



HAL
open science

Caractérisation de la réactivité des matières premières minérales pour le développement d'un liant minéral anti-feu à base d'argilite

Essey Noel N'Guessan

► **To cite this version:**

Essey Noel N'Guessan. Caractérisation de la réactivité des matières premières minérales pour le développement d'un liant minéral anti-feu à base d'argilite. Minéralogie. Université de Limoges, 2021. Français. NNT : 2021LIMO0049 . tel-04035573

HAL Id: tel-04035573

<https://theses.hal.science/tel-04035573>

Submitted on 18 Mar 2023

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

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

Université de Limoges

ED 614 - Chimie, Environnement, Géosciences, Agrosiences (CEGA)
PEIRENE

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Spécialité Eau Sol Environnement

Présentée et soutenue par
N'GUESSAN Essey Noel Franck Aymon

Le 17 Mars 2021

Caractérisation de la réactivité des matières premières minérales pour le développement d'un liant minéral anti-feu à base d'argilite

Thèse dirigée par :

M. Emmanuel Joussein, Pr, Laboratoire PEIRENE-EAU E2LIM, Université de Limoges
Mme. Alexandra Courtin-Nomade, Pr, Laboratoire GEOPS, Université Paris Saclay

JURY :

Rapporteurs

M. François Martin, Pr, Laboratoire GET, Université Paul Sabatier Toulouse 3
M. Dimitri Deneele, Dir. recherche, IMN, Université de Nantes

Examineurs

Mme. Anne Gaudin, MCF, LPG, Université de Nantes
Mme. Delphine Charpentier, MCF, LCE, Université de Franche-Comté
Mme. Nathalie Texier-Mandoki, Ingénieur matériaux pour l'énergie, Andra
Mme. Sylvie Rossignol, Pr, IRCER, Université de Limoges

Dédicace

Je dédie ce travail à ma famille, mes amis du « conseil », mes amis de la danse et du monde entier. Une pensée spéciale à tous ceux à qui la société a collé une étiquette de « loser » et qui ont malheureusement accepté cette contre-vérité. Cette thèse est dédiée à ceux de ma génération qui nous ont quittés trop tôt, à ces talents gâchés, à toutes ces solutions aux maux et problèmes de l'humanité qui sont enterrées avec leurs porteurs ou « esprits brillants » dans les cimetières.

Celui qui est capable de traiter durement son corps est capable de repousser ses limites.

Moïse Mbiyé

Remerciements

Ce travail est le fruit de plusieurs jours et nuits de recherches acharnés. Il m'a permis de me surpasser, d'en apprendre un peu plus sur moi et de découvrir beaucoup de trésors cachés. Merci Seigneur de m'y avoir aidé.

Avant toute chose, je tiens à remercier comme il se doit mes directeurs de thèses, les professeurs Emmanuel Joussein et Alexandra Courtin-Nomade. Merci infiniment pour cette ineffable confiance à mon égard. Merci pour toute la latitude que vous m'avez accordée et ce, dès le début de la thèse. Merci de m'avoir poussé à faire toujours plus, à donner le meilleur de moi quel que soit le projet (rapport, présentation, expériences...). Merci également à toi Maryline Soubrand pour l'attention, les conseils avisés et les orientations. Merci à tous les trois pour votre disponibilité et pour toutes les fois où vous avez pris des coups pour moi et m'avez défendu à juste titre face aux critiques. J'espère qu'avec le recul, vous n'êtes pas déçu d'avoir parié sur moi.

Je remercie toutes les personnalités qui ont bien voulu participer à mon Jury de thèse. J'exprime ma reconnaissance envers mes examinateurs de thèse, les maitres de conférences Anne Gaudin et Delphine Charpentier, respectivement à l'Université de Nantes et à l'Université de Franche-Comté. Je remercie aussi François Martin, professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et Dimitri Deneele, directeur de recherche à l'Université de Nantes de me faire l'honneur d'être mes rapporteurs de thèse. Remerciement particulier aux invités de thèse qui sont Nathalie Texier-Mandoki, Ingénieur matériaux pour l'énergie à l'Andra et Sylvie Rossignol, professeur à l'Université de Limoges.

Un grand merci à l'Andra pour le financement de ces travaux de recherche, de même qu'à tous les collaborateurs ayant intervenu dans le projet INIFUGE. Je ne manquerai pas de remercier tous les membres des laboratoires qui m'ont accueilli de Paris à Marseille. Je remercie par la même occasion tout le personnel du laboratoire Peirene. Merci pour la bonne humeur de chacun et l'attention dont m'a témoigné chacun d'entre vous. Un chaleureux remerciement à Patrice, Karine, Manue, Loulou, Diep, Maya, Anne-Lyse, Sylvain, Matthias, Sophie ...

Spécial remerciement à tous ceux qui m'ont soutenu durant ce parcours, les amis de la danse et du monde entier, d'Israël au Canada, en passant par la Côte d'ivoire, et à qui je dédie également cette thèse. Merci particulièrement à mes parents, surtout à ma mère, cette femme formidable et courageuse. Merci aussi à ma douce et tendre Louise, mon meilleur ami Mélaine, mon ange gardien Guy, mon ami et aîné Evanes pour avoir été un socle, un réconfort et soutien dans chacun des moments de cette aventure.

Enfin, vu que nul n'est parfait, j'ai probablement oublié de remercier certaines personnes, mais ces quelques lignes sont pour vous. Merci à chacun d'entre vous, amis ou ennemis, pour avoir contribué à l'aboutissement de cette aventure. Merci à ceux qui de près ou de loin m'ont témoigné de leur soutien et admiration. Que Dieu se souvienne de vous, et vous rende au centuple ce que vous avez semé.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

Remerciements	5
Droits d'auteurs	6
Table des matières	7
Table des illustrations	10
Table des tableaux	15
INTRODUCTION	17
I. Contexte général.....	18
1. Problématique des déchets radioactifs en France	18
2. Missions de l'Andra.....	19
3. Intérêt du stockage en couches géologiques profondes	19
4. Projet Cigéo.....	21
II. Contexte et problématique de la thèse	23
1. Contexte de la thèse.....	23
2. Projet INIFUGE	23
3. Problématique de la thèse	24
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	27
Chapitre 1 : Sources argileuses aluminosilicatées	27
I. La kaolinite	28
1. Structure cristalline.....	28
2. Désordres structuraux et indice de cristallinité des kaolinites.....	30
3. Propriétés physico-chimiques	33
II. Les smectites.....	34
1. Structure cristalline.....	34
2. Désordres structuraux des smectites.....	35
3. Propriétés physico-chimiques	35
III. Gisements et applications industrielles de la kaolinite et la smectite	36
1. Gisements de kaolinites et smectites	36
2. Applications industrielles s.l. et focus sur les géopolymères	37
Chapitre 2 : Traitement thermique de sources argileuses aluminosilicatées	39
I. La métakaolinite.....	40
1. Traitement thermique de la kaolinite.....	40
2. Structure de la métakaolinite.....	41
II. La métasmectite dioctaédrique.....	43
1. Traitement thermique de la smectite dioctaédrique.....	43
2. Structure de la métasmectite dioctaédrique.....	44
III. Fabrication des méta-argiles aluminosilicatées	46
IV. Réactivité des méta-argiles aluminosilicatées	47
Chapitre 3 : Attaque alcaline de minéraux argileux.....	49
I. Attaque alcaline et conditions opératoires	50
1. Effet de la concentration	50
2. Effet de la nature du cation (K^+ vs Na^+)	51
3. Effet de la température.....	51
4. Rôle du rapport solide / liquide (S/L).....	52

II. Relation entre les mécanismes de dissolution et la nature des minéraux argileux étudiés	53
1. Cas de la kaolinite et de ses formes déshydroxylées	53
2. Cas des smectites et de ses formes déshydroxylées.....	54
3. Comparaison de réactivité entre sources aluminosilicatées	55
4. Précipitation de phases au cours de la dissolution.....	55
MATERIELS ET METHODES	57
I. Méthodes analytiques	58
1. Spectrométrie à émission atomique.....	58
2. Diffraction des rayons X.....	58
3. Spectroscopie infrarouge	59
4. Spectroscopie d'absorption de rayons X	60
5. Résonance magnétique nucléaire du solide.....	61
6. Microscopie électronique à balayage.....	61
7. Microscopie électronique à transmission.....	62
II. Choix des sources argileuses aluminosilicatées	63
III. Synthèse de sources aluminosilicatées	65
1. Protocoles de synthèse de kaolinite.....	65
2. Suivi de la synthèse et choix du composé.....	67
IV. Caractérisation des aluminosilicates utilisés pour les études de réactivité	68
1. Kaolinites.....	68
2. Smectites.....	71
3. Les méta-argiles	73
V. Protocole du traitement alcalin des aluminosilicates.....	81
RESULTATS	83
Chapitre 1 : Réactivité des kaolinites.....	83
1. Traitement alcalin des kaolinites.....	84
2. Minéralogie des résidus solides des kaolinites après traitement alcalin	87
3. Modifications structurales des kaolinites après le traitement alcalin.....	99
Conclusion partielle	106
Chapitre 2 : Réactivité des métakaolinites	107
1. Traitement alcalin des métakaolinites obtenues à 550 °C.....	108
2. Minéralogie des résidus solides des x-MK550 après traitement alcalin.....	111
3. Dissolution des x-MK550 après le traitement alcalin.....	118
4. Réactivité des métakaolinites de 450 à 850 °C en milieux alcalins.....	119
Conclusion partielle	126
Chapitre 3 : Réactivité des smectites	127
1. Traitement alcalin des smectites.....	128
2. Minéralogie des résidus solides des smectites après traitement alcalin.....	133
Conclusion partielle	139
Chapitre 4 : Réactivité des métasmectites.....	141
1. Cinétique de dissolution de Syn-1-MS900	142
2. Minéralogie des résidus solides de Syn-1-MS900 après traitement alcalin.....	144
3. Comparaison de réactivité à différentes températures entre les métasmectites.....	147
4. Caractérisation structurale des métasmectites après traitement alcalin	151
5. Analyses spectrales des résidus solides des métasmectites après traitement alcalin	154
Conclusion partielle	157

DISCUSSION	159
I. Comparaison de réactivité des aluminosilicates.....	160
1. Comparaison de réactivité entre kaolinite et smectite	160
2. Comparaison de réactivité après traitement thermique : cas des métakaolinites et métasmectites.....	161
II. Mécanisme de dissolution des aluminosilicates.....	165
1. Dissolution de la kaolinite.....	166
2. Dissolution de la smectite	170
CONCLUSION GENERALE, PERSPECTIVES ET PROPRIETE ANTIFEU DES GÉOPOLYMERES	171
Conclusion générale & Perspectives	172
Propriété antifeu des géopolymères	174
Références bibliographiques	175

Table des illustrations

<i>Figure 1: Inventaire des déchets radioactifs en France sur base des chiffres fin 2017 (Source: Inventaire national Andra – Les Essentiels 2019). a) répartition des déchets radioactifs par secteurs d'activités, b) répartition des volumes et niveaux de radioactivité des déchets français</i>	18
<i>Figure 2: Localisations de laboratoires souterrains dans le monde d'après Lebon (2009).....</i>	20
<i>Figure 3: Installations et fonctionnement de Cigéo. (source document interne Andra).....</i>	22
<i>Figure 4 : Vue en plan de la couche tétraédrique (a) et octaédrique (b) d'une kaolinite (Adapté de Warshaw et Roy 1961). Les lettres A, B, et C représentent les différentes positions octaédriques de l'aluminium avec C généralement vacant.</i>	29
<i>Figure 5 : Image des particules d'une kaolinite (KGa-1b) en microscopie électronique à transmission (MET).....</i>	29
<i>Figure 6: Structure cristalline d'une kaolinite.</i>	30
<i>Figure 7 : Représentation schématique des désordres structuraux dans les kaolinites a) KGa-2 et b) KGa-1b (Sakharov et al. 2016).....</i>	31
<i>Figure 8 : Méthode de détermination de l'indice HI à partir d'un diffractogramme des rayons X.....</i>	32
<i>Figure 9 : Méthode de détermination de l'indice AGFI à partir d'un diffractogramme des rayons X.</i>	32
<i>Figure 10 : Méthode de détermination de l'indice P2 à partir d'un spectre FTIR.....</i>	33
<i>Figure 11 : Structure cristalline d'une smectite dioctaédrique.</i>	35
<i>Figure 12 : Différents types de gisement de kaolinites.</i>	36
<i>Figure 13: Analyses thermiques différentielles (ATD) des kaolinites K1 (bonne cristallinité) et K2 (faible cristallinité) d'après Tironi et al. (2014).</i>	41
<i>Figure 14: Suivi RMN du traitement thermique d'une kaolinite d'après Massiot et al. (1995) a) RMN ²⁷Al et b) RMN ²⁹Si ; Voir texte pour IV, V, VI, Q³ et Q⁴.....</i>	42
<i>Figure 15: Structure d'une métakaolinite d'après Sanz et al. (1988). 1 à 5 correspondent au nombre de coordination de l'oxygène.</i>	43
<i>Figure 16 : Configuration Cis- et Trans-vacante dans la couche dioctaédrique des smectites (Adapté de Christidis 2011).</i>	44
<i>Figure 17 : Suivi RMN du traitement thermique d'une montmorillonite d'après Garg (2015). IV, V et VI représentent les coordinations de l'aluminium.</i>	45
<i>Figure 18 :Schématisation de la couche octaédrique avant traitement thermique d'une smectite cis-vacante et trans-vacante respectivement (a) et (c), puis après traitement thermique respectivement (b) et (d) (Adapté de Muller et al. 2000)</i>	45
<i>Figure 19 : Variation du degré de déshydroxylation d'une kaolinite en fonction du temps (Ilic et al. 2010).</i>	47
<i>Figure 20 : Réactivité de méta-argiles mise en évidence par test Chapelle (Hollanders et al. 2016). K1, K2, K3 des kaolinites de cristallinité différentes et décroissantes respectivement, H1 une halloysite, S1, S2, S3 des montmorillonites et I1 une illite.</i>	48
<i>Figure 21 : Impact de l'augmentation du rapport solide liquide lors de la dissolution d'une kaolinite (a) et d'une montmorillonite (b) dans 2 M de KOH à 80°C d'après Bauer et Berger (1998).....</i>	52
<i>Figure 22 : Schéma du MP-AES Agilent 4100 (adapté de Yoshida, 2013).</i>	58
<i>Figure 23 : Schéma du fonctionnement du DRX (a ; d'après Bouchet et al (2000)) et la loi de Bragg (b ; d'après Debray (2010)). d_{hkl} = moitié de la déviation, n = nombre entier appelé « ordre de diffraction », et λ est la longueur d'onde des rayons X.....</i>	59

