

UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
UNIVERSITY OF YAOUNDE I



FACULTE DES SCIENCES  
FACULTY OF SCIENCE

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE DES MATERIAUX MINERAUX  
LABORATORY OF PHYSICO-CHEMISTRY OF MINERAL MATERIALS

**Influence de la cristallinité de deux minéraux  
argileux de type 1/1 sur leur pouvoir  
pouzzolanique**

*Mémoire*

*Rédigé et soutenu en vue de l'obtention du Diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie Inorganique*

*Option : Physico-Chimie des Matériaux Minéraux*

Par

**TCHAMO LEUSSA Claudia Charlotte**

Matricule : **08T0551**

*Licencié en chimie*

Sous la direction de :

**NJIOMOU épse DJANGANG Chantale**

*Chargée de Cours.*

**Année 2014**

## DEDICACE

*Je dédie ce mémoire à la famille  
Tchamo qui n'a ménagé aucun effort  
pour mon succès.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Minéraux de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I que dirige le Pr NJOPWOUO Daniel.

Je remercie d'abord le Seigneur JESUS CHRIST, pour la grâce de le connaître, et de m'avoir aidé à terminer ce travail.

Je tiens sincèrement à adresser un remerciement:

- A mon Directeur de mémoire, le Docteur NJIOMOU Chantale épouse DJANGANG qui m'a proposé ce sujet et m'a initiée à la recherche: sa rigueur scientifique, sa disponibilité, son esprit de travail et ses nombreux conseils ont contribué à l'accroissement de ma culture scientifique, qu'elle trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance;
- Aux différents membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré malgré leurs multiples occupations à l'évaluation de ce travail ;
- A tout la famille NJOMO et TCHAMO qui m'ont soutenu;
- Au Professeur Antoine ELIMBI et Dr Elie Kamseu pour leur collaboration dans la définition et l'orientation de mon thème de recherche;
- A tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique et particulièrement au Docteur Hervé TCHAKOUTE pour leur inlassable collaboration et encouragement;
- Au Docteur ZONDENDEGOUBA Ernestine et au Pr NGOGOMU Nti du Département de Chimie Organique pour m'avoir aidée à rassembler le matériel nécessaire au chauffage à reflux;
- A mes camarades du laboratoire et particulièrement mon aîné Bernadin Beauderic KENNE mais aussi à Tiffo E., Kaze R., Djon Lin N., Yougain, Youté, Feudjio C. Oumarou A. Dzana et mes aînés Djobo Y. Noël, Pouépi et Djemen E pour l'ambiance de collaboration et d'apprentissage qu'ils entretiennent au sein du laboratoire;
- A Mr Bounou, et Mme Lucie techniciens au laboratoire au Département de Chimie Inorganique pour leur disponibilité;

- Aux Chefs de Département de Biochimie de la Faculté des Sciences et de Génie civil à Polytechnique de l'Ecole Polytechnique pour m'avoir donné l'opportunité de faire certains essais au sein de leurs Laboratoires;
- A mon ami et camarade, Douwé P. ainsi que ma complice Njomo Alexis qui m'ont supporté pendant mes moments de découragement par leur affection.
- A toute ma famille qui de près ou de loin mon soutenu, particulièrement maman Hélène, Fankam Laure, Euphrasie Guilaine, Pierre Phillippe et Maxime N. mon complice;

# SOMMAIRE

DEDICACE .....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
SOMMAIRE .....	iv
LISTE DES ABBREVIATIONS .....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
RESUME .....	ix
ABSTRACT.....	x
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>3</b>
I-1- MINERAUX ARGILEUX .....	3
I-1-1-Définition.....	3
I-1-2- Structure et classification des minéraux argileux.....	3
I-2- CRISTALLINITE DES MATERIAUX ARGILEUX .....	8
I-2-1- Evaluation de la structure cristalline d'un minéral argileux.....	8
I-3-ACTIVITE POUZZOLANIQUE .....	9
I-3-1- Définition de l'activité pouzzolanique et d'un matériau pouzzolanique.....	9
I-3-2- Types de matériaux pouzzolaniques.....	9
I-3-3- Détermination de l'activité pouzzolanique.....	10
I-3-4- Intérêt des matériaux pouzzolaniques .....	12
<b>CHAPITRE II: MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>13</b>
II-1- MATERIAUX.....	13
II-1-1- Matériaux argileux .....	13
II-1-2- Sable.....	13
II-1-3- Ciment Portland .....	14
II-1-4- Chaux .....	14
II-2- METHODES EXPERIMENTALES.....	14

II-2-1- Echantillonnage.....	15
II-2-2- Caractérisation des matériaux étudiés.....	15
II-2-3- Mesure de la cristallinité des matériaux argileux.....	17
II-2-4- Etude de la pouzzolanité des matériaux .....	20
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>24</b>
III-1- Caractérisation des matériaux argileux.....	24
III-1-1- Composition chimique des matériaux.....	24
III-1-2- Composition minéralogique des matériaux .....	26
III-1-4- Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier .....	27
III-1-3-Analyses thermiques gravimétrique et différentielle ATG/ATD .....	29
III-1-4- Surface spécifique.....	32
III-2- Etude de la cristallinité des matériaux .....	33
III-2-1- Détermination de la phase amorphe.....	33
III-2-2- Détermination des indices de cristallinité.....	35
III-3-POUZZOLANICITE .....	37
III-3-1- Test de Chapelle.....	37
III-3-2- Indice d'activité pouzzolanique à partir de la résistance mécanique.....	38
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>40</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>42</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>49</b>
ANNEXE 1 : Protocole de l'essai chapelle par Denis Bezard .....	49
ANNEXE 2 : Analyse minéralogique des différents matériaux argileux.....	50
ANNEXE 3 : Photos du matériel de laboratoire et mortiers .....	53

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Abreviations</b>	<b>Signification</b>
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>EDTA</b>	Ethylene Diammine Tétracétique
<b>ATG</b>	Analyses Thermique Gravimétrique
<b>ATD</b>	Analyse Thermique Différentielle
<b>MPa</b>	Méga Pascal
<b>CPA</b>	Ciment Portland Artificiel
<b>L.D.</b>	Limite de détection
<b>ICP-AES</b>	Inductively Coupled Plasma-atomic emission spectroscopy

# LISTE DES FIGURES

	Page
<b>Figure 1:</b> Constitution et juxtaposition des feuillets tétraédriques et octaédriques.....	4
<b>Figure 2:</b> Feuillet élémentaire de la kaolinite.....	7
<b>Figure 3:</b> Feuillet élémentaire de l'halloysite .....	7
<b>Figure 4:</b> Distribution granulométrique du sable constitué inséré dans le fuseau du sable normalisé .....	14
<b>Figure 5:</b> Pentas (SR) du pic endothermique .....	20
<b>Figure 6:</b> Diffractogrammes de rayons X des matériaux K et H, MK et MH.....	26
<b>Figure 7:</b> Spectre infrarouge par transformé de Fourier des la fraction argileuse K et H, et MH et MK .....	27
<b>Figure 8 :</b> Thermogrammes d'ATD des matériaux K et H .....	29
<b>Figure 9 :</b> Thermogrammes d'ATG des matériaux H et K .....	30
<b>Figure 10:</b> Diffractogrammes de rayons X du matériau H avant et après traitement avec la soude.....	34
<b>Figure 11:</b> Diffractogrammes de rayons X du matériau K avant et après traitement avec la soude.....	34
<b>Figure 12:</b> Diffractogrammes de rayons X du matériau MH avant et après traitement avec la soude.....	35
<b>Figure 13:</b> Diffractogrammes de rayons X du matériau MK avant et après traitement avec la soude.....	35
<b>Figure 14 :</b> Quantité de chaux fixée en % par (K: Kaolinite, H : halloysite, MH: métakaolinite et MK : métakaolinite).....	37
<b>Figure 15:</b> Indice d'activité en fonction des âges des éprouvettes .....	38

# LISTE DES TABLEAUX

## Page

<b>Tableau I:</b> Récapitulatif des argiles T-O, Te = Nombre de cations Si tétraédriques par maille, Oc = charge de l'octaèdre par maille, les parenthèses indiquent le cation octaédrique.....	6
<b>Tableau II:</b> Composition massique des formulations étudiées.....	22
<b>Tableau III:</b> Protocole de malaxage pour mortier normal.....	22
<b>Tableau IV:</b> Composition chimique massique des matériaux argileux bruts et calcinés .....	24
<b>Tableau V :</b> Surface spécifique des matières premières (K, H, MK et MH).....	32
<b>Tableau VI:</b> Phases amorphes exprimées en pourcentage massique.... <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	
<b>Tableau VII:</b> Largeur à mis hauteur des raies (001) et (002) de la Kaolinite et de l'halloysite .....	36
<b>Tableau VIII :</b> Résistance à la compression des mortiers pour différents âges (MPa) .....	38

## RESUME

Deux matériaux argileux, l'un fourni par un partenaire du secteur des minéraux et l'autre provenant de Balengou (Région de l'Ouest Cameroun) ont fait l'objet d'étude comparative afin d'évaluer l'influence de leur structure cristalline sur leur propriété pouzzolanique. Les matériaux bruts ont été préalablement enrichis en minéraux argileux par tamisage humide et les fractions obtenues sont dénommées respectivement K et H. Ces derniers ont subi un traitement thermique à 700 °C, avec un palier de 10 heures au pic de température et une vitesse de chauffe de 5 °C/min. Les produits de calcination sont désignés MK et MH. Les échantillons K, H, MK et MH ont été soumis à la caractérisation physico-chimique : analyses chimiques (ICP-ACP), thermiques (ATG/ATD), minéralogiques (DRX et Spectrométrie IR), la mesure de la surface spécifique (BET), mesure de la cristallinité et test de pouzzolanité. Les résultats confirment que K est une argile kaolinitique et H halloysique. La kaolinite ou l'halloysite associées à ces matériaux argileux ont chacune une cristallinité médiocre, mais le degré de désordre est plus élevé pour K que pour H. La présence de la gibbsite en proportion élevée (28,42 %) dans K a fortement influencé sur le comportement de cet échantillon. A l'état naturel, l'activité pouzzolanique du matériau H est faible comparée à celle de K, mais le traitement thermique permet d'améliorer largement cette propriété pour les deux matériaux.

Mots clés : Minéral argileux ; Cristallinité ; Activité pouzzolanique

## ABSTRACT

Two clayey materials, one provided by a partner in mineral sector and the other coming from Balengou (West Region Cameroon) were subject of a comparative study in order to evaluate the influence of their crystalline structure on their pozzolanic property. These two natural materials were preliminary enriched in clay minerals by wet sieving and the fractions obtained are denoted K and H respectively. K and H were calcinated at 700 °C, with a heating rate of 5 °C/min and 10 hours dwell at the peak temperature, the products obtained were named MK and MH. Samples K, H, MK and MH were physicochemically characterized by the chemical (ICP), thermal (TGA/DTA) and mineralogical (DRX and Spectrometry IR) analyses together with the measurement of specific surface (BET), crystallinity and the pouzzolanicity test. The results confirmed K as a kaolinitic and H halloysic clay. The kaolinite and the halloysite respectively presented in these clayey materials exhibited a poor crystallinity, but the degree of disorder is higher in K than in H. These results were largely affected by the significant fraction of gibbsite in kaolinitic clay K. At the crude state, the pozzolanic activity of the material H is weak compared with that of K, but the heat treatment makes largely improve this property for both samples.

**Key words:** Clayey mineral, Crystallinity, Pozzolanic activity.

# INTRODUCTION

Les matériaux argileux font partie de nombreuses ressources minérales non métalliques dont regorge le Cameroun. Depuis les premières civilisations, ces matériaux sont utilisés aussi bien dans la céramique industrielle et artisanale (poteries, briques, tuiles, carrelages, porcelaines, faïences, prothèses dentaires, filtres, composants électroniques...) que dans les industries chimiques (huileries, pharmacies, cosmétiques, caoutchouc) (Njopwouo, 1984; Nkoumbou et al., 2001; Njiomou, 2007; Ben et al., 2011). Ces variétés d'applications sont dues aux multiples propriétés que possèdent ces matériaux. L'on peut citer la malléabilité en présence d'eau, le durcissement après la cuisson ou encore la capacité de fixer les métaux alcalins en présence d'eau à température ambiante pour former des composés nouveaux, stables, peu solubles dans l'eau et possédant des propriétés liantes. Cette dernière propriété est appelée pouvoir pouzzolanique et renvoie à tous les processus qui transforment des mélanges de matériaux et de la chaux en édifices durs et compacts à la température ambiante (Sersale, 1980; Day et Shy, 1994; Salvador, 1995; Sanchez et Frias, 1996; Melo et Ndigui, 2005).

Le terme pouzzolane peut se définir de plusieurs manières. On peut noter entre autre la définition chimique (Vénuat, 1989) qui le qualifie à partir de sa réactivité chimique par rapport à l'hydroxyde de calcium. La définition dite structurale (Srinivasan, 1956) d'une pouzzolane le considère comme 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. Cette définition impose, l'étude de la structure et de la composition chimique du matériau si on veut évaluer son caractère pouzzolanique.

De plus en plus, un intérêt soutenu est consacré à l'utilisation des matériaux argileux, notamment ceux qui sont riches en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dans la fabrication des ciments hydrauliques et géopolymères (Davidovits, 1991; Boutterin et Davidovits, 2003; Komnitsas et Zaharaki, 2007; Elimbi et al., 2011). Toutefois, l'attention est moins portée sur les caractéristiques structurales des matériaux de départ qu'aux conditions d'amorphisation et le comportement de la phase amorphe obtenue pendant les différentes étapes de la fabrication (Murat et al., 1982; Bachiorrini, 1982; Ambroise, 1984; Njopwouo, 1984; Elimbi et al.,

2011; Tchakouté et al., 2013). Or, le défi de l'optimisation des compositions et du procédé nécessaire à la fabrication des produits aux caractéristiques d'usage satisfaisantes concédées au coût minimal de production passe aussi par la disponibilité et la maîtrise des caractéristiques des matières premières. Ceci sans passer en outre le cas particulier de notre pays le Cameroun dont la valorisation des ressources locales comme contribution au développement durable est une préoccupation politique permanente. La cristallinité est l'un des paramètres structuraux qui influencent le pouvoir pouzzolanique d'un matériau, elle dépend de l'agencement des feuillettes élémentaires au sein du minéral argileux (Kakali et al., 2001; Bich et al., 2009; Rodrigo et al., 2011; Fabbri et al., 2012).

Dans notre travail, nous avons fait une étude comparative du pouvoir pouzzolanique de deux minéraux argileux de type 1/1, une kaolinitique et l'autre halloysique. Le mémoire comporte trois chapitres. Le premier est consacré à la revue de la littérature et aborde la définition, la classification et les propriétés structurales des matériaux argileux. Le second chapitre présente les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus accompagnés des discussions. Enfin nous proposons une conclusion générale et perspectives.

# CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

## I-1- MINÉRAUX ARGILEUX

### I-1-1-Définition

Le terme **argile** correspond à l'ensemble des minéraux présentant une taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$  et ayant la propriété de donner avec l'eau une pâte qui se laisse façonner, devient consistante au séchage, durcit et devient plus ou moins inaltérable en présence d'eau lorsqu'elle est portée à une certaine température. Dans son sens minéralogique, l'**argile** est principalement composée d'un ensemble de minéraux dits **minéraux argileux** qui sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés présentant soit une structure feuilletée tridimensionnelle (phyllosilicates ou minéraux phylliteux), soit une structure bidimensionnelle fibreuse ou hormite (sépiolite et palygorskite) ou encore structure unidimensionnel amorphe (allophane). La structure en feuillets des phyllosilicates induit leur plasticité alors que la structure fibreuse explique leur propriété d'absorption. A ces minéraux argileux constituant les argiles sont associés d'autres **minéraux non argileux** comme les feldspaths, le quartz, les carbonates, les sulfates, et autres (Njopwouo, 1984).

### I-1-2- Structure et classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont tous constitués à partir d'un empilement de feuillets tétraédriques et octaédriques entrecoupé par un espace appelé espace interfoliaire. Les feuillets tétraédriques sont agencés en mailles hexagonales et sont constitués de tétraèdres d'oxygène entourant un atome de silicium (Si-O) ou d'aluminium (Al-OH). Les feuillets octaédriques sont composés d'octaèdres formés par deux plans d'oxygènes-hydroxyles encadrant des atomes plus larges tels que: Al, Fe, Mg, Li, et autres. Les cations constituants du feuillet octaédrique induisent, selon leur valence, une modification du taux de remplissage de la couche. Ainsi, pour une couche octaédrique purement magnésienne par exemple, constituée donc d'atomes de  $\text{Mg}^{2+}$ , un taux de remplissage de 100 % est constitué, tous les octaèdres sont occupés, on parle d'argile trioctaédrique. À l'inverse, pour une couche octaédrique purement alumineuse par exemple, constituée donc d'atomes  $\text{Al}^{3+}$ , le taux de remplissage sera au 2/3, deux octaèdres sont remplis et un est laissé vide, on parle de vacance. (Njopwouo, 1984).

