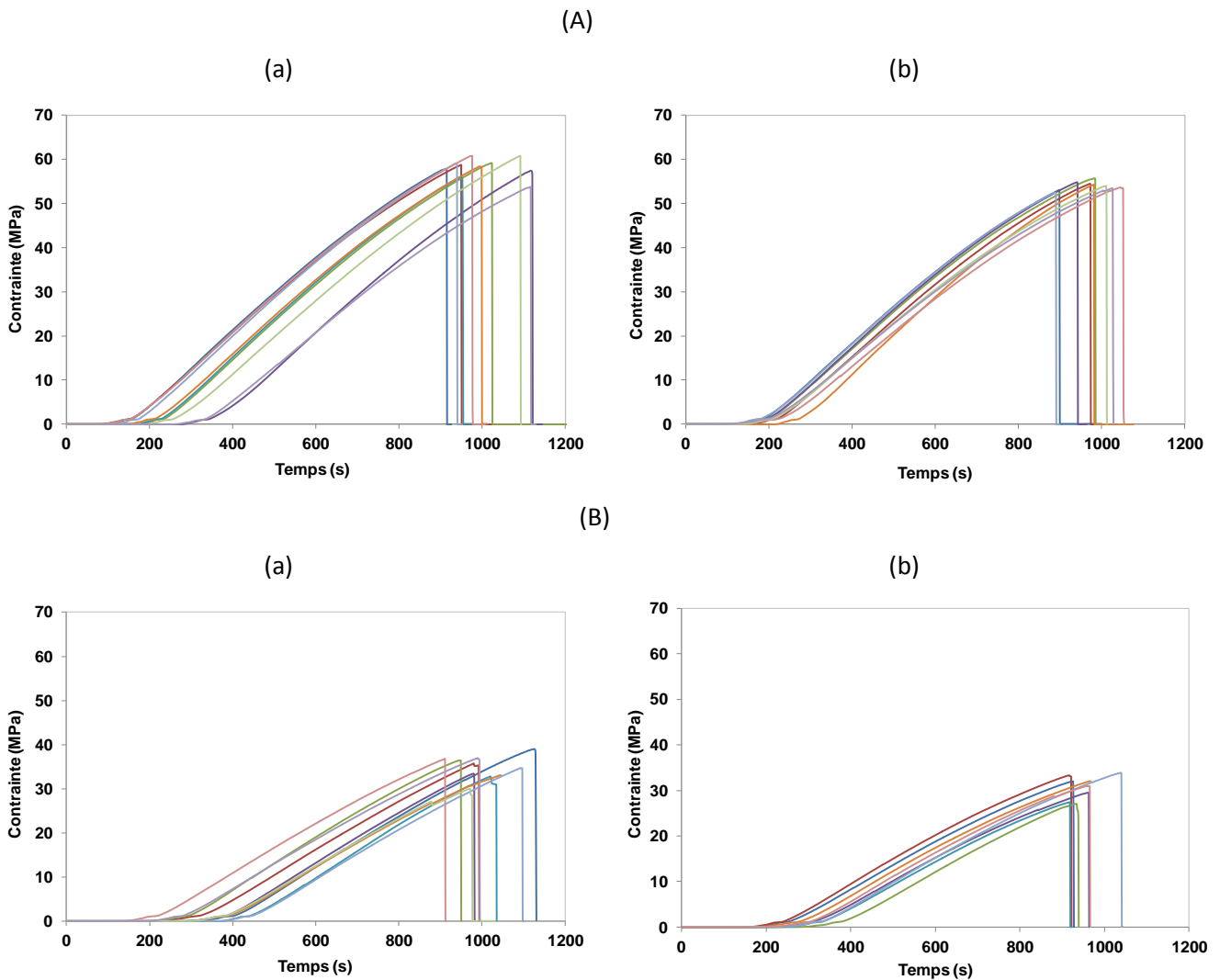


Figure 37. Valeurs de contrainte en fonction du temps pour les formulations (A) (a) MI, MI-A1, MI-A2, MI-A3 et (b) MI, MI-A1, MI-A2, MI-A3 à 7 jours (granulométrie de 40 μ m).

La substitution du métakaolin par l'argile A1 entraîne une diminution de la valeur de contrainte (54 MPa). Par ailleurs, il semblerait que les pentes soient plus faibles ce qui traduit le comportement d'un composite. En effet, comme énoncé, la quantité d'argile A1 ne permet pas de compenser la perte de métakaolin et dans ce cas, les différentes phases présentes dans l'argile jouent un rôle d'additifs localement [13].

Les compositions à base du metakaolin MI (**Figure 37 B**) présente des valeurs de contraintes plus faibles de l'ordre de 35 MPa. L'introduction de l'argile au détriment du metakaolin modifie légèrement la valeur de contrainte. De la même façon, il apparait un comportement de type composite.

Les différences de valeurs initiales s'expliquent par l'existence de réseaux différents au sein des formulations. Le métakaolin MI, d'une grande pureté, conduit à un excès d'espèces siliceuses et donc à la formation d'un gel riche en silice et d'une phase géopolymère alors que le métakaolin M-1000, contenant des impuretés génèrent la formation de phases à la fois riches en atomes de silicium et riches en atomes d'aluminium.

La **Figure 38** récapitule les valeurs de contrainte obtenues pour les différentes formulations. Dès l'ajout des différentes argiles, il est constaté, quelque soit le metakaolin, une diminution de la valeur par rapport à la valeur initiale. Ceci traduit qu'au sein de ces matériaux consolidés, il peut y avoir la formation de différents réseaux comme annoncé par Autef et al, [15]. En effet, Autef a mis en évidence l'évolution des propriétés mécaniques avec le temps (diminution ou augmentation) et dans ce cas les données ont être corrélées à un changement de la structure du matériau. Le même phénomène pourrait donc intervenir avec l'introduction de différents taux de ces argiles.

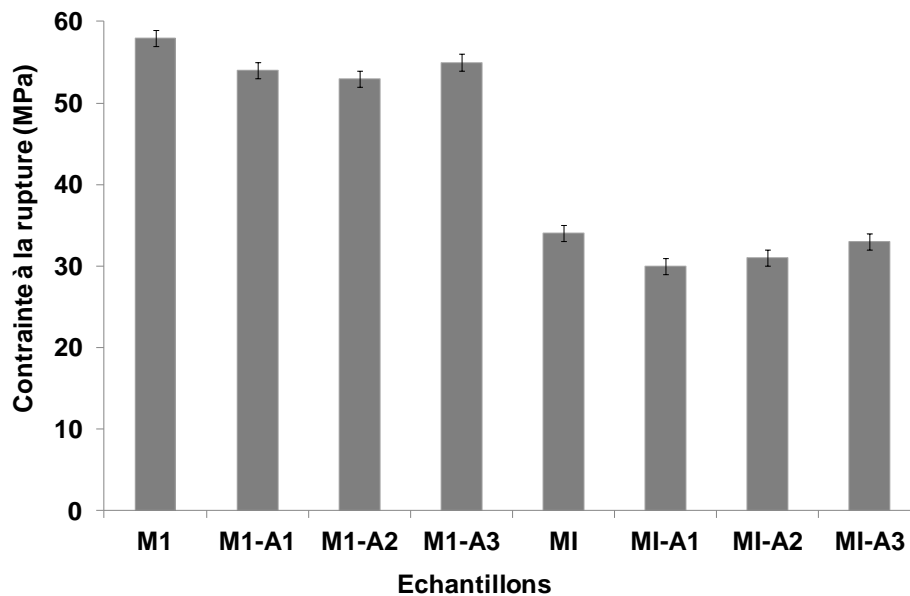


Figure 38. Valeurs de la contrainte à la rupture en fonction des différentes formulations à 7 jours.

Ces différentes données ont révélé des comportements distincts, qui doivent être reliés aux données physico-chimiques des argiles calcinées en relation avec le taux de la solution d'activation.

IV. DISCUSSION

Les différentes données issues de l'étude des mélanges réactionnels ainsi que ceux des matériaux consolidés vont être confrontés afin de classier ces matériaux consolidés. La caractérisation des matériaux consolidés à partir des argiles calcinées et des différents métakaolins a mis en évidence l'influence du taux d'espèces réactives.

Afin de corrélér l'ensemble des résultats obtenus sur les matériaux consolidés, les valeurs de déplacement de la bande Si-O-M ont été tracées en fonction des différents échantillons (**Figure 39**). Les valeurs de déplacements des échantillons synthétisés à partir du métakaolin M1 présentent des déplacements de l'ordre de (23, 29, 28 et 28 cm^{-1}) respectivement pour les échantillons (**M1**, **M1_{A1}**, **M1_{A2}**, **M1_{A3}**). Dans le cas, des échantillons synthétisés à base des argiles et du métakaolin MI présentent des valeurs des déplacements de l'ordre de (24, 27, 25, et 29 cm^{-1}) pour les matériaux consolidés (**MI**, **MI_{A1}**, **MI_{A2}**, **MI_{A3}**). Les variations des déplacements de la bande Si-O-M entre les différentes échantillons synthétisés peuvent être expliquées par la présence d'un réseau géopolymère et d'un gel siliceux.

Les différents matériaux géopolymères présentent les caractéristiques de matériaux à réseaux polymériques à savoir un déplacement compris entre 20 et 40 cm^{-1} .

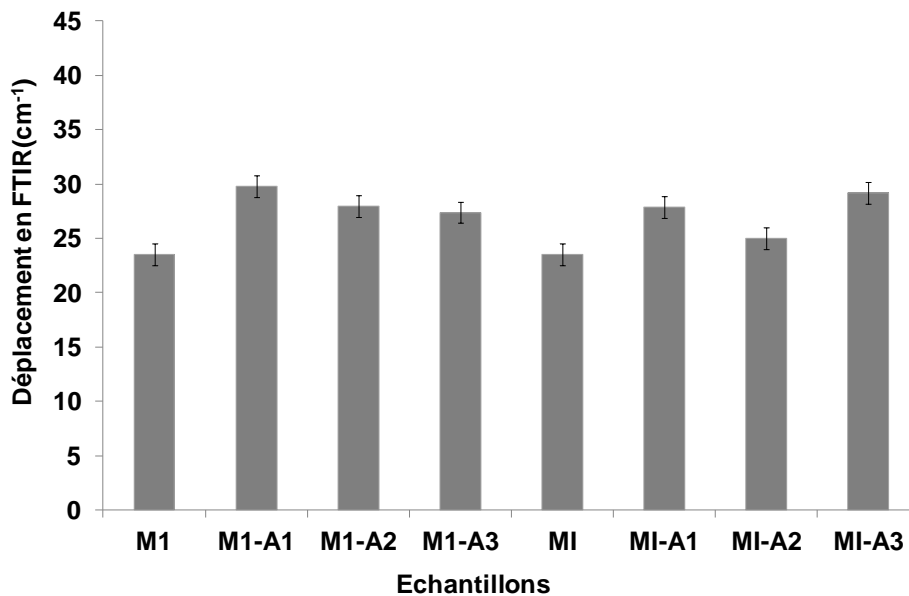


Figure 39. Déplacement en FTIR de matériaux géopolymères en fonction des échantillons (40 μm) (■)

Les valeurs de déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la pente ramenée à la quantité d'eau contenue dans la solution SiK [14], sont rapportées sur la **Figure 40**. Plus la

substitution des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al est rapide et plus la valeur de déplacement est importante. De plus, la valeur de ce déplacement est caractéristique du type de réseau formé et de la nature du matériau consolidé. A partir de ces données, différentes classes de types des matériaux ont été obtenues en fonction de leur composition chimique et de leur taux de silicium. En effet, les différentes zones sont caractéristiques de différents comportements. Gouny et al. [14] ont souligné qu'il avait préférentiellement des réactions de polycondensation entre les espèces siliceuses conduisant à la formation de gel alors que pour les valeurs supérieures à 22 cm^{-1} , la formation de différents réseaux aluminosilicates est prépondérante à savoir:

- (i) pour une valeur de pente supérieure à $-0,1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une valeur de déplacement inférieur à 22 cm^{-1} , les espèces siliceuses en saturation forment un gel aluminosilicate riche en silicium ;
- (ii) pour une valeur de pente inférieur à $-0,1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une valeur de déplacement supérieur à 22 cm^{-1} il y a formation des différents réseaux aluminosilicatés.

A partir de ces données, les autres échantillons (M1, M1-A1, M1-A2, M1-A3 et MI, MI-A1, MI-A2, MI-A3 ($40 \mu\text{m}$)) sont constitués de différents réseaux dont une phase majoritaire pourrait être une phase liante de type géopolymère.

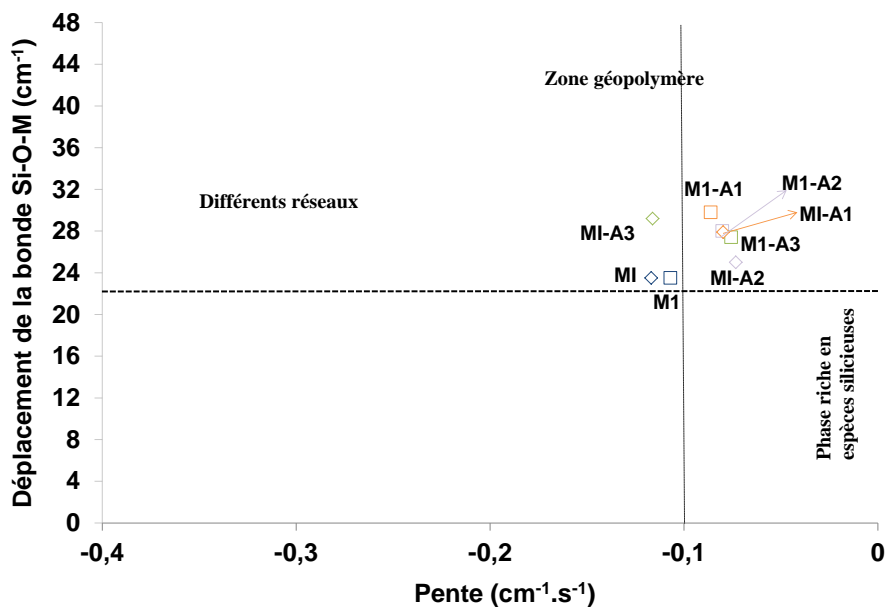


Figure 40. Valeurs de déplacement en fonction de la pente (granulométrie $40 \mu\text{m}$) pour les formulations ((\square) M1, (\square) M1-A1, (\square) M1-A2, (\square) M1-A3 et (\diamond) MI, (\diamond) MI-A1, (\diamond) MI-A2, (\diamond) MI-A3).