<i>Figure 24 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du laboratoire PEIRENE-EAU de l'Université de Limoges.</i>	60
<i>Figure 25 : Microscope électronique à balayage (MEB) de la plateforme CARMALIM de l'Université de Limoges.</i>	62
<i>Figure 26 : Microscope électronique à transmission (MET) du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille.</i>	63
<i>Figure 27 : Evolution de la concentration en [Al] et [Si] résiduel dans les solutions de synthèse.</i>	67
<i>Figure 28 : Caractérisation des kaolinites synthétiques au cours du temps de synthèse par DRX (a) et MET après 1,5 jours (b) et 7 jours de synthèse (c).</i>	68
<i>Figure 29 : Caractérisation des kaolinites utilisées dans cette étude. Analyses DRX (a), FTIR (b) et MET (c).</i>	69
<i>Figure 30 : Distribution de taille des particules de kaolinites obtenue à partir des images MET.</i>	70
<i>Figure 31 : Caractérisation des smectites étudiées. (a) par DRX, (b) par FTIR. En rouge et bleu, la smectite STX-1 avant et après dissolution de l'opale-CT. En noir, la smectite Syn-1.</i>	72
<i>Figure 32 : Diffractogrammes des rayons X des métakaolinites obtenues entre 450 et 850 °C à partir des kaolinites SynKaol (a), KGa-1b (b) et KGa-2 (c). TiO₂ = Anatase, SiO₂ = Quartz.</i>	74
<i>Figure 33 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) des métakaolinites obtenues entre 450 et 850 °C à partir des kaolinites SynKaol (a), KGa-1b (b) et KGa-2 (c).</i>	76
<i>Figure 34 : Diffractogrammes des rayons X des métasmectites obtenues entre 600 et 1000 °C à partir des smectites Syn-1 (a) et K24-STx-1 (b). boeh = boehmite, mul = mullite, Spin = spinelle, SiO₂ = quartz.</i>	79
<i>Figure 35 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) des métasmectites obtenues entre 600 et 1000 °C à partir des smectites Syn-1 (a) et K24-STx-1 (b).</i>	80
<i>Figure 36 : Schéma bilan de la méthodologie suivie au cours de cette étude.</i>	82
<i>Figure 37 : Concentrations en solution d'aluminium (a) et de silicium (b) au cours du traitement alcalin des kaolinites dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C pendant 24 h. Les lignes reliant les points donnent une idée de la réactivité de chaque kaolinite mais n'ont aucune signification mathématique.</i>	85
<i>Figure 38 : Evolution du rapport Si/Al en solution au cours du temps après traitement des kaolinites dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C. La ligne en pointillé représente la valeur initiale du rapport Si/Al dans les kaolinites.</i>	86
<i>Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides des kaolinites après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). Chab-Na = Chabazite-Na, Zeol-A = Zéolite-A, Los = Losod (type de zéolite-A).</i>	89
<i>Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de la SynKaol après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. Chab-Na = Chabazite-Na, Zeol-A = Zéolite-A.</i>	90
<i>Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de la KGa-1b après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. Los = Losod (type de zéolite-A).</i>	91
<i>Figure 42 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de la KGa-2 après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. Los = Losod (type de zéolite-A).</i>	92
<i>Figure 43 : Observations MEB réalisées sur les kaolinites de référence. (a) et (c) représentent respectivement KGa-1b et KGa-2 avant traitement alcalin. (b) et (d) représentent respectivement les</i>	

<i>résidus solides de KGa-1b et KGa-2 après 24 h de traitement dans 2 M NaOH à 80 °C. Les structures en « pelote de laine » correspondent au losod (type de zéolite-A).</i>	93
<i>Figure 44 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides des kaolinites après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune).</i>	95
<i>Figure 45 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de la SynKaol après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	96
<i>Figure 46 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de la KGa-1b après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	97
<i>Figure 47 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de la KGa-2 après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	98
<i>Figure 48 : Caractérisations XANES réalisées au seuil K du Al et Si des résidus solides de KGa-1b (a et b) et KGa-2 (c et d) après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (rouge), NaOH (marron) et KOH + NaOH (rose). La courbe en pointillé représente l'orthoclase utilisée comme référence pour les corrections au seuil K du Al et Si.</i>	100
<i>Figure 49 : Spectres ²⁷Al RMN MAS des résidus solides de KGa-1b (A et B) et KGa-2 (C et D) obtenus après traitement dans 2 M de solutions alcalines à 80 °C. a) Kaolinite brute, b) 6 h dans KOH+NaOH, c) 24 h dans KOH+NaOH, d) 6 h dans KOH, e) 24 h dans KOH, f) 6 h dans NaOH, g) 24 h dans NaOH.</i>	101
<i>Figure 50 : Spectres ²⁷Al RMN MAS des résidus solides de SynKaol obtenus après traitement dans 2 M de solutions alcalines à 80 °C (A). Agrandissement de la région -10 à 30 ppm (B), Agrandissement de la région 45 à 80 ppm (C).</i>	102
<i>Figure 51 : Exemples de spectre MQMAS obtenu sur KGa-1b après 24 h dans 2 M NaOH (à gauche) et spectre MQMAS déconvolué de la bande de Al^{IV} (à droite).</i>	103
<i>Figure 52 : Images MET réalisées sur les kaolinites SynKaol, KGa-1b et KGa-2 avant (a) et après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (b) et NaOH (c).</i>	104
<i>Figure 53 : Images MET réalisées sur KGa-1b (a) et KGa-2 (b) après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH + NaOH.</i>	105
<i>Figure 54 : Concentrations en solution d'aluminium (A) et de silicium (B) au cours du traitement alcalin des x-MK550 à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH pendant 30 min. Les lignes reliant les points donnent une idée de la réactivité de chaque métakaolinite mais n'ont aucune signification mathématique.</i>	109
<i>Figure 55 : Evolution du rapport Si/Al en solution au cours du temps après traitement des x-MK550 dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C. Les lignes en pointillé représentent la valeur initiale du rapport molaire Si/Al dans les métakaolinites.</i>	110
<i>Figure 56 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de SynKaol-MK550 (a), KGa-1b-MK550 (b) et KGa-2-MK550 (c) après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). Tr = Trona (carbonate), Zeol A = Zéolite A, TiO₂ = Anatase, SiO₂ = Quartz.</i>	112
<i>Figure 57 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de SynKaol-MK500 (a), KGa-1b-MK500 (b) et KGa-2-MK500 (c) après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune).</i>	114
<i>Figure 58 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de SynKaol-MK550 au cours du temps de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	115
<i>Figure 59 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de KGa-1b-MK550 au cours du temps de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	116
<i>Figure 60 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de KGa-2-MK550 au cours du temps de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	117

<i>Figure 61: Images MET obtenues sur KGa-1b-MK500 et KGa-2-MK500 avant (a) et après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (b) et NaOH (c).</i>	118
<i>Figure 62 : Comparaison des réactivités entre les métakaolinites fabriquées entre 450 et 850 °C sur la base de la quantité d'aluminium relarguée en solution normalisée à la quantité initiale d'aluminium dans chaque métakaolinite. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Al] dans les métakaolinites sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des kaolinites.</i>	120
<i>Figure 63 : Comparaison des réactivités entre les métakaolinites fabriquées entre 450 et 850 °C sur la base de la quantité de silicium relarguée en solution normalisée à la quantité initiale de silicium dans chaque métakaolinite. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Si] dans les métakaolinites sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des kaolinites.</i>	121
<i>Figure 64 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de SynKaol-MKt après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	123
<i>Figure 65 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de KGa-1b-MKt après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	124
<i>Figure 66 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de KGa-2-MKt après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	125
<i>Figure 67 : Concentration d'aluminium (a) et de silicium (b) relargué par Syn-1 et K24-STx-1 au cours du traitement alcalin à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH pendant 24 h. Les lignes reliant les points donnent une idée de la quantité d'élément relargué par chaque smectite mais ne présentent en aucun cas une signification mathématique.</i>	129
<i>Figure 68 : Normalisation des concentrations d'éléments relargués en solution au cours du temps avec les concentrations initiales dans les smectites Syn-1 et K24-STx-1. (A) rapport d'aluminium, (b) rapport de silicium. Les lignes reliant les points donnent une idée de la réactivité de chaque smectite mais ne présentent en aucun cas une signification mathématique. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Al] et [Si] dans la K24-STx-1 sont théoriques et calculées en tenant compte de sa purification.</i>	130
<i>Figure 69 : Evolution du rapport Si/Al en solution au cours du temps après traitement des smectites Syn-1 et K24-STx-1 à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. Les lignes en pointillé représentent la valeur initiale du rapport molaire Si/Al dans la phase solide soit 1,1 pour Syn-1 et 2,6 pour K24-STx-1.</i>	131
<i>Figure 70 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de Syn-1 et K24-STx-1 après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). K₂CO₃ / Na₂CO₃ = carbonates potassique ou sodique. Zeol-A = Zéolite-A.</i>	133
<i>Figure 71 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de Syn-1 après 6 h (bleue), 12 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. K₂CO₃ / Na₂CO₃ = carbonates potassique ou sodique. Zeol-A = Zéolite-A.</i>	134
<i>Figure 72 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de K24-STx-1 après 3 h (bleue), 12 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. K₂CO₃ / Na₂CO₃ = carbonates potassique ou sodique.</i>	135
<i>Figure 73 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de Syn-1 et K24-STx-1 après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune).</i>	136
<i>Figure 74 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de Syn-1 après 6 h (bleue), 12 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	137
<i>Figure 75 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de K24-STx-1 après 3 h (bleue), 12 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	138

- Figure 76 : Concentration d'aluminium (a) et de silicium (b) relarguée par Syn-1-MS900 au cours du temps dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (orange) et KOH + NaOH (gris) à 80 °C. (c) Evolution du rapport Si/Al relargué par Syn-1-MS900 au cours du temps. La ligne en pointillé représente la valeur initiale du rapport Si/Al dans la Syn-1-MS900..... 143
- Figure 77 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) de Syn-1-MS900 avant (rouge) et après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). K_2CO_3 = carbonates de potassium; Tr = Trona. 144
- Figure 78 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) des résidus solides de Syn-1-MS900 après différents pas de temps dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C. 146
- Figure 79 : Comparaison de réactivité entre les métasmeectites fabriquées entre 600 et 1000 °C à partir de la Syn-1 et K24-STx-1 après 3 h de traitement dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (orange) et KOH + NaOH (gris). [Al] relargué (a) et [Si] relargué (b) par les métasmeectites en solution. 148
- Figure 80 : Proportion de Al relargué (a) et Si relargué (b) par les métasmeectites fabriquées entre 600 et 1000 °C à partir de Syn-1 et K24-STx-1 après 3 h de traitement dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (orange) et KOH + NaOH (gris). Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Si] et [Al] dans les métasmeectites sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des smectites Syn-1 et K24-STx-1. 150
- Figure 81 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) des métasmeectites préparées 700 °C (a), 800 °C (b) et 900 °C (c) à partir de la K24-STx-1 après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). K_2CO_3 = carbonates de potassium; Na_2CO_3 = Carbonates de sodium ; SiO_2 = Quartz ; Tr = Trona ($Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$). 152
- Figure 82 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) des métasmeectites préparées 800 °C (a), 900 °C (b) et 950 °C (c) à partir de la Syn-1 après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). K_2CO_3 = carbonates de potassium; Tr = Trona ($Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$). 153
- Figure 83 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) réalisée sur les résidus solides de K24-STx-1-MSt (a) (« t » représentant la température de déshydroxylation variant entre 600 et 1000 °C) après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (b), NaOH (c) et KOH + NaOH (d). 155
- Figure 84 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) réalisée sur les résidus solides de Syn-1-MSt (a) (« t » représentant la température de déshydroxylation variant entre 600 et 1000 °C) après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (b), NaOH (c) et KOH + NaOH (d). 156
- Figure 85: Taux moyen de dissolution des aluminosilicates dans 2 M de solutions alcalines à 80 °C. (a) Taux moyen de silicium relargué dans 2 M NaOH par des aluminosilicates. * = sans traitement thermique c'est-à-dire cas de la kaolinite et la smectite. Les lignes reliant les points donnent une idée de l'évolution du rapport Si/Al mais n'ont aucune signification mathématique. 162
- Figure 86: Réactivité maximale des aluminosilicates dans 2 M de solutions alcalines à 80 °C. (a) Proportion maximale de silicium relargué dans 2 M NaOH par des aluminosilicates. * = sans traitement thermique c'est-à-dire cas de la kaolinite et la smectite. Les lignes reliant les points donnent une idée de l'évolution du rapport Si/Al mais n'ont aucune signification mathématique. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Si] dans les méta-argiles sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des argiles. 163
- Figure 87 : Réactivité d'aluminosilicates en milieux alcalins d'après certains auteurs : (a) Bauer et Berger (1998), (b) Garg et Skibsted (2019a), KGa-2 = kaolinite de référence, SAz-2 = montmorillonite de référence. Les lignes reliant les points donnent une idée de l'évolution du rapport Si/Al mais n'ont aucune signification mathématique. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Si] dans les méta-argiles sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des argiles. 164
- Figure 88 : Structure de la kaolinite sous différents angles avant et après traitement dans KOH. 168
- Figure 89 : Structure de la kaolinite sous différents angles avant et après traitement dans NaOH. .. 169