Des substitutions peuvent intervenir entre les différents atomes constituant de la couche tétraédrique ou octaédrique. Ces substitutions induisent un déficit de charge

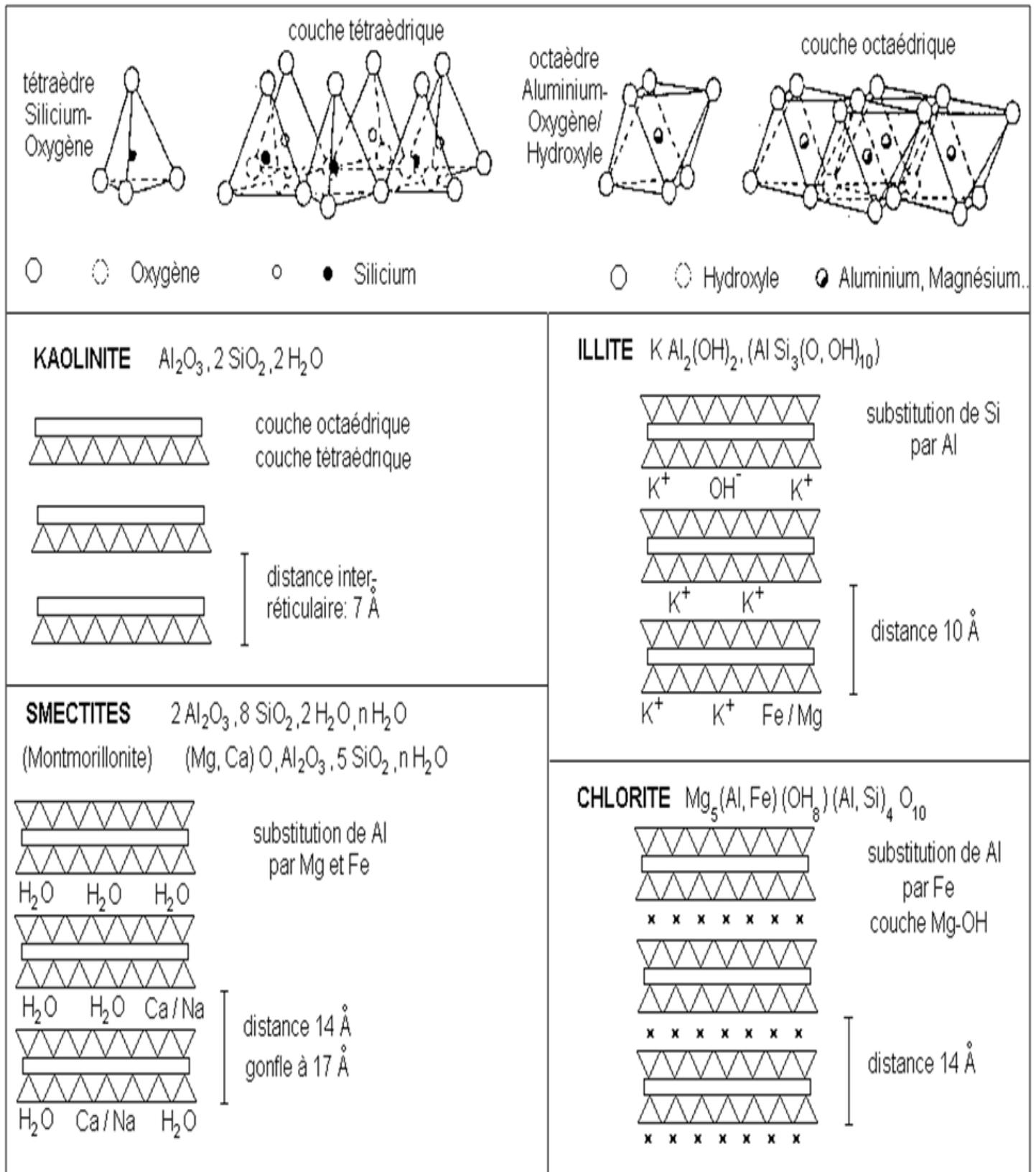


Figure 1: Constitution et juxtaposition des feuillets tétraédriques et octaédriques

permanent, faisant de beaucoup de minéraux argileux des espèces stablement chargées négativement (Figure 1). Ces charges sont compensées par l'incorporation de cations au sein de l'espace interfoliaire du minéral argileux. Les groupements  $\text{OH}^-$  présents en bordure des minéraux argileux induisent également une capacité d'échange et d'adsorption d'espèces chargées. Ces groupements hydroxyles sont cependant dépendants du pH. Ainsi à faibles pH ( $\text{pH} < 3$ ), les hydroxyles de surfaces sont entièrement protonés ( $\text{OH}_2^+$ ) le minéral argileux montre une charge de bordure globalement positive. À haut pH, les hydroxyles se déprotonent, la surface est globalement négative ( $\text{O}^{2-}$ ). On parle alors de charges variables. Ces dernières sont nettement moins importantes que les charges permanentes, mais jouent tout de même un rôle dans la capacité d'échange de l'argile.

Les minéraux argileux se répartissent en plusieurs grandes familles, selon le type de combinaison d'empilement des feuillets tétraédriques et octaédriques, le cation de la couche octaédrique, la charge de l'argile et le type de cations interfoliaire. Suivant le type de combinaison d'empilement des feuillets tétraédriques et octaédriques, on peut avoir les minéraux argileux dits 1:1 ou T-O, les minéraux argileux dits 2:1 ou T-O-T et les minéraux argileux dits 2:1:1 ou T-O-T-O.

- **Les minéraux argileux dits 1:1 ou T-O.** Ces derniers sont constitués d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique (Figure 2). Par un tel assemblage, il apparaît des cavités tétraédriques entre les plans X et Y qui sont occupées par les cations à coordinence quatre, dans la nature, ce sont essentiellement des cations  $\text{Si}^{4+}$  et quelque fois  $\text{Al}^{3+}$ . Entre les plans Y et Z apparaissent des cavités octaédriques occupées par les cations à coordinence six, les principaux cations que l'on trouve dans ces cavités sont:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , et autres. (Tableau I) ces feuillets présentent typiquement une taille de  $7 \text{ \AA}$  (T-O+interfoliaire). Certains auteurs ont déduit différentes appellations : phyllites feuillet de type 1/1 (Marshall en 1936), phyllites feuillet à  $7 \text{ \AA}$  (Mauguin en 1926), phyllites feuillet Te-Oc (Pauling en 1930) ou encore phyllites feuillet diphormique (*Brown* en 1961)

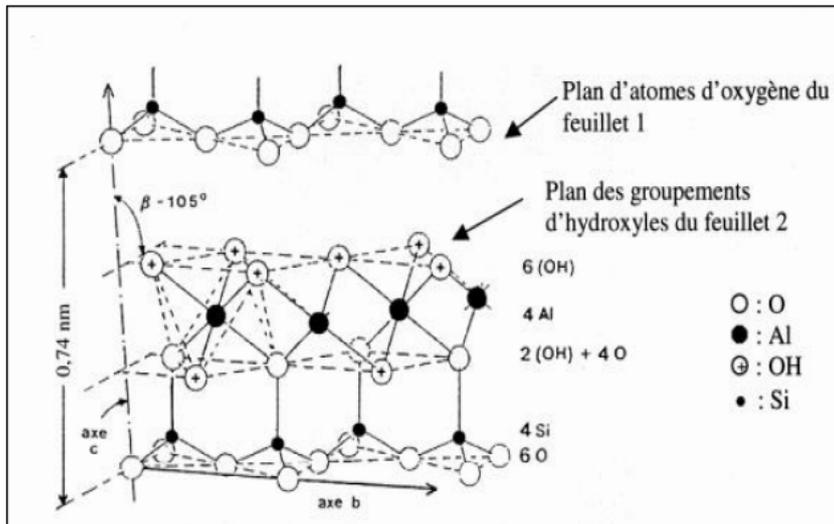
**Tableau I: Récapitulatif des argiles T-O, Te = Nombre de cations Si tétraédriques par maille, Oc = charge de l'octaèdre par maille, les parenthèses indiquent le cation octaédrique**

<b>1:1 TO</b>			
<b>Diocatédrigue</b>	<b>Diocatédrigue</b>	<b>Trioctatédrigue</b>	<b>Trioctatédrigue</b>
Te = 4Si / Oc = 12/12	Te = 4Si / Oc = 12/12	Te = 4Si / Oc = 12/12	Te < 4Si / Oc > 12/12
Espacement stable	Espacement variable	Espacement stable	Espacement stable
<b><u>Kaolinite</u></b> (Al) <b><u>Nacrite</u></b> (Al), <b><u>Dickite</u></b> (Al)	<b><u>Halloysite</u></b> (Al)	<b><u>Antigorite</u></b> (Mg) <b><u>Chrysotile</u></b> (Mg) <b><u>Lizardite</u></b> (Mg, Al)	<b><u>Cronstedtite</u></b> (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ) <b><u>Berthiéline</u></b> (Al, Fe <sup>2+</sup> ) <b><u>Amésite</u></b> (Al, Mg)

### **I-1-2-1- Minéraux argileux phyllites de type 1/1**

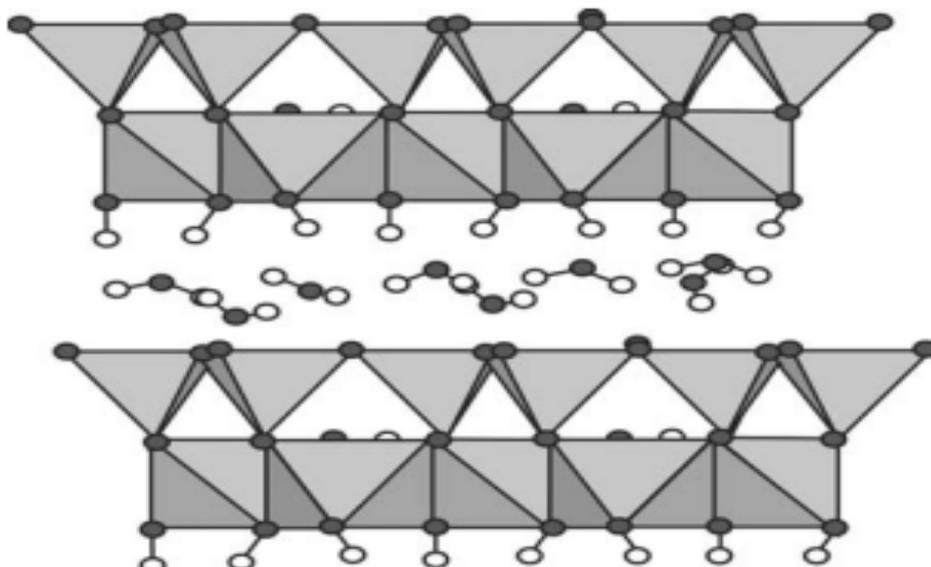
La kaolinite et l'halloysite sont des minéraux argileux phylliteux ou phyllites de type 1/1 (Tucker et al., 1981; Decarreau et al., 1990). Les deux minéraux sont constitués de feuillets comprenant une couche octaédrique de  $AlO_2OH_4$  accolée à une couche tétraédrique de  $SiO_4$ .

Dans la kaolinite, les deux couches ont une distance basale qui varie de 7,10 à 7,40 Å, ce qui constitue le feuillet élémentaire. Ce feuillet peut être considéré comme un empilement de 5 plans atomiques (Tucker et al., 1981; Decarreau et al., 1990). Dans la nature, elle se présente sous forme de masses argileuses blanches, plus ou moins friables avec pour principales impuretés les hydroxydes de fer, du quartz et des micas (Nkombou et al., 2001). Sa formule chimique est:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  ou  $Si_2Al_2O_5 \cdot (OH)_4$ . Sa composition chimique correspond aux pourcentages massiques suivants. (Bayley, 1963): 39,5% masse de  $Al_2O_3$ , 46,6 % masse de  $SiO_2$  et 13,9 % masse de  $H_2O$ . Elle cristallise dans le système triclinique en tablette hexagonale de dimensions variables entre 0,3 et 10 µm de diamètre et 0,05 - 2 µm d'épaisseur. Les paramètres de la maille élémentaire sont  $a = 5,119 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,932 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,391 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91,60^\circ$ ,  $\beta = 104,8^\circ$ ,  $\gamma = 89,9^\circ$ .



**Figure 2: Feuillet élémentaire de la kaolinite**

L'halloysite a été pour la première fois décrite par Berthier (1826) et se présente en forme de feuillets enroulés formants des tubes (Caillère et al., 1989; pooria et al., 2012). Elle est très proche de la kaolinite, mais diffère par son espace interfoliaire qui est variable contrairement à celle de la kaolinite (Tableau I) du fait qu'elle renferme de l'eau supplémentaire appelée « eau zéolitique ». La figure 3 indique les molécules d'eau supplémentaires dans l'halloysite. Ces molécules d'eau augmentent l'intervalle interfoliaire. Sa formule chimique est  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, n\text{H}_2\text{O}$ ;  $n \geq 4$ . Lorsque  $n = 1$  on a la formule simple  $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, 2\text{H}_2\text{O})$ .



**Figure 3: Feuillet élémentaire de l'halloysite**

## **I-2- CRISTALLINITE DES MATERIAUX ARGILEUX**

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules, ainsi qu'aux propriétés structurales et physicochimiques combinées des minéraux qui les constituent. La structure cristalline ou la cristallinité des minéraux constituant est l'un des paramètres déterminant de l'étude et de l'utilisation des matériaux argileux (Yvon et al., 1982; Jouenne, 1990; Belamri, 2008).

Le taux de cristallinité mesure la proportion de matière qui se trouve dans l'état cristallin. On peut aussi évoquer l'indice de Kübler ou l'indice de cristallinité de l'illite qui est la largeur du pic à 10 Å mesurée sur l'essai glycolé à mi-hauteur au-dessus du bruit de fond. L'état de cristallinité de la smectite sur l'essai glycolé a été calculé selon l'indice de Biscaye :  $v/p$  où  $v$  est la hauteur de la "vallée" bordant le pic de la smectite vers les petits angles et  $p$  est la hauteur du pic de la smectite par rapport au bruit de fond (Caillère et al., 1982).

Les minéraux argileux ou non sont des matériaux cristallins à différentes échelles. Ils possèdent une structure interne fortement ordonnée. Le terme « cristallin » décrit en général cet arrangement ordonné d'atomes. La structure en feuillet sous la forme de plaquettes hexagonales plus ou moins bien définies de la kaolinite, lui offre une présentation sous forme de cristaux (Pooria et al., 2012). Toutefois, la kaolinite présente un certain nombre de défauts structuraux dont l'abondance permet de définir une échelle de cristallinité. Ainsi, on distingue des kaolinites bien cristallisées, des kaolinites de cristallinité moyenne et mal cristallisées. L'halloysite peut être décrite comme une kaolinite hydratée dont le réseau cristallin est désordonné (Murray, 1954; Costanzo et al., 1989; Boudchicha, 2010).

### **I-2-1- Evaluation de la structure cristalline d'un minéral argileux**

Des études ont montré que l'évaluation de la structure cristalline d'un minéral peut se faire par diverses techniques dont certaines plus ou moins complémentaires entre elles (Mestdagh et al., 1982; Jouenne, 1990; Bich et al., 2009; Tironi et al., 2013). On peut citer entre autres la diffractométrie des rayons X qui fut parmi les premières techniques d'étude des minéraux, l'analyse thermique Différentielle, l'analyse à l'Infrarouge, la résonance paramagnétique électronique, et autres. (Njopwouo, 1984; Boudchicha, 2010)

La cristallinité influe sur l'incorporation d'éléments étrangers dans la structure du cristal d'où elle joue un rôle important sur la pouzzolanité du matériau. (Kühnel et al., 1975; Kakali et al., 2001; Elimbi et al., 2011)

## **I-3-ACTIVITE POUZZOLANIQUE**

### **I-3-1- Définition de l'activité pouzzolanique et d'un matériau pouzzolanique**

L'activité pouzzolanique renvoie à un processus qui transforme un mélange de matériaux et de la chaux à température ambiante en présence d'eau en un édifice dur. Ce matériau est ainsi appelé pouzzolane ou matériau pouzzolanique. Les matériaux à caractère pouzzolanique n'ont pas de propriétés liantes en eux même, mais ils les acquièrent en se combinant avec de la chaux à température ordinaire en présence d'eau pour former des composés insolubles stables possédants des propriétés liantes (Furlan et Houst, 1980)

En général, les matériaux pouzzolaniques sont des matériaux silico-alumineux non liants qui, en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes (Furlan et Houst, 1980; Melo et Ndigui, 2005). Ils sont généralement pauvres en oxyde de calcium sous forme liée (souvent moins de 5 %) ou disponible, la partie restante contenant de l'oxyde de fer et d'autres oxydes. Selon la norme ASTM C618 89, les matériaux pouzzolaniques sont caractérisés par :

- $\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70 \%$  (He et al., 1994; Benkaddour et al., 2009);
- Son indice d'activité I est :  $0,67 < I < 1$ ;
- Sa teneur en verre  $> 34 \%$ .

### **I-3-2- Types de matériaux pouzzolaniques**

On distingue deux types de matériaux pouzzolaniques: les matériaux pouzzolaniques naturels et les matériaux pouzzolaniques artificiels.

#### **I-3-2-1- Pouzzolanes naturelles**

Les matériaux pouzzolaniques naturels désignent au sens strict les pyroclastites qui sont les projections des éruptions volcaniques c'est-à-dire des matériaux fragmentés produits par les éruptions d'un volcan: ce sont des scories volcaniques provenant de lambeaux de laves à l'état liquide. Par ailleurs, plusieurs autres matériaux naturels ont une activité pouzzolanique à savoir: les produits d'altération des roches volcaniques, les terres à diatomées, les tufs volcaniques compacts (roches volcaniques ayant subi des transformations chimiques) et les argiles naturellement cuites par la lave incandescente qui a coulé sur elles.