Le comportement du mélange réactif durant la consolidation (déplacement et pente) renseigne sur le nombre et la nature des réseaux.

Les données précédentes donnent des informations sur l'existence des différents réseaux. Cependant, il est important de corréliser les différentes caractéristiques (existence des réseaux et propriétés mécaniques) en fonction de la composition chimique (**Figure 41**).

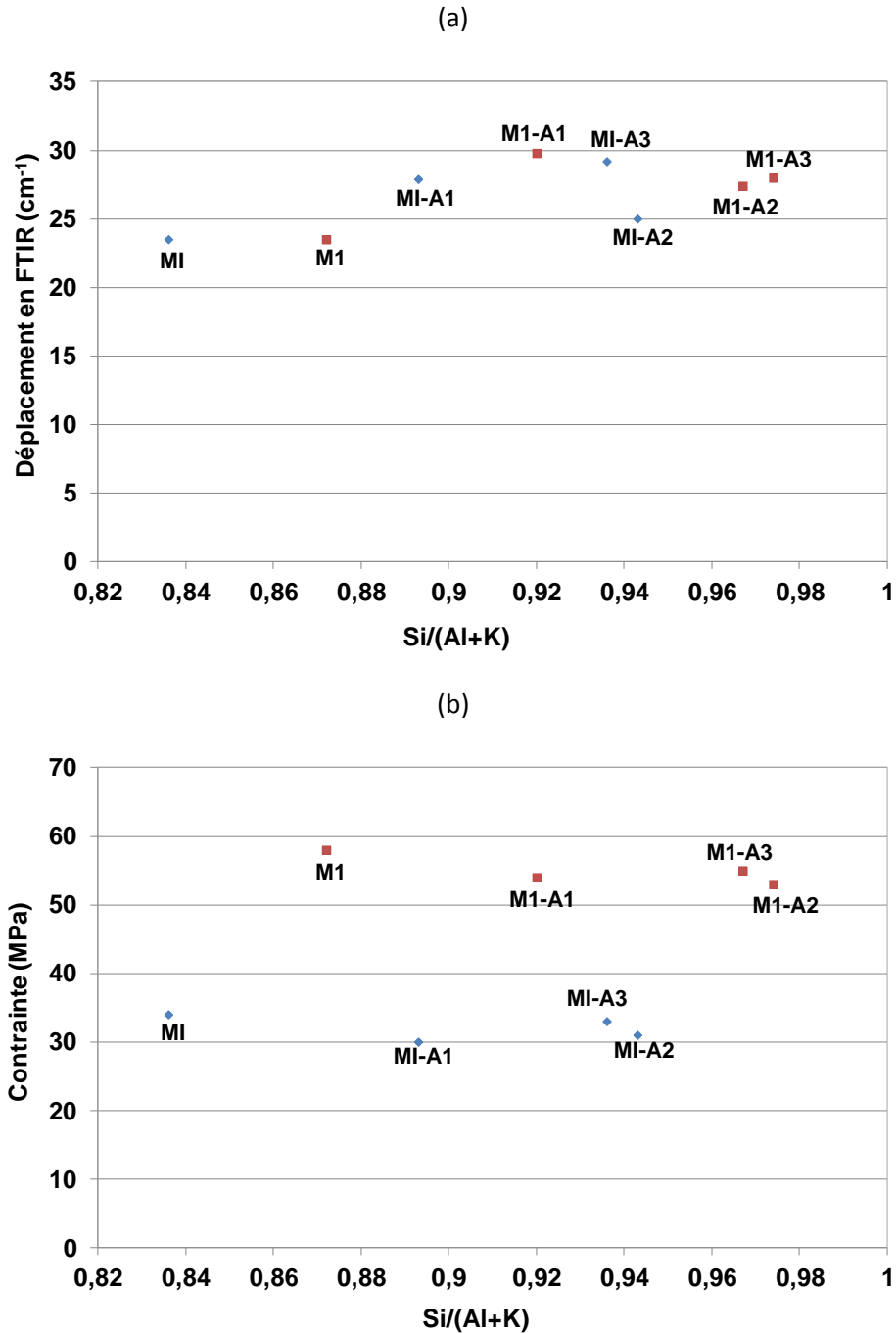


Figure 41. Evolution de la valeur (a) du déplacement de la bande Si-O-M et (b) de la contrainte (à 7 jours) en fonction de la composition chimique (Si/(Al+K)) du mélange réactif pour l'ensemble des matériaux synthétisés (40 μm) ((\blacksquare) M1, M1-A1, M1-A2, M1-A3 et (\blacklozenge) MI, MI-A1, MI-A2, MI-A3)

La variation du déplacement en fonction du rapport (Si/(K+Al)) (**Figure 41 (a)**) est quasiment linéaire. Même si la composition relative à MI (MI) est plus riche en rapport Si/K (= 0,59) en composition chimique totale dans le mélange, c'est la valeur la plus

faible en rapport. L'ajout des argiles à ces différents métakaolins a pour effet d'augmenter la valeur du déplacement corroborant parfaitement l'existence des différents réseaux. En effet, plus le taux de renforts (illite, mica) augmente plus la formation de différents réseaux, en partie liée à l'enrobage des impuretés par l'excédent de solution alcaline est favorisé. Néanmoins, ces multiples réseaux ont pour effet d'abaisser la stabilité en température de ces matériaux puisque leur température d'apparition du flux visqueux intervient à plus basse température par rapport au composé sans argile.

La faible variation des valeurs de contrainte en fonction du rapport $(Si/(K+Al))$ (**Figure 41 (b)**) traduit simplement le comportement d'un matériau composite où prédomine le rôle de la matrice. Il est à noter que, l'échantillon à base de M1 présente une valeur de Si/Al plus élevée que celle à base de MI. Par ailleurs, dans la littérature, il est mentionné que la valeur de contrainte augmente avec le taux de Si/Al [15].

Par ailleurs, la présence d'un gel de silice pour les échantillons à base de MI a pour effet d'abaisser les propriétés mécaniques.

La formulation des matériaux à partir des métakaolins M1 et MI et des argiles confirme que les matériaux à base des argiles tunisiennes et des métakaolins sont des matériaux consolidés issus de réactions de polycondensation.

V. CONCLUSION

Ce chapitre a permis d'étudier, tout d'abord, la faisabilité des matériaux consolidés à partir des argiles calcinées et du métakaolin, puis leur caractérisation physicochimique ainsi que l'évolution de leurs propriétés mécaniques.

L'utilisation des argiles calcinées permet d'obtenir des matériaux hétérogènes consolidés. L'ajout de métakaolin et la diminution de la granulométrie de l'argile favorisent la formation de matériaux plus homogènes. En effet, pour ces différentes formulations, les déplacements (IRTF) sont caractéristiques de composés formés par des réactions de polycondensation.

Les matériaux consolidés sont composés d'une phase liante aluminosilicatée de type géopolymère et de renforts constitués par les impuretés (illite, calcite) enrobés par un liant aluminosilicate alcalin. Les matériaux à base de métakaolin M1 présentent des meilleures propriétés mécaniques par rapport à ceux à base de MI en relation avec les différents réseaux.

Néanmoins, un changement de la solution alcaline pourrait influencer les propriétés mécaniques et celui-ci fera l'objet du prochain chapitre.

VI. Références bibliographiques

- [1]. **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J. M. Clacens, S. Rossignol**, Rôle of alkaline cations and water content on geomaterial foams: monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 375, p. 1270-1278.
- [2]. **N. Saidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol**, The role of hematite in aluminosilicate gels based on metakaolin, *Ceram-Silikatys*.
- [3]. **A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol**, Parameters that influence silica dissolution in alkaline media, *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 2012, vol. 33 (10), p. 13-24.
- [4]. **A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol**, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, *Journal of Colloids and Interface Science*, 2013, vol. 408, p. 43-53.
- [5]. **A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol**, the fabrication of aluminosilicate compounds from various raw materials: a feasibility study based on chemical reactivity and mechanical properties, *Materials Science and Engineering: B*, submitted.
- [6]. **X. Gao, A. Autef, E. Prud'homme, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, S. Rossignol**, Synthesis of consolidated materials from alkaline of Sol-Gel *Science and Technology*, 2013, vol. 65, p. 220-229.
- [7]. **A. Autef, E. Prud'homme, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, S. Rossignol**, Evidence of gel in geopolymer compounds from pure metakaolin, *Journal Sol-Gel Science and Technology*, accepted, 2013, vol.
- [8]. **P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van. Deventer**, Thermal evolution of metakaolin geopolymer: Part 1- Physical evolution, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, p. 5541-5555.
- [9]. **D. L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil**, Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, p. 1583-1589.6
- [10]. **E. Prud'homme, E. Joussein, P. Michaud, M. J. Classens, S. Arie-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol**, Structural characterisation of geomaterial foams-thermal behavior, *Journal of Non-Cryst Solids*, 2011, vol. 375, p. 3637-3646.
-

- [11]. **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol**, Influence of raw materials and potassium and silicon concentrations of the formation of a zeolite phase in a geopolymer network during thermal treatment. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, p. 1908-1916.
- [12]. **N. Saidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol**, feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures, *Applied Clay Science*, 2013.
- [13]. **N. Saidi**, Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymères à base de différentes argiles tunisiennes. Université de limoge, 2013.
- [14]. **F. Gouny**, Nouveau système constructif multi matériaux bois/liant géopolymères/brique de terre crue: formulation, caractérisation et transfert d'échelle. Université de limoge, 2013.
- [15]. **A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol**, Role of the silica source on the geopolymerization rate, *Journal of-Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 385, p. 2886-2893.

CHAPITRE V

ROLE DE LA

SOLUTION ALCALINE

((S1) ET (S2))

Chapitre 5 : Rôle de la solution alcaline ((SiO₂-KOH) et (SiK- KOH)

I. INTRODUCTION

Les formulations de liants géopolymères étant complexe, il est intéressant de se focaliser sur de nouvelles compositions à base d'une autre solution et d'un autre métakaolin. Ce chapitre est consacré à l'étude de la faisabilité des matériaux géopolymères à partir d'une solution du laboratoire et de différents mélanges argileux. La dernière partie fera état d'une comparaison des différentes solutions alcalines en interaction avec les mélanges argileux.

A. FAISABILITE DES MATERIAUX CONSOLIDES AVEC LA SOLUTION DU SILICE

1. A partir d'argile A1 avec les différents métakaolins M1, M2 et MI

Des échantillons ont été réalisés à partir des trois types des métakaolins provenant de sources commerciales (M1, M2 et MI) et d'une argile tunisienne A1 de granulométrie 40 µm. Ces différentes matières premières ont été mélangées à une solution alcaline du laboratoire [1] obtenue par dissolution de R2 dans une solution S2. Les différents échantillons ont été mis à l'étuve. De plus, compte tenu des résultats précédents, il a été également modifié le rapport Si/K de la solution alcaline. Les différentes compositions réalisées sont regroupées dans la **Figure 42** et dans le **Tableau 9**

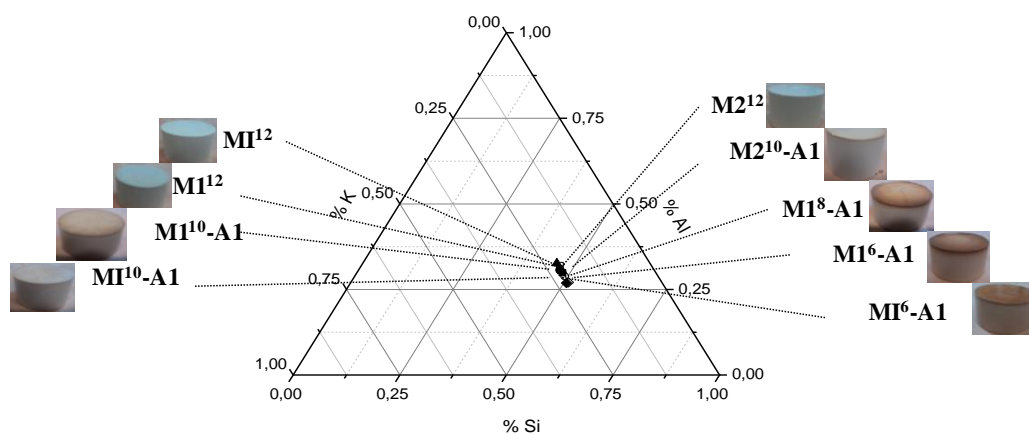











Figure 42. Représentation au sein du ternaire Si-Al-K/O des différentes compositions réalisées à la température de 70 °C, à partir d'argile A1, pour les métakaolins M1 et M2 (Si/K = 0,42)) et pour le métakaolin MI (Si/K = 0,59).

Tableau 9. Compositions et aspects des matériaux consolidés d'argile A1 avec les différents métakaolins (M1, M2 et MI).

Nomenclature	M1	M1 _{A1}	M1 _{A1}	M1 _{A1}
M1				
M2	M2	M2 _{A1}		
				
MI	MI	MI _{A1}		MI _{A1}
				

La composition relative au métakaolin M1 (**M1**) est caractéristique d'un matériau consolidé homogène de type géopolymère. La substitution par de l'argile A1 (**M1_{A1}⁰**) conduit également à un matériau consolidé de type géopolymère. En revanche, pour un taux supérieur à 33% correspondant aux compositions **M1_{A1}** et **M1_{A1}**, les matériaux présentent des hétérogénéités avec notamment la formation de gel en surface. La modification de la nature de la solution ne permet pas de dépasser 16 % en taux de substitution comme observé dans le chapitre IV.

La formulation initiale en présence du métakaolin M2 (**M2**, donne un matériau homogène. L'ajout d'argile A1 à hauteur de 16 % conduit à la formation d'un matériau consolidé homogène de type géopolymère (**M2_{A1}**). Pour des taux supérieurs, il n'est pas possible d'obtenir un matériau de type géopolymère.

Le changement de métakaolin de valeur de mouillabilité plus faible nécessite un changement de rapport au sein de la solution alcaline de rapport Si/K = 0,59. Les matériaux de formulation (**MI** et **MI_{A1}**) sont homogènes. Pour un taux supérieur à 16 % de substitution, l'échantillon (**MI_{A1}**) obtenu montre la formation du gel à la surface conduisant à un matériau hétérogène et stratifié.