Table des tableaux

<i>Tableau 1 : Exemple de composition chimique des kaolinites naturelles selon certains auteurs.</i>	<i>34</i>
<i>Tableau 2 : Exemple de composition chimique des smectites (source : base de données en ligne : http://webmineral.com/).</i>	<i>36</i>
<i>Tableau 3 : Caractéristiques de différents fours d'industries selon le fonctionnement d'Imerys d'après Soleil-Raynaut (2019).</i>	<i>46</i>
<i>Tableau 4 : Analyses chimiques, valeurs de CEC et surfaces spécifiques (SSA) des argiles de référence étudiées (d'après les données de Mermut et Cano, (2001) et d'articles associés publiés par la Clay Mineral Society). n.d. = non détecté ; * = rapport molaire ; † mesure de CEC au baryum, cette valeur est de 140 avec la méthode ammonium.</i>	<i>64</i>
<i>Tableau 5 : Récapitulatif des différents essais de synthèse minérale de kaolinite réalisés en fonction des différents paramètres (température, valeur de pH, rapport Si/Al, temps) et les produits obtenus. Le protocole surligné en jaune est celui choisi pour la suite de l'étude.</i>	<i>66</i>
<i>Tableau 6 : Quantification de bandes réalisée à partir de la déconvolution des spectres MQMAS des résidus solides des kaolinites SynKaol, KGa-1b et KGa-2 après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.</i>	<i>104</i>

INTRODUCTION

I. Contexte général

1. Problématique des déchets radioactifs en France

Les déchets radioactifs sont issus des activités de différents secteurs comme l'industrie électronucléaire, la recherche, la médecine, la défense nationale, etc... (Figure 1). Ces déchets représentent environ 1,6 millions m³ (chiffre inventorié par l'Andra fin 2018) soit 2 kg/an par habitant (Inventaire national Andra – Les Essentiels 2019).

La classification des déchets radioactifs en France est basée sur leur niveau de radioactivité et leur durée de vie. Sur cette base, cinq catégories de déchets sont identifiées (Figure 1) :

- les déchets de très faible activité (TFA), généralement composés de déchets métalliques ou inertes (béton, gravats...) ;
- les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC), période ≤ 31 ans, essentiellement constitués de déchets liés à la maintenance des installations nucléaires, des activités de recherche ou soins de laboratoires ou d'hôpitaux ;
- les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL), période > 31 ans, composés de déchets de graphite et de radium provenant essentiellement d'exploitations minières ou d'anciens sites industriels ;
- les déchets de haute activité (HA) issus du traitement des combustibles usés utilisés pour la production d'électricité et dans les activités de défense nationale ;
- les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL) qui sont variés et correspondants à des structures métalliques entourant les combustibles ou des résidus liés au fonctionnement d'installations nucléaires.

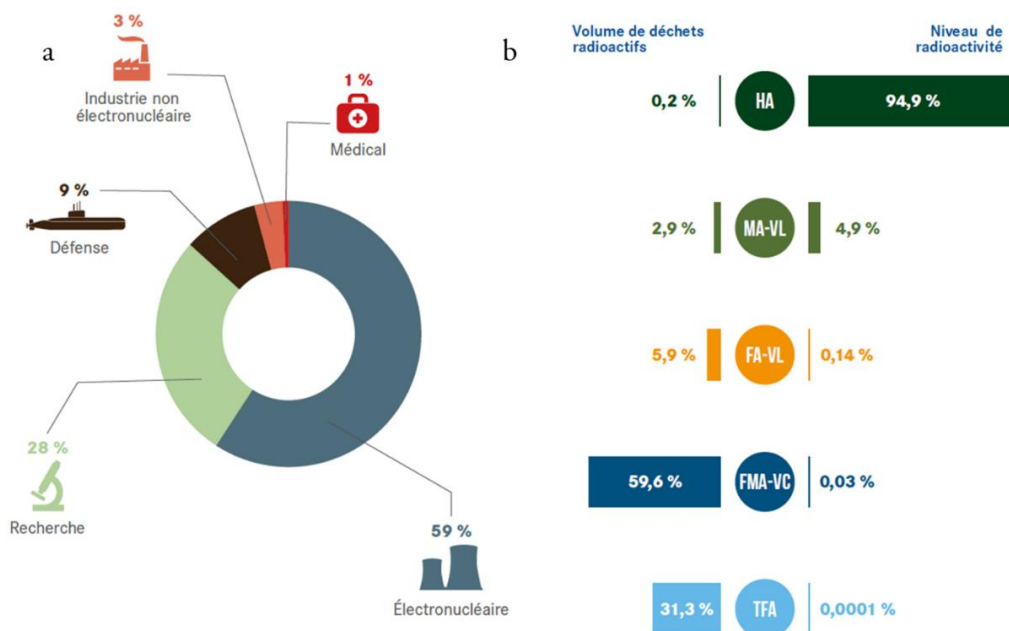


Figure 1: Inventaire des déchets radioactifs en France sur base des chiffres fin 2017 (Source: Inventaire national Andra – Les Essentiels 2019). a) répartition des déchets radioactifs par secteurs d'activités, b) répartition des volumes et niveaux de radioactivité des déchets français

La gestion à long terme de ces déchets représente un enjeu majeur dont la prise en charge a été confiée par l'Etat français à l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs).

2. Missions de l'Andra

Créée par la loi du 30 décembre 1991, l'Andra remplit une mission d'intérêt général. Sa mission première consiste à prendre en charge les déchets radioactifs français produits par les générations passées et présentes, et les mettre en sécurité pour la protection des générations futures. Cette mission fait l'objet de déclinaison consistant à :

- l'exploitation et la surveillance des centres de stockages de surfaces existants (CSA pour le stockage des déchets FMA-VC, et Cires pour le stockage des déchets TFA) ;
- informer, dialoguer et co-construire avec les publics ;
- conserver la mémoire des centres de stockage de déchets radioactifs ;
- partager et valoriser son savoir-faire à l'étranger ;
- assurer des missions d'intérêt général ;
- étudier et concevoir des centres de stockage pour les déchets FA-VL, HA et MA-VL qui pour l'instant sont entreposés provisoirement dans des installations spécifiques sur leur site de production principalement à Marcoule, la Hague et Cadarache.

Concernant le stockage des déchets FA-VL, HA et MA-VL, la solution envisagée par l'Andra est l'enfouissement dans des couches géologiques profondes.

3. Intérêt du stockage en couches géologiques profondes

À la suite de la loi Bataille du 30 décembre 1991, trois axes de recherche étaient envisagés par les autorités françaises en ce qui concerne la gestion des déchets radioactifs : la séparation et la transmutation en vue de réduire la quantité et la nocivité des déchets, l'entreposage en surface de longue durée, et le stockage profond. Après 15 ans d'études, l'autorité de sûreté nucléaire a estimé que la séparation et la transmutation ne permettraient pas une élimination de tous les déchets, et que l'entreposage de longue durée ne pouvait pas être une solution définitive sûre. Le stockage des déchets en formations géologiques profondes semble donc comme une solution incontournable. Dans le cadre d'un stockage des déchets radioactifs, la formation géologique permet de limiter et retarder la migration jusqu'à la surface des éléments radioactifs présents dans les déchets.

A l'instar de la France, plusieurs pays ont opté pour la solution de stockage des déchets radioactifs en formations géologiques profondes (Figure 2). Les premières expériences ont été réalisées dans des mines souterraines de sel aux USA (Lyons, Kansas, Louisiane...) et en Allemagne (Asse), dans des roches cristallines aux USA (Nevada) et en Suède (Stripa) entre les années 1960 – 1970. Ensuite est apparue la nécessité de construire des laboratoires souterrains, en vue d'une qualification de certaines formations géologiques comme sites potentiels de stockage des déchets radioactifs (Lebon 2009). C'est l'exemple des laboratoires souterrains en Belgique (Mol) et Suisse (Mont Terri) dans des formations argileuses, au Canada (lac du Bonnet) dans une formation granitique, aux USA (Yucca Mountain) dans des tufs volcaniques...

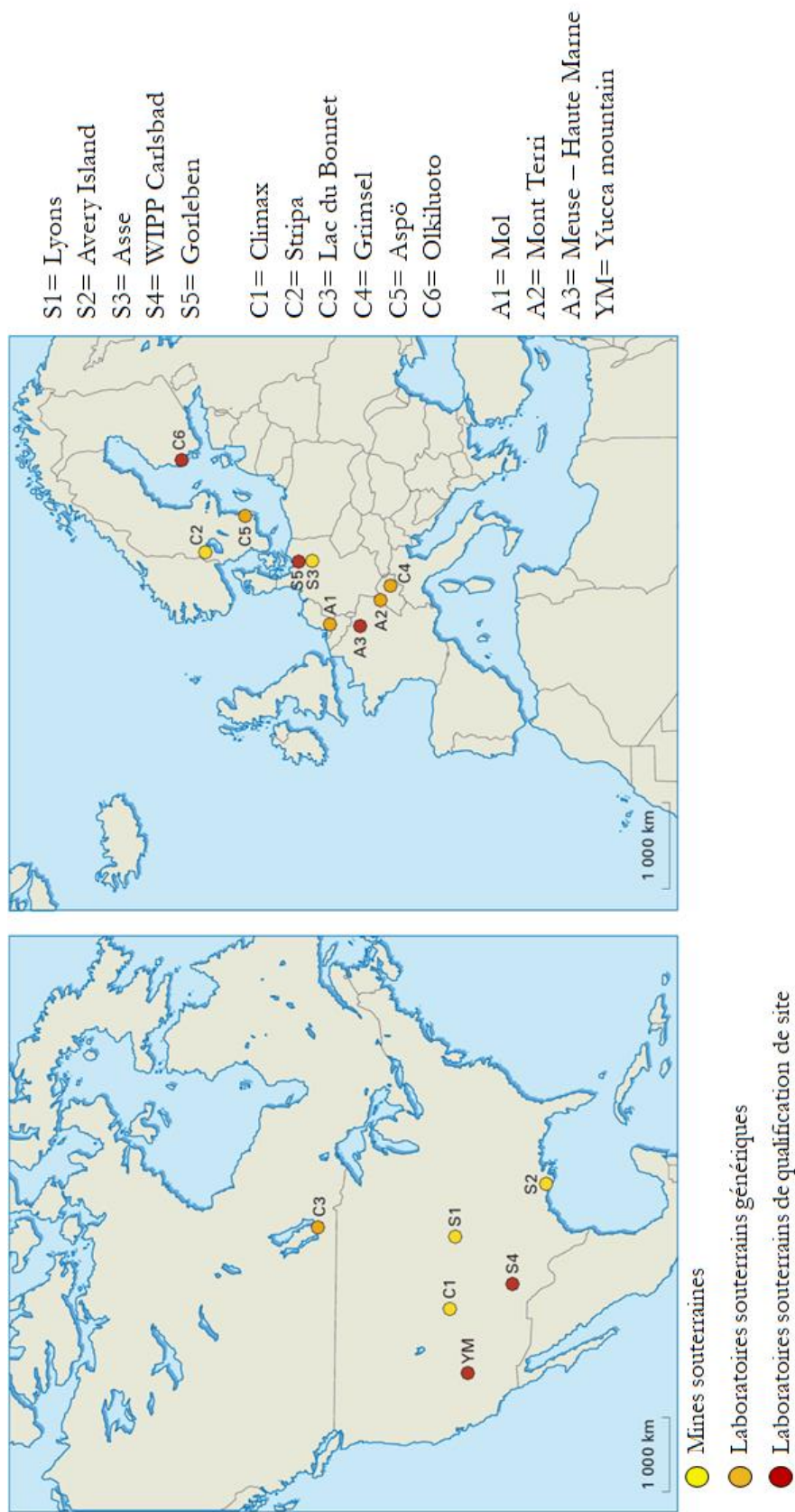


Figure 2: Localisations de laboratoires souterrains dans le monde d'après Lebon (2009)