### **I-3-2-2- Pouzzolanes artificielles**

Les matériaux pouzzolaniques artificiels sont des matières essentiellement composées de silice, d'alumine et d'oxyde de fer et ayant subi une activation pour leur assurer des propriétés pouzzolaniques (Furlan et Houst, 1980; Salvador, 1995; Melo et Ndigui, 2005). L'activation peut être physique ou thermique.

Dans le cas de l'activation physique, les matériaux sont broyés pendant une longue durée. La finesse du matériau permet une bonne réactivité car elle permet au matériau de s'envelopper facilement dans le liquide. Il est important de bien broyer le matériau et de tamiser à 2  $\mu\text{m}$  (Day et Shi, 1994; Shi, 2001).

L'activation thermique consiste à la mise du matériau dans une enceinte thermique où portée à une certaine température créera le désordre au sein de son matériau. C'est ce désordre qui rend le matériau plus réactif d'où il devient pouzzolanique. Les argiles kaolinitiques sont des alumino-silicates qui traités autour 700 °C se transforment en matériaux plus désordonnés et atteignent leur réactivité maximale (Bich et al., 2009; Elimbi et al., 2011; Rashad, 2013).

Les matériaux pouzzolaniques artificiels sont en général des déchets des différentes industries. Ce sont entre autres :

- ✚ Des résidus de fabrication industrielle tels que les fumées de silice (particules de très petite taille issues de l'industrie de l'acier), la cendre de bois ou d'houille;
- ✚ Du schiste cuit, et les déchets d'industrie à base de métakaolinite;
- ✚ Les laitiers granulés des hauts fourneaux qui sont composés essentiellement de silicates, d'aluminosilicates de calcium et d'autres bases. Ils proviennent de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau et sont obtenus par refroidissement rapide à l'eau pour former des particules vitreuses granulées (Melo et Nduigui, 2005)

### **I-3-3- Détermination de l'activité pouzzolanique**

Plusieurs méthodes permettent d'évaluer l'activité pouzzolanique des matériaux:

### **I-3-3-1- Méthodes directes**

#### ▪ **L'essai chapelle**

Le principe repose sur le mélange d'un matériau pouzzolanique en présence de la chaux dans l'eau à une température de  $(85 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C})$  pendant 16 heures. Le résidu est filtré et dosé par une solution d'acide chlorhydrique pour déterminer la quantité de chaux qui a réagi avec le matériau. (Salvador, 1995; Kakali et al., 2001; Melo et Nduigui., 2005; Bich et al., 2009; Fabbri et al., 2012).

#### **Le test de Frattini**

La procédure est spécifiée par la norme **EN 196-5**. Les pâtes sont préparées à partir d'un mélange de 80 % de ciment et 20 % de matériau pouzzolanique. Après préparation, les échantillons sont conservés dans les plastics scellés pendant 8 jours à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les pâtes obtenues sont filtrées sous vide à la température ambiante. Le filtrat est ensuite dosé soit avec de l'acide chlorhydrique soit avec l'E.D.T.A (Bich, et al., 2009; Donatello et al., 2010).

**La norme EN 196-5** évalue la diminution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  dans une solution saturée de chaux portée à une température de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  en contact avec le matériau pouzzolanique. Cette solution est ensuite dosée par volumétrie à l'aide des solutions d'E.D.T.A. ou d'acide chlorhydrique. (Ndigui, 2005).

### **I-3-3-2- Méthodes indirects**

#### ▪ **Détermination par ATD**

Celle ci est mesurée par le pic résiduel d'ATD du calcium hydroxyde sur la poudre de pâtes façonnées d'un mélange de pourcentage de ciment et de matériaux pouzzolaniques. Ces pâtes sont démoulées après 24 heures, broyées et tamisées pour obtenir des particules inférieures à  $100 \text{ }\mu\text{m}$ . La poudre est soumise à l'ATD et l'activité pouzzolanique est définie. (Bich et al., 2009).

#### ▪ **Les mesures mécaniques**

Le principe repose sur la détermination de **l'indice de réactivité** du matériau. Il se calcul par le rapport des résistances à la compression des mortiers faits avec ajout de pouzzolanes sur ceux faits sans ajout de pouzzolanes après 28 jours (Shvarzman et al., 2003; Benkaddour et al., 2009; Cyr et Escadeillas, 2011).

### **I-3-4- Intérêt des matériaux pouzzolaniques**

Les matériaux pouzzolaniques contribuent à améliorer de notre existence. Ils renforcent la durée de vie de nos habitats mais aussi leur utilisation dans le ciment diminue le taux de CO<sub>2</sub> déversé dans l'environnement.

#### **I-3-4-2- Intérêt dans la construction**

Depuis des décennies ces matériaux étaient mélangés à la chaux pour donner des liants de haute durabilité à la température ordinaire. De nos jours ces matériaux sont utilisés dans l'élaboration des ciments tels que les ciments Portland, les ciments de laitiers, les ciments de chaux et même les ciments géopolymères. Ceux-ci par cette propriété, augmentent la durée de vie des liants et accroît leurs résistances face aux agents chimiques (Melo et Ndigui, 2005; Benkaddour et al., 2009).

## **CHAPITRE II: MATERIAUX ET METHODES**

### **EXPERIMENTALES**

#### **II-1- MATERIAUX**

Les matières premières utilisées dans cette étude sont deux matériaux argileux, du sable et du ciment.

##### **II-1-1- Matériaux argileux**

Les deux types de matériaux argileux utilisés sont respectivement une argile kaolinitique, notée K (qui a été fourni par le groupe Nubru et Holding, un promoteur des minéraux industriels au Cameroun) et une argile contenant principalement de l'halloysite, notée H et provenant de la localité de Balengou, Département du Ndé, Région de l'Ouest-Cameroun, et a pour coordonnées géographiques  $05^{\circ} 05'$  et  $05^{\circ} 10'$  de latitude Nord, et  $10^{\circ} 25'$  et  $10^{\circ} 30'$  de longitude Est.

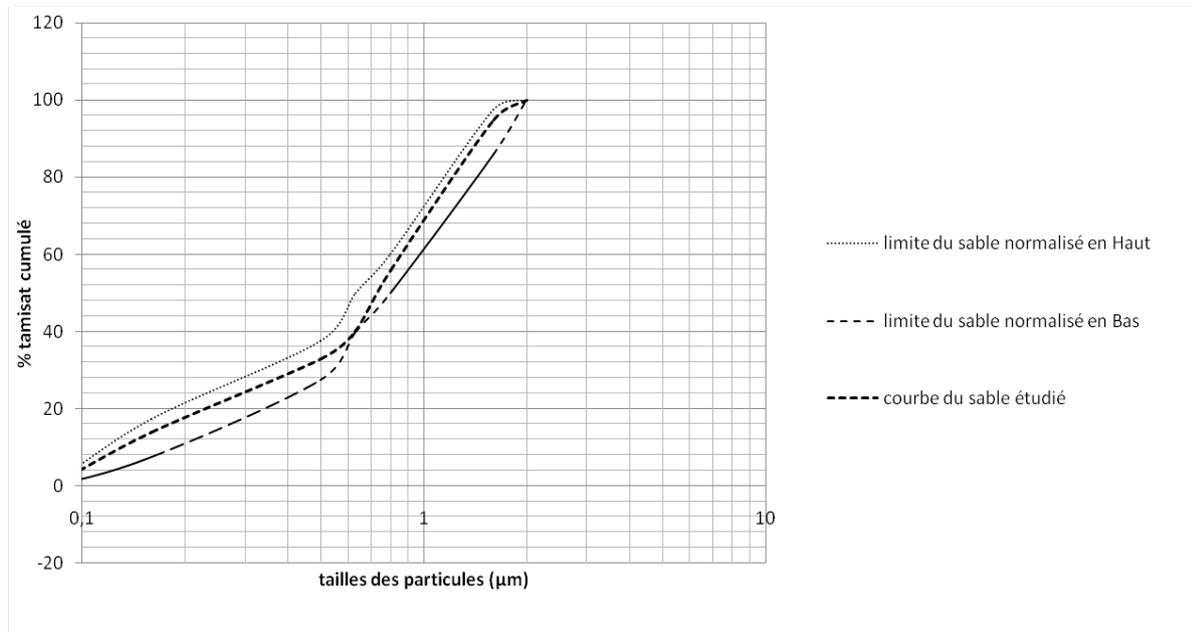
##### **II-1-2- Sable**

Le sable utilisé comme agrégat a été constitué sous forme de sable normalisé par panachage en proportions appropriées des fractions (2; 1,6; 0,8; 0,63; 0,16; 0,08 mm) obtenues par tamisage d'un mélange du sable du fleuve Sanaga (grosses particules) et du sable de rivière (fines particules) (Dupain et al., 2000). Nous avons fait l'analyse granulométrique du sable obtenu. Ceci pour vérifier qu'il est bel et bien le sable recherché. La figure 4 indique que sa distribution granulométrique s'insère conformément dans le fuseau du sable normalisé classique (Dupain et al., 2000).

Le calcul de l'indice de finesse de ce sable (division par 100 de la somme des pourcentages de refus cumulés des tamis utilisés) donne une valeur de 2,86 qui cadre bel et bien dans les limites de l'indice de sable normalisé de catégorie A utilisé pour la confection des bétons hydrauliques qui sont de 1,8 et 3,2 (Dupain et al., 2000).

En outre, la courbe d'analyse granulométrique du sable constituée s'insère dans le fuseau du sable normalisé classique et d'autre part l'indice de finesse attestent que le sable que nous avons constitué est comparable à un sable normalisé. Ces travaux ont été effectués dans le laboratoire de Géotechnique et de matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure

Polytechnique (ENSP) de Yaoundé. Densité du sable (sable sanaga  $d = 2,22$  g/ml et le sable fin  $d = 5,26$  g/ml).



**Figure 4: Distribution granulométrique du sable constitué inséré dans le fuseau du sable normalisé**

### II-1-3- Ciment Portland

Le ciment portland utilisé est le ciment CPA 42,5 offert par les Cimenteries du Cameroun (CIMENCAM) Douala-Bonabérie.

### II-1-4- Chaux

La chaux vive utilisée est un produit commercial qui a été acheté dans le marché local.

## II-2- METHODES EXPERIMENTALES

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées dans le cadre de notre travail. D'une part échantillonner et caractériser les matériaux, et d'autre part l'élaborer et traiter les formulations puis leur caractériser.

## **II-2-1- Echantillonnage**

### **II-2-1-1- Enrichissement des matériaux en minéraux argileux**

Il s'agit de faire le tamisage humide des deux matériaux argileux bruts à 100 µm. Cette technique permet prioritairement l'élimination du quartz et de grosses particules présentes dans ces matériaux, de les enrichir en particules fines.

### **II-2-1-2- Broyage et tamisage à sec**

Pour chacun des deux matériaux, la fraction enrichie en fraction fine est d'abord séchée à la température ambiante puis dans une étuve de marque *Heraeus, type VT 5042 EK* à 105 °C. Elle est ensuite pulvérisée dans un broyeur à boulet de type G91 puis tamisée jusqu'à passage intégral au tamis 80 µm. Les matériaux ainsi traités sont dénommés respectivement K et H.

### **II-2-1-3- Calcination de la fraction argileuse**

Les matériaux K et H sont calcinés à 700 °C dans un four électrique de marque *Nabertherm, Mod. LH 60/14* avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min et un palier de 10 heures au pic de température. Le programme de calcination a été choisi par les travaux antérieurs d'Elimbi et al., (2011), qui ont montré que sous ce traitement le kaolin donne un métakaolin avec de haute propriétés et se retrouve totalement amorphe. Les matériaux obtenus après calcination ont été dénommés MK et MH respectivement pour K et H, ils sont ensuite conservés dans les seaux en PVC.

## **II-2-2- Caractérisation des matériaux étudiés**

Les manipulations dans cette rubrique ont porté sur les analyses chimiques, minéralogiques, le comportement thermique, et la mesure de la surface spécifique des matériaux argileux bruts et/ou calcinés.

### **II-2-2-1- Analyses chimiques par spectrométrie Inductively Coupled Plasma (ICP)**

Cette technique a permis la détermination des éléments chimiques constitutifs des échantillons de matériaux argileux bruts et calcinés. Elle consiste à faire une mise en solution de l'échantillon par fusion au métaborate de lithium (LiBO<sub>2</sub>) puis dissolution dans l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Ensuite, les éléments mis en solution sont dosés par ICP by Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) pour les éléments majeurs et par ICP by Mass

Spectrometry (ICP-MS) pour les éléments en trace. Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, K, Ti et P) sont présentés en pourcentage massique d'oxyde le plus stable et les éléments en trace en partie par million (ppm). Les analyses ont été effectuées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géologiques (CRPG) de Nancy, France.

#### **II-2-2-2- Analyse minéralogique par diffractométrie des Rayons X**

La Diffractométrie des Rayons X (DRX) a porté sur les échantillons de matériaux argileux bruts et calcinés. L'analyse consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon, les rayons diffractés par une famille de plans réticulaires seront en phase et donneront lieu à une diffraction maximale et le faisceau résultant qui est capté par un détecteur. On obtient un spectre constitué de rayonnements diffractés en fonction de l'angle de réflexion ou angle de Bragg  $\theta$ . Ce dernier est lié à la distance inter réticulaire des plans hkl par la loi de *Bragg*:  $2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda$ , où n est l'ordre de diffraction (nombre entier),  $d_{(hkl)}$  est la distance interréticulaire des plans hkl,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Le diffractogramme obtenu présente des pics successifs correspondant à des distances réticulaires  $d_{(hkl)}$  et à des angles  $2\theta$  des phases cristallines contenus dans l'échantillon analysé. L'affectation de ces pics aux minéraux correspondants se fait par comparaison de ceux-ci avec les données fournies par les fichiers American Society for Testing and Materials (ASTM) [Brown et Brindly, 1980]. Les analyses ont été réalisées à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges en France. Le diffractomètre utilisé a une configuration dérivée de celle de Debye-Sherrer avec le rayonnement  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ), le domaine de balayage angulaire ( $2\theta$ ) est compris entre est de 3 et  $120^\circ$ .

#### **II-2-2-3- Analyses thermiques différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG).**

Les analyses ont été faites sur les échantillons de matériaux argileux bruts à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges en France. Le dispositif est utilisé un montage couplé ATD-ATG de type STARAM Scientific & Industrial Equipment serie Setsys 24 sous balayage d'air jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$ . L'alumine précalcinée à  $1500^\circ\text{C}$  a servi de matériau de référence. L'échantillon analysé est constitué de 100 mg de poudre d'argile pulvérisée à  $80 \mu\text{m}$ , la vitesse de chauffe était de  $5 \text{ C/min}$ . L'Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique alors que l'Analyse Thermique

Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière quand elle subit des transformations physiques ou chimiques. Elle consiste en la mesure de la différence entre la température de l'échantillon et celle d'un corps de référence en fonction du temps ou de la température de l'échantillon. Elle permet de distinguer les transformations endothermiques, exothermiques et les phénomènes invariants que peut subir un matériau soumis à l'élévation de la température.

#### **II-2-2-4- Spectrométrie infrarouge (IR) à transformé de Fourier**

Cette analyse a été réalisée sur les échantillons de matériaux argileux bruts et calcinés, elle a contribué à l'identification des phases structurales et l'étude de la cristallinité. Cette technique donne les informations sur les différents types de liaisons dans un matériau par étude. En pratique, un faisceau incident est envoyé sur l'échantillon à analyser déposé à la surface d'un cristal ATR (Attenuated Total Reflexion) diamant d'un spectrophotomètre IR Alpha-p de marque Brukeren mode absorbance pour un balayage du nombre d'onde qui varie entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Sous l'effet du rayonnement infrarouge, les molécules du matériau subissent des changements d'état vibrationnel aux fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Un dispositif d'enregistrement direct mesure les nombres d'ondes en  $\text{cm}^{-1}$  et produit un spectre qui permet d'identifier les groupements chimiques. Cette analyse a été effectuée dans le Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I.

#### **II-2-2-5- Mesure de la surface spécifique**

Cette technique indique l'aptitude d'un matériau à réagir chimiquement avec les autres composés mis en commun. Elle a été réalisée par la méthode B.E.T. (Brunauer – Emmet – Teller) basée sur la mesure de la quantité de gaz (azote liquide) adsorbée. Cette analyse effectuée à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges, France, a porté sur les échantillons bruts et calcinés. Les échantillons sont dégazés sous vide à 100 °C pendant 8 heures et l'adsorbant utilisé est l'azote.

#### **II-2-3- Mesure de la cristallinité des matériaux argileux**

##### **II-2-3-1- Quantification de la phase amorphe dans les échantillons**

La méthode utilisée consiste à faire agir une solution d'acide suivie d'une solution de soude sur le matériau à étudier (sans pour autant le dégrader) (Chindasprasirt et Ratanasack,

2010; Tchakouté et al., 2013 a et b). Ceci permet de dissoudre la phase amorphe, puis une centrifugation permet de récupérer le résidu dont la mesure de la masse permet de calculer la teneur en phase amorphe.