Les travaux au laboratoire ont permis de délimiter des zones de matériaux de type géopolymère au sein du ternaire Si-K-Al/O [2]. Il s'avère que les différentes substitutions réalisées à la hauteur de 16 % se trouvent dans la zone précédemment citée. Les autres compositions se situent essentiellement dans la zone des matériaux stratifiés et des gels (**Figure 42**).

Il est possible de préparer des matériaux consolidés à partir d'une argile tunisienne en présence des métakaolins (M1, M2 et MI) pour un taux de substitution ne dépassant pas 16 % et des taux de Si/K (0,42 et 0,59) au sein de la solution alcaline (SiO₂-KOH).

2. Suivi des mélanges réactifs par spectroscopie

Dans la suite de cette étude, les compositions retenues seront donc **M1**, **M1_{A1}**, **M2**, **M2_{A1}** et **MI**, **MI_{A1}**. Le suivi de l'évolution de la réaction de géopolymérisation, traduisant la formation de liaisons caractéristiques d'un type de réseau spécifique [3, 4], est réalisé par spectroscopie IRTF en suivant le déplacement de la bande Si-O-M en fonction du temps (**Figure 43**). Les données brutes sont données en **annexe V-1**.

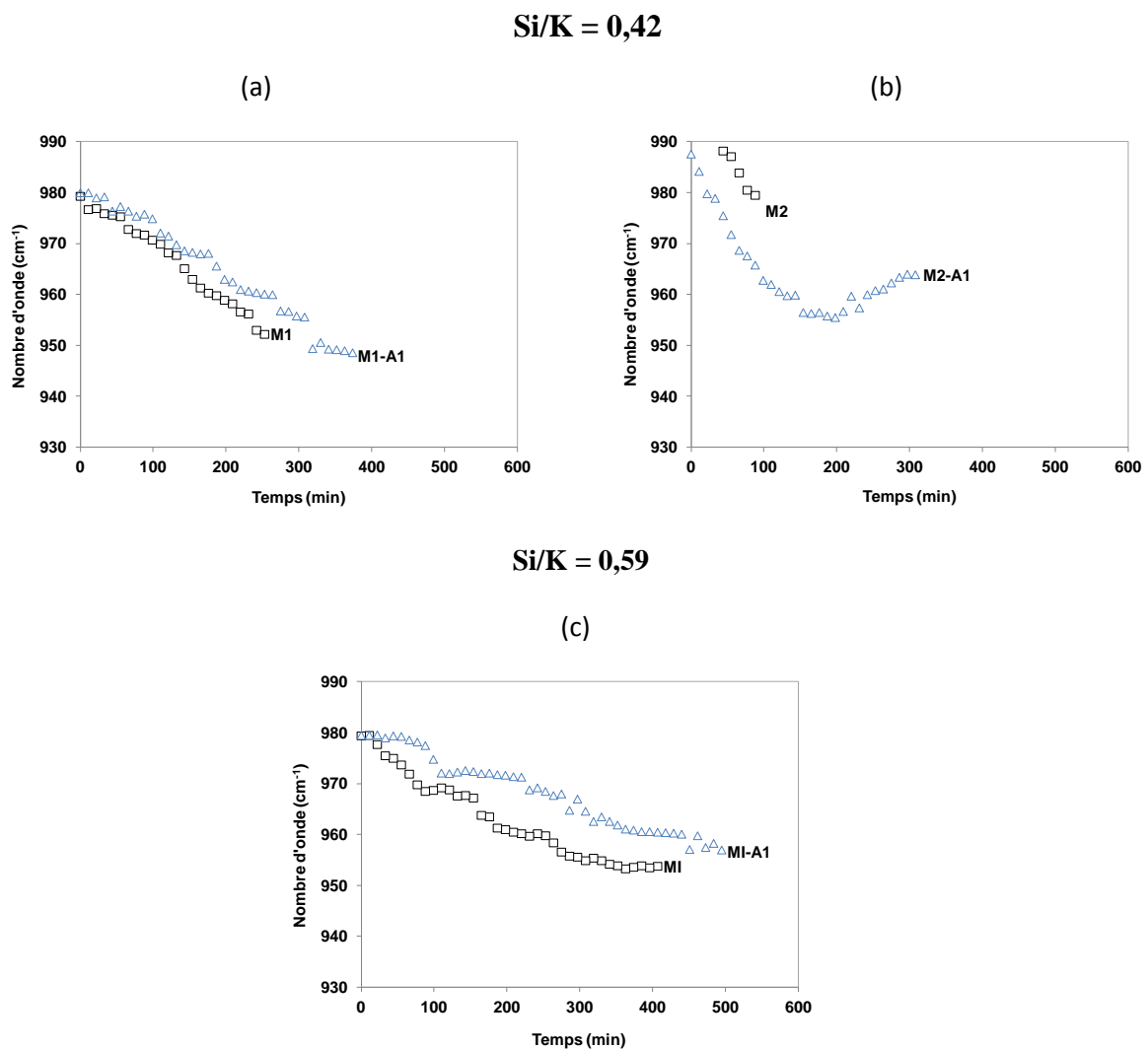


Figure 43. Variation du nombre d'onde en fonction du temps pour les différentes formulations KOH/SiO₂ avec les deux rapports ((a, b) Si/K=0,42 pour M1 et M2 et (c) Si/K = 0,59 pour MI).

Le spectre de la composition **M1** synthétisés avec un taux du Si/K = 0,42 montre un déplacement de 27 cm⁻¹ caractéristique d'une réaction de polycondensation en accord avec la littérature [5]. Dès l'ajout, de l'argile A1 (**M1_{A1}**), il y a une modification de l'allure de la courbe avec une valeur de déplacement peu différente de 31 cm⁻¹ (**Figure 43 (a)**). Ceci traduit un ralentissement des réactions de polycondensation lié à la plus faible quantité d'espèces aluminosilicates dans le milieu réactionnel.

Pour l'échantillon contenant du métakaolin M2 seul (**M2**), (**Figure 43 (b)**), le déplacement noté de 12 cm⁻¹ est faible et il est difficile d'avoir des acquisitions longues de part la très forte réactivité. En effet, dans ce cas, l'équilibre de spéciation crée entre les espèces siliceuses et les espèces aluminosilicates libérées par le métakaolin est très rapide [6]. Après ajout de l'argile A1 calcinée (40 µm), (**M2_{A1}**), la valeur du déplacement augmentant à 24 cm⁻¹ traduit la complexité des espèces en interaction. Par ailleurs, la variation observée en deux régimes (diminution et augmentation du déplacement) souligne que l'excédent de solution alcaline qui n'a pas pu réagir avec les espèces aluminosilicates favorise la formation de nouvelles liaisons de type Si-O-Si. Ces dernières sont caractéristiques de l'augmentation de la valeur de déplacement [7].

La composition (**M1**) (**Figure 43 (c)**) présente une valeur de déplacement de l'ordre de 26 cm⁻¹. L'introduction de l'argile A1 modifie (**M1¹⁰_{A1}**) légèrement la valeur du déplacement (23 cm⁻¹). Pour ces deux formulations, il y a la formation d'un réseau de type géopolymère.

Quelle que soit la composition, la valeur de déplacement caractérise les réactions de polycondensation entre les différentes espèces aluminosilicates.

3. Evaluation des propriétés mécaniques

La détermination des valeurs de contrainte moyenne déterminées par compression à sept jours, en fonction des différentes formulations sont présentés sur la **Figure 44**.

L'échantillon de référence (**M1**) présente des valeurs de contrainte centrées autour de 52 MPa (pente = 0,0587 MPa/s) en accord avec les données issues des travaux d'Autef et al [8]. La substitution du métakaolin M1 par l'argile A1 entraîne une diminution de la valeur de contrainte (50 MPa, pente 0,0536 MPa/s). La diminution observée relative à la valeur de la pente est caractéristique de la formation de composés composites [9]. En effet, comme observé au chapitre IV, dès qu'il y a la substitution d'une quantité d'espèces aluminosilicates

par de l'argile A1, le matériau devient un composite constitué d'une matrice géopolymère avec les phases argileuses de l'argile A1 jouant le rôle de renforts.

L'échantillon de référence à base du metakaolin M2 (**Figure 44 B (c et d)**), (**M2**) montre des valeurs de contrainte faible 22 MPa (0,0244 MPa/s). L'ajout d'argile A1 augmente légèrement la propriété mécanique 24 MPa de la composition (**M2_{A1}**), avec une pente faible (0,0306 MPa/s). Ces données sont très faibles par rapport aux autres sources de metakaolin. Par conséquent, il semblerait que la modification du rapport Si/K, pour ce type de métakaolin joue un rôle. Ce point devra être élucidé, mais il ne fait pas parti des objectifs fixés de ce travail.

Les compositions à base du metakaolin MI (**Figure 44 C (e et f)**) présente des valeurs de contraintes importantes de l'ordre de 46 MPa (pente = 0,0491 MPa/s) et l'introduction de l'argile au détriment du metakaolin (**MI_{A1}**) modifie légèrement la valeur de contrainte (39 MPa), (pente = 0,0409 MPa/s).

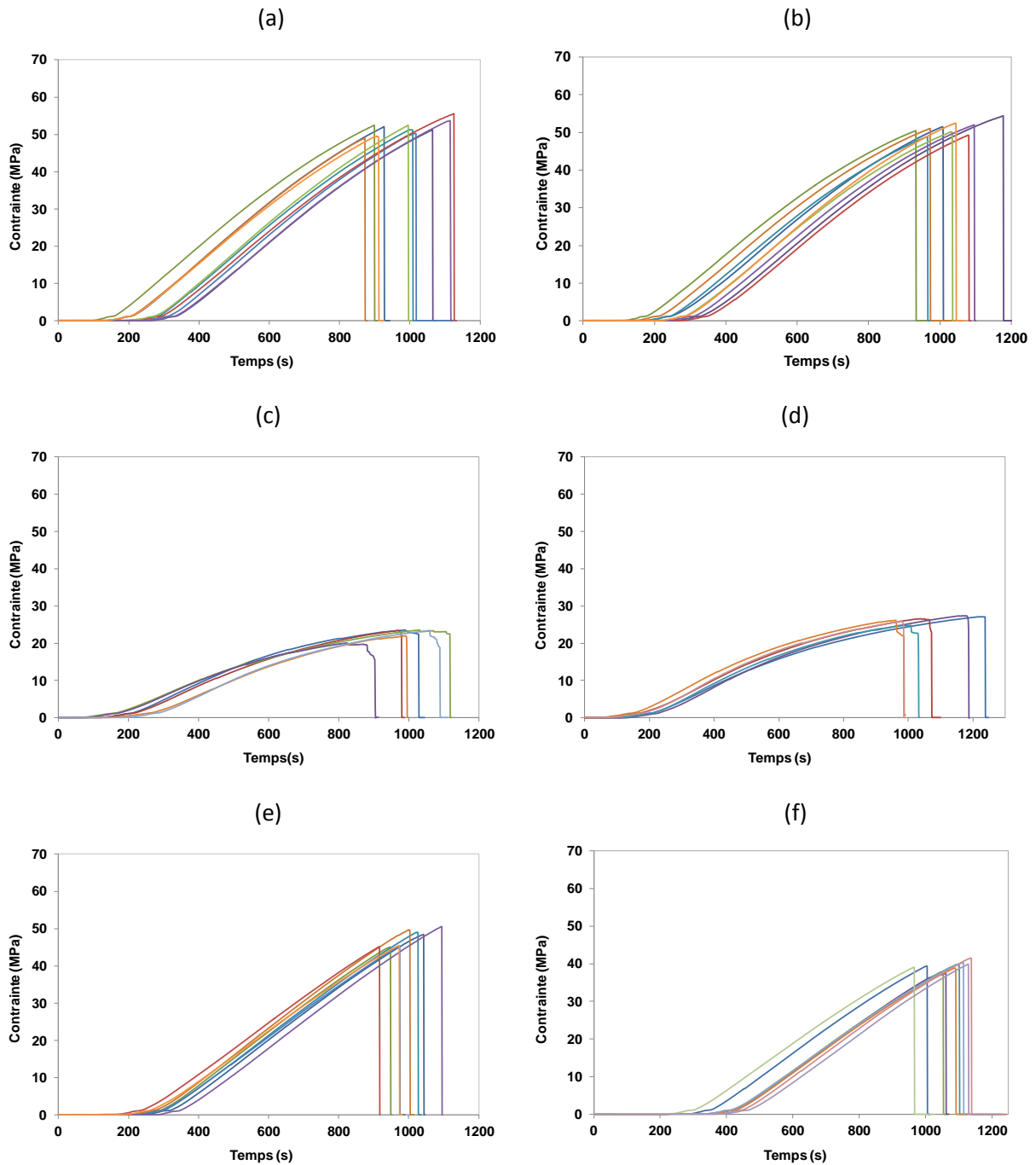


Figure 44. Essai de compression en fonction du temps pour les formulations (A)M1, (B) MI

Les différences de valeurs initiales s’expliquent par l’existence de réseaux différents au sein des formulations. Le métakaolin M1 et M2 contenant des impuretés génèrent la

formation de phases à la fois riches en atomes de silicium et riches en atomes d'aluminium [8], alors que le métakaolin MI, de grande pureté, conduit à un excès d'espèces siliceuses et donc à la formation d'un gel riche en silice et d'une phase géopolymère.

La **Figure 45** résume les valeurs obtenues pour les différentes formulations. Dès l'ajout des différentes argiles, il est observé, avec le metakaolin M1 et MI, une diminution de la valeur de contrainte par rapport à la valeur des échantillons de référence. Ceci traduit qu'au sein de ces matériaux consolidés, il y a la formation de différents réseaux comme annoncé par Autef et al [8]. Ce phénomène semble moins marqué avec le metakaolin M2 de part le changement du rapport Si/K au sein de la solution.