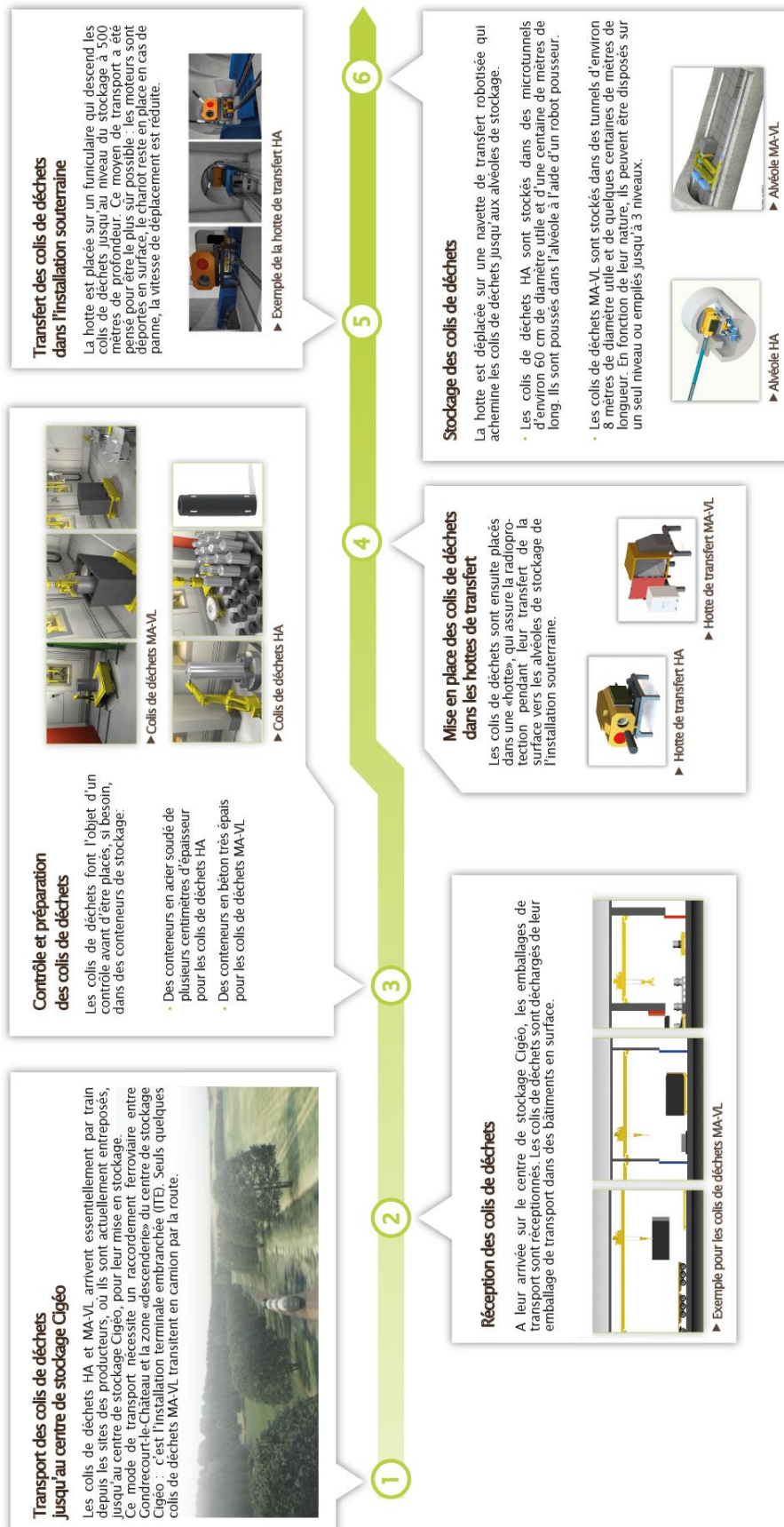
En France, 4 formations géologiques à savoir le granite (Deux-Sèvres), l'argile (Gard, Meuse et Haute-Marne), le sel (Ain) et le schiste (Maine et Loire) étaient pressenties pour le stockage des déchets radioactifs. En 2006, après examen des résultats scientifiques par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) et de nombreux débats publics, c'est la formation argileuse du callovo-oxfordien située en Meuse / Haute-Marne, étudiée depuis près de 20 ans par l'Andra, qui a été sélectionnée pour la mise en œuvre du stockage des déchets radioactifs dans un projet dénommé Cigéo (Centre industriel de stockage géologique).

4. Projet Cigéo

Le projet Cigéo conçu par l'Andra a été développé en vue du stockage en couche géologique profonde des déchets radioactifs HA et MA-VL français déjà produits mais également ceux à venir (parc électronucléaire actuel). L'objectif est de confiner et isoler ces déchets de l'Homme et de l'environnement de surface sur une longue échelle de temps, pour limiter la charge liée à la gestion des déchets qui sera supportée par les générations futures.

Si il est autorisé (sous réserve d'un « décret d'autorisation de création »), ce projet sera implanté en Meuse / Haute marne dans l'argilite du callovo-oxfordien, choisie pour ses propriétés imperméables (perméabilité de 1.10^{-12} à 1.10^{-14} m.s⁻¹), sa faible porosité (10 % avec un rayon moyen de pores < 0,1 µm), son anisotropie, et ses propriétés mécaniques (module de Young E = 6 GPa, coefficient de Poisson moyen $\nu = 0,29$) (Chapoulade 2019). Cette formation argileuse épaisse d'environ 130 m à environ 500 m de profondeur, possède des propriétés similaires sur 250 km². En 2009, le gouvernement valide dans cette formation une zone souterraine de 30 km² demandée par l'Andra pour l'implémentation de l'installation souterraine de Cigéo. Pour l'instant le site abrite un laboratoire souterrain depuis 2000 afin d'étudier la faisabilité du stockage profond des déchets radioactifs.

Si l'autorisation de création est accordée, la construction de Cigéo est prévue à l'horizon 2025, et présentera des installations de surface, comprenant une zone dite de descenderie et une zone de puits, ainsi qu'une installation souterraine avec des liaisons entre la surface et le fond, et des quartiers de stockage (Figure 3). L'installation souterraine sera progressivement aménagée et exploitée pendant plus de 100 ans, à 500 mètres de profondeur, sur une superficie d'environ 15 km² à terme. Le stockage en profondeur sera conçu pour être réversible et offrir ainsi aux générations futures, la possibilité d'adapter ou d'améliorer l'installation selon leurs propres objectifs ou contraintes, si d'autres choix apparaissaient avec les progrès techniques.



CG-TE-D-MCE-AMOA-CM0-0000-18-0023-B

Figure 3: Installations et fonctionnement de Cigéo. (Source document interne Andra)

Pour garantir la sûreté des déchets radioactifs stockés sans nécessiter d'actions humaines, les ouvrages souterrains de Cigéo doivent être refermés. Il est envisagé que la fermeture du stockage se fasse de façon progressive jusqu'au démantèlement des installations de surface. Cependant, après fermeture du stockage souterrain, il subsistera d'importantes quantités d'argilite excavée. Que faire de cette quantité d'argilite excavée ? Il est envisageable que cette argilite excavée soit valorisée comme de matière première pour l'élaboration de nouveaux matériaux durables qui pourraient être mis en œuvre pour la construction par exemple des galeries de stockage ou des conteneurs de stockage spécifiques pour la protection de déchets radioactifs.

II. Contexte et problématique de la thèse

1. Contexte de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le contexte du stockage géologique des déchets HA et MA-VL (projet Cigéo). Dans ce contexte, des recherches portant sur de nouveaux matériaux durables ayant des propriétés antifeu sont menées. Ces matériaux seraient utilisés pour la construction des galeries de stockage ou la fabrication de conteneurs de stockage spécifiques. Ces matériaux pourraient servir à la protection des déchets radioactifs contre les élévations de température par exemple en cas d'incendie accidentel. A cet effet, les matériaux géopolymères se présentent comme des matériaux prometteurs. Ces matériaux, formés par la réaction à température ambiante d'une source aluminosilicatée classiquement de type métakaolin et d'une solution de silicate alcaline, possèdent de bonnes propriétés d'usage (mécaniques, chimiques et thermiques... ; Komnitsas et Zaharaki (2007)).

Les géopolymères peuvent être utilisés dans l'industrie du bâtiment et des travaux publics (BTP) grâce à leurs excellentes capacités mécaniques dès 24h après leur formulation comme la résistance aux compressions (Gharzouni et al. 2015; Wang, Li, et Yan 2005) et la résistance au feu (Barbosa et MacKenzie 2003; Kong, Sanjayan, et Sagoe-Crentsil 2008). Duan et al (2015) montrent par exemple que la résistance à la compression d'un géopolymère à base de métakaolinite est égale à 46 MPa à 1000 °C tandis qu'un ciment ordinaire de portland ne présente plus de résistance mécanique au-delà de 600 °C. Dans le même sens, Rickard et al (2013) ont réussi à formuler une mousse géopolymère à base de métakaolinite qui est capable de résister à 1000 °C pendant plus d'une heure. Ces propriétés mécaniques et ignifuges intéressantes font des géopolymères de bons candidats pour des applications en lien avec le stockage des déchets radioactifs. C'est dans ce sens que l'Andra, lors de l'appel à projet « optimisation de la gestion des déchets radioactifs de démantèlement », organisé en coopération avec l'ANR, a retenu le projet INIFUGE.

2. Projet INIFUGE

Ce projet est accompagné par l'Andra dans le cadre du programme « Nucléaire de Demain » des Investissements d'Avenir (PIA), et a été sélectionné lors de l'appel à projets Andra : « Optimisation de la gestion des déchets radioactifs de démantèlement », organisé en coopération avec l'ANR.

INIFUGE est un projet de recherche qui propose une approche fondamentale pour comprendre les propriétés finales (tenue au feu, durabilité) des matériaux géopolymères en fonction des propriétés des matières premières utilisées (sources aluminosilicatées et solutions alcalines) et des protocoles de mise en œuvre de ces matériaux.

Ce projet regroupe 4 laboratoires partenaires i.e., l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), le Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, le laboratoire PEIRENE et l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de l'Université de Limoges, ce dernier étant porteur du projet.

Les objectifs principaux visés à travers ce projet sont :

- comprendre la réactivité des matières premières minérales pour fabriquer les géopolymères (aluminosilicates et solutions alcalines) ;
- établir des formulations géopolymères dont les caractéristiques répondent à une spécificité mécanique ou thermique ;
- déterminer les caractéristiques microstructurales des formulations ciblées et faire le lien avec les propriétés obtenues dans le but d'optimisation ;
- appréhender les performances du géopolymère en termes de propriétés rhéologiques (viscosité), de durabilité et surtout de résistance au feu.

Le projet INIFUGE étudie également la possibilité de formuler des matériaux géopolymères résistant au feu à partir de l'argilite excavée au cours du projet Cigéo, proposant ainsi une voie de valorisation directe de ce matériau.

3. Problématique de la thèse

Cette thèse fait partie de l'axe d'étude du projet INIFUGE essentiellement focalisé sur la caractérisation de sources aluminosilicatées pouvant servir à l'élaboration du géopolymère innovant résistant au feu. La matière première minérale aluminosilicatée utilisée lors de la formulation des géopolymères est généralement la métakaolinite. Elle provient de la déshydroxylation de kaolins (matériaux rocheux riches en kaolinite). Les applications des métakaolinites sont très variées mais restent essentiellement dans le domaine des matériaux pour le BTP. Leur utilisation de plus en plus accrue dans ce secteur d'activité vient de l'engouement ces dernières années pour la protection de l'environnement et la diminution de l'impact carbone émanant des activités de ce domaine. Les métakaolinites sont utilisées pour la formulation de ciment, de béton, de mortier mais aussi pour les géopolymères et l'activation alcaline de matériaux aluminosilicatés.

La grande partie des travaux innovants menés dans le domaine des géopolymères depuis leur invention en 1975 par Davidovits, a été réalisée sur des géopolymères formulés à base de métakaolinites (Davidovits 2018). Les métakaolinites présentent une forte réactivité lors des processus de géopolymérisation, ce qui n'est pas le cas pour des matériaux n'ayant subi aucun traitement thermique (Komnitsas et Zaharaki 2007). En revanche, même si les métakaolinites occupent une grande place dans les matières premières utilisées pour la synthèse des géopolymères, il est également possible de synthétiser des géopolymères à partir d'un mélange métakaolinite-métasmectite (Petlitchkaia et al. 2020). Compte tenu de leur faible composition en aluminium comparé aux métakaolinites, l'utilisation unique de métasmectites soumises à des

solutions alcalines conduit à la formation de matériaux activés (Dupuy et al. 2018, 2019; Valentini et al. 2018)

Les métakaolinites présentent des disparités importantes à l'échelle mondiale (pureté, nature, réactivité...). Elles ne réagissent donc pas de manière équivalente et présentent des réactivités différentes lors de l'élaboration des formulations géopolymères, ce qui implique d'une certaine manière les différentes propriétés d'usage des géopolymères.

Il est envisageable que la réactivité des métakaolinites dépende de : (i) la température à laquelle elles sont fabriquées, donc la température de déshydroxylation des kaolinites (température variable d'une kaolinite à une autre) ; (ii) leur pureté (présence de minéraux accessoires) ou (iii) la nature cristallographique des kaolinites initiales utilisées pour leur fabrication.