Dans un bécher de 100 mL on introduit 2 g d'échantillon avec 30 mL d'une solution de soude 0.1 M le mélange est tiédi à 50 °C pendant 5 minutes. Le mélange obtenu est lavé avec de l'eau distillée et centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse de marque Eppendorf type 5840 R à 3000 trs/min pendant 5 minutes jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Ensuite le résidu obtenu est séché d'abord à la température ambiante ( $26 \pm 3$  °C) puis dans une étuve de marque Heraeus, type VT 5042EK à 70 °C pendant 24 heures. Il est pesé à l'aide d'une balance (Mettler H10) et le taux d'amorphe dans le matériau expérimenté est obtenu par la relation ci-après.

$$\% \text{ amorphe} = (m_{\text{échan}} - m_{\text{résidue}}) / (m_{\text{échan}}) \times 100$$

Une partie de cette manipulation a été effectuée dans le laboratoire de pharmacologie et cytologie du département de Biochimie de l'Université de Yaoundé I.

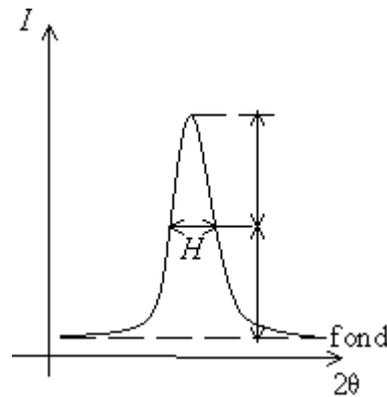
### **II-2-3-2- Détermination des indices de cristallinité**

Il existe un certain nombre d'indices empiriques qui permettent d'évaluer le niveau de cristallinité d'un minéral argileux, dépendant de la proportion de feuillets énantiomorphes. Ces indices sont associés à des techniques de caractérisation dont on peut citer entre autres la Diffraction des Rayons X, la Spectrophotométrie Infrarouge et l'Analyse Thermique Différentielle.

#### **II-2-3-2-1- Indice de diffraction de rayons X**

L'indice de diffraction de rayons X le plus ancien et le plus utilisé est le test de Hinckley (Hinckley, 1963). Ce critère repose sur le diffractogramme de rayons X d'une préparation désorientée. Pour un minéral argileux parfaitement cristallisé les réflexions des différentes familles de plans cristallins sont bien définies et individualisées (Rozineck et al., 2013). Dans les minéraux désordonnés et par comparaison aux échantillons bien cristallisés, certaines réflexions sont simultanément affaiblies et élargies (Boudchicha, 2010). On peut alors tenter une approche quantitative des défauts en faisant des rapports d'intensité de raies. Un index supérieur ou égal à l'unité est représentatif d'une kaolinite bien cristallisée. L'index de Hinckley possède deux inconvénients, à savoir la présence d'une raie principale du quartz à 20,8 degré (angle  $2\theta$ ) rend impossible le calcul de l'index pour les matériaux argileux riches en quartz. La mauvaise définition de certaines raies indicatives des minéraux argileux

très mal cristallisés ne permet pas de calculer l'indice de réfraction. La distance basale de la raie (001) de la kaolinite (0,715 nm) augmente avec le nombre de défauts d'empilement. Il est donc possible d'utiliser le critère de la largeur des raies pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites dès lors que les pics concernés sont suffisamment isolés sur les diffractogrammes. Les largeurs à mi-hauteur des raies (001) et (002) (Figure 5) de la kaolinite sont utilisées pour calculer le nombre de feuillets par domaine cohérent.



**Figure 5: Largeur à mi hauteur de pic de DRX**

#### II-2-3-2-2- Indice de cristallinité par spectrophotométrie infrarouge

La maille élémentaire de la kaolinite comporte quatre hydroxyles. Les vibrations de valence de ces groupes OH se traduisent par la présence de quatre bandes d'absorption centrées sur les fréquences 3650, 3670, 3695  $\text{cm}^{-1}$ . (OH externes) et 3620  $\text{cm}^{-1}$  (OH internes). Lorsque le désordre de la kaolinite augmente, on assiste à la disparition progressive de la bande de vibration de valence à 3672  $\text{cm}^{-1}$ . Cette disparition est précédée d'une inversion des intensités des bandes à 3655 et 3672  $\text{cm}^{-1}$ . Les rapports "P<sub>0</sub>" des intensités des bandes à 3620 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  et "P<sub>2</sub>" des intensités des bandes de vibration de valence à 3670 et 3650  $\text{cm}^{-1}$  permettent de mesurer "la cristallinité" des minéraux argileux.

$$P_0 = \frac{\frac{I(3620)}{I_0}}{\frac{I(3700)}{I_0}} \quad \text{et} \quad P_2 = \frac{\frac{I(3670)}{I_0}}{\frac{I(3650)}{I_0}}$$

La kaolinite est bien ordonnée quand  $P_0 > 1$  et  $P_2 < 1$  (Njopwouo, 1984; Bich et al., 2009; Kakali et al., 2001), pour un matériau désordonné la bande à 3670  $\text{cm}^{-1}$  disparaît et  $P_2$  ne peut pas être définie.

### II-2-3-2-3- Indice d'analyse thermique différentielle

Sur la courbe d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) de la kaolinite, le pic du phénomène exothermique qui apparaît à entre 800 et 1000 °C est très énergétique pour les minéraux argileux mal cristallisés (la surface du pic est plus faible). La surface de ce pic exothermique rapportée à la teneur en kaolinite ou surface spécifique de recristallisation "A" est un indice de cristallinité de la kaolinite:  $A = S/X$  [en mV\* sec par g de métakaolinite] avec : S: surface du pic exothermique en mV\* sec; X: pourcentage massique de la kaolinite dans le kaolin. Plus la valeur de "A" est élevée, plus la kaolinite est bien cristallisée.

On peut aussi évaluer le degré de désordre dans le matériau par le calcul du rapport noté (SR) des pentes du pic endothermique de déshydroxylation de la kaolinite et de la métahalloysite. Celui-ci est le rapport entre la pente de la branche descendante et la pente de la branche ascendante du pic tel que défini par Liétard (Bich et al., 2009) (Figure 6). Ce rapport caractérise la présence de surfaces défectueuses dans le minéral. Quand  $SR = 1$ , le pic est symétrique et le minerai ne présente pas plusieurs surfaces défectueuses, pour  $SR = 2$ , plusieurs surfaces défectueuses sont présentes dans le minerai (Njopwouo, 1984; Bich et al., 2009)

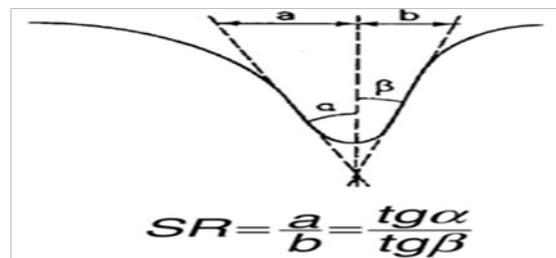


Figure 6: Pentes (SR) du pic endothermique

### II-2-4- Etude de la pouzzolanicité des matériaux

Elle est mesurée par deux méthodes: une méthode directe qui est l'essai de chapelle et une méthode indirecte qui est l'indice d'activité.

#### II-2-4-1- Test de pouzzolanicité par l'essai Chapelle

L'essai Chapelle donne des indications utiles aussi bien pour suivre la cinétique de fixation de l'hydroxyde de calcium que sur la quantité fixée après 16 heures nécessaire à l'activité pouzzolanique (Bich et al., 2009; Rachida, 2009; Salvador, 2011). Ce test a été effectué sur les matériaux argileux bruts (H et K) et calcinés (MK et MH). La méthode

consiste à déterminer la quantité d'hydroxyde de calcium fixée par le matériau dans des conditions très précises. Le matériau à doser est mis en contact d'un excès d'hydroxyde de calcium pendant 16 heures de temps à 90 °C, après filtration, le résidu constitué d'hydroxyde de calcium n'ayant pas été fixé est dosé par volumétrie par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,1 N) le protocole est présenté en **annexe 1**.

$$\text{Masse de Ca(OH)}_2 \text{ fixée} = 2X \frac{(V_1 - V_2)X74}{V_1 X56} X1000 \text{ (mg)} \quad (1)$$

Où,  $V_1$  le volume de HCl à l'équivalence dans le cas du test à blanc

$V_2$  le volume de HCl à l'équivalence dans le cas d'un échantillon de matériau argileux en présence.

#### **II-2-4-2- Mesure de l'indice d'activité pouzzolanique de résistance**

Il s'agit de faire le rapport entre la résistance à la compression des éprouvettes de 50 mm d'épaisseur formulées de 80 % de ciment portland + 20 % des matériaux en étude à la résistance à la compression des éprouvettes constituées uniquement de ciment Portland artificiel (considéré comme témoin). Le taux d'humidité de la pâte est de 85 % en masse à divers âge de curage (1, 7, et 28 jours). Dans chaque cas, 24 heures après le moulage, l'éprouvette est démoulée et conservée dans une solution aqueuse saturée de chaux à 20 °C. Pour ce faire nous allons au préalable façonner des mortiers normaux et mesurer le rapport des résistances après le 28 jours.

Les formulations pour mortier normaux élaborés dans le cadre de nos travaux sont constituées de sable normalisé (S) constituant la fraction grossière, du ciment (C) jouant le rôle de liant et libérant la portlandite dans les rapports S/C = 3 et l'eau (E) permettant la consolidation des matériaux en rapport E/C = 0,85 à cause de la densité de la fraction fine du sable qui se trouve élevée que celle des proportions. En effet l'incorporation de nos différents matériaux argileux sera de 20 % pour chaque pâte formulée.

Le mélange Sable, Eau, Ciment/ argile est introduit dans un malaxeur M & O modèle N50-G et le protocole de malaxage est définie suivant le tableau 2. Le mélange obtenu est moulé dans les éprouvettes cylindriques de diamètre 2,5 cm et 5 cm de hauteur qui seront préalablement huilées avant usage.

Les éprouvettes façonnées sont conservées à l'air libre et démoulées 24 heures après moulage. Elles sont ensuite conservées dans une solution saturée de chaux 1,5 g/L pour éviter le lessivage de la chaux sur les éprouvettes (Ping Duan et al., 2013).

**Tableau II: Composition massique des formulations étudiées**

Matériaux	Ciment	MK	MH	K	H	E	S
<b>Quantité pour une formulation</b>	150 g	-	-	-	-	127 mL	450 g
	120 g	30 g	-	-	-	127 mL	450 g
	120 g	-	30 g	-	-	127 mL	450 g
	120 g	-	-	30 g	-	127 mL	450 g
	120 g	-	-	-	30 g	127 mL	450 g

**Tableau III: Protocole de malaxage pour mortier normal**

Opérations	Introduction de l'eau	Introduction du ciment		Introduction du sable		Raclage de la cuve		
Durée des opérations			30 s	30 s	30 s	15 s	1min 15 s	60 s
Etat du malaxeur	Arrête		Vitesse lente		Vitesse rapide	Arrête		Vitesse rapide

La résistance à la compression est effectuée sur les éprouvettes cylindriques âgées de 1, 7, et 28 jours à l'aide d'une presse électro-hydraulique M & O, type 11.50, N° 21.

L'indice d'activité est ainsi évalué en faisant le rapport entre les résistances à la compression à 28 jours du mortier faits d'argile (80 % ciment, 20 % argile) et celle de mortier témoin (Shvarzman et al., 2003):

$$I = \frac{Rc28}{Rc28(\text{témoin})} \quad (2)$$

Où, - **Rc** : Résistance à la compression des mortiers faits d'ajouts  
- **Rc (témoin)** : Résistance à la compression des mortiers témoins.

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

### III-1- Caractérisation des matériaux argileux

#### III-1-1- Composition chimique des matériaux

Le Tableau IV présente les compositions chimiques en pourcentages massiques des oxydes majeurs des matériaux argileux K et H ainsi que de leurs produits de calcination à 700 °C, respectivement MK et MH.

**Tableau IV: Composition chimique massique des matériaux argileux bruts et calcinés**

Oxydes	K	H	MK	MH
% SiO <sub>2</sub>	39,09	55,01	45,28	61,97
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,44	28,86	47,79	32,45
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,74	2,50	0,91	2,94
% MnO	0,00	0,02	0,00	0,02
% MgO	0,13	0,02	0,16	0,02
% CaO	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
% Na <sub>2</sub> O	< L.D.	0,10	< L.D.	0,14
% K <sub>2</sub> O	0,30	0,10	0,36	0,13
% TiO <sub>2</sub>	1,14	0,32	1,40	0,37
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	< L.D.	0,06	< L.D.
PF	18,48	12,74	3,01	1,95
Total	99,37	99,37	99,37	99,67

**L. D.** : Limite de Détection

Les échantillons K et MK ont des teneurs en SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement inférieurs à celles de H et MH. Les teneurs relativement plus élevées de SiO<sub>2</sub> dans les échantillons H et MK indiquent que la prédominance de quartz dans H et dans K. Les pertes au feu sont relativement élevées dans les deux matériaux; pour le cas de K, elle est supérieure à la valeur attendue de 14 % qui correspond à 100 % de kaolinite, ceci indique la présence dans ces

matériaux, d'autres minéraux susceptibles de subir la perte de masse au cours du chauffage. Le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est égal à 1,68 (K), 1,61 (MK), soit largement inférieur aux valeurs obtenues pour H (3,29) et MH (3,24) qui sont supérieures à 2. On en déduit qu'avec les deux derniers matériaux on obtiendrait des matériaux de résistance mécanique plus élevée que dans les cas de K et MK. En effet, certains auteurs dans leurs études recommandent pour la fabrication des liants géopolymères l'utilisation des précurseurs aluminosilicates dont le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est supérieur à 2, puisqu'ils sont capables de libérer la silice réactive (Davidovits, 2008; Mustafa et al., 2011). Le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de K et de MK sont inférieurs à 2. Ceci suggérerait qu'on a un autre minéral dans le matériau K qui apporterait un supplément de l'alumine.

En outre, les matériaux H et MH ont une teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de plus de 2,50 alors K et MK contiennent moins de 1 %. Dans les deux cas, ces valeurs restent inférieures à 10 %, valeur limite où les composés de fer II sont défavorables (Davidovits, 2008). Ceci suggère aussi la présence d'un minéral de fer dans H et MH. Pour ce qui est des autres impuretés colorantes,  $\text{TiO}_2$  est en faible teneur dans H et MH en comparaison à K et MK. Son taux élevé dans K et MK suggérerait la présence de l'anatase ou la rutile dans ces deux matériaux. Le taux de  $\text{K}_2\text{O}$  est de 0,30 et 0,36 % respectivement dans les matériaux K et MK. Ceci indiquerait la présence d'un minéral micacé dans ces matériaux (Famer, 1974; Tchakouté, 2013). Dans tous les cas les teneurs en oxydes alcalins et alcalinoterreux sont très faibles et inférieures à la limite de détection.

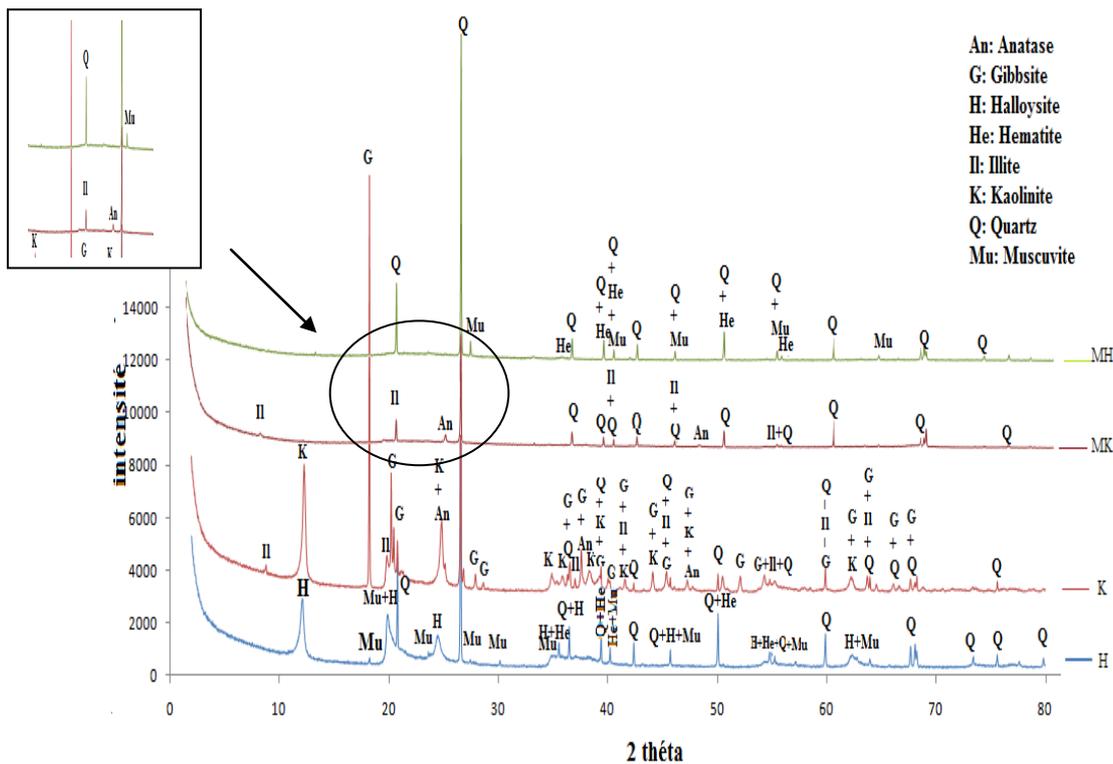
Il importe de remarquer enfin que dans les matériaux thermiquement traités, MK et MH présentent de faibles pertes de masse MK (3,01 %) et MH (1,93 %). C'est le lieu de penser qu'il existe aussi aux groupements hydroxyles dans leur structure; certaines études ayant montré qu'environ 10 % des OH restent présents dans la métakaolinite après sa formation et s'éliminent progressivement avec la montée de la température (Tuleff, 1969; Jouenne, 2001). En plus, l'étude de la cinétique de la déshydratation de la kaolinite par l'infrarouge a montré que ce sont d'abord les OH du feuillet octaédrique extérieur moins solidement liés qui réagissent entre eux avec dégagement d'environ trois quart ( $\frac{3}{4}$ ) de l'eau de constitution. Ensuite, suit l'élimination des OH qui se trouvent entre les feuillets tétraédriques  $\text{Si}_2\text{O}_5$  et les feuillets octaédriques  $\text{Al}(\text{OH})_6$  qui sont mieux protégés (Watannabe et al., 1987; Gualtieri et al., 1995; Jouenne, 2001; Milheiro et al., 2004). Notons aussi que les réactions dans les pâtes céramiques s'effectuent lentement et progressivement, ce qui fait que l'équilibre n'est presque jamais atteint. La somme %  $\text{SiO}_2$  + %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + %

$Fe_2O_3$  est égale à 79,27, 86,57, 93,98, et 97,32 % respectivement pour K, H, MK, MH. Ces valeurs sont supérieures à 70 %, valeur indiquée dans la norme ASTM C-618 pour les matériaux pouzzolaniques (Melo et Ndigui, 2005; Benkaddour et al., 2009). On peut déduire que ces matériaux répondent à un premier critère pour être pouzzolaniques.