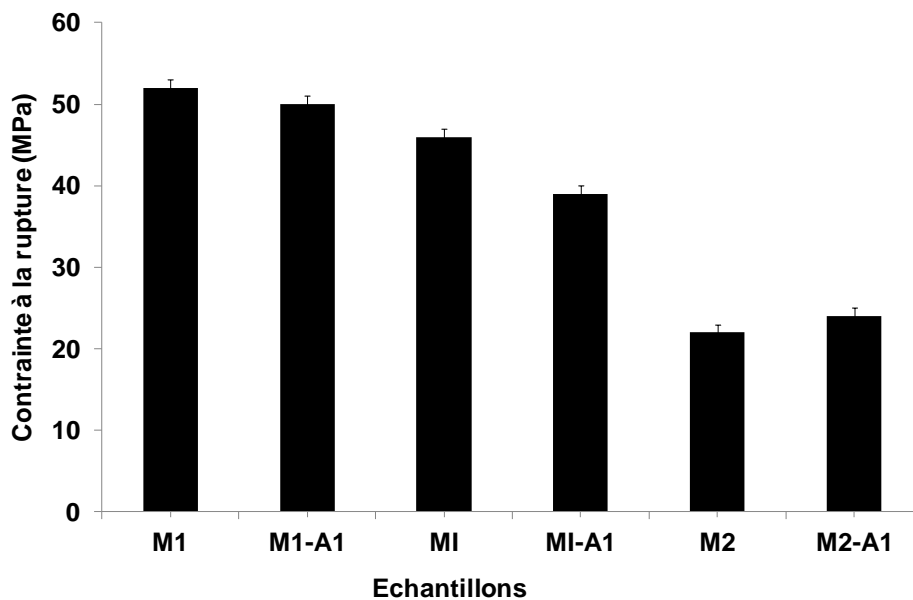


Figure 45. Valeurs de la contrainte à la rupture en fonction de différentes formulations à 7 jours.

Ces différentes données ont révélé des comportements distincts, en relation avec le taux de la solution d'activation et la composition physico-chimique de la matière première.

4. Comportement en température

Cette partie sera consacrée à l'étude du comportement en température des matériaux consolidés. Les thermogrammes des différentes compositions sont regroupés sur la **Figure 46**. D'une façon générale, ils présentent la même allure, à savoir, un phénomène endothermique dû au départ d'eau et des phénomènes exothermiques relatifs à des réorganisations structurales comme annoncées dans le **chapitre IV**.

Le thermogramme de la formulation **M1 (Figure 46 A (a))** présente une perte d'eau de 26 % associée à un large pic endothermique attribué à l'élimination de l'eau contenue au sein du réseau porale [5]. Vers 1000 °C, il y a l'apparition d'un pic exothermique due à des réorganisations structurales [10]. Celles-ci peuvent être due à la formation de mullite à partir de métakaolin ou à la formation de kalsilite ou leucite provenant de la transformation de la phase géopolymère [11].

L'introduction de l'argile A1 en substitution du métakaolin (**Figure 46 A (b)**), n'entraîne pas de modifications majeures. Il y a toujours une perte d'eau entre 25 et 200 °C de l'ordre de 27 % respectivement pour la composition **M1_{A1}** relative à l'eau contenue au sein du réseau porale. Puis à 700 °C, il y a à nouveau une perte d'eau de l'ordre de 4 % associée à un pic endothermique pouvant être attribué à la décomposition munie de la calcite [12] ou à la quantité d'eau contenue dans l'argile brute A1 [11]. De plus, il y a l'apparition d'un pic exothermique entre 1000 et 1200 °C sans perte de masse pouvant être associée à des réorganisations structurales comme évoqué par Autef et al. [10].

En présence de métakaolin M2, la formulation initiale **M2 (Figure 46 B (a))** montre une perte de masse de l'ordre de 33 % associée à la perte de l'eau contenue au sein du réseau porale. Vers 1000 °C, il y a la formation d'un phénomène exothermique associé à des réorganisations structurales. La substitution du metakaolin M2 par l'argile A1 (**M2_{A1}**), (**Figure 46 B (b)**), se traduit par deux pertes d'eau : l'une avant 200 °C associée à la perte de l'eau contenu au sein du réseau porale (38 %) et la seconde (700 °C) accompagnée d'une perte de masse (3 %) pouvant être due à la décomposition de la calcite ou à la déshydroxylation de l'argile de départ (A1²⁵). A partir de 1000 °C, il y a l'apparition d'un pic exothermique pouvant être associés à des réorganisations structurales [10].

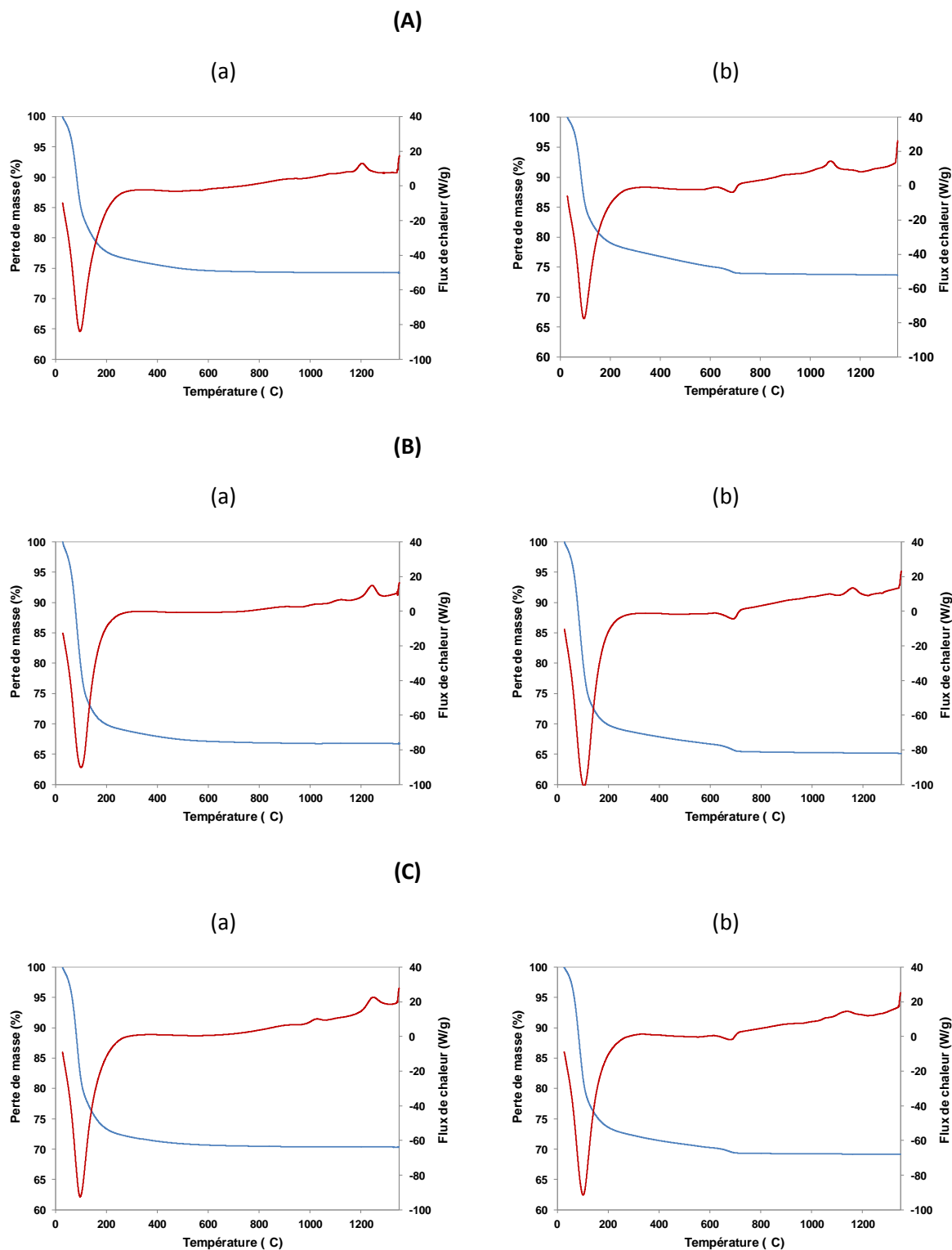


Figure 46. Courbes d'analyses thermiques des différentes compositions à base des métakaolins et d'argile.

En présence de métakaolin MI (**Figure 46 C (a et b)**), la formulation initiale est à nouveau caractéristique d'une composition de type géopolymère (**MI**) à savoir une perte d'eau porale (31 %) et à des transformations microstructurales. La composition contenant l'argile A1 (**MI_{A1}**) a un comportement similaire aux compositions précédentes. En effet, il y a toujours les pertes de masse (30 %) due à l'eau avant 200 °C, des pertes d'eau associées à des impuretés comme la calcite (3 %) et ou l'argile brute (700 °C) et des réarrangements structuraux par la présence des pics exothermiques centrés entre 1000 et 1200 °C.

Par ailleurs, il est à noter que le changement du rapport Si/K au sein de la solution n'induit pas de variations majeures pour les différentes formulations. En effet, la comparaison des courbes d'analyses thermiques présentent des allures similaires.

Les analyses en température ont révélé la présence d'eau à différentes températures et la formation de composés cristallisés à haute températures.

B. ROLE DE DEUX SOLUTIONS

1. Etude des mélanges réactionnels

Les différents résultats obtenus à partir de l'étude de mélange réactionnel ainsi que ceux des matériaux consolidés donnant lieu à une consolidation quelle que soient la source aluminosilicatée et la solution alcaline. Afin de comparer l'ensemble des résultats obtenus sur les matériaux consolidés à partir de deux solutions alcalines (S1 et S2), les données FTIR et les propriétés d'usage vont être confrontées.

Les valeurs de déplacement de la bande Si-O-M ont été tracées en fonction de la composition chimique du mélange réactif pour l'ensemble des matériaux synthétisés (40 µm) (**Figure 47**).

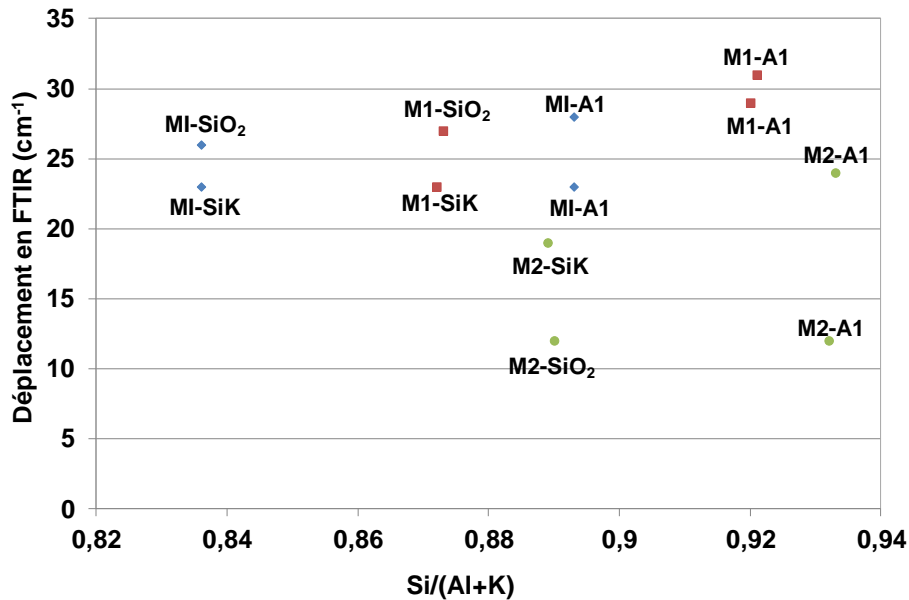


Figure 47. Evolution de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la composition chimique (Si/(Al+K)) du mélange réactif pour l'ensemble des matériaux synthétisés (40 µm) avec les deux solutions alcalines ((■) M1, M1-A1, (◆) MI, MI-A1, et (●) M2, M2-A1)

Le changement de solution alcaline (SiK ou SiO₂) pour les compositions M1, M2 (Si/K = 0,42) et MI (Si/K = 0,59) induit une faible variation du déplacement de la bande Si-O-M (de 23 à 27, 19 à 12 et de 23 à 26 cm⁻¹). La modification de la solution alcaline SiO₂ a pour effet d'augmenter légèrement les valeurs de déplacement de la bande Si-O-M. Ceci est caractéristique d'une augmentation de la réactivité des espèces en solution pour la formation d'une phase géopolymère entraînant [13].

L'introduction d'argile A1 à ces différents métakaolins (M1, M2 et MI) a pour effet d'augmenter la valeur de déplacement. En effet, dans les deux solutions alcalines plus le taux de renforts (illite, mica) augmente, plus la formation de différents réseaux avec les deux solutions est favorisée.

Le changement de la solution alcaline à pour effet d'augmenter la réactivité des espèces en solution qui pourront conduire à différents réseaux.

Les valeurs de déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la pente ramenée à la teneur d'eau contenue dans la solution SiK [14], sont reportées sur la **Figure 48**. A partir de ces données, différentes classes de types des matériaux ont été mises en évidence en fonction

de leur composition chimique et de leur taux de silicate [14] comme annoncé dans le chapitre IV. Par conséquent, les échantillons à base du M1 avec les deux solutions alcaline, sont composés d'une phase liante de type géopolymère. L'ajout d'argile A1 (M1-A1) conduit la formation de différents réseaux dont une phase majoritairement pourrait être une phase liante de type géopolymère. Il en est de même, pour les échantillons à base du MI (MI, MI-A1), localisés dans la zone des différents réseaux quelle que soit la solution alcaline.

Le cas particulier des échantillons à base du metakaolin M2 est toujours notable pouvant peut être du à sa très forte réactivité comme évoqué par Autef [10]. Ce résultat est néanmoins très surprenant.

Comme évoqué précédemment, la solution alcaline modifie légèrement la valeur de déplacement de différentes formulations, mais les composés sont constitués de différents réseaux.

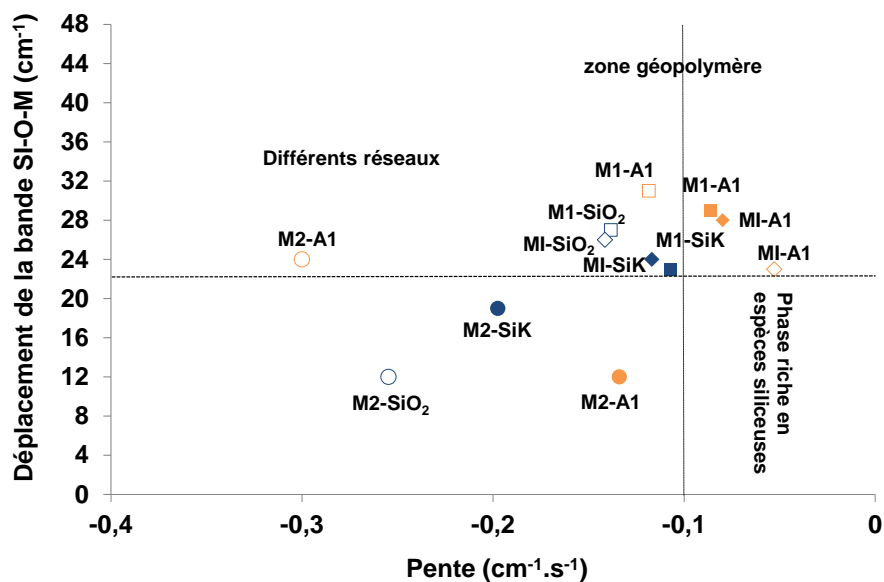


Figure 48. Valeurs de déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la pente (40 μm) pour les formulations avec les deux solutions alcalines (SiK/KOH (■) M1, (■) M1-A1, SiO₂/KOH (□) M1, (□) M1-A1, (◆) MI, (◆) MI-A1, (◇) MI, (◇) MI-A1 et (●) M2, (●) M2-A1, (○) M2, M2-A1(○)).