In fine, la connaissance de la kaolinite ou d'une source aluminosilicatée argileuse et la compréhension de sa réactivité en milieu alcalin reviendrait à connaître les réactivités des métakaolinites et donc le meilleur contrôle des réactions de géopolymérisation.

Par ailleurs, il est nécessaire pour répondre à cette problématique de lever différents verrous dans l'état actuel des connaissances scientifiques :

- 1) Est-ce que la kaolinite (kaolin) de départ conditionne la réactivité de la métakaolinite (métakaolin) qui en découle ?
- 2) Quelle est l'impact de la température de déshydroxylation sur la réactivité de la métakaolinite en milieu alcalin ?
- 3) Comment une source aluminosilicatée différente (e.g., smectite alumineuse en référence à l'argilite excavée ou une métasmectite) peut-elle réagir en condition alcaline dans un but de solution alternative ?

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : Sources argileuses aluminosilicatées

Dans le cadre de la synthèse de géopolymères, une source minérale, classiquement de type aluminosilicatée, est utilisée. Cette source peut être de différentes natures : des cendres volantes (Messina et al. 2015; Van Jaarsveld, Van Deventer, et Lorenzen 1997; Van Jaarsveld, Van Deventer, et Schwartzman 1999), des déchets de construction (Komnitsas et al. 2015), des laitiers de hauts fourneaux (Xu et al. 2014; Yunsheng et al. 2007). Cependant la source la plus pertinente et historiquement utilisée est à base de phyllosilicates de type 1:1 modifiés. Certains auteurs ont reporté l'usage de sources argileuses de type 2:1 soit comme source de matières premières réactives (Maleki et al. 2019; Olvianas, Widiyatmoko, et Petrus 2017; Srinivasan et Sivakumar 2012) ou comme adjuvants comme charge minérale (Hu, Zhu, et Long 2009; Petrus et al. 2016). Ce dernier aspect est intéressant vu que le centre de stockage de déchets radioactifs de Bures (Meuse et Haute Marne) est établi dans de l'argilite dont une des premières phases minérales est à base de minéraux 2:1.

Dans le cadre de cette étude, les aluminosilicates de type 1:1 à savoir la kaolinite et de type 2:1 comme les smectites (montmorillonite ou beidellite) riches en aluminium ont été sélectionnés. Par conséquent, ce chapitre présentera les propriétés et généralités de ces minéraux argileux en faisant abstraction des autres phyllosilicates existants.

I. La kaolinite

La kaolinite est un minéral aluminosilicaté de type 1:1 ou TO (une couche tétraédrique et une couche octaédrique), polymorphe des minéraux tels que la dickite, la nacrite et l'halloysite. Ces minéraux présentent des similitudes au niveau de leur composition chimique à l'exception de l'halloysite qui est le seul minéral de la famille des TO à présenter de l'eau interfoliaire. Leur formule générale est la suivante : $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

1. Structure cristalline

Une particule de kaolinite est constituée par l'empilement de feuillets, eux même constitués d'une couche tétraédrique composé de silicium et d'oxygène (Figure 4.a) formant une cavité hexagonale et d'une couche octaédrique de type gibbsite composée d'aluminium, oxygène et hydroxyle (Figure 4.b). Les cavités hexagonales sont garantes de la morphologie classique pseudo-hexagonale des particules de kaolinite (Guédon Fialips 1999)(Figure 5).

La couche octaédrique de la kaolinite est dioctaédrique, 2/3 des sites (sites A et B) sont occupés par l'aluminium (Al^{3+}) liés à 2 oxygènes, 1 groupe hydroxyle interne et 3 groupes hydroxyles externes, quand 1/3 des sites octaédriques est vacant (site C) (Guédon Fialips 1999) (Figure 4.b). Cependant, des substitutions peuvent être possible avec Fe, Be, Sc... (He et al. 2011; Malden et Meads 1967) mais sont généralement limitées et non effectives dans le cas des kaolinites de gisement.

vacant est alternative entre deux positions (positions B et C généralement) (Bailey, 1963; Garcia-Diaz, 1995).

La distance qui sépare deux feuillets de kaolinite est théoriquement égale à 7,15 Å. Cette distance correspond à la somme des épaisseurs de la couche tétraédrique (2,11 Å), la couche octaédrique (2,15 Å) et l'espace interfoliaire (environ 3 Å) (Figure 6).

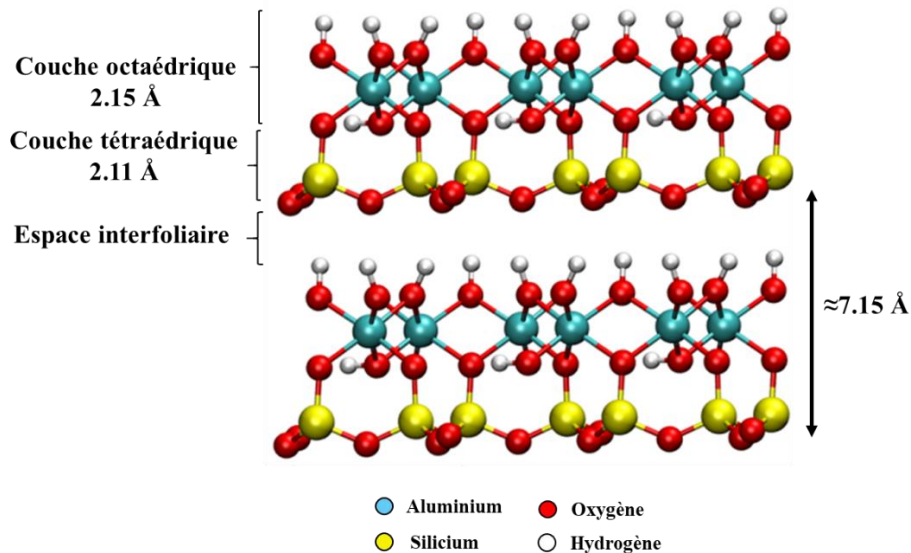


Figure 6: Structure cristalline d'une kaolinite.

L'épaisseur de l'espace interfoliaire dans la kaolinite peut varier en fonction de la longueur des liaisons hydrogènes entre la couche octaédrique d'un feuillet et la couche tétraédrique du feuillet voisin (Meunier 2003).

2. Désordres structuraux et indice de cristallinité des kaolinites

Les désordres structuraux dans la kaolinite sont liés à la présence de défauts et au mode d'empilement des feuillets. Différentes études montrent que les défauts sont dus (i) à des déplacements translationnels et/ou rotationnels entre les feuillets, (ii) à la probabilité d'un déplacement aléatoire du site vacant dans les octaèdres d'une position C vers une position B, (iii) à des distorsions du réseau suite à un déplacement aléatoire des atomes d'un feuillet (Artioli et al. 1995; Kogure 2011; Plançon 1989; Plançon et Tchoubar 1977; Sakharov et al. 2016). Sakharov et al. (2016) ont proposé un modèle d'empilement des feuillets schématisant deux types de désordres structuraux observables au niveau des kaolinites KGa-1b et KGa-2 (Figure 7).

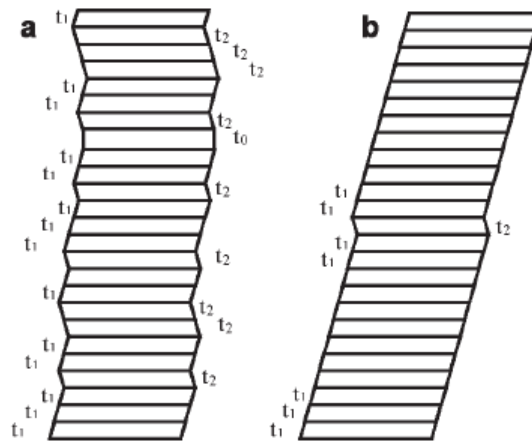


Figure 7 : Représentation schématique des désordres structuraux dans les kaolinites a) KGa-2 et b) KGa-1b (Sakharov et al. 2016).

Les vecteurs de translation t_1 , t_2 , et t_0 ont été proposés par Plançon (1989) pour illustrer les déplacements alternatifs courants des feuillets de kaolinite qui induisent des défauts d'empilement. Par ailleurs, la substitution de l'aluminium par le fer dans la couche octaédrique de certaines kaolinites, contribuent à l'augmentation des défauts structuraux (Stone et Torres-Sanchez 1988). L'augmentation du désordre dans la kaolinite est visible en diffraction des rayons X avec des raies de diffraction (hkl) de moins en moins fines. Puisque les défauts dans les kaolinites sont difficilement estimables, la notion d'indice de cristallinité a été introduite par Hinckley (1963) pour une estimation qualitative et quantitative des défauts par diffraction des rayons X. *In fine*, il existe différents indices de cristallinité mesurable pour la kaolinite à partir de relation empirique obtenues par différentes techniques de caractérisation, en vue de témoigner des désordres structuraux. Les indices les plus utilisés sont les suivants :

a. Indice d'Hinckley (HI)

L'indice d'Hinckley (HI) introduit en 1963 (Hinckley 1963) est l'indice le plus utilisé dans la littérature pour caractériser la cristallinité des kaolinites car il est sensible aux défauts structuraux. Il est défini à l'aide de diffractogrammes des rayons X par le rapport de (i) la somme des intensités des raies de diffraction ($1\bar{1}0$) et ($11\bar{1}$) de la kaolinite, mesurées à partir de la ligne de base interne des raies de diffraction, et (ii) l'intensité de la raie ($1\bar{1}0$), mesurée à partir de la ligne de base générale du diffractogramme (Hinckley 1963; Plançon, Giese, et Synderf 1988) (Figure 8).

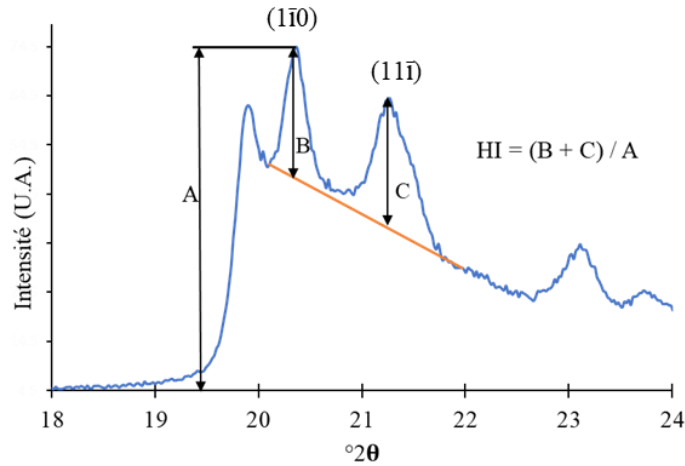


Figure 8 : Méthode de détermination de l'indice HI à partir d'un diffractogramme des rayons X.

Plançon et al. (1988) rapportent que les valeurs de HI sont comprises entre 0,2 pour des kaolinites de faible cristallinité et 1,5 pour des kaolinites de bonne cristallinité.

b. Indice AGFI

L'indice Aparicio-Galàn-Ferrell (AGFI) est un nouvel indice de cristallinité proposé par Aparicio et al. (2006) facilement corrélé avec l'indice d'Hinckley. Il est calculé à partir des diffractogrammes des rayons X et est moins impacté par les interférences dues aux associations minérales et aux phases amorphes comme peut l'être l'indice d'Hinckley (Aparicio et al. 2006). En revanche il est uniquement reproductible pour des échantillons contenant plus de 10 % de kaolinite.

L'indice AGFI est déterminé par le rapport de (i) la somme des intensités relatives des raies de diffraction $(1\bar{1}0)$ et $(11\bar{1})$ de la kaolinite, et (ii) deux fois l'intensité de la raie de diffraction (020) comme illustré dans la Figure 9.

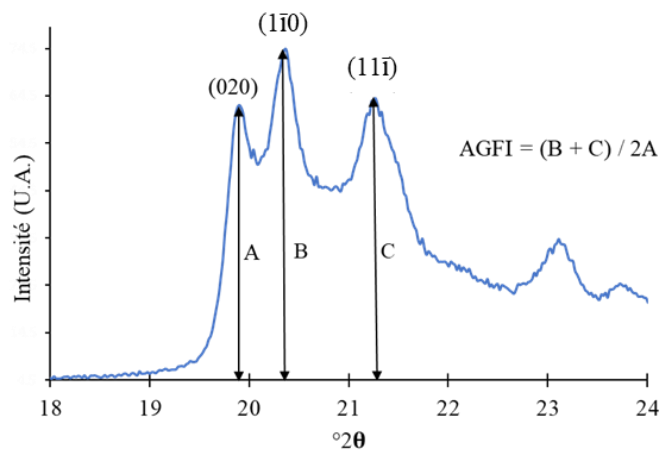


Figure 9 : Méthode de détermination de l'indice AGFI à partir d'un diffractogramme des rayons X.

Les valeurs des indices AGFI pour des kaolinites de bonne cristallinité sont comprises entre 1,25 – 1,6 tandis que celle des kaolinites de faible cristallinité sont $< 0,9$ (Aparicio et al. 2006).

c. Indice P2

L'indice P2 est un indice de cristallinité proposé par Cases et al. (1982). Il est déterminé par le rapport des intensités relatives des bandes de vibration (i) 3672 cm^{-1} et (ii) 3655 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge des groupements hydroxyles de la kaolinite (Figure 10). La kaolinite présente 4 bandes de vibration ($3693, 3667, 3651$ et 3620 cm^{-1}) caractéristiques de ses hydroxyles, et lorsque sa cristallinité diminue, la bande à 3667 cm^{-1} disparaît progressivement (Cases et al. 1982).