### III-1-2- Composition minéralogique des matériaux

#### III-1-2-1- Diffractométrie des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X de H, K, MK et MH sont présentés sur la figure 7.



**Figure 7: Diffractogrammes de rayons X des matériaux K et H, MK et MH**

L'on remarque que K et H ont respectivement la kaolinite ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) et l'halloysite ( $Al_2Si_2O_5(OH)_5$ ) comme minéral principal associé à d'autres phases considérées comme impuretés: gibbsite ( $Al(OH)_3$ ), anatase ( $TiO_2$ ), et l'illite ( $K_2O, 2H_2O, 2(Al_2(Si_3Al)O_{10}OH)$ ) dans K et l'hématite ( $\alpha Fe_2O_3$ ), la muscovite ( $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ ) dans H et le quartz ( $SiO_2$ ) dans les deux. Ce qui est en accord avec la composition chimique tel qu'indique le tableau IV. Les diffractogrammes de rayons X des argiles calcinées (MH et MK) sont caractérisés par l'absence respectivement de la kaolinite et de l'halloysite, et d'autres impuretés tels que la gibbsite dans MK ce qui confirme que le traitement thermique a détruit la structure cristalline des minéraux argileux de départ. Ceci se traduit par un léger dôme observé sur les diffractogrammes de MK et MH entre 18 et 30 ( $2\theta$ ) (Sabir et al., 2001).

### III-1-4- Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier

La figure 8 présente les spectres infrarouges des matériaux K et H, et MH et MK. Les allures des spectres de K et H sont quasiment similaires. Les différences observées dans la forme et la position des bandes d'absorption peuvent être liées à la différence d'empilement des diverses couches de la kaolinite et de l'halloysite. (Rozineck et al., 2013). On peut aussi noter la bande située à  $1645\text{ cm}^{-1}$  présente exclusivement sur le spectre infrarouge de H, elle est attribuée aux vibrations des liaisons H-O-H des molécules d'eaux contenues dans l'espace interfoliaire du minéral halloysite (Yarid, 1975).

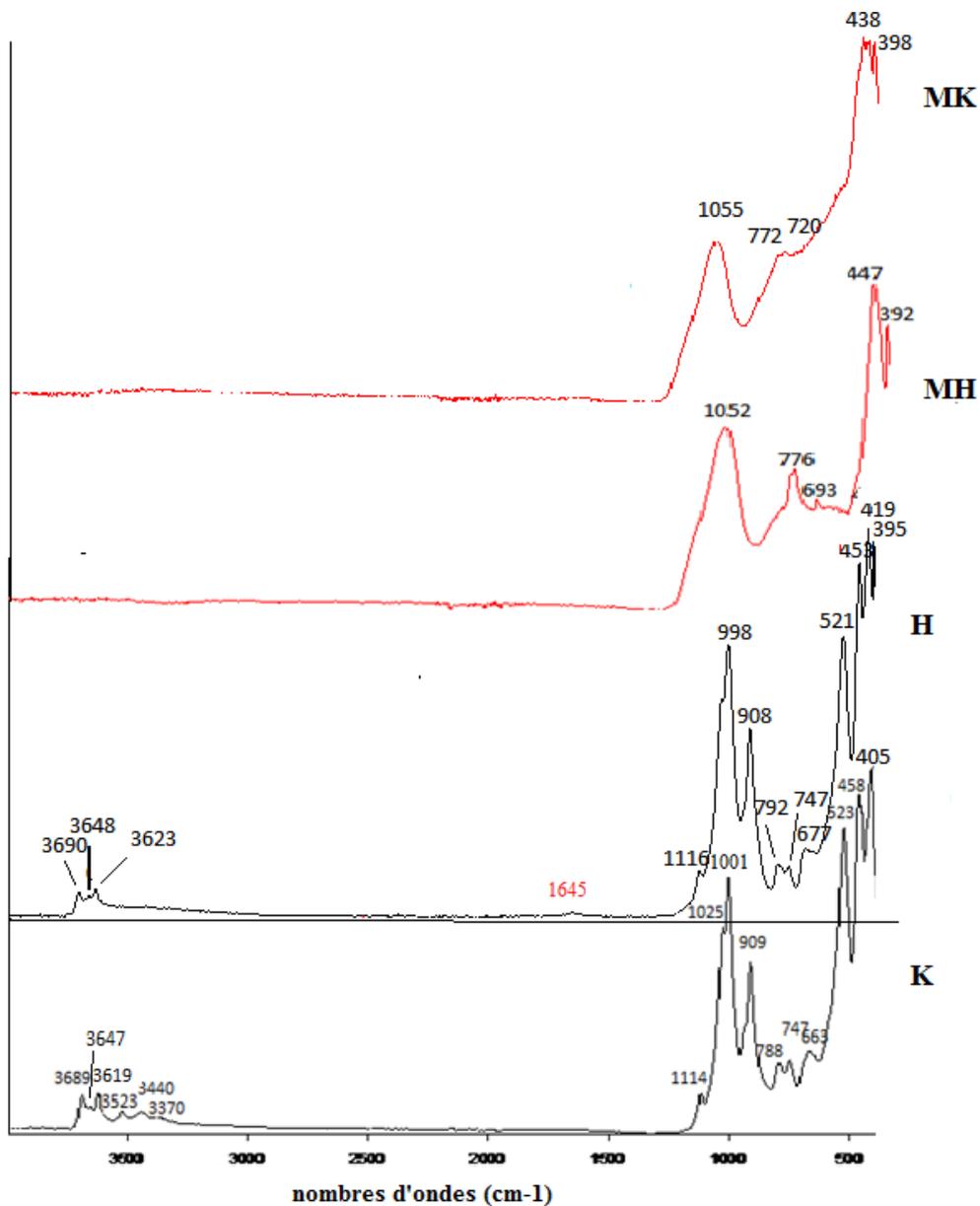


Figure 8: Spectre infrarouge par transformé de Fourier des fractions argileuse K et H, et MH et MK

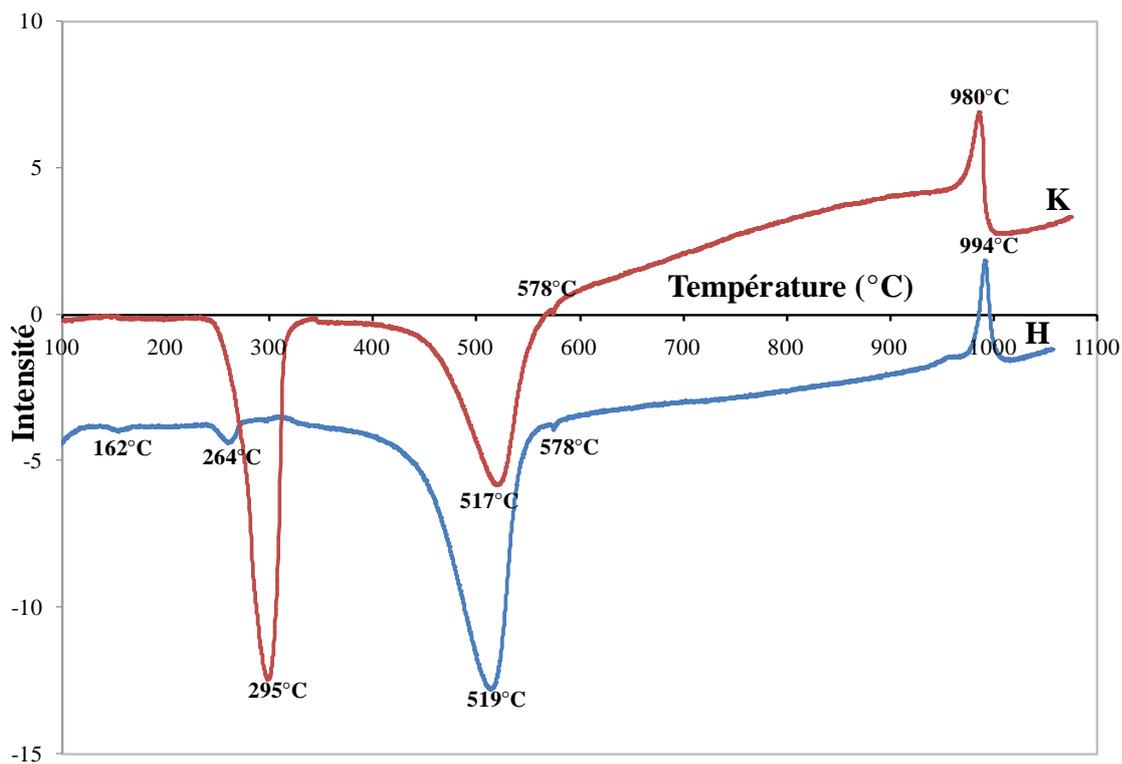
Toutefois, le spectre de K a l'allure typique du spectre de la kaolinite (Famer, 1974; Mohammed et al., 2005). Les bandes d'absorption à 3440 et 3370  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eaux adsorbées, celles à 3689, 3647 et 3619  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations symétriques d'élongation des groupements OH libres de la surface externe et des vibrations d'élongation des groupements OH internes de la kaolinite. L'absence de la bande d'absorption entre 3665 et 3670  $\text{cm}^{-1}$  traduit une inversion des intensités des bandes à 3647 et 3670  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci ne s'observe que lorsqu'il existe un désordre au sein du matériau (Njopwouo, 1984; Kakali et al., 2001; Mohammad et Ibrahim, 2005; Bich et al., 2009; Mohammed et al., 2010; Tironi et al., 2012; Tchakouté, 2013). Le spectre de H présente des bandes d'absorptions à 3690 et 3623  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribués aux vibrations des liaisons OH, et une faible bande de vibration des liaisons OH à 3648  $\text{cm}^{-1}$  qui reflète une structure typique à l'halloysite légèrement ordonnée (Rozineck et al., 2013). Le spectre IR de H est sensiblement identique à celui de K (Figure 8). Les bandes d'absorption situées respectivement autour de 1114 – 1116  $\text{cm}^{-1}$ , 998- 1025  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre de IR de K et H correspondent respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O et symétrique Si-O-Si et asymétrique Si-O-Al (Kakali et al., 2001; Tchakouté, 2013) alors que les bandes à 908 et 909  $\text{cm}^{-1}$  de même que celles à 788-792  $\text{cm}^{-1}$ , 747  $\text{cm}^{-1}$  et 663-677  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des liaisons Al-O-Si et Al-OH de la kaolinite ou de l'halloysite. Certains auteurs attribuent les bandes autour de (3690, 3668, 3620, 1020, 753 et 695  $\text{cm}^{-1}$ ) à l'illite (Kim 1996; Jouenne, 2001), ceci concorde bien dans le cas de K puisque la bande 3440  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'illite y est bel et bien présente, ceci confirme les résultats obtenus en DRX de K. Les épaulements autour de 521-523  $\text{cm}^{-1}$  et 458  $\text{cm}^{-1}$  observés dans K et H expriment les vibrations de déformations des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al (Mohammad et Ibrahim, 2005; Vizcayno et al., 2010).

Pour ce qui est des spectres de MK et MH, ils sont marqués en comparaison avec ceux de H et K par l'absence des bandes d'absorptions à 3440 - 3690  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui traduit la disparition de certains groupements hydroxyles du fait du traitement thermique. Ces résultats sont en accord avec la disparition des phases argileuses observée sur les diffractogrammes de rayons X de MK et MH par rapport à ceux de K et H (Figure 7) et qui traduit l'apparition d'une phase amorphe après traitement thermique de ces deux matières premières. Cette transformation de la kaolinite et l'halloysite en metakaolinite est confirmée encore par la disparition des bandes d'absorption à 1114, 1025, 1001 et 909  $\text{cm}^{-1}$  pour K et 1115, 998, 908  $\text{cm}^{-1}$  pour H et l'apparition d'une large bande à 1055  $\text{cm}^{-1}$  pour MK et 1052  $\text{cm}^{-1}$  pour MH,

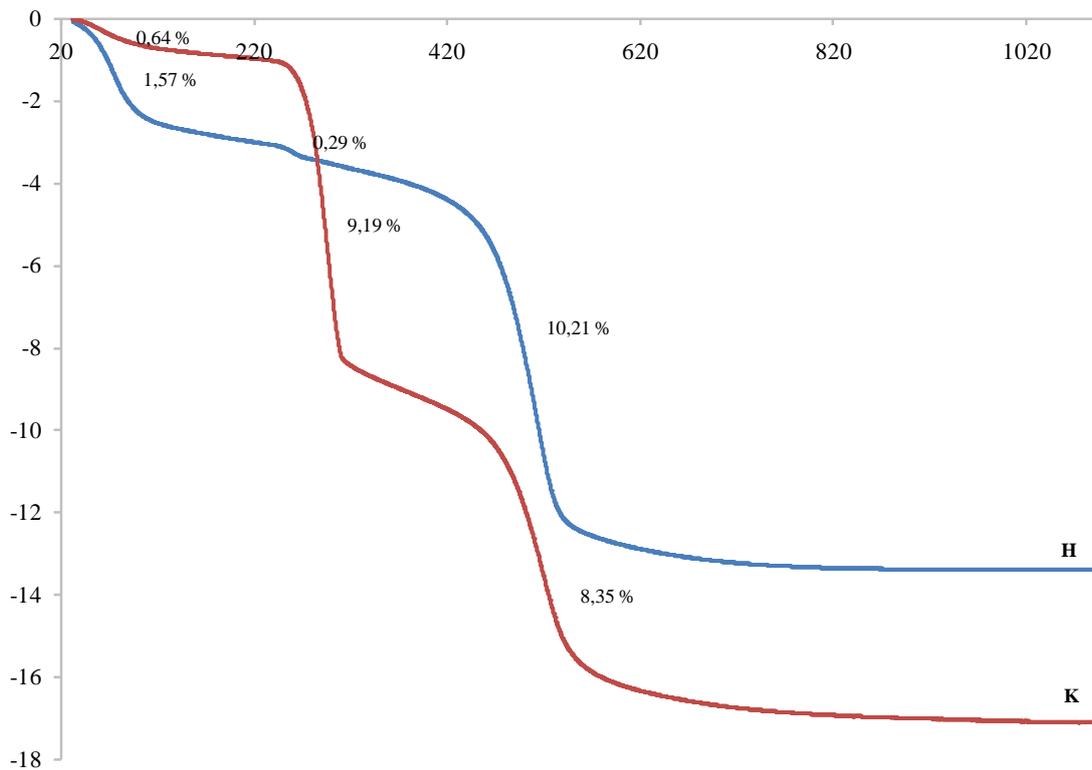
traduisant la présence des vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons Si-O-Al et Si-O-Si, ainsi que la présence de la silice amorphe dans les métakaolins (Farmer, 1988; Tchakouté, 2013). Les bandes d'absorptions à  $458\text{ cm}^{-1}$  (pour K) et  $453\text{ cm}^{-1}$  (pour H),  $447\text{ cm}^{-1}$  (pour MH) et  $438\text{ cm}^{-1}$  (pour MK) correspondent aux vibrations des liaisons Fe-O et Ti-O. Ces bandes confirment l'existence de l'anatase dans K et MK et de l'hématite dans H et MH (Fysh et Fredericks, 1983; Grujić-Brojčin et al., 2006) ce qui est en accord avec les résultats obtenus en DRX.