Quelles que soient la solution alcaline et le type de metakaolin, les matériaux consolidés sont constitués d'au moins différents réseaux dont un majoritaire est de type géopolymère.

2. Propriétés mécaniques

Afin de mettre en évidence l'existence d'une relation entre l'évolution de la contrainte moyenne maximale (à 7 jours) et la réactivité du mélange, la **Figure 49** présente l'évolution de la contrainte en fonction du rapport de la réactivité de la phase argileuse (rapport Si/Al et mouillabilité) sur la solution alcaline (Si/K).

Les matériaux consolidés à base du métakaolin M1 présentent la valeur de contrainte la plus élevée en fonction de la réactivité à la fois de la phase argileuse et de la solution alcaline. Ceci est caractéristique du rôle de ce métakaolin qui conditionne la libération des espèces réactives en présence de la solution alcaline (Si/K = 0.42) avec la formation de différents réseaux [10]. En effet, la comparaison avec le metakaolin MI de réactivité plus élevée [15] même pour un rapport initial (Si/K = 0,59) plus élevé, révèle que, dans ce cas, il y a une compétition entre les espèces siliceuses de la solution et les espèces aluminosilicatées puisque il y a formation d'un gel de silice en surface. Dans le cas du métakaolin M2, la plus faible valeur (Si/K = 0.42) de la solution alcaline en présence d'une réactivité très forte de la phase argileuse ne permet pas d'atteindre des valeurs de contraintes attendues. Dans ce cas, il y a très rapidement une saturation de la solution alcaline et la formation d'un géopolymère parfait est impossible. Toutes ces données sont en accord avec le rôle de la phase argileuse à savoir son rapport de Si/Al et de sa mouillabilité en compétition avec le rapport de la solution d'activation alcaline.

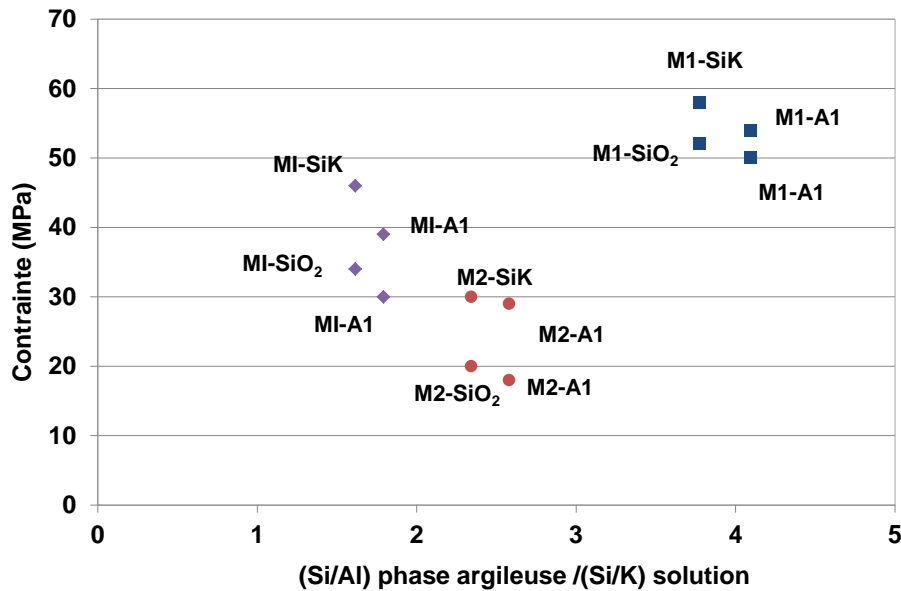


Figure 49. Evolution de la contrainte (à 7 jours) en fonction du rapport de la phase argileuse sur la réactivité de la solution alcaline pour les matériaux synthétisés ((■) M1, M1-A1, (◆) M1, M1-A1, et (●) M2, M1-A1)

Les données précédentes donnent des informations, sur l'existence des différents réseaux, d'une part, et sur l'effet de la solution alcaline sur la variation de la contrainte en fonction de la composition chimique des matériaux réalisés, d'autre part. Cependant, il est important de comprendre la relation existante entre les propriétés mécaniques et la cinétique de réaction (pente suivi FTIR) donnée à la **Figure 50**. L'ensemble des résultats montre une courbe croissante en fonction de la pente obtenue pour les différentes formulations. En effet, les données relatives aux échantillons à base du M1 et MI révèlent une évolution de la contrainte avec une réactivité très élevée (pente faible), due à la quantité importante d'espèces aluminosilicatées en solution réactive quelle que soit la solution. L'ajout d'argile A1 modifie légèrement la réactivité des espèces dus aux différentes phases secondaires. Il est à nouveau notable le comportement des échantillons à base du metakaolin M2.

Par conséquent, il peut être retenu que plus la valeur de contrainte est élevée, plus la dissolution des espèces sera favorisée et la valeur de pente associée sera faible.

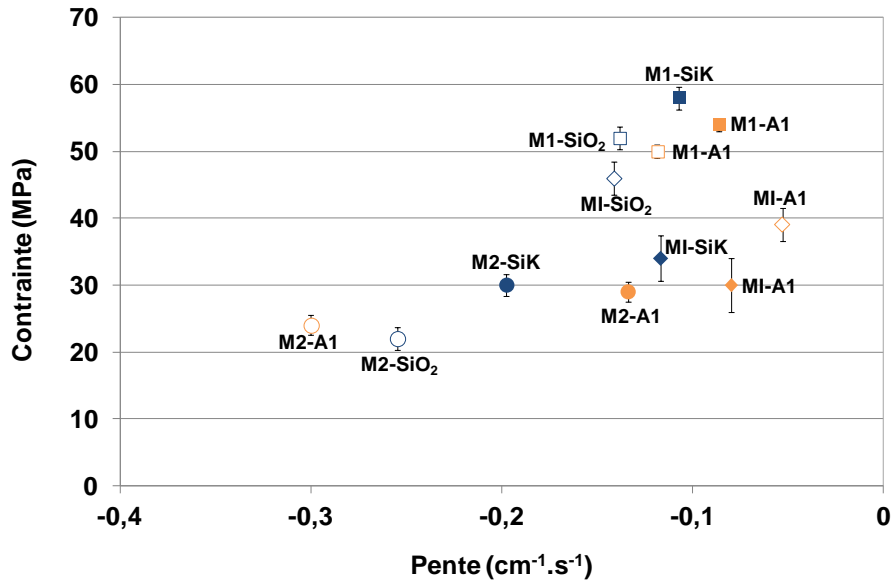


Figure 50. Valeurs de la contrainte (à 7 jours) en fonction de la pente (40 μm) pour les formulations avec les deux solutions alcalines (SiK/KOH (■) M1, (■) M1-A1, SiO₂/KOH (□) M1, (□) M1-A1, (◆) MI, (◆) MI-A1, (◇) MI, (◇) MI-A1 et (●) M2, (●) M2-A1, (○) M2, M2-A1(○)).

II. CONCLUSION

Ce chapitre a été focalisé sur la faisabilité et l'évaluation des propriétés de matériaux consolidés à partir d'une solution de laboratoire (SiO₂/KOH) avec les trois métakaolins et une argile calcinée.

Les échantillons à base d'argile tunisienne A1 et des trois métakaolins (M1, M2 et MI), avec la solution du laboratoire, donnent des matériaux consolidés homogènes. La teneur à ne pas dépasser en substitution du taux d'argile est toujours de 16 %.

L'étude des mélanges réactionnels a révélé la formation de différente réaction de polycondensation par l'existence toujours d'une phase liante de type géopolymère. Le changement de la solution alcaline n'entraîne pas de modifications majeures sur la stabilité en température. En effet, par analyse thermique il a été identifié les mêmes phénomènes.

La comparaison de ces deux solutions alcalines en présence des métakaolins a permis de souligner la réactivité du mélange argileux à savoir la valeur du rapport Si/Al ainsi que la mouillabilité. En effet, en présence de la solution alcaline activatrice, c'est cette contribution qui réagit les cinétiques de réactions et donc la formation de différents réseaux.

III. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J. M. calcens, S. Rossignol**, Rôle of alkaline cations and water content on geomaterial foams: monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 375, p. 1270-1278.
- [2]. **X. Gao, A. Autef, E. Prud'homme, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, S. Rossignol**, Synthesis of consolidated materials from alkaline of Sol-Gel Science and Technology, 2013, vol. 65, p. 220-229.
- [3]. **C. A. Ress, J. L. Provis, G. C. Luckey, J. S. J, Van Devanter**, Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, *Langmuir*, 2007, vol. 23, p. 8170-9.
- [4]. **C. A. Ress, J. L. Provis, G. C. Luckey, J. S. J, Van Devanter**, In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir*, 2007, vol. 23, p. 9076-9082.
- [5]. **E. Prud'homme, E. Joussein, P. Michaud, M. J. Classens, S. Arii-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol**, Structural characterisation of geomaterial foams-thermal behavior, *Journal Non-Cryst Solids*, 2011, vol. 375, p. 3637-3646.
- [6]. **A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sabrados, J. Sanz, S. Rossignol**, Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, 2013, *Journal of Non-crystalline solids*, vol.366, p. 13-21.
- [7]. **A. Autef, E. Prud'homme, E. Joussein, G. Pronier .S, S. Rossignol**, Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin, *Journal of sol-Gel Science and Technology*, 2013, vol. 67, p. 534-544
- [8]. **A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol**, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, *Journal of colloids and Interface Science*, 2013, vol. 408, p. 43-53.
- [9]. **A. C. Derrien**, Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymères, application: cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO₃ synthétique. Thèse de l'université de Rennes I, 2004.
- [10]. **A. Autef, Formulation géopolymère: Influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés**. Thèse de l'Université de Limoges, 2013.
-

- [11]. **N. Saidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol**, Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures, *Applied Clay Science*, 2013.
- [12]. **L. Bouna**, fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, thèse de l'université de Toulouse, 2012.
- [13]. **Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol**, In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature, *Applied clays Science*, 2011, vol. 51 (1-2), p. 15-22.
- [14]. **F. Gouny**, Nouveau système constructif multi matériaux bois/liant géopolymères/brique de terre crue: formulation, caractérisation et transfert d'échelle. Université de limoge, 2013.
- [15]. **A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol**, Role of the silica source on the geopolymerization rate, *Journal of-Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 385, p. 2886-2893.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion Générale

Ce travail décrit l'ensemble des mécanismes de valorisation d'argiles de trois formations géologiques en Tunisie, d'âge crétacé et mio-pliocène et bien exposées à l'affleurement, dans la fabrication des matériaux consolidés en présence de deux solutions alcalines. Cette étude a été focalisée sur la caractérisation des matières premières, sur la faisabilité des matériaux consolidés à base des argiles étudiées et de différents métakaolins, ainsi que sur l'influence de la solution alcaline sur les matériaux formés.

La caractérisation structurale et chimique des différentes sources aluminosilicatés (argile et métakaolin) a révélé essentiellement des hétérogénéités de compositions associées aux impuretés pour les argiles étudiées. Les principales impuretés sont la calcite et des composés argileux de type illite et/ ou muscovite. Les trois métakaolins de référence présentent des rapports molaires Si/Al légèrement supérieurs à 1 signifiant la présence de quartz. Le traitement en température de ces argiles a permis de déterminer le taux de phase réactivité à une température de 550 °C en faible quantité laissant présager une faible réactivité en milieu alcalin. Pour améliorer cette réactivité, ces argiles ont été broyées à 40 µm et caractérisées. Afin d'étudier la réactivité de ces différentes sources aluminosilicatées, les réactivités de surface à savoir le taux de kaolin, le rapport Si/Al et la mouillabilité ont été comparées. Ces analyses révèlent des spécificités différentes qui pourront favoriser ou inhiber une réactivité vis-à-vis de la solution alcaline.

La première étude de la faisabilité sous la base d'une solution de référence étudiée au laboratoire à partir des trois argiles brutes ou calcinées (à différentes températures) a révélé la difficulté d'obtention de matériaux consolidés homogènes. Par la suite, il a été décidé de substituer une quantité d'argile par des métakaolins de référence. Ceci a nécessité de modifier la composition de la solution alcaline de valeurs de réactivité de surface préétablie. Il a donc été possible de synthétiser des matériaux consolidés à hauteur d'un taux de substitution de 50%. Parmi ces derniers, ceux contenant un taux de 16% massique en argile tunisienne sont caractéristiques de matériaux de type géopolymère. La diminution de la granulométrie des argiles favorise également la formation des matériaux plus homogènes mais le taux de substitution reste inchangé.

Les caractérisations des mélanges réactifs confirment que ces matériaux se forment par des réactions de polycondensation. La présence des impuretés (illite-calcite) au sein des argiles tunisiennes ne perturbe pas la prise de ces matériaux. A chaque fois, il est retrouvé une phase liante de type géopolymère qui enrobe les impuretés jouant le rôle de renforts par microscopie à balayage. De plus, il semblerait que ces impuretés soient favorables à une augmentation des propriétés mécaniques en favorisant la formation de différents réseaux. Dans ce cas, il se forme un matériau composite.

Afin de compléter l'étude du rôle des minéraux associés dans la réaction de polycondensation, une caractérisation sur des nouvelles compositions à partir d'une solution du laboratoire et de différents mélanges argileux contenant un autre métakaolin a été initiée. La formation de matériaux consolidés est possible avec un taux maximal de substitution en argile qui ne doit pas dépasser 16%. La caractérisation du mélange réactif par spectroscopie FTIR a confirmé la formation de différents réseaux, dont le principal réseau serait de type géopolymère et les phases secondaires joueraient le rôle de renforts.