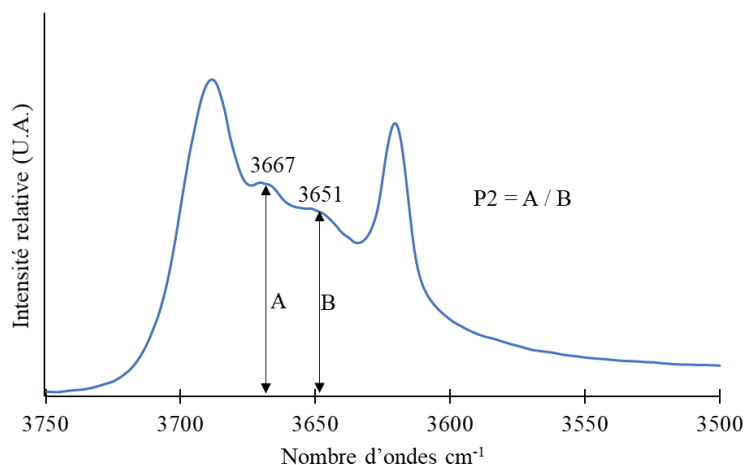


Figure 10 : Méthode de détermination de l'indice P2 à partir d'un spectre FTIR.

L'indice P2 est sensiblement égal à 1 pour les kaolinites de bonne cristallinité et augmente généralement dans le cas des kaolinites de faible cristallinité (Cases et al. 1982).

3. Propriétés physico-chimiques

De façon théorique une kaolinite contient 39,50 % Al_2O_3 , 46,54 % SiO_2 et 13,96 % H_2O (Fialips, Navrotsky, et Petit 2001) avec un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1$. Généralement, les analyses chimiques montrent des valeurs supérieures en SiO_2 du fait de la présence de quartz ou de feldspaths) dans les échantillons (Tableau 1).

Parmi les propriétés physico-chimiques des kaolinites, il faut mentionner la surface spécifique (SSA pour Surface Spécifique Area) et la capacité d'échange cationique (CEC). La SSA est relativement faible pour les kaolinites. Elle est comprise entre 10 et $23\text{ m}^2/\text{g}$ respectivement pour les kaolinites KGa-1b et KGa-2, kaolinites de références de la Clay Mineral Society. Ces mêmes kaolinites présentent une CEC égale à 2 et $3,3\text{ cmol}/\text{kg}$ respectivement pour KGa-1b et KGa-2. D'une manière générale, plus la SSA et la CEC d'une kaolinite augmente et plus sa cristallinité est faible et inversement.

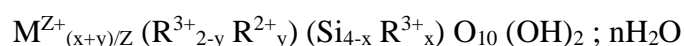
Tableau 1 : Exemple de composition chimique des kaolinites naturelles selon certains auteurs.

Paramètres	Shvarzman et al. (2003)		Tironi et al. (2012)			Ilic et al. (2010)	
	SiO ₂ (%)	56,17	59,34	45,9	51,4	59,4	48
Al ₂ O ₃ (%)	41,67	37,68	37	31,3	27,1	31,75	38,2
Fe ₂ O ₃ (%)	0	1,86	0,77	0,92	0,76	4,38	0,02
CaO (%)	–	–	0,08	0,4	0,15	1	-
MgO (%)	–	–	0,12	0,19	0,12	0,48	0,014
Na ₂ O (%)	–	–	0,06	0,36	0,14	0,16	0,26
K ₂ O (%)	–	–	0,4	0,38	0,41	1,5	<0,01
TiO ₂ (%)	2,16	1,12	0,99	1,42	0,26	–	

Les propriétés physico-chimiques et cristallographiques de la kaolinite vont permettre d'appréhender sa réactivité quelle que soit son application. C'est un paramètre déterminant pour l'emploi de la kaolinite dans l'industrie (Murray 1961, 2006b).

II. Les smectites

La montmorillonite et la beidellite font parties des minéraux argileux de type 2:1 ou TOT du groupe des smectites. La différence entre la montmorillonite et la beidellite réside au niveau des substitutions isomorphiques intervenant essentiellement dans la couche octaédrique pour la montmorillonite et dans la couche tétraédrique pour la beidellite. La formule générale théorique des smectites est la suivante :



où "R²⁺" représente un cation divalent comme Mg²⁺ ou Fe²⁺... ; "R³⁺" représente un cation trivalent comme Al³⁺ ou Fe³⁺... "M" le cation interfoliaire ; "x, y et z" les paramètres de charge et "n" le degré d'hydratation.

Le degré d'hydratation varie entre 0 et 3 voire 4 (Laird 2006), et représente le nombre maximal de couche d'eau que peut contenir l'espace interfoliaire des smectites. La charge de la smectite dépend du déficit créé par les substitutions isomorphiques qui interviennent dans sa structure. Elle varie entre 0,25 et 0,6. La charge est compensée par des cations échangeables présents dans l'espace interfoliaire.

1. Structure cristalline

La smectite est constituée d'un empilement de feuillet composé d'une couche octaédrique prise en « sandwich » entre deux couches tétraédriques. La Figure 11 présente de façon générale la structure cristalline des smectites dioctaédriques. Chaque feuillet est séparé de l'autre par un espace interfoliaire dont la distance est fonction du cation interfoliaire et du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées (Bibi et al. 2016).

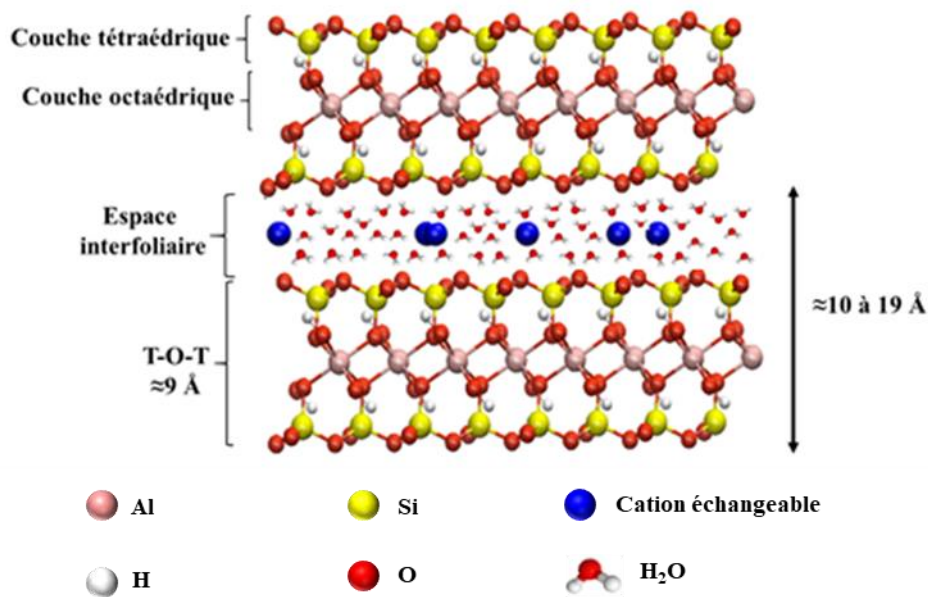


Figure 11 : Structure cristalline d'une smectite dioctaédrique.

2. Désordres structuraux des smectites

Il existe différents types d'empilement des feuillets dans les smectites traduisant l'ordre ou le désordre ; cependant l'empilement turbostratique est le plus classique. Ainsi un indice de cristallinité des smectites peut être calculé à partir de l'aire de la raie de diffraction (001) en diffraction des rayons X réalisée sur des lames orientées séchées à l'air et / ou saturées à l'éthylène glycol (Ehrmann 2000). Cependant cet indice de cristallinité ne fait pas l'unanimité au niveau de la communauté scientifique. En effet cet indice est très vite limité et peu fiable en raison du fait que les smectites peuvent présenter de l'interstratification entre différents types de feuillets ou une non-uniformité de la charge entre les feuillets.

3. Propriétés physico-chimiques

Le Tableau 2 présente un exemple de composition chimique d'une montmorillonite et d'une beidellite standard.

Tableau 2 : Exemple de composition chimique des smectites (source : base de données en ligne : <http://webmineral.com/>).

	Smectite	
Type d'aluminosilicate	2:1	
Espèces	Montmorillonite	Beidellite
Al ₂ O ₃ (%)	18,57	32,74
SiO ₂ (%)	43,77	54,02
Na ₂ O (%)	1,13	3,98
CaO (%)	1,02	-
Charge (x)	0,2 < x < 0,6	

Les smectites présentent de grandes surfaces spécifiques pouvant varier entre 50 et 200 m²/g (Murray 2006a). Ces valeurs élevées de SSA sont imputables à la petite taille des particules en moyenne $\leq 2 \mu\text{m}$ (Emmerich 2013) et de l'accessibilité de l'interfoliaire contrairement au cas des kaolinites. La CEC est généralement comprise entre 40 et 130 cmol/kg pour les smectites (Bibi et al. 2016).

III. Gisements et applications industrielles de la kaolinite et la smectite

1. Gisements de kaolinites et smectites

Il existe deux types de gisements de kaolinite : les gisements primaires et les gisements secondaires (Figure 12)

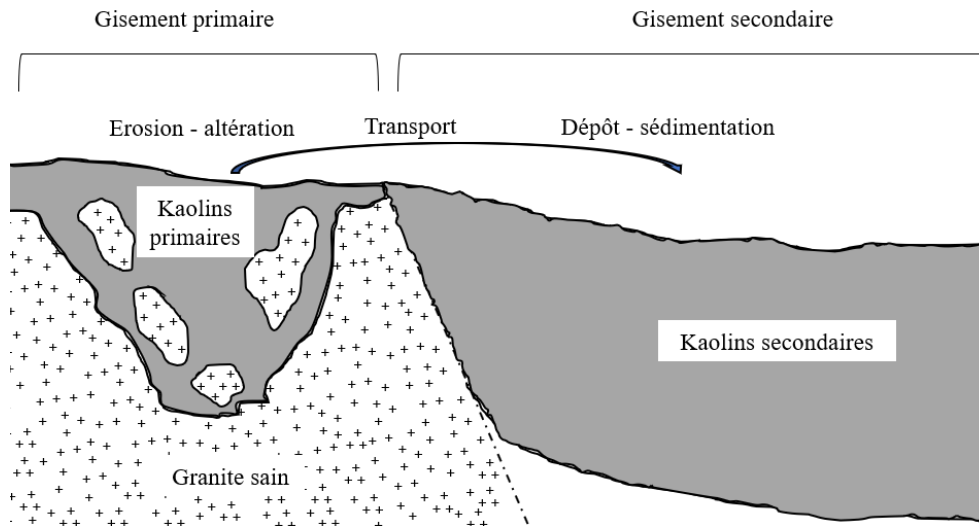


Figure 12 : Différents types de gisement de kaolinites.

Les gisements primaires de kaolinite sont situés à proximité d'arènes granitiques. Les kaolinites qui s'y forment résultent soit d'un processus d'altération supergène (météorique) et/ou hypogène (altération hydrothermale). Le gisement de Cornwall, UK, le gisement de Bretagne, France (Kaolin de Ploemeur), sont quelques exemples de gisements primaires. En revanche, les gisements secondaires de kaolinites sont obtenus après transport et dépôts de kaolinites dans des bassins sédimentaires, loin des arènes granitiques. Le gisement de Sandersville, Macon-Gordon en Géorgie, USA (ex. : kaolinites KGa-1b, KGa-2) et le gisement des Charentes en

France, sont des exemples de gisements secondaires. Les ressources en kaolinite sont largement réparties à travers le monde : Rio Jari (Brésil), Sierra Nevada (USA), Tongyan (Chine), Alkaleri (Nigeria), Weipa (Australie)...

Les gisements de smectites sont essentiellement des gisements de bentonite, qui proviennent de l'altération de cendres volcaniques (Bibi et al. 2016; Murray 2000). Les bentonites apparaissent comme un mélange de montmorillonite (fraction < 1,4 µm), de beidellite (fraction > 3 µm) et pouvant contenir de la kaolinite en faible quantité (Bibi et al. 2016; Nadeau et al. 1985). Les gisements de bentonite sont bien représentés dans le monde : Wyoming (USA), San Juan (Argentine), Camp Berteaux (Maroc), Milos (Grèce), Zhejiang (Chine)...

La large répartition des ressources à travers le monde, la facilité d'accès (la majorité des mines d'exploitations étant des mines à ciel ouvert) et leurs propriétés physico-chimiques, conditionnent le coût et les diverses applications industrielles des kaolinites et smectites.

2. Applications industrielles s.l. et focus sur les géopolymères

Les kaolinites et smectites sont très présentes dans les industries où elles sont utilisées de façons diverses. Les kaolinites sont principalement les minéraux utilisés dans l'industrie du papier pour l'enrobage et le remplissage (Bundy et Ishley 1991; Murray 2006b). La kaolinite et les smectites sont également utilisées pour les pigments et contribuent au niveau des encres à l'extension des couleurs (Murray 2006b).