### III-1-3-Analyses thermiques gravimétrique et différentielle ATG/ATD

Les figures 9 et 10 reportent respectivement les thermogrammes d'ATD et les courbes d'ATG des matériaux H et K. L'allure de toutes les courbes est typique à celles d'analyse ATG/ATD des argiles kaolinitiques (Rollet et Bouaziz, 1972; Aliprandi, 1996; Jouenne, 2001). On observe :

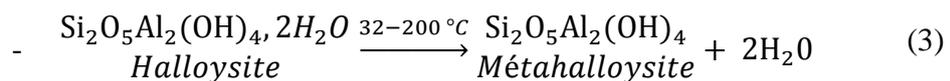


**Figure 9 : Thermogrammes d'ATD des matériaux K et H**

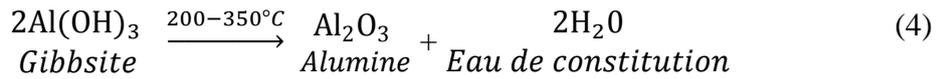


**Figure 10 : Thermogrammes d'ATG des matériaux H et K**

- entre 0 et 100 °C, les thermogrammes d'ATG indiquent une faible perte de masse moins de 2 %, qui correspond au phénomène endothermique de départ d'eau d'hydratation (Kakali et al., 2001);
- entre 100 et 200 °C, on observe un pic endothermique sur l'ATD de H donc l'optimum est à 136 °C, qui correspond à la perte d'eau contenu dans l'espace interfoliaire. Cette perte de masse traduit le passage de l'halloysite à la métahalloysite. (Minato et Aoki, 1979; Prodanović et al.; 1997; Boudchicha, 2010; Zivica et al., 2013); ce qui correspond avec la perte de masse de 1,57 % entre 32 et 200 °C en ATG de H.



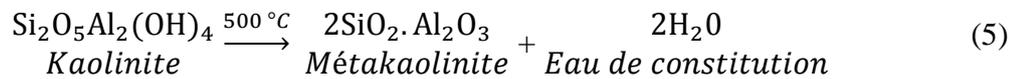
- entre 250 et 350 °C, on observe un phénomène endothermique de perte de masse:
  - Dans le cas du matériau K, ce phénomène est beaucoup plus accentué comparé à celui de H (9,19 % de perte autour de 310 °C) correspondrait à la déshydroxylation de la gibbsite et la formation de l'alumine (équation 4). Cette perte d'eau s'évalue à 28,42 % de gibbsite dans le matériau K:



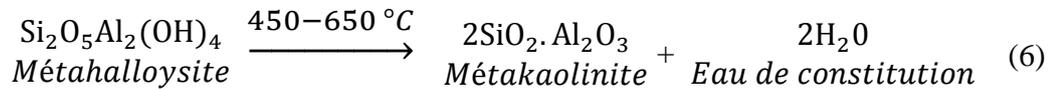
- dans le cas du matériau H qui ne contient pas de gibbsite, cette perte au feu traduit le processus de prédeshydratation, d'eau interfoliaire et la transformation de l'halloysite en métahalloysite ;

-Entre 400 et 600 °C on a un autre phénomène endothermique: il correspond dans le cas de:

- K, à la déshydroxylation de la kaolinite avec formation de la métakaolinite avec une perte de 8,35 % d'eau (Salvador, 1995; Kakali et al., 2001) selon la réaction ci-après :



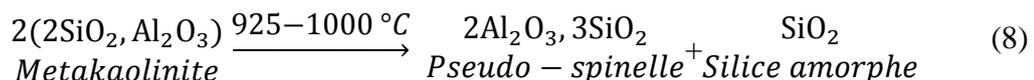
- H, traduit la destruction de la structure de la métahalloysite et la formation de la métakaolinite avec une perte de 10,21 % d'eau (Minato et Aoki, 1979; Prodanović et al.; 1997);



- autour 578 °C (figure 9, courbe K) il y a un phénomène endothermique sans perte de masse qui traduit la transformation polymorphique du quartz alpha en quartz beta suivant l'équation:



- entre 900 et 1000 °C, le pic exothermique sur les courbes d'ATD correspond à la réorganisation de la métakaolinite et la formation de la pseudo-spinelle (Prodanović et al., 1997) selon équation:



Ces observations nous confirment qu'après traitement thermique à 700 °C, les matériaux K et H donnent de la métakaollinite. Ils révèlent aussi que la proportion de gibbsite présente dans K est de l'ordre 28,42 %.

### III-1-4- Surface spécifique

Les surfaces spécifiques déterminées par la méthode BET sont consignées dans le tableau V.

**Tableau V : Surface spécifique des matières premières (K, H, MK et MH)**

Dénomination	K	H	MK	MH
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	32,98	22,04	47,87	22,91

Il ressort de ce tableau que la valeur de la surface spécifique est plus élevée pour K (32,98 m<sup>2</sup>/g) que H (22,04 m<sup>2</sup>/g); cet ordre de classement reste inchangé avec le traitement thermique, qui a d'ailleurs creusé l'écart entre MK (47,87 m<sup>2</sup>/g) et MH (22,91 m<sup>2</sup>/g). Toutefois on peut remarquer que le traitement thermique a très peu augmenté la réactivité dans le cas de H comparé à celui de K. Ces résultats ne s'accordent pas du tout avec les explications de certains auteurs qui ont établi une forte influence de la teneur en de fer sur la surface spécifique (Sei, 1998; Soro et al., 2003). Ainsi, les matériaux H et MH ayant des teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus élevées que K et MK, devraient conséquemment avoir des valeurs plus élevées de surface spécifique, ce qui n'est pas le cas avec nos résultats. Ces résultats sont largement influencés par la présence considérable de gibbsite (28,42 %) dans le matériau K. Cette surface indique la réactivité du matériau. Plus elle est élevée, plus le matériau est réactif (Day et Shy, 1994; Kakali et al., 2001). Cette grandeur reste de manière certaine liée à la taille des particules élémentaires. Or, il importe très souvent de calculer la surface extérieure correspondante à l'ensemble des grains lorsqu'ils sont isolés les uns des autres. Elle s'obtient couramment à partir de la distribution granulométrique mesurée dans les conditions dispersantes, mais il faut encore remarquer que les calculs se font en considérant que les grains sont sphériques, or nous savons que les matériaux argileux en étude sont soit des plaquettes (K) ou tubes (H) ou bien des agglomérats de plaquettes ou de tubes respectivement. En définitive, la surface spécifique doit être considérée comme une grandeur comparative et non comme une grandeur absolue.

## III-2- Etude de la cristallinité des matériaux

### III-2-1- Détermination de la phase amorphe

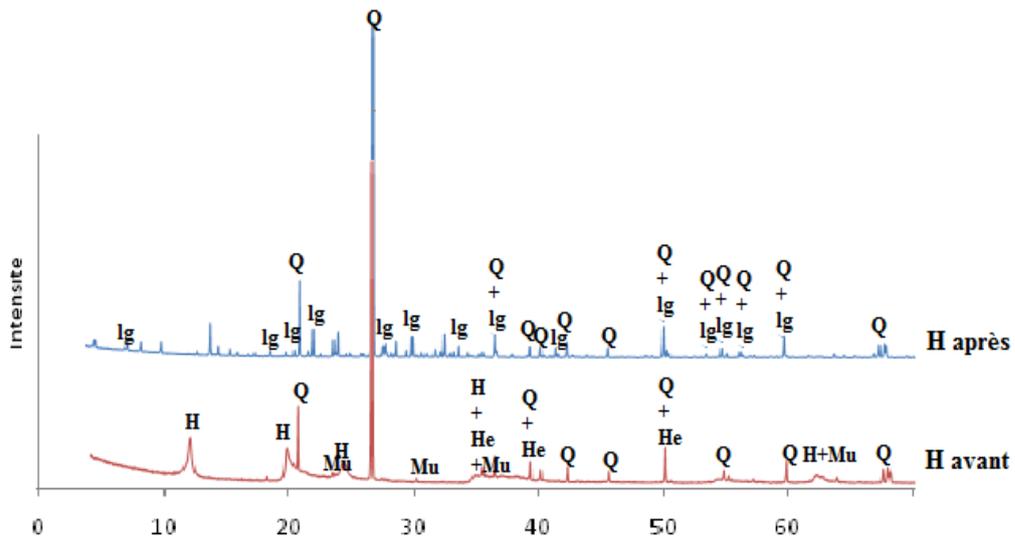
Les résultats du calcul de la proportion de la phase amorphe obtenus après dissolution des matériaux K, H, MK et MH dans la solution de soude NaOH, 12 M, sont consignés dans le tableau VI.

**Tableau VI: Phases amorphes exprimées en pourcentage massique**

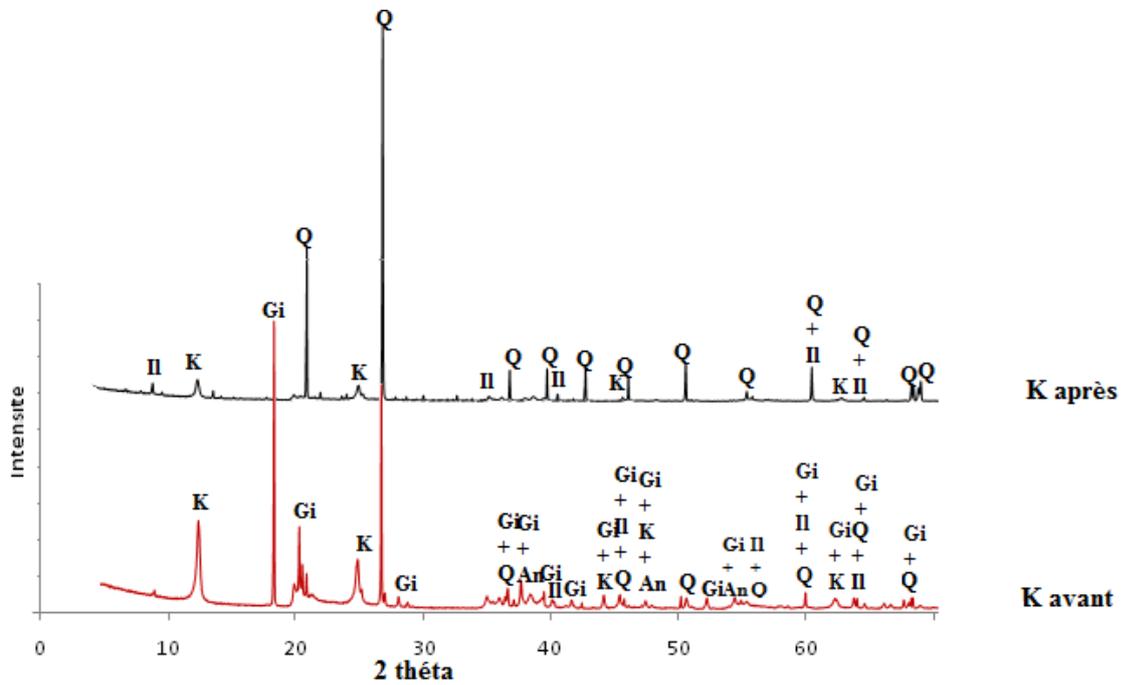
Fraction argileuse	K	H	MK	MH
Quantité de phase amorphe(%)	56	41	32,5	33

Les proportions de la phase amorphe obtenues décroît de l'échantillon K (56 %) à MK (32,5 %) en passant par H (41 %) et MK (33 %). Ceci voudrait dire que l'halloysite a été plus dissoute par la soude que les autres échantillons. L'analyse par DRX effectuée sur les résidus après dissolution basique permet de faire une comparaison des phases dans les matériaux en étude avant et après dissolution alcaline (Figures 11 à 14). On peut constater qu'après dissolution basique, la gibbsite présente dans le matériau K au départ n'est plus détectée et aussi que l'intensité des pics de la kaolinite a baissé (Figure 12). D'où la quantité de phases amorphe obtenue en K est si élevée. Les mêmes observations sont faites dans le matériau MH et H où les pics de l'hématite et/ou de l'halloysite présents au départ n'apparaissent plus sur leur diffractogramme après réaction avec la soude (Figures 11 et 13). Ces résultats observés, ont été obtenus et expliqué par Quantin et Bouleau (1983) quand ils augmentaient la concentration de la soude au cours de leur expérience. Ces résultats ne permettent pas de dire clairement qui parmi les matériaux bruts possèdent plus de phases cristallines que l'autre.

Au niveau des matériaux amorphisés (MK et MH), on observe sur le diffractogramme de rayons X des matériaux obtenus après dissolution basique, la disparition de la phase amorphe et la formation de phases cristallines (Figures 12 et 13).



**Figure 11: Diffractogrammes de rayons X du matériau H avant et après traitement avec la soude**



**Figure 12: Diffractogrammes de rayons X du matériau K avant et après traitement avec la soude**

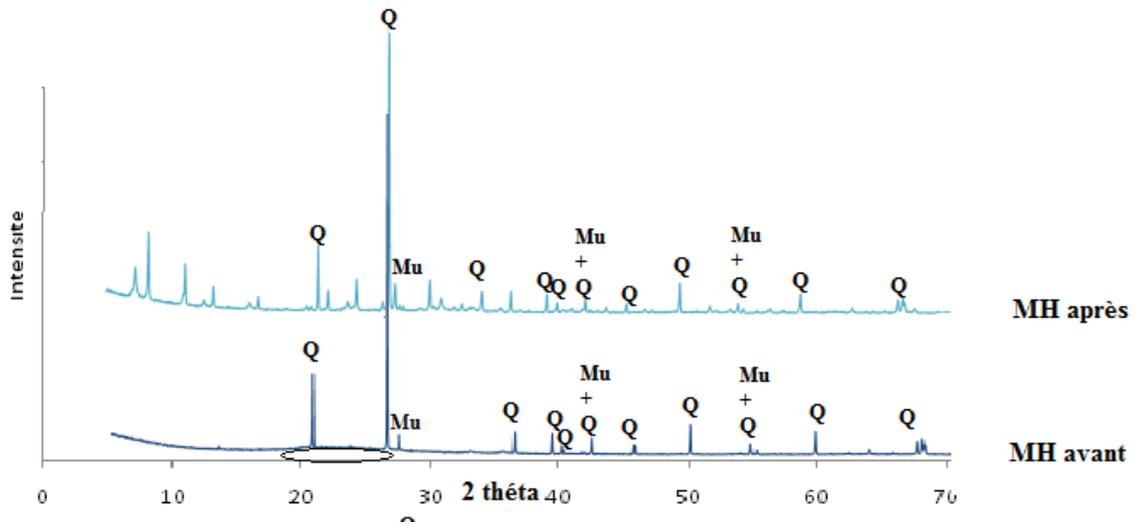


Figure 13: Diffractogrammes de rayons X du matériau MH avant et après traitement avec la soude

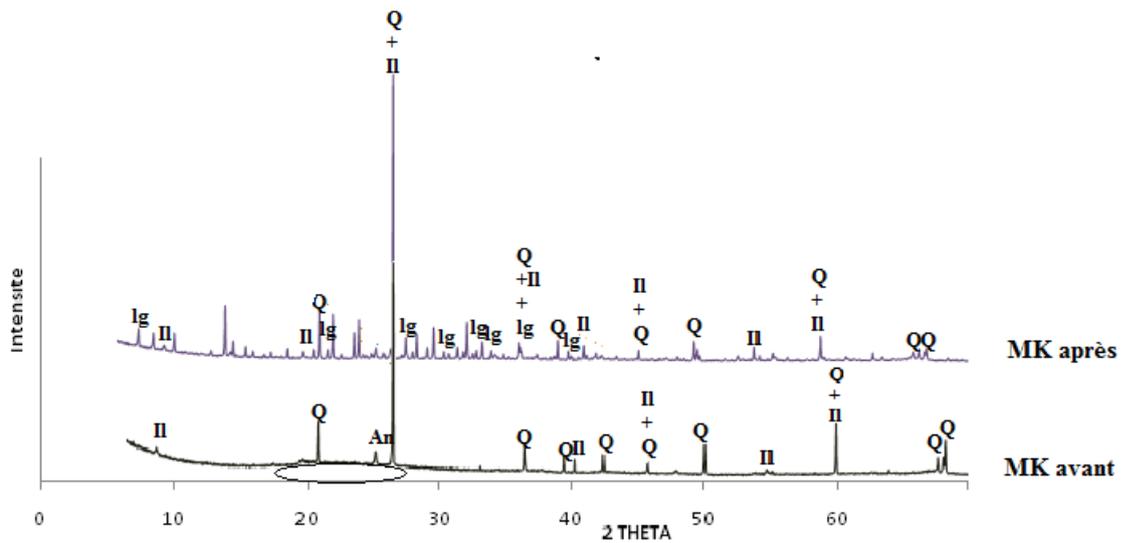


Figure 14: Diffractogrammes de rayons X du matériau MK avant et après traitement avec la soude

### III-2-2- Détermination des indices de cristallinité

#### Indices de cristallinité par DRX

Les largeurs à mi-hauteur des raies  $d_{001}$  et  $d_{002}$  des matériaux argileux bruts Ket H reportées dans le tableau VII.

**Tableau VII: Largeur à mi hauteur des raies (001) et (002) de la Kaolinite et de l'halloysite**

Matériaux bruts	H		K	
	Plans de réflexion			
Raie	001	002	001	002
Largeur à mi-hauteur des raies $2\theta$ (°)	0,39	0,45	0,27	0,30

Ces résultats montrent que les pics sont plus larges dans H que dans K, ce qui traduit une meilleure structuration des feuillets dans K que dans H (Boudchicha, 2010). Toutefois, on peut constater que les valeurs obtenues pour les deux matériaux en étude sont largement supérieures à celles d'une kaolinite bien cristallisée comprises entre [0,107 – 0,209]. (Boudchicha, 2010), on en déduit l'existence d'un grand degré de désordre dans les 02 matériaux.