La comparaison de ces deux solutions alcalines activatrices a été possible en prenant en compte la réactivité de surface des différentes sources aluminosilicatées. Les paramètres sélectionnés sont la valeur du rapport Si/Al et la mouillabilité. Ces données comparées à la valeur du rapport Si/K de la solution alcaline, ont permis de montrer que pour un taux fixe de Si/K, c'est la réactivité de la source aluminosilicatée qui gouverne. Cela conditionne la formation des différents réseaux et donc les propriétés mécaniques.

Afin d'obtenir des matériaux ayant un réseau géopolymérique, il pourrait être envisagé de changer la formulation en jouant sur la nature de la solution de silicate alcalin (rapport Si/ M (M = Na ou K)). De plus, l'ajout d'autres sources aluminosilicates au lieu de l'argile pourrait aussi améliorer les propriétés mécaniques.

ANNEXES

ANNEXES
CHAPITRE II

ANNEXES
CHAPITRE III

Annexe III-1. Estimation des pourcentages et les nombres de moles de Kaolinite, de H₂O et la perte de masse.

▪ **Argile (A1)**

La première perte correspond au départ de l'eau physisorbée, donc la masse de H₂O égale à 2.904 mg, avec la masse d'argile = 52.2350 mg.

$$\text{Nombre de mole de H}_2\text{O} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2.90410^{-3}}{18} = 1.6110^{-3} \text{ mole}$$

Une deuxième perte due à la réaction de déshydroxylation

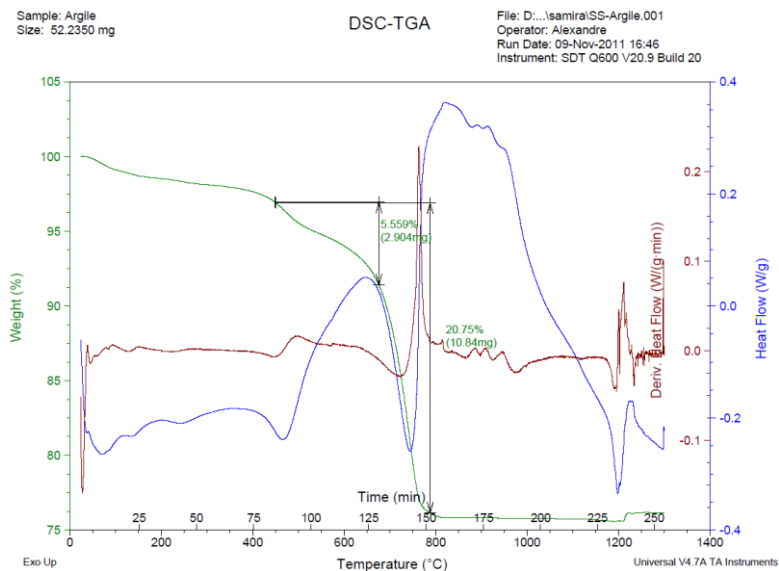
$$\% \text{ de kaolinite} = (\text{Al}_2\text{O}_3) (\text{SiO}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}, \text{ alors Nombre de mole de kaolinite} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{2}$$

→ masse kaolinite = nombre de mole kaolinite * Masse molaire kaolinite

$$\text{Nombre de mole de kaolinite} = \frac{1.6110^{-5}}{2} = 0.810^{-5} \text{ mole}$$

$$\text{Masse kaolinite} = 0.810^{-5} * 258 = 2.0610^{-3} \text{ g}$$

% Kaolinite = 4%, donc la perte de masse = 20.75%.



▪ **Argile (A2)**

La premier perte correspond ou départ de l'eau physisorbée, donc la masse de H₂O égale à 0.704 mg, avec la masse d'argile = 14.743 mg.

$$\text{Nombre de mole H}_2\text{O} = \frac{mH_2O}{MH_2O} = \frac{0.704 \cdot 10^{-3}}{18} = 3.910^{-5} \text{ mole}$$

Une deuxième perte du à la réaction de déshydroxylation

% de kaolinite: (Al₂O₃) (SiO₂)₂,2H₂O

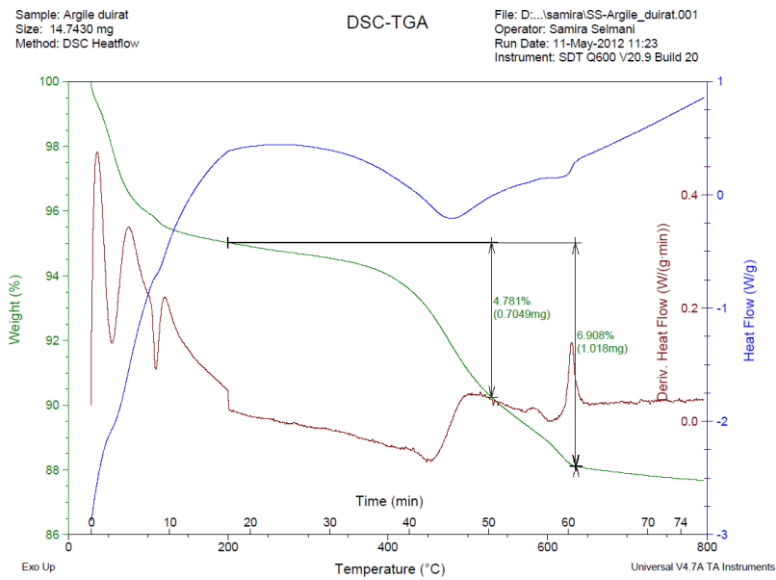
$$\text{Nombre de mole de kaolinite} : \frac{nH_2O}{2}$$

→ masse kaolinite = nombre de mole kaolinite * Masse molaire kaolinite

$$\text{Nombre de mole kaolinite} = \frac{3.9110^{-5}}{2} = 1.9510^{-5} \text{ mole}$$

$$\text{Masse kaolinite} = 1.9510^{-5} * 258 = 5.0410^{-3} \text{ g}$$

→ % kaolinite = 34%, donc la perte c'est la perte de masse = 6.908 %.

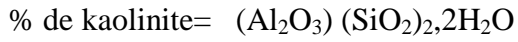


- argile (A3)

La première perte correspond au départ de l'eau physisorbée, donc la masse de H₂O égale à 0.935 mg, avec la masse d'argile = 23.1050 mg.

$$\text{Nombre de mole H}_2\text{O} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.935 \cdot 10^{-3}}{18} = 5.1910^{-5} \text{ mole}$$

Une deuxième perte due à la réaction de déshydroxylation



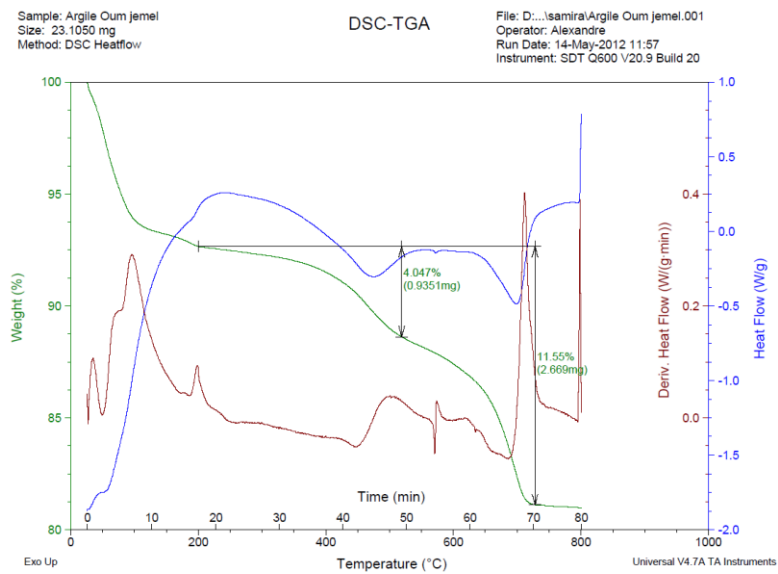
$$\text{Nombre de mole kaolinite} : \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{2}$$

→ masse kaolinite = nombre de mole kaolinite * Masse molaire kaolinite

$$\text{Nombre de mole kaolinite} = \frac{5.1910^{-5}}{2} = 2.5910^{-5} \text{ mole}$$

$$\text{Masse kaolinite} = 2.5910^{-5} \cdot 258 = 6.691010^{-3} \text{ g}$$

→ %kaolinite = 28%, donc la perte c'est la perte de masse = 11.55%.



Annexe III-2. Pourcentage massique par fluorescence X des argiles brute A1, A2, et A3.

% massique	Ca	Al	Si	Fe	K	S	Cl	Ti	Sr	P
A1	42,30	14,55	30,62	7,44	2,36	0,67	0,84	0,84	0,16	-
A2	2,94	21,17	48,25	12,52	11,60	0,55	1,28	1,28	-	-
A3	19,3	18,41	44,40	9,38	5,05	0,36	1,80	1,08	0,36	-

Annexe III-3. Attributions des bandes observées par spectroscopie infrarouge

	A1	A2	A3	Attributions	Référence
Nombre d'onde (cm⁻¹)	3621-3656- 3368-3698	3621-3656- 3368-3698	3621-3656- 3368-3698	Al ₂ -OH	J.Madejovà et al., 2003
	1600-1200	1600-1200	1600-1200	CaCO ₃	V. C. FARMER et al, 1979
	1100-1026	1100-1026	1100-1026	Si-O-Si	J.Madejovà et al., 2003
	911	911	911	Al ₂ -OH (OH surface interne)	M.A. Qtaitat, et al., 2005
	933	933	933	Al ₂ -OH (OH interne libre)	
	781-800	781-800	781-800	Doublet de quartz	R. Ravisanka et al., 2010
	830	830	830	Al-O-Si	J. Madejovà et al., 2003
	-	-	3600		

Annexe III-4. Valeurs des rapports molaires (Si/Al, Si/Ca, Si/Fe et Si/K) pour les argiles A1, A2 et A3.

Al/Si	A1	0,46
	A2	0,45
	A3	0,43
Ca/Si	A1	0,92
	A2	0,042
	A3	0,029
Fe/Si	A1	0,12
	A2	0,13
	A3	0,1
K/Si	A1	0,064
	A2	0,17
	A3	0,075

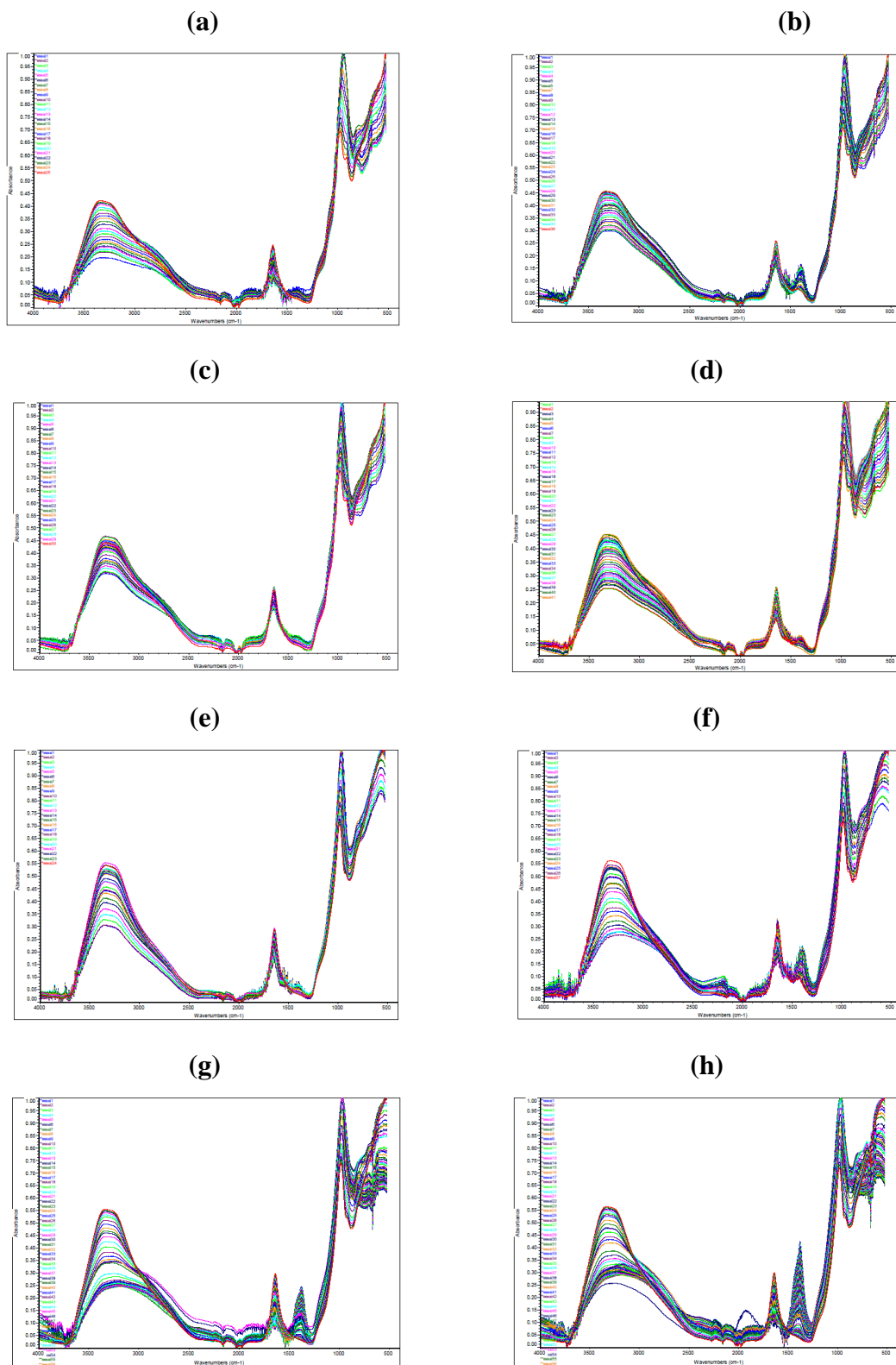
Annexe III-5. Mouillabilité des argiles

Composition	A1	A2	A3
W ($\mu\text{l/g}$) \pm	553	803	693

ANNEXES

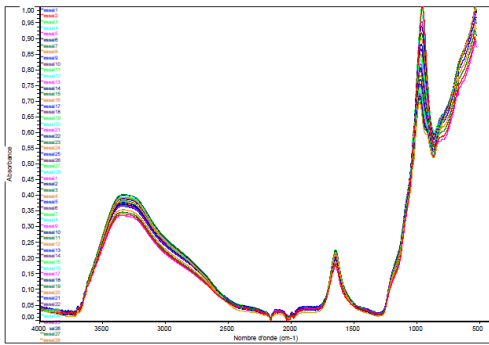
CHAPITRE IV

Annexe.IV-2. Spectre brutes des suivies IRTF des échantillons : ((a)¹⁰_{3,16}MI¹², (b)¹⁰_{3,16}MI¹⁰_{A1 2⁵⁵⁰}, (c)¹⁰_{3,16}MI¹⁰_{A2 2⁵⁵⁰}, (d)¹⁰_{3,16}MI¹⁰_{A3 2⁵⁵⁰} et (e)^{15,6}_{3,16}MI¹², (f)^{15,6}_{3,16}MI¹⁰_{A1 2⁵⁵⁰}, (g)^{15,6}_{3,16}MI¹⁰_{A2 2⁵⁵⁰}, (h)^{15,6}_{3,16}MI¹⁰_{A3 2⁵⁵⁰}), à granulométrie 125 μm.