En pharmacologie, les kaolinites et smectites associées au principe actif d'un médicament, facilitent l'administration, la conservation et le transport de ce principe actif jusqu'à son site d'absorption (Awad et al. 2017; Byrne et Deasy 2005; Delgado et al. 1994; Kristensen, Schæfer, et Kleinebudde 2002; Stewart, Grant, et Newton 1979). Les kaolinites et smectites sont également utilisés chez l'homme et chez l'animal comme remède aux gastroentérites, comme compléments alimentaires facilitant la digestion, pour l'adsorption de toxines, bactéries ou virus, ou encore comme pansement (Williams et Hillier 2014).

Par ailleurs, les kaolins (roches riches en kaolinite), grâce leur conductivité électrique quasi nulle, et leur point de fusion autour de 1700 °C suite à la formation de minéraux thermiquement stable comme l'alumine, servent à l'élaboration de nombreux matériaux. Il s'agit entre autre de céramique et de nombreux produits dérivés comme les tuiles, la poterie, la vaisselle, la porcelaine, le carrelage...(Awad et al. 2017; Bouzerara et al. 2006; Hubadillah et al. 2018; Mecif et al. 2010; Murray 1961; Pinheiro et Holanda 2013; Sánchez et al. 2010). De plus les kaolinites peuvent être chauffés jusqu'à déshydroxylation pour être utilisées en tant que métakaolinites pour des applications cimentaires ou en géopolymérisation. En effet, les géopolymères obtenus à partir de métakaolinites et / ou métasmectites mélangées à une solution silico-alkaline à température ambiante présentent une résistance au feu (Duxson 2006; Tognonvi et al. 2020). Cette résistance au feu provient de la solidification et / ou la formation de phases cristallines thermiquement stable au cours du traitement thermique de ces géopolymères (Cheng et Chiu 2003; Davidovits 1991; Duxson 2006). Par exemple, les travaux de Buchwald et al. (2009) révèlent que la formation de néphéline ((Na,K)AlSiO₄) et carnegieite amorphe (NaAlSiO₄) au cours du traitement thermique entre 800 et 1000 °C pendant 15 h d'un géopolymère sodique (Na-géopolymère), est responsable de la résistance au feu du

géopolymère. Dans le même sens, Barbosa et MacKenzie (2003) observent la résistance au feu pendant une heure à 1000 °C et jusqu'à 1400 °C de leur géopolymère potassique (K-géopolymère), lié à la formation de leucite (KAlSi_2O_6) et kalsilite (KAlSiO_4).

Il existe par ailleurs bien d'autres domaines d'application pour les kaolinites et smectites, à savoir : le transport pour insecticide et pesticide, la teinte du cuir, dans des savons et détergents, la synthèse de zéolites, composés de polissage, colorant blanc pour du plâtre, la fabrication de fibre de verre, réfractaire pour catalyse, isolant électrique ou revêtement, adsorbant pour éléments traces-métalliques et éléments radioactifs...(Gogoi et Baruah 2008; Jesse 1958; Murray 1961, 2006b; Weerasooriya, Wickramarathne, et Dharmagunawardhane 1998).

Chapitre 2 :

Traitement thermique

de sources argileuses

aluminosilicatées

Le traitement thermique réalisé sur les sources argileuses a pour but de contribuer à l'augmentation de la réactivité de ces argiles. Certains auteurs parlent à juste titre d'activation thermique (Arikan et al. 2009; Moodi, Ramezaniapour, et Safavizadeh 2011; Yuan et al. 2019). Au cours du traitement thermique, la source argileuse de départ (kaolinite ou smectite par exemple) passe d'une phase cristalline à un système qui peut être caractérisé de « désordonné ». Le préfixe « méta » est ainsi utilisé (métakaolinite ou métasmectite) pour désigner une transition de phase ou un état peu stable de l'argile de départ. Ce chapitre présente les différentes caractéristiques et le mode de fabrication de ce qui sera appelé des « méta-argiles » aluminosilicatées, en référence à la métakaolinite et la métasmectite qui seront utilisées par la suite.

I. La métakaolinite

La métakaolinite est un matériau utilisé dans le domaine du BTP (Bâtiment et Travaux Publics) pour la confection de ciment mortier ou béton essentiellement, et plus récemment comme matière première pour la synthèse de géopolymère. Elle correspond à un état métastable qui intervient lors du traitement thermique d'une kaolinite.

1. Traitement thermique de la kaolinite

Le traitement thermique de la kaolinite et la caractérisation de la métakaolinite ont été l'objet de nombreuses recherches au cours du siècle dernier notamment à la faveur de l'industrie céramique (Brindley et Nakahira 1957, 1959). La majorité de ces études ont été menées via analyses thermiques. Ces analyses permettent d'identifier 3 domaines de température majeures au cours du traitement thermique d'une kaolinite (Figure 13) :

(i) $T < 150\text{ °C}$: perte de l'eau contenue dans les pores, mais aussi adsorbée à la surface des feuillets de kaolinites (étape de déshydratation) ;

(ii) $450\text{ à }850\text{ °C}$: il s'agit du début de la phase de calcination et plus précisément de déshydroxylation, caractérisée par un pic de déshydroxylation généralement autour de 550 °C . La position de ce pic est variable et dépend des propriétés physico-chimiques de la kaolinite initiale, plus spécifiquement de sa cristallinité (Bich, Ambroise, et Péra 2009; Tironi et al. 2014). Plus la cristallinité de la kaolinite est faible et plus faible est la température de déshydroxylation ($< 550\text{ °C}$). Des phases accessoires présentes dans les kaolinites comme l'alunite peuvent par exemple contribuer à l'augmentation de la température de déshydroxylation (Badogiannis, Kakali, et Tsvivilis 2005). Pendant la phase de déshydroxylation, il y a perte des hydroxyles constituant la structure de la couche octaédrique de la kaolinite initiale, entraînant une modification structurale. Cette étape correspond à la formation de métakaolinites ;

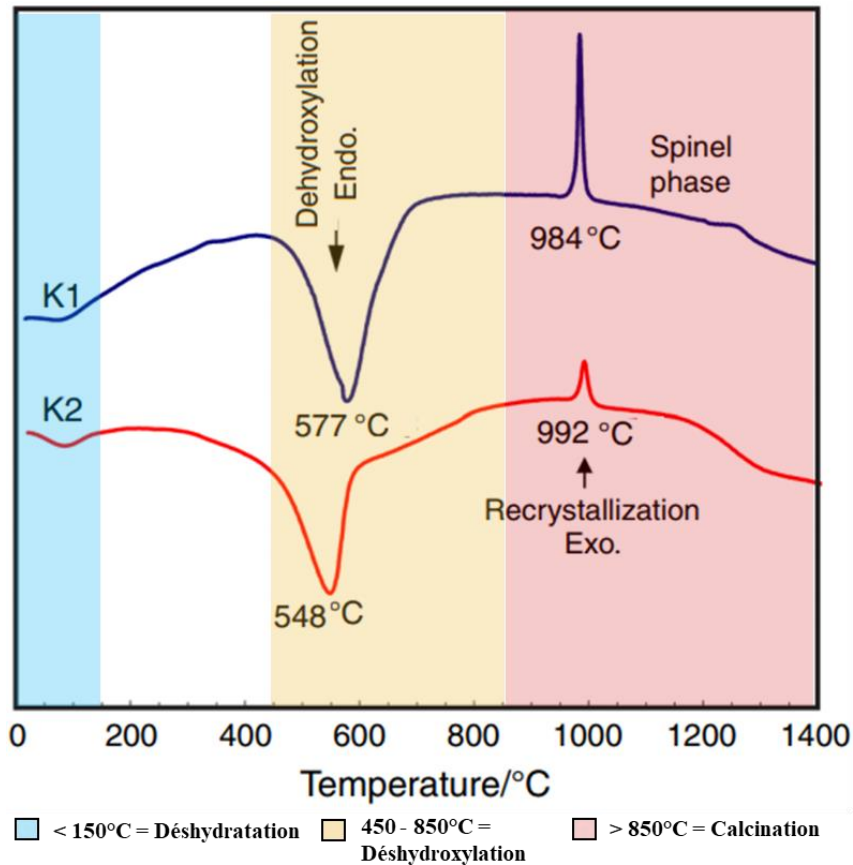


Figure 13: Analyses thermiques différentielles (ATD) des kaolinites K1 (bonne cristallinité) et K2 (faible cristallinité) d'après Tironi et al. (2014).

Par ailleurs, des auteurs ont prouvé qu'une augmentation de la vitesse de chauffage induit une augmentation de la température de déshydroxylation (Păcurariu, Lazău, et Lazău 2017; Prodanovic, Zivkovic, et Dumic 1989; Ptáček et al. 2010, 2011). Il faut également noter que la déshydroxylation de la kaolinite reste partielle, avec la présence même à 700 °C d'environ 10 % d'hydroxyles structuraux de la kaolinite initiale présent dans la métakaolinite (Garcia-Diaz 1995; MacKenzie et al. 1985).

(iii) $T > 850 \text{ °C}$: il s'agit de l'étape de calcination avec dans certains cas la cristallisation d'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Fabbri, Gualtieri, et Leonardi 2013), de spinelle (Ptáček et al. 2010) à partir de 950 °C, et plus généralement de mullite à partir de 1000 °C. Quelques auteurs ont montré qu'en joignant au cours du traitement thermique de la kaolinite des fluorures de type LiF et NaF, il est possible de réduire la température de cristallisation des phases spinelle et mullite (Păcurariu et al. 2017).

2. Structure de la métakaolinite

Plusieurs techniques de caractérisation de phase solide comme la diffraction des rayons X (Drits et al. 2016; Shvarzman et al. 2003), la spectroscopie infrarouge (Frost 1996) ou encore la microscopie à transmission (Bergaya et al. 1996), ont été réalisées sur les métakaolinites en vue de mieux connaître leur structure interne. Cependant les données les plus pertinentes ont été mises en évidence à l'aide de la résonance magnétique nucléaire du solide à l'angle magique

(RMN MAS) via les coordinations de l'aluminium (RMN ^{27}Al) et du silicium (RMN ^{29}Si) (MacKenzie et al. 1985; Massiot et al. 1995; Rocha, Adams, et Klinowski 1990; Rocha et Klinowski 1990; Sanz et al. 1988). Ainsi au niveau du spectre de l'aluminium, MacKenzie et al. (1985) ont été les premiers à mettre en évidence au niveau de la métakaolinite, les 3 types de coordination de l'aluminium actuellement connus. Le suivi RMN du traitement thermique d'une kaolinite montre au niveau de l'aluminium (Figure 14.a), une première résonance à 0 ppm correspondant à l'aluminium hexacoordonné (Al^{VI}), c'est-à-dire l'aluminium octaédrique de la kaolinite. Avec le traitement thermique apparaissent deux autres résonances de l'aluminium : 34 - 39 ppm correspondant à l'aluminium pentacoordonné (Al^{V}) et 55 - 60 ppm correspondant à l'aluminium tétracoordonné (Al^{IV}). En ce qui concerne le silicium (Figure 14.b), avant traitement thermique, la résonance à -91,5 ppm est caractéristique du silicium tétracoordonné de la kaolinite. Après traitement thermique, la résonance se déplace à -98 ppm (450 °C), -100 ppm (700 °C) et -110 ppm (1000 °C) accompagnée d'un élargissement de bande traduisant le passage d'une configuration plan de type Q^3 (c'est à dire Si^{IV} connecté à 3 autres Si^{IV} dans la couche tétraédrique) à une configuration de type Q^4 (c'est à dire Si^{IV} connecté à 4 autres Si^{IV} , typique de la silice) (Garcia-Diaz 1995; Lippmaa et al. 1980; Nicolas 2011).

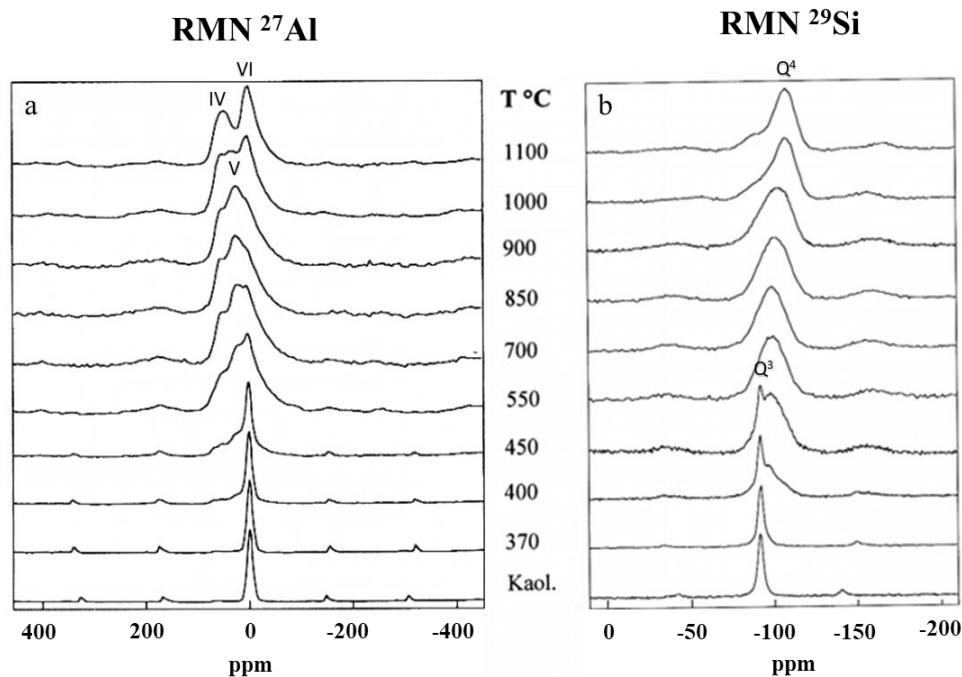


Figure 14: Suivi RMN du traitement thermique d'une kaolinite d'après Massiot et al. (1995)
a) RMN ^{27}Al et b) RMN ^{29}Si ; Voir texte pour IV, V, VI, Q^3 et Q^4 .