### Indice de la cristallinité par IR

A partir des spectres des matériaux K et H (Figure 8), les rapports des intensités des raies à 3620 et 3695  $\text{cm}^{-1}$  donnent des valeurs de  $P_0$  égales à **1,16** pour K et **1,23** pour H, l'indice  $P_2$  n'a pas été défini puisque la bande d'absorption à 3669  $\text{cm}^{-1}$  n'apparaît pas sur les spectres respectifs de K et H.  $P_0$  est plus élevé dans K que dans H. Ceci traduit la kaolinite contenue dans K contient plus de défaut d'empilement selon l'axe  $\vec{c}$  que l'halloysite. Cette situation peut encore être dû au fait la gibbsite présente en quantité considérable influe sur la structure cristalline de la kaolinite dans K. Ceci s'explique le manque de la bande d'absorption à 3669  $\text{cm}^{-1}$  avec une inversion des bandes d'absorptions entre 3647 et 3669  $\text{cm}^{-1}$  (Njopwouo, 1984; Tchakouté, 2013). De plus les bandes visibles à 3619, 3689  $\text{cm}^{-1}$  pour la kaolinite sont plus étroites que celles à 3623, 3690  $\text{cm}^{-1}$  pour l'halloysite. Ceci montre que (Boudchicha, 2010; Rozineck 2013).

## Indice de cristallinité par ATD

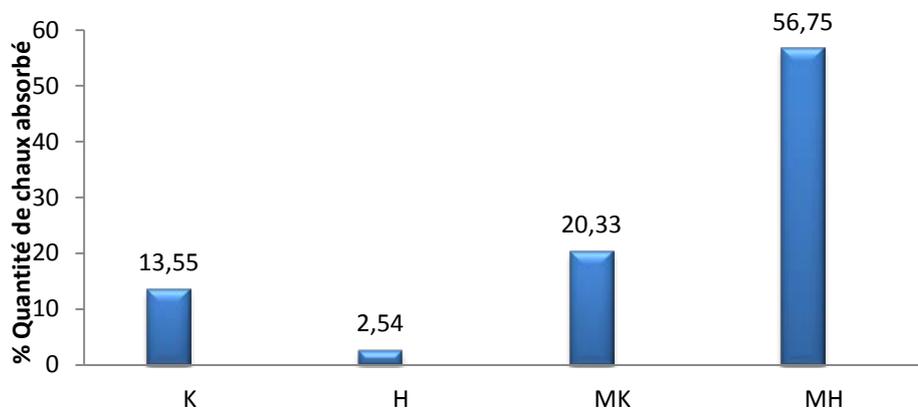
L'étude de l'indice d'ATD de K et H donne les valeurs du rapport de pente (SR) égales à: 2,2 pour H et 2,25 pour K. Ceci montre que K renferme plus de surfaces défectueuses que H. Cette situation peut être expliquée par la présence en grande proportion de la gibbsite (28,24 %) dans K qui influencerait la cristallinité de la kaolinite contenue dans le dit matériau.

On peut conclure en disant que la cristallinité de la kaolinite est fortement influencé par la présence de la gibbsite. L'hallowysite contenue dans H apparait donc comme le minéral le plus cristallisé.

## III-3-POUZZOLANICITE

### III-3-1- Test de Chapelle

La figure 14 présente la quantité de chaux fixée en pourcentage massique par les matériaux H, K, MK, et MH durant le test.



**Figure 15 : Quantité de chaux fixée en % par (K: Kaolinite, H : hallowysite, MH: métakaolinite et MK : métakaolinite)**

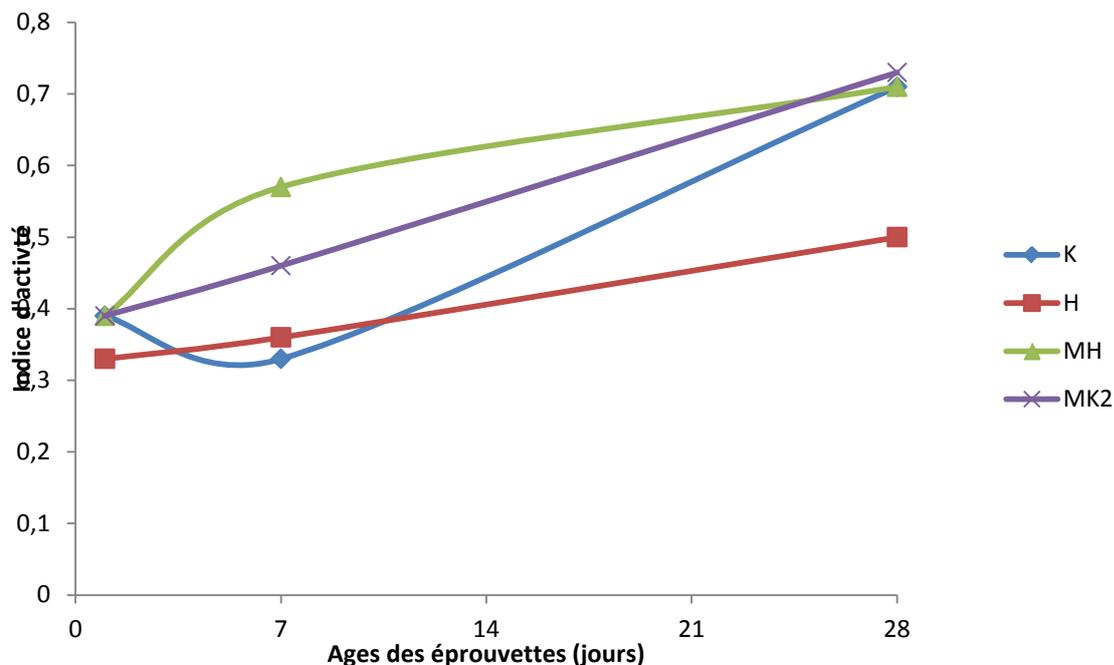
La quantité de chaux fixée décroît de MH (57,75 %), à H (2,54 %) en passant par K (13,55 %) et MK (20,33 %). Ceci indique également l'ordre de pouzzolanicité de ces matériaux. A l'état naturel, l'activité pouzzolanique du matériau H est médiocre comparée à celle de K, mais le traitement thermique permet d'améliorer largement cette propriété pour chacun des matériaux et d'inverser l'ordre de classement. Ceci est du au désordre créé au sein du matériau.

### III-3-2- Indice d'activité pouzzolanique à partir de la résistance à la compression

L'indice d'activité pouzzolanique de résistance qui est le rapport entre les résistances mécaniques à la compression du ciment témoin (100 % CPA) et du matériau en étude (mélange de 20 % du matériau + 80 % CPA) est donné dans le tableau VIII et représentée sur la figure 16 en fonction des âges (période de curage après élaboration). Il doit être supérieur à 0,65 pour un matériau pouzzolanique (Donatello et al., 2010).

**Tableau VIII : Resistance à la compression des mortiers pour différents âges (MPa)**

Ages	Résistance à la compression					Indice d'activité			
	Témoin	K	H	MK	MH	K	H	MK	MH
1	12,33	4,92	4,1	4,92	4,92	0,39	0,33	0,39	0,39
7	24,66	8,22	9,04	11,51	14,25	0,33	0,36	0,46	0,57
28	23,02	16,43	11,51	18,08	16,44	0,71	0,50	0,73	0,71



**Figure 16: Indice d'activité en fonction des âges des éprouvettes**

La figure 15 montre une augmentation des indices d'activités de chaque matériau. L'on obtient des indices d'activités au 28<sup>ième</sup> jour de 0,71 pour K, 0,50 pour H, 0,71 pour MH et 0,73 pour MK. L'augmentation progressive de l'indice d'activité avec l'âge de chaque matériau est due à son activité pouzzolanique (Badogiannis et al., 2005; Siddique et al., 2009). Ce phénomène s'explique par l'interaction entre la silice, l'alumine et l'oxyde de fer amorphe qui se trouvent dans les matériaux argileux et le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libéré par l'hydratation du CPA: cette chaux libérée se trouve fixer dans l'espace interfoliaire de la pouzzolane pour donner un liant qui renforce la structure du liant formé, d'où un temps de réaction long. (Donatello et al., 2010; Tironi et al., 2013; Yu Li et al., 2013). On observe sur cette figure une croissance rapide de l'indice d'activité de MK entre le 7<sup>ième</sup> et le 28<sup>ième</sup> jour ceci pourrait s'expliquer par la surface spécifique de MK qui est plus élevée que celle de MH. Au 28<sup>ième</sup> jour H ne peut pas être considéré comme un matériau pouzzolanique car possède un indice d'activité  $< 0,67$ . Or au cours du temps l'on observe une progression des indices d'activité, Il est possible après 45, 90, ou 1 an on observe une progression de l'indice d'activité de H. Il ressort de la que MK est le matériau le plus pouzzolanique au 28<sup>ième</sup> jour (Figure 16).

Conclusion: Le traitement thermique améliore l'activité pouzzolanique des matériaux argileux K et H. L'activité pouzzolanique des différents matériaux augmentent avec l'âge. Les matériaux K, MK, MH peuvent être considérés comme des matériaux pouzzolaniques au 28<sup>ième</sup> jour. Il serait intéressant d'apprécier cet activité pouzzolanique après 3 mois, voire 1 an.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude visait à comparer l'influence de la structure cristalline de deux minéraux argileux de type 1/1 sur leur pouvoir pouzzolanique. Pour ce faire, nous avons considéré deux matériaux argileux, l'un fourni par un partenaire du secteur des minéraux et l'autre provenant de Balengou (Région de l'Ouest Cameroun). Ces deux matériaux ont subi une caractérisation physico-chimique par les analyses chimique (à l'ICP) et minéralogique (ATG/ ATD, DRX et Spectrométrie IR), la mesure de la surface spécifique (BET), la mesure de la cristallinité et le test de pouzzolanité.

Les résultats obtenus montrent que:

- les deux matériaux argileux dénommés K et H en étude ont comme minéraux argileux principaux la kaolinite et l'halloysite. Les principaux minéraux associés sont le quartz et l'hématite (très peu dans H), la gibbsite et l'illite (dans K) et l'anatase et la muscovite (dans H);
- la kaolinite et l'halloysite associée respectivement aux matériaux K et H ont chacune une cristallinité médiocre, mais le degré de désordre est plus élevé dans la kaolinite que dans l'halloysite, la présence de la gibbsite en proportion importante (28,24 %) dans K ayant eu une influence très significative sur son pouvoir pouzzolanique.
- la métakaolinite MK a pratiquement la même proportion de désordre dans sa structure que MH;
- le pouvoir pouzzolanique de H reste un peu controversé, puisque malgré le fait que la valeur de [% SiO<sub>2</sub> + % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] cadre dans les limites recommandées, son indice d'activité de résistance est de l'ordre de 0,5 inférieur à la valeur limite de 0,67;
- le traitement thermique améliore largement le pouvoir pouzzolanique des deux matériaux argileux;
- du point de vue chimique, MH apparaît comme celui qui est plus pouzzolanique que MK, par contre sur le plan de résistance mécanique c'est MK qui est le plus pouzzolanique au 28<sup>ième</sup> jour.

En conclusion nous pouvons dire que l'activité pouzzolanique observée sur les matériaux MK et MH font d'eux des matériaux qui peuvent être utilisés non seulement dans l'adsorption des métaux alcalins, mais aussi comme adjuvants dans les bétons et mortiers de ciment hydraulique. Leur proportion de phase amorphe et leur grande surface spécifique fait

d'eux des alumino-silicates utilisables comme matières premières dans le domaine des ciments géopolymères.

Pour la suite de nos travaux, nous comptons:

- étudier l'activité pouzzolanique au 90<sup>ième</sup> et après 1 ans enfin de voir la progression de celle-ci et d'apprécier nos matériaux dans les bétons;
- étudier l'activité pouzzolanique de la gibbsite et son degré de cristallinité;
- quantifier les oxydes amorphes intervenants au cours de cette réaction par analyse chimique des matériaux calcinés et bruts avant et après traitement basique;
- étudier la cinétique de la réaction pouzzolanique avec le temps;
- appliquer cela aux ciments géopolymères.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aliprandi G.** Matériaux réfractaires et céramiques techniques. *Septima Paris*, 1996.
- Ambroise J.** Elaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et étude de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques. *Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, (1984) 165 pp.
- Bayley S.W.** Polymorphism of the kaolin minerals. *American Mineralogist*, 48, (1963) 1196-12.
- Belamri Zehira.** Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT<sub>2</sub>, Mémoire de Magister en Science des matériaux, *Université Mentouri-Constantine, Algérie*, 2008.
- Bessenouci M. Z., E.N. Bibi Triki, S. Khelladi et A. Abene.** Approches théoriques de la conductivité thermique apparente du béton de pouzzolane à l'aide d'une modélisation des matériaux poreux. *Revue des Energies Renouvelables* 14, (2011) 427-440.
- Benkaddour Mokhtaria, Fatiha KAZI Aoual, Abdelaziz Semcha.** Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle. *Revue Nature et Technologie*. 01, (2009) 66-73.
- Bich Ch., J. Ambroise, J. Péra.** Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science* 44, (2009) 194-200.
- Boudchicha Mohamed Réda.** Étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-dolomite. *Thèse doctorat 3e cycle Université El-Hadj Lakhder -BATNA-, République Algérienne Démocratique et Populaire*. (2010) 145 pp.
- Boutterin C., J. Davidovits.** Réticulation Géopolymérique (LTGS) et Matériaux de Construction, *géopolymère*,.1, (2003) 79-88.
- Callère S., Hénin S., Rautureau M.** Minéralogie des argiles. *Tomes 1 et 2, Inra Actualités scientifiques et agronomiques, Masson Paris*, (1982) 184 pp.
- Cases J.M., Lietard O., Yvon J., Delon J. F.** "Etude des propriétés cristalochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées", *Bulletin de Minéralogie*, 105, (1982) 439-455.

- Chindaprasirt P., Rattanasak U.** Utilization of blended fluidized bed combustion (FBC) ash and pulverized coal combustion (PCC) fly ash in geopolymer. *Waste Management* 30, (2010) 667–672.
- Costanzo P.M., Giese R. F., Lipsicas Jr and M.** Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. the static structure. *Clays and Clay Mineral*, 32, (1984) 419-428;
- Davidovits J.** - *Geopolymer: inorganic polymeric new materials*, *Journal of Thermal Analysis and anatomy*.37, (1991) 1633-1656.
- Davidovits, J.** Geopolymer Chemistry and Applications. *Geopolymer, Institute, 3rd edition Hardcover* (2008) 2p.
- Decarreau Alain.** Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications. *Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, 1990.
- Donatello S., M. Tyrer, C. R. Cheeseman.** Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites* 32, (2010) 121–127.
- Dupain R., R. Lanchon, J. C. Saint-Arraman.** Granulats, Sols, Ciments, Bétons. © *Casteilla* (2000).
- Elimbi A., H. K. Tchakoute, D. Njopwouo.** Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials* 25, (2011) 2805–2812.
- Fabbri B., S. Gualtieri, C. Leonardi.** Modification induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of métakaolin. *Applied Clay Science*, 73, (2013) 2-10.
- Farmer W. C.** The infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society*, 4, (1974) 331-359.
- Grujić-Brojčín M., M. Šćepanović, Z. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović.** Infrared Study of Nonstoichiometric Anatase TiO<sub>2</sub> Nanopowders. *Science of Sintering*, 38, (2006) 183-189.
- He Changling, Emil Makovicky, Bjarne Osbaeck.** Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science* 9 (1994) 165-187.
- Hinckley D.N.** "Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina". *Clays and Clay Minerals. Il Nat Conf*, (1963) 229-235.
- Hlavay J., K. Jonas, Elek and J. Inczedy.** characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other

instrumental methods. Investigations on clay minerals, *clays and clay minerals*, 25, (1977) 451-456.

**Jouenne C. A.** Traité de céramiques et matériaux minéraux, *Septima. Paris.* (2001) 657 P

**Jouenne C. A.** Traité de céramique et de matériaux minéraux. *Septima*, (1990) 100-120.

**Joussein E., S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi and B. Delvaux.** Halloysite clay minerals. A review. *Clay Minerals* 40, (2005) 383–426.

**Jun OJIMA.** Determination of Crystalline Silica in Respirable Dust Sample by Infrared Spectrophotometry in the Presence of Interferences. *Journal of Occupational Health* 45, (2003) 94-103.

**Kakali G, Perraki T, Tsvivilis S, Badogiannis E.** Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* 20, (2001) 73–80.

**Khelifi Hamid, Arnaud Perrot, Thibaut Lecompte, Gilles Ausias.** Formulation de matériaux argileux stabilisés pour la fabrication de blocs constructifs extrudés. XXX<sup>e</sup>.

**Kim H. Tan.** Soi sampling, preparation and analysis. *Marcel Dekker, inc. New York.* (1996) 408 p.

**Komnitsas K., D. Zaharaki.** Geopolymereisation: a review and prospects for minerals industry. *Minerals engineering*, 20, (2007) 1261-1277.

**Kühnel R. A., H. J. Roorda and J. J. steensm.** The crystallinity of minerals-anew variable in pedogenetic processes: a study of goethite and associated silicates in laterites. *Clays and Clay Minerals*, 23, (1975) 349-354.

**Martin Cyr, Gilles Escadeillas.** Normalisation du métakaolin : pourquoi, comment ? XXIX<sup>e</sup> *Rencontres Universitaires de Génie Civil. Tlemcen, 29 au 31 Mai 2011.*

**Melo U. Chinje, Ndigui Billong.** Activité pouzzolanique des déchets de briques et de tuiles cuites. *Silicates Industrielles* 70, (2005) 1-2.