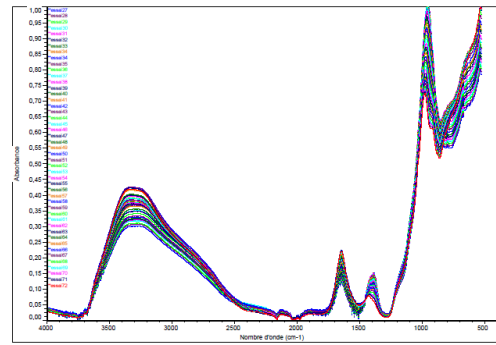


Spectre brutes des suivies IRTF des échantillons : ((a)¹⁰_{3,16}MI¹², (b)¹⁰_{3,16}MI¹⁰_{A1 2}⁵⁵⁰, (c) ¹⁰_{3,16}MI¹⁰_{A2 2}⁵⁵⁰, (d)¹⁰_{3,16}MI¹⁰_{A3 2}⁵⁵⁰ et (e)^{15,6}_{3,16}MI¹², (f)^{15,6}_{3,16}MI¹⁰_{A1 2}⁵⁵⁰, (g) ^{15,6}_{3,16}MI¹⁰_{A2 2}⁵⁵⁰, (h) ^{15,6}_{3,16}MI¹⁰_{A3 2}⁵⁵⁰), à granulométrie 40 μm.

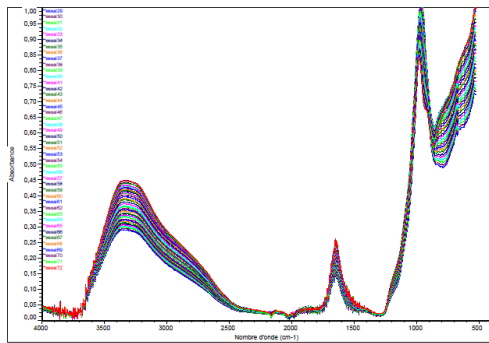
(a)



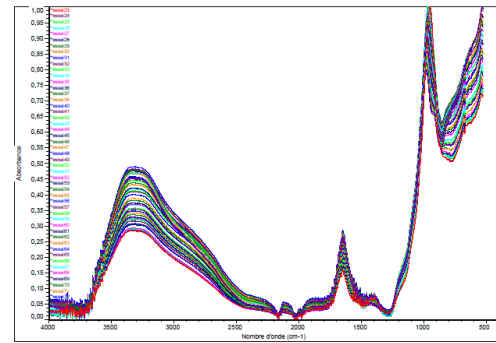
(b)



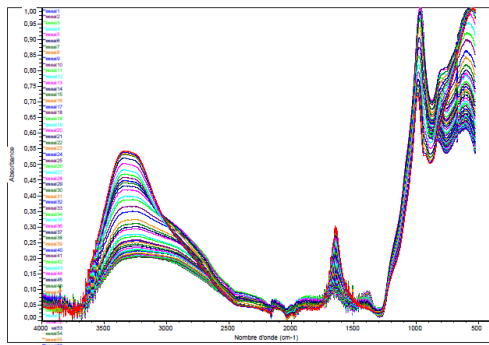
(c)



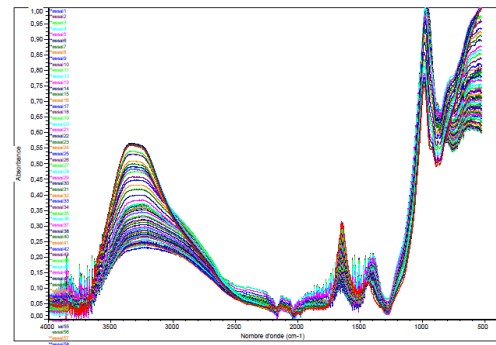
(d)



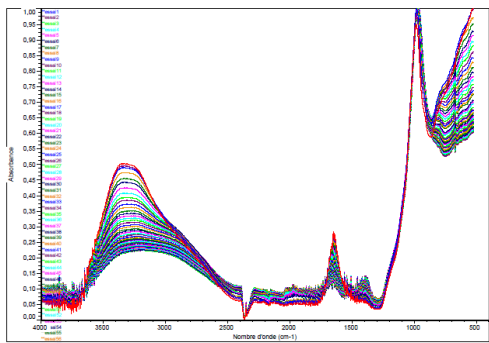
(e)



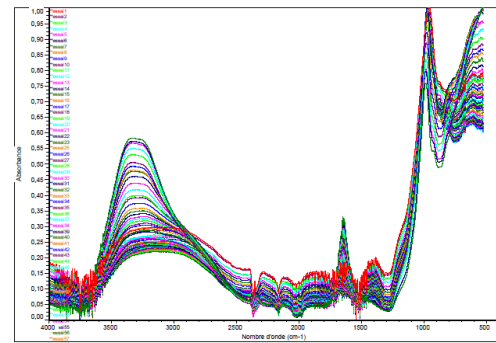
(f)



(g)

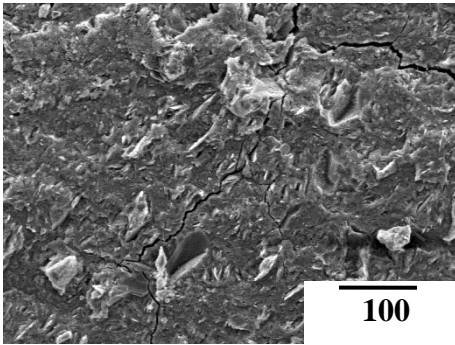


(h)

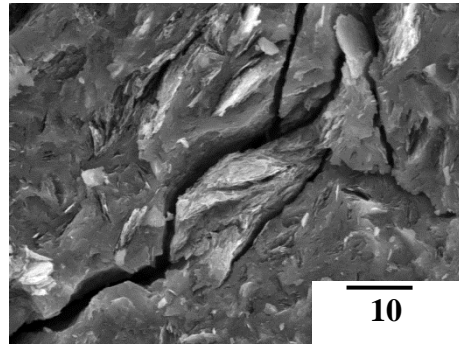


Annexe IV-3. Photos MEB à granulométrie 125 μm -M1 et des argiles A1, A2, et A3

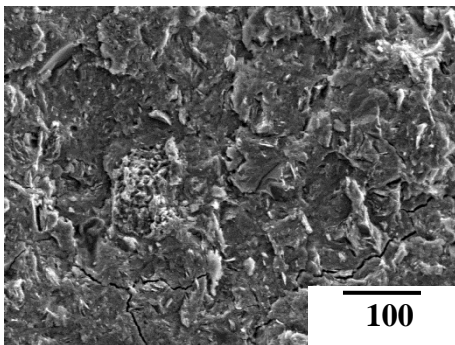
(a)



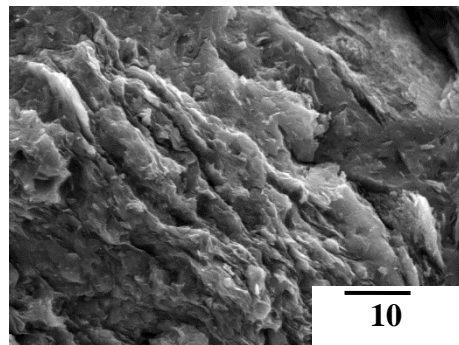
(b)



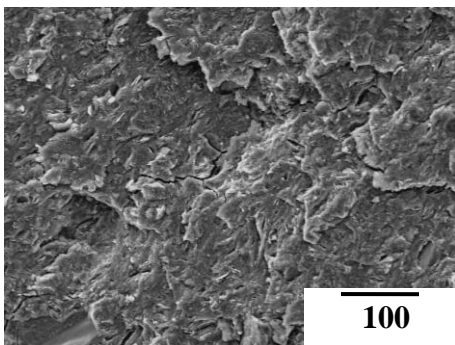
(c)



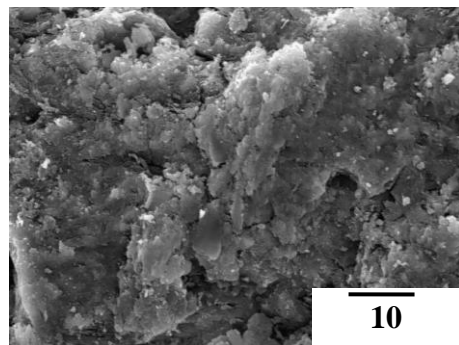
(d)



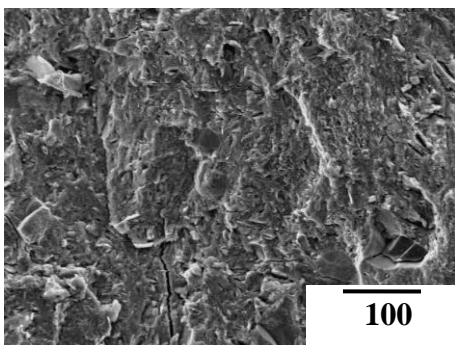
(e)



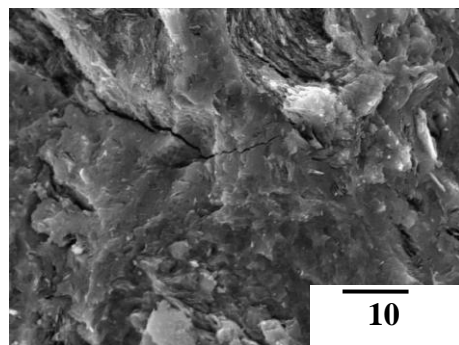
(f)



(g)

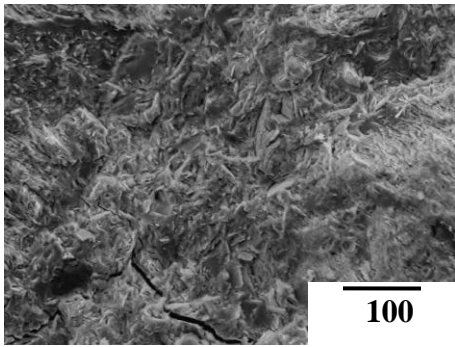


(h)

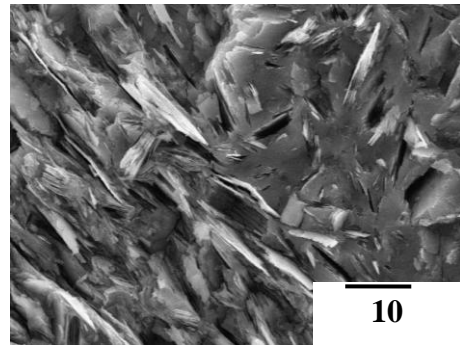


Photos MEB à granulométrie 125 μ m –MI et des argiles A1, A2, et A3

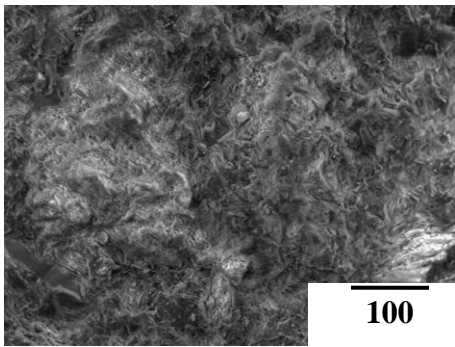
(a)



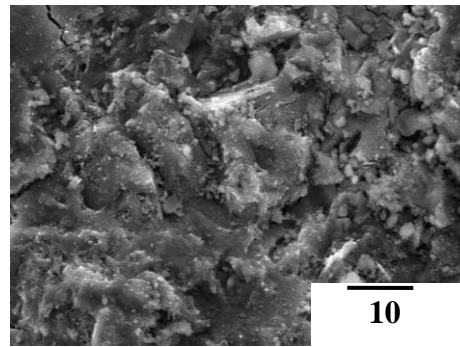
(b)



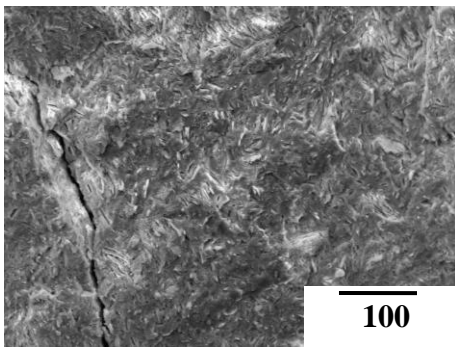
(c)



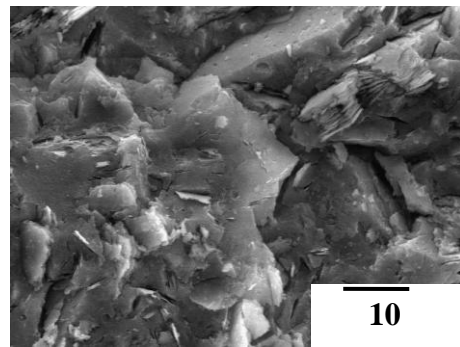
(d)



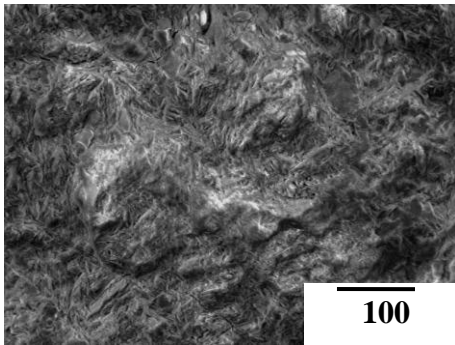
(e)