**Mestdagh M., Herbillon A. J., Rodrigue L. Rouxhet P. G.** Evaluation du rôle du fer structural sur la cristallinité des kaolinites. *Bulletin de Minéralogie*, 105, (1982) 457-466.

**Minato H., Aoki M.** Rate of transformation of halloysite to métahalloysite under hydrothermal conditions. *Developments in sedimentology* 27, (1979) 619-627.

**Mohamad A. Qtaitat, Ibrahim Naji Al-Trawneh.** Caractérisation of kaolinite of the Baten El-Gloul region/ south Jordan by infrared spectroscopy. *Spectrochimica acta part A*, 61, (2005) 1519-1523.

- Mohamed Said-Mansour, El-Hadj Kadri, Said Kenai, Mohamed Ghrici, Rachid Bennaceur.** Influence of calcined kaolin on mortar properties. *Construction and Building Materials* 25, (2011) 2275–2282.
- Murat M., Bachiorrini A.** Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin. *Bulletin de Minéralogie*, 105, (1982) 543-555.
- Murray H. H.** Structural variations of some kaolinites in relation to dehydrated halloysite. *American Mineralogist*, 39, (1954) 97-108.
- Mustafa A.M. Al Bakri, H. Kamarudin, A.K Omar, M.N. Norazian, C.M. Ruzaidi, and A. R. Rafiza.** The Effect Of Alkaline Activator Ratio On The Compressive Strength Of Fly Ash-Based Geopolymers. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5, (2011) 191-1922.
- Ndigui Billong.** Optimisation des propriétés des matériaux à base de liants chaux-pouzzolane: effet de la chaux hydratée, de l'hydroxyde de sodium, de l'eau et du sable ou de la latérite. *Thèse de PhD, Université de Yaoundé I*, (2011) 166 pp.
- Njopwouo Daniel.** Minéralogie et physico-Chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun) Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement di caoutchouc naturel. *Thèse PhD, Université de Yaoundé I N°2*, (1984) 306 pp.
- Njoya A., Ekodeck G. E., Nkoumbou C., Njopwouo D., Tchoua M. F.** Matériaux argileux au Cameroun: Gisement et exploitation. *Actes de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun. Yaoundé, 11-12 (2001)*, 13-30.
- Nkoumbou C., Njoya A., Njopwouo D., et Wandji R.** Intérêts économiques des matériaux argileux. *Acte de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux du Cameroun. Yaoundé, 11-12, (2001)* 1-12.
- Petr Ptáček, Dana Kubátová, Jaromír Havlica, Jiří Brandštetr, František Šoukal, Tomáš Opravil.** Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta* 501 (2010) 24–29.
- Ping Duan, Zhonghe Shui, Wei Chen, Chunhua Shen.** Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. *Construction and Building Materials*, 44, (2013) 1-6.
- Pooria Pasbakhsh, G. Jock Churchman, John L. Keeling.** Caractérisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibers fillers. *Applied Clay Science*, 74, (2013) 47-57.

- Prinya Chindaprasirt, Ubolluk Rattanasak.** Utilization of blended fluidized bed combustion (FBC) ash and pulverized coal combustion (PCC) fly ash in geopolymer. *Waste Management* 30, (2010) 667–672.
- Quantin P. et Mme A. Bouleau.** Détermination des constituants minéraux amorphes et crypto-cristallins d'andosols par l'analyse cinétique de leur dissolution par HCl et NaOH. *Association Française pour l'Etude du Sol. www.afes.fr- 2010.*
- Rachida Idir.** Mécanismes d'action des fines et des granulats de verre sur la réaction alcali-silice et la réaction pouzzolanique. Thèse de PhD. Université de toulouse. France. (2009) 292 pp.
- Rafat Siddique, Juvas Klaus.** Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science* 43, (2009) 392–400.
- Rashad Alaa M.** Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition- a comprehensive overview. *Construction and building materials* 41, (2013) 303-318.
- Robert L. Day et Caijun Shi.** Influence of the finess of pouzzolanon the strength of lime natural-pouzzolan cement paste. *Cement and Concrete*, 24, (1994) 1485-1491;
- Rodrigo Fernandez, Fernando Martirena, Karen L. Scrivener.** The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research* 41, (2011) 113-122.
- Rollet A. P., Bouazir R.** L'analyse thermique. Les changements de phases. *Tome 1 Paris Gauthiers-Villars, (1972) 357p.*
- Rozynek Zbigniew, Tomáš Zacher, Marián Janek, Mária Čaplovičová, Jon Otto Fossum.** Electric-field-induced structuring and rheological properties of kaolinite and halloysite. *Applied Clay Science* 77–78, (2013) 1–9.
- Salvador S.** Pouzzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products. *Cement and Concrete Composites* 25, (1995) 102–112.
- Sanchez M. I. de Rojas and M. Frias.** The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 26, (1996) 203-213.
- Sei J.** Etude de matériaux de dimensionnalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire. *Thèse, Université de Montpellier, (1998) 190 pp.*

- Shi Caijun.** An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans. *Civil Engineer*. 28, (2001)778–786.
- Shvarzman A., K. Kovler, G. S. Grader, G. E. Shter.** The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research* 33, (2003) 405–416.
- Soro N. S., P. Blanchart, J. P. Bonnet, J. M. Gaillard, M. Huger and A. Touré.** Sintering of kaolin in presence of ferric compound: Study by ultrasonic echography. *J. Phys. IV France* 123 (2005) 131-135.
- Srinivasan N. R.** "Probable factors governing pozzolanic action". *Silicate. Industriel. Research*, 15 A, (1956) 500-504.
- Stuart A. Fysh and Peter M. Fredericks.** Fourier transform infrared studies of aluminous goethites and hematites. *Clays and Clay Mineral*, 5, (1983) 377-382.
- Suppachai Sinthaworn, Pichai Nimityongskul.** Effects of temperature and alkaline solution on electrical conductivity measurements of pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research* 13, (2011) 622-627.
- Tchakoute H. Kouamo, J. A. Mbey, A. Elimbi, B. B. Kenne Dikko, D. Njopwouo.** Synthesis of volcanic ash-based geopolymer mortars by fusion method: Effects of adding metakaolin to fused volcanic ash. *Ceramics International* 39, (2013) 1613–1621.
- Tchakoute H. Kouamo, J.A. Mbey, A. Elimbi, B.B. Kenne Dikko, D. Njopwouo.** Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of  $Al_2O_3 / Na_2O$  molar ratio of soda–volcanic ash. *Ceramics International* 39, (2013) 269–276.
- Tchakouté Hervé.** Elaboration et caractérisation des ciments géopolymères à base de scories volcaniques. Thèse de PhD. *Université de Yaoundé I*, (2013) 189p.
- Tironi Alejandra, A. Trezza Monica, N. Scian Alberto, F. Irassar Edgardo.** Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement & Concrete Composites* (2013).
- Tucker M.E.** Sedimentary petrology. An introduction. *Blackwell* (1981).
- Vizcayno C., R. M. de Gutiérrez, R. Castello, E. Rodriguez, C.E. Guerrero.** Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Applied Clay Science* 49, (2010) 405–413.
- Venuat Michel.** La pratique des ciments mortiers et bétons, Tomes :Pratique du bétonnage, pathologie et applications. *Moniteur*, (1989).

- Yariv S.** Infrared study of the interaction between cesium chloride and kaolinite. *J. Chemical. Society*, 71, (1975) 674-684.
- Yu Li, Yuan Yao, Xiaoming Liu, Henghu Su, Wen Ni.** Improvement on pozzolanic reactivity of coal gangue by integrated thermal and chemical activation. *Fuel* (2013) [doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.010](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.010).
- Yvon J., P. Garin, J. F. Delon, J. M. Cases.** «Valorisation des argiles kaolinitiques de Charente dans le caoutchouc naturel », *Bull. Minerals.*, (1982) 105.
- Zhang Chengzhi, Wang Aiqin, Tang Mingshu.** The filling role of pozzolanic material. *Cement and Concrete Research*, 26, (1996) 943-947.
- Zivica Vladimir, Martin T. Palou, Tomáš Ifka, E. Bágel.** High strength metahalosite based geopolymer. 2013, [.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.034](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.034).

## ANNEXES

### ANNEXE 1 : Protocole de l'essai chapelle par Denis Bezard

**Principe** : il est basé sur la détermination d'une quantité fixe de calcium hydroxyde fixé par les matériaux pouzzolaniques après 16 heures de temps.

**Matériels utilisé :**

- Dispositif de montage à reflux constitué de : un réfrigérant, un ballon de 2000 ml, une plaque chauffante et agitante, un thermomètre de 0 à 300 °C, un barreau aimanté, une pince à trois doigts, un support ;
- un bain marie dans lequel est introduit le ballon pour le chauffage ;
- Une burette de 50 mL monté sur un support;
- une fiole de 500 mL;
- une fiole de 250 mL;
- une pipette 10 mL;
- des éprouvettes de 100 mL, 50 mL, 10 mL;
- des bocaux conservateurs de solutions de 1000 mL;
- une balance à précision de 0.001 g;
- 6 réacteurs de 1000 mL.

**Matériaux utilisé**

- la chaux vive (CaO) acheté sur le marché;
- de l'eau distillée venant du laboratoire de macromolécule de l'Université;
- la solution de saccharose (mélange dans une fiole de 250 mL 60 g de saccharose et de l'eau distillée) provenant du laboratoire de Chimie théorique de l'université;
- matériaux argileux : kaolins bruts (H, K) et kaolins calcinés (MK et MH) conservés au laboratoire après traitement physique et thermique pour les calcinés;
- solution d'acide chlorhydrique 0,1 N (préparée à partir d'une solution mère de HCl 30-33 % venant de la cave à produit chimique, de masse volumique apparente 1,11 kg /m<sup>3</sup>).

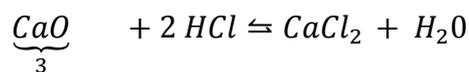
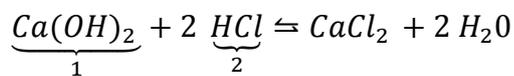
**Protocole**

1-prélever 1 g de matériau argileux, introduire dans le ballon, y verser 250 mL d'eau distiller et introduire 2 g de chaux vive.

2- introduire le barreau aimanté et porter à ébullition. Le thermomètre est introduit dans le bain marie pour prendre la température de chauffe;

- 3- vérifier que la température est comprise entre  $85 \pm 5$  °C, et agiter le milieu.
- 4-après 16 heures de chauffe sous un réfrigérant ascendant du fait de la lenteur de l'activité pouzzolanique refroidir la suspension à température ambiante ;
- 5- préparer la solution de saccharose et introduire dans le réacteur de 1000 mL, puis y verser la solution préalablement chauffée;
- 6-porter le mélange à chaux pendant 15 min en agitant et filtrer la solution;
- 7-le filtrat obtenue est dosé par dosage volumétrique avec la solution d'acide chlorhydrique de normalité 0,1 N;
- 8-déterminer la quantité qui a réagi. La différence entre la quantité de chaux introduite et celle restante permet de savoir la quantité fixée.

**Equation du dosage**



- Masse de chaux du test à blanc; pour 0,1 N de HCl

$$\text{Masse de } CaO = \frac{V_2}{2} * 56$$

$$\text{Masse de } CaO = 15,6 * 56 / 2$$

- masse de chaux fixée par chaque échantillon

Les quantités ont été évaluées par l'équation suivante:

Pour un gramme d'échantillon d'argile et deux grammes de chaux on a:

$$\text{Masse de } Ca(OH)_2 \text{ fixée} = 2X \frac{(V_1 - V_2)X 74}{V_1 X 56} X 1000 \text{ (mg)}$$

$V_1$  le volume de HCl à l'équivalent du test à blanc

$V_2$  le volume de HCl en présence d'un échantillon de matériau argileux

## ANNEXE 2 : Analyse minéralogique des différents matériaux argileux

Le diffractogramme de rayons X de K (Figure 6) permet de mettre en évidence la présence de minéraux tels que :

- **Kaolinite** ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) raies à 7,18Å ; 3,58Å ; 2,57Å ; 2,50Å ; 2,28Å ; 2,17Å ; 2,05Å ; 1,92Å ; 1,49Å (Fiche J.C.P.D.S : 14-164);

- **Gibbsite** ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) avec des raies à 4,85 Å ; 4,38 Å ; 4,32 Å ; 3,19 Å ; 3,11 Å ; 2,45 Å ; 2,42 Å ; 2,39 Å ; 2,282 Å ; 2,284 Å ; 2,17 Å ; 2,05 Å ; 1,99 Å ; 1,92 Å ; 1,75 Å ; 1,68 Å ; 1,54 Å ; 1,49 Å ; 1,459 Å ; 1,414 Å ; 1,40 Å ; 1,38 Å ; 1,37 Å (Fiche J.C.P.D.S : 7-324);
- **Illite** [ $\text{K}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2(\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{OH})$ ] avec les raies à 10,05 Å ; 4,48 Å ; 3,34 Å ; 2,42 Å ; 2,17 Å ; 1,99 Å ; 1,67 Å ; 1,54 Å ; 1,45 Å (Fiche J.C.P.D.S : 9-343);
- **Quartz** ( $\text{SiO}_2$ ) avec des raies à 4,21 Å ; 3,34 Å ; 2,45 Å ; 2,28 Å ; 2,13 Å ; 1,99 Å ; 1,819 Å ; 1,818 Å ; 1,67 Å ; 1,54 Å ; 1,459 Å ; 1,454 Å ; 1,414 Å ; 1,38 Å ; 1,37 Å ; 1,25 Å (Fiche J.C.P.D.S : 5-490);
- **Anatase** ( $\text{TiO}_2$ ) avec les raies à (en Å): 3,58 ; 1,92 ; 2,39 et 1,68 (fiche J.C.P.D.S 4-447).

Le diffractogramme de rayons X de MK (Figure 6) permet de mettre en évidence la présence de minéraux tels que:

- **Illite** [ $\text{K}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2(\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{OH})$ ] avec les raies à 10,8 Å ; 2,23 Å ; 1,98 Å (Fiche J.C.P.D.S : 9-343) ;
- **Quartz** [ $\text{SiO}_2$ ] raies à 4,26 Å ; 3,34 Å ; 2,45 Å ; 2,28 Å ; 2,13 Å ; 1,99 Å ; 1,819 Å ; 1,69 Å ; 1,54 Å ; 1,47 Å ; 1,38 Å ; 1,37 Å ; 1,25 Å ; 1,23 Å ; 1,20 Å (Fiche J.C.P.D.S : 5-490) ;
- **Anatase** ( $\text{TiO}_2$ ) dont les raies sont à (en Å): 3,53; 1,89 ; 2,38 et 1,68 (fiche ASTM 4-447).

Le diffractogramme de rayons X de H (Figure 6) permet de mettre en évidence la présence de minéraux tels que :

- **Halloysite** [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_5$ ] avec les raies à 7,33 Å ; 4,46 Å ; 3,65 Å ; 2,58 Å ; 2,52 Å ; 2,45 Å ; 1,98 Å ; 1,68 Å ; 1,67 Å ; 1,49 Å ; 1,47 Å (Fiche J.C.P.D.S : 13-375) ;
- **Quartz** [ $\text{SiO}_2$ ] avec des raies à 4,26 Å ; 3,34 Å ; 2,45 Å ; 2,28 Å ; 2,23 Å ; 2,12 Å ; 1,98 Å ; 1,82 Å ; 1,67 Å ; 1,54 Å ; 1,38 Å ; 1,37 Å ; 1,28 Å ; 1,25 Å ; 1,24 Å ; 1,19 Å (Fiche J.C.P.D.S : 5-349) ;
- **Hématite** [ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] avec les raies à 1,67 Å ; 2,57 Å ; 2,28 Å ; 2,23 Å ; 1,82 Å ; 1,65 Å ; et 1,46 Å (Fiche J.C.P.D.S : 13-534) ;
- **Muscovite** [ $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] avec les raies à 5,03 Å ; 4,46 Å ; 3,87 Å ; 3,25 Å ; 3,03 Å ; 2,58 Å ; 2,52 Å ; 2,45 Å ; 2,23 Å ; 1,98 Å ; 1,67 Å ; 1,49 Å (Fiche J.C.P.D.S : 7-32).

Le diffractogramme de rayons X de MH (Figure 6) permet de mettre en évidence la présence de:

- **Quartz** [ $\text{SiO}_2$ ] avec des raies à 4,26 Å ; 3,34 Å ; 2,45 Å ; 2,28 Å ; 2,23 Å ; 2,12 Å ; 1,98 Å ; 1,82 Å ; 1,67 Å ; 1,54 Å ; 1,38 Å ; 1,37 Å ; 1,28 Å ; 1,25 Å ; 1,24 Å ; 1,19 Å (Fiche J.C.P.D.S : 5-349);
- **Hématite** [ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] avec les raies à 1,67 Å; 2,57 Å; 2,28 Å; 2,23 Å ; 1,82 Å ; 1,65Å ; et 1,46 Å (Fiche J.C.P.D.S : 13-5);
- **Muscovite** [ $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] avec las raies à 3,24 Å ; 2,23 Å ; 1,98Å ; 1,67 Å ;1,49Å (Fiche J.C.P.D.S: 7-32).

### ANNEXE 3 : Photos du matériel de laboratoire et mortiers



**Etuve**



**Malaxeur**



**Four électrique programmable**



**Presse électro-hydraulique**



**Broyeur à Boulets**



**Centrifugeuse**



**Pile de tamis en granulométrie**



**Appareil du chauffage à reflux**



**Conservation des mortiers**