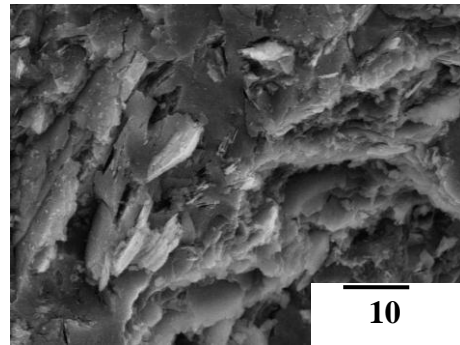
(f)



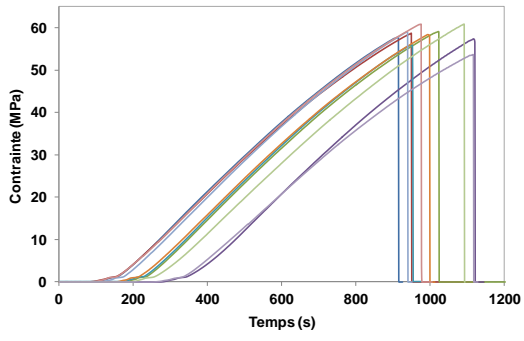
(g)



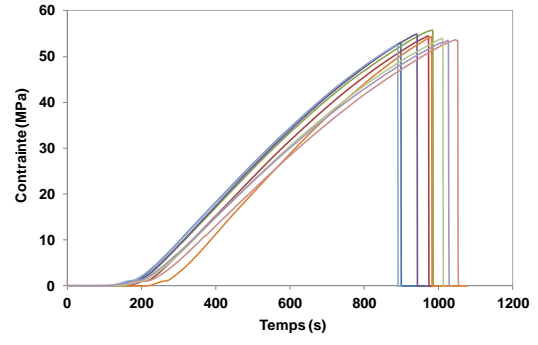
(h)



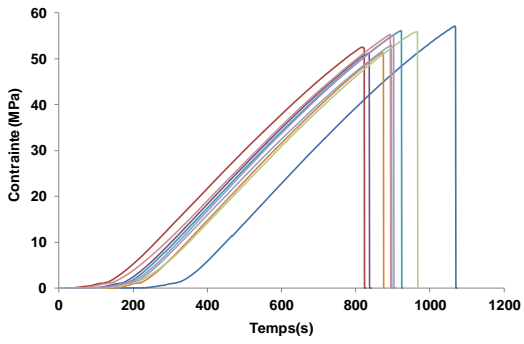
Essai de la compression en fonction du temps des compositions



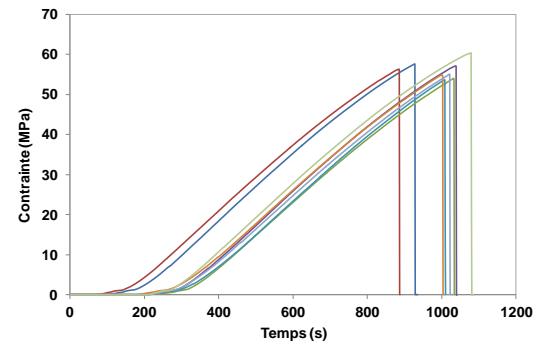
(c)



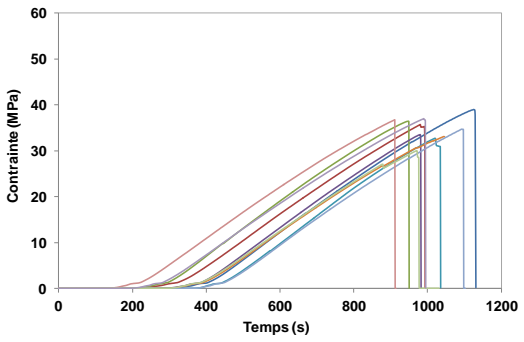
(d)



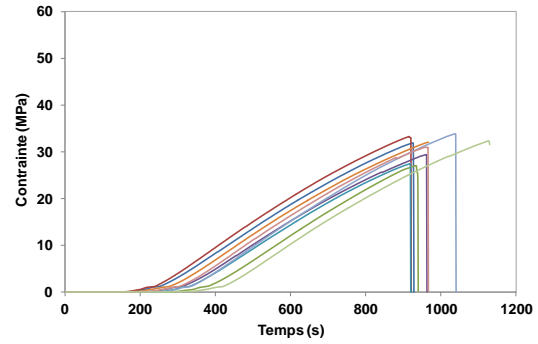
(e)



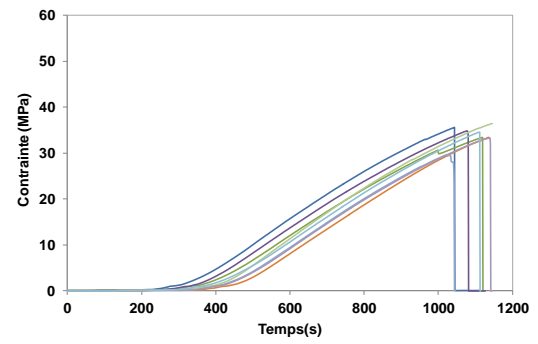
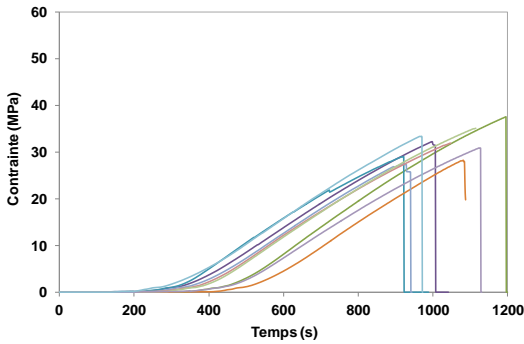
(f)



(g)



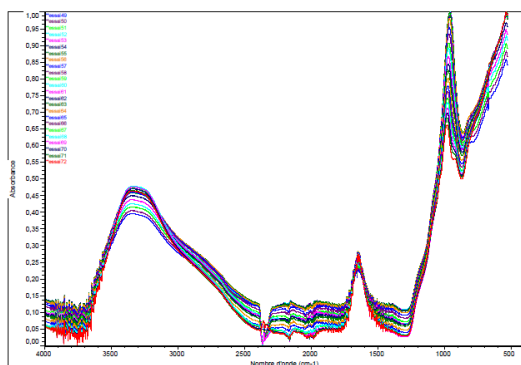
(h)



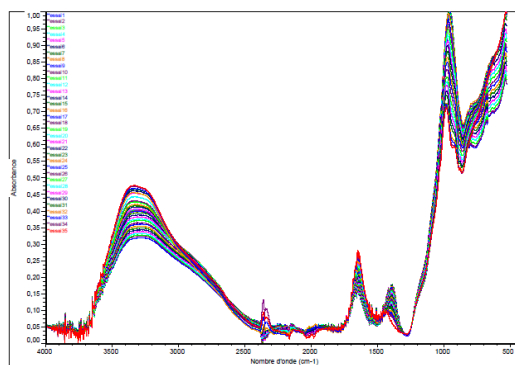
ANNEXES
CHAPITRE V

Annexe V-1. Spectre brutes des suivies IRTF des échantillons

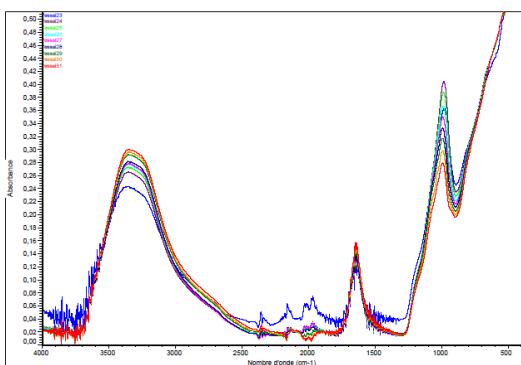
(a)



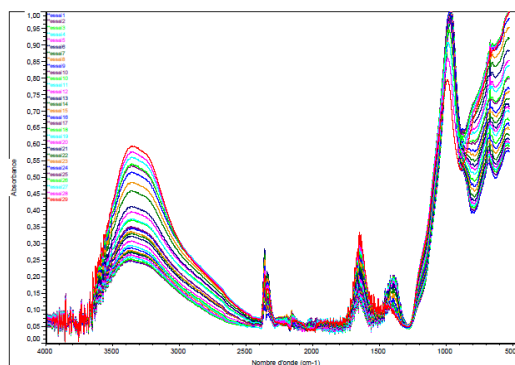
(b)



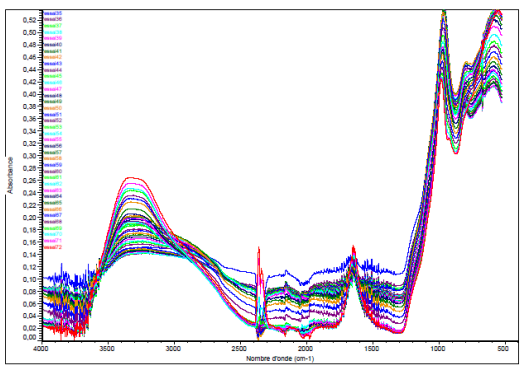
(c)



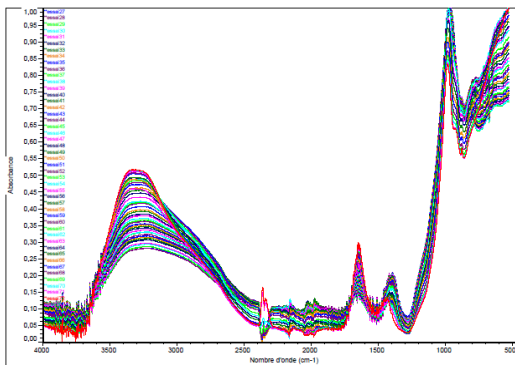
(d)



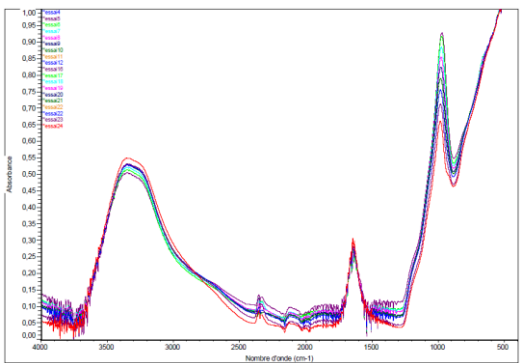
(e)



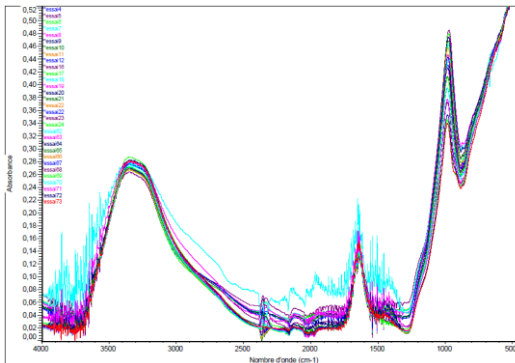
(f)



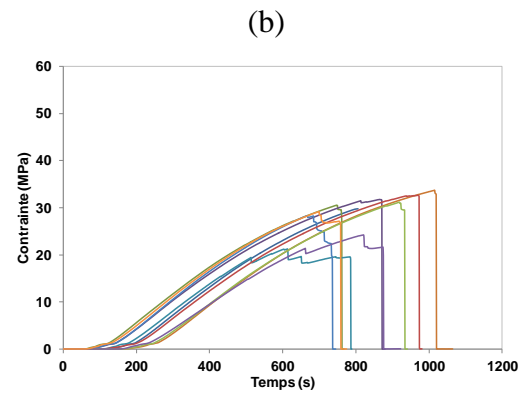
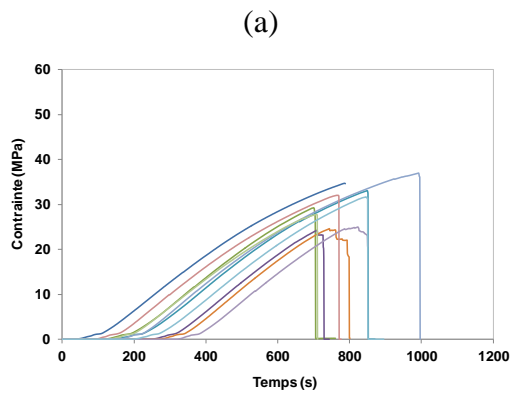
(g)



(h)



Essai de compression en fonction du temps pour les formulations $^{10}_{3,16}M2^{12}$ et $^{550}_{A12}$



Résumé

Ce travail est basé sur la synthèse d'un liant aluminosilicaté de type géopolymère à partir de différentes argiles tunisiennes. Afin de comprendre les mécanismes de géopolymérisation, une première étape a concerné la caractérisation des matières premières argileuses par différentes méthodes d'analyses ainsi que leur comportement vis-à-vis du traitement thermique. La faisabilité des matériaux consolidés a été étudiée afin de comprendre le rôle des minéraux associés et la granulométrie de l'argile, en présence d'une solution de référence et de sources aluminosilicatées connues, sur les produits synthétisés. Afin d'identifier le rôle de la solution alcaline, de nouvelles formulations ont été élaborées et comparées aux précédentes en présence des argiles tunisiennes. Plusieurs techniques ont été réalisées pour évaluer les matériaux au cours de leur formation par spectroscopie infrarouge et après consolidation par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et analyse thermique. Leurs propriétés mécaniques ont été testées par compression.

Mot clés: Liants aluminosilicatés, argile/métakaolin, calcite, traitement thermique, réaction de polycondensation, spectroscopie infrarouge.

Abstract

This work is based on the synthesis of geopolymers from different Tunisian clays. In order to understand the geopolymerization mechanisms two steps are established. The first is relate to the characterization of the raw clays materials through different analyzes and their behavior with thermal treatment. The second involve around the study of geopolymers feasibility in order to understand the role of associated minerals and particle size, in the presence of a reference solution and aluminosilicate sources, on the synthesized products. To identify the role of the alkaline solution, new formulations have been developed and compared with previous one in the presence of Tunisian clays. Several techniques are used to characterize the materials during their formation: Infrared Spectroscopy, X ray diffraction, Scanning Electron Microscopy analysis and Thermal analysis. Their mechanical properties were tested by compression.

Keyword: Geopolymers, clay / metakaolin, calcite, thermal treatment, polycondensation reaction, Infrared Spectroscopy.