En somme, la déshydroxylation provoque une désorganisation de la kaolinite mais la métakaolinite formée présente toujours la structure en feuillet (Garcia-Diaz 1995). Dans cette structure, l'aluminium est réorganisé majoritairement en position pentacoordonnée, puis hexa et tétracoordonnée, tandis que le silicium reste en position tétracoordonnée. En se basant sur ce qui précède, Sanz et al.(1988) ont proposé un modèle qui correspondrait le mieux à la structure d'une métakaolinite dans laquelle l'aluminium est majoritairement pentacoordonné (Figure 15).

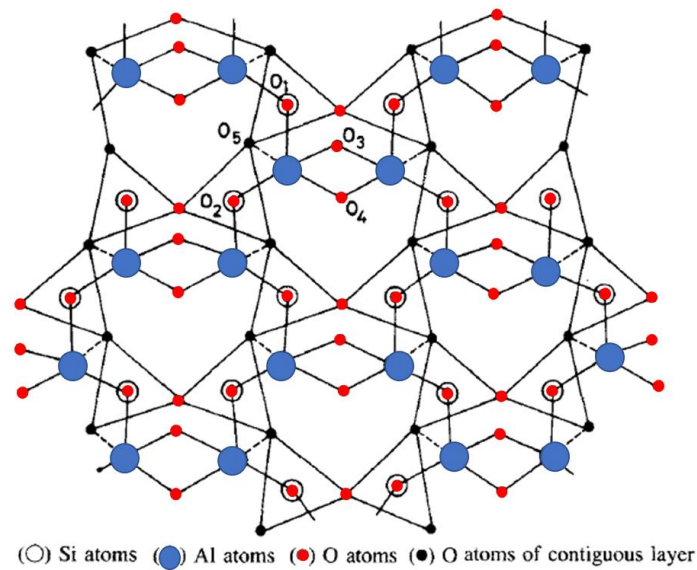


Figure 15: Structure d'une métakaolinite d'après Sanz et al. (1988). 1 à 5 correspondent au nombre de coordination de l'oxygène.

Par ailleurs, il faut signaler que cette structure témoigne essentiellement de l'agencement des atomes constituant la kaolinite après traitement thermique. En effet la métakaolinite est amorphe et ne diffracte donc pas en diffraction des rayons X.

II. La métasmectite dioctaédrique

En fonction de la composition de sa couche octaédrique, la smectite est dite soit dioctaédrique (essentiellement constitué d'atomes trivalents comme Al^{3+}) ou trioctaédrique (essentiellement des atomes divalents comme Mg^{2+}). La synthèse de géopolymères nécessite l'utilisation de matières premières minérales aluminosilicatées, d'où l'intérêt dans cette étude de se focaliser sur les smectites dioctaédriques et par conséquent les métasmectites dioctaédriques.

1. Traitement thermique de la smectite dioctaédrique

La séquence de calcination d'une smectite dioctaédrique présente les mêmes phases que celle de la kaolinite avec pour seule différence le seuil de température :

(i) $T < 200$ °C : étape de déshydratation avec une perte de l'eau adsorbée à la surface des feuillets et l'eau contenue dans les pores.

(ii) 350 à 900 °C : étape de déshydroxylation. La température de déshydroxylation d'une smectite dioctaédrique va dépendre de la configuration de sa couche octaédrique. En effet en fonction de la localisation des hydroxyles, la couche dioctaédrique est dite : cis-vacante ou trans-vacante (Figure 16).

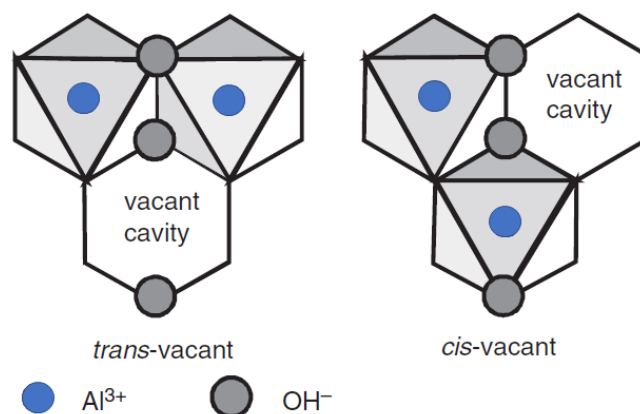


Figure 16 : Configuration Cis- et Trans-vacante dans la couche dioctaédrique des smectites (Adapté de Christidis 2011).

Dans une configuration cis-vacante, les hydroxyles sont voisins et localisés sur un seul côté du site vacant, tandis que dans une configuration trans-vacante, les hydroxyles sont localisés de part et d'autre (position opposée) du site vacant. Cependant il existe également des smectites présentant à la fois des configurations cis et trans-vacante et dont les proportions peuvent être déterminées par analyses thermiques (Emmerich, Steudel, et Merz 2017; Wang, Li, et Wang 2020; Wolters et Emmerich 2007). La température de déshydroxylation d'une smectite dioctaédrique cis-vacante varie entre 600 et 700 °C tandis que celle d'une trans-vacante est inférieure à 600 °C (Christidis 2011; Drits et al. 1998; Drits, Besson, et Muller 1995). Par ailleurs il faut également noter l'influence d'éléments secondaires comme le fer qui se retrouve généralement dans des smectites à configuration trans-vacantes (Christidis 2011). La substitution de l'aluminium par le fer participerait à la réduction de la température de déshydroxylation. Récemment, les analyses thermiques de Wang et al. (2020) réalisées sur deux smectites dioctaédriques dont une cis-vacante (montmorillonite) et une trans-vacante (nontronite) montrent que la température de déshydroxylation de la cis-vacante est autour de 678 °C tandis que celle de la trans-vacante est autour de 450 °C. Drits et al. (1995) suggèrent que cette différence de température de déshydroxylation réside dans la longueur des liaisons des groupes hydroxyles (2,88 Å dans une configuration cis-vacante contre 2,5 Å dans une configuration trans-vacante).

(iv) $T > 900$ °C : étape de calcination avec dans certains cas la cristallisation de spinelle, tridymite (Tajeddine et al. 2015) ou de mullite à partir de 1000 °C.

2. Structure de la métasmectite dioctaédrique

La structure interne des métasmectites est mise en évidence par RMN MAS via les coordinations de l'aluminium (RMN ^{27}Al) et du silicium (RMN ^{29}Si). Garg (2015) lors du suivi par RMN du traitement thermique d'une montmorillonite montre au niveau de l'aluminium (Figure 17.a), une première résonance à 0 ppm correspondant à l'aluminium hexacoordonné (Al^{VI}). Avec le traitement thermique apparaissent entre 34 et 39 ppm, l'aluminium pentacoordonné (Al^{V}) et entre 59 et 69 ppm, l'aluminium tétracoordonné (Al^{IV}). Au niveau du silicium (Figure 17.b), avant traitement thermique, la résonance est à -93,3 ppm et représente le silicium tétracoordonné de la smectite. Après traitement thermique, la résonance se déplace

progressivement jusqu'à -110 ppm (1100 °C) accompagnée d'un élargissement de bande traduisant le passage d'une configuration plan de type Q³ à une configuration de type Q⁴.

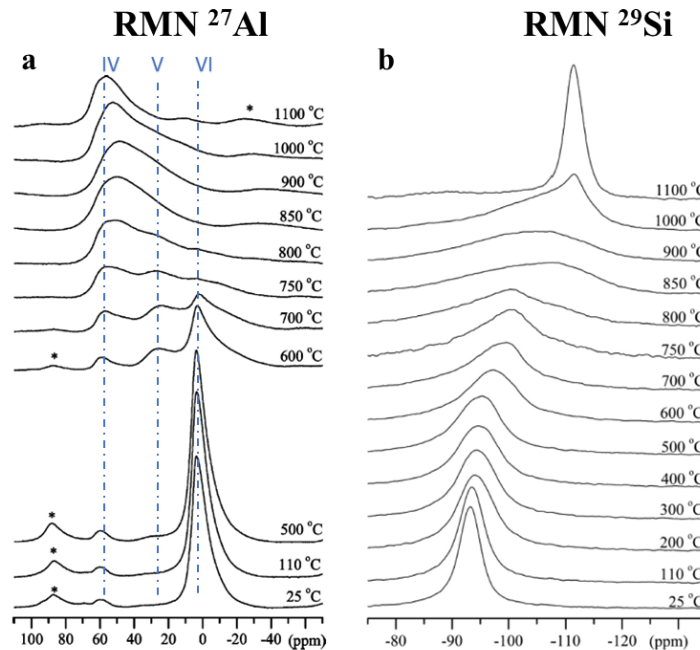


Figure 17 : Suivi RMN du traitement thermique d'une montmorillonite d'après Garg (2015). IV, V et VI représentent les coordinations de l'aluminium.

Les analyses RMN montrent que les transformations majeures dans la structure des smectites occasionnées par le traitement thermique sont au niveau de la couche octaédrique. Muller et al (2000) ont proposé une structure de la couche octaédrique d'une smectite après traitement thermique selon qu'elle soit en configuration cis-vacante (Figure 18.a) ou trans-vacante (Figure 18.c).

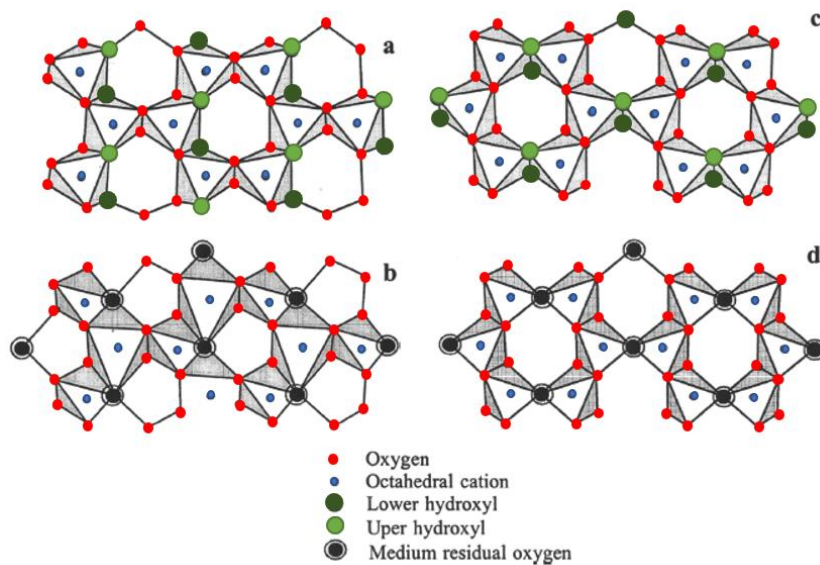


Figure 18 :Schématisation de la couche octaédrique avant traitement thermique d'une smectite cis-vacante et trans-vacante respectivement (a) et (c), puis après traitement thermique respectivement (b) et (d) (Adapté de Muller et al. 2000)

Après traitement thermique, une configuration cis-vacante présente essentiellement du Al penta- et hexacoordonné (Figure 18.b) tandis que dans une configuration trans-vacante, le Al est essentiellement pentacoordonné (Figure 18.d).

III. Fabrication des méta-argiles aluminosilicatées

La fabrication des méta-argiles se fait dans des fours. Le choix du four est très important car il garantit l'uniformité du chauffage des argiles, ce qui implique la réactivité de la méta-argile (Autef et al. 2013). Les fours les plus employés dans le domaine industriel sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques de différents fours d'industries selon le fonctionnement d'Imerys d'après Soleil-Raynaut (2019).

Fours	Rotatif	Multiniveau ou Herreshoff	Flash
Description	Cuve cylindrique en acier inclinée horizontalement et présentant un mouvement circulaire autour d'un axe longitudinal	Four vertical présentant plusieurs niveaux de chauffe	Four vertical permettant un traitement thermique rapide des matériaux
Applications courantes	Calcination d'argile et de calcaire Incineration de déchets Fabrication de ciment Pyrolyse pour production de charbon actif	Séchage, déshydratation et calcination de calcaire et d'argile Incineration et la pyrolyse de déchets	Calcination de calcaire et d'argile
Temps de résidence	4 h	40 – 60 min	1 s
Avantages	Consommation énergétique entre 800 et 1200 kWh/t Bon rendement 10 à 12 tonnes/h	Consommation énergétique entre 600 et 1200 kWh/t Bon contrôle de la température de calcination	Consommation énergétique entre 400 et 800 kWh/t Contrôle précis de la température de calcination
Inconvénients	Contrôle difficile du processus de déshydroxylation	Coût d'investissement important	Coût d'investissement important

Il existe d'autres méthodes de traitement thermique, dont celles utilisées en laboratoire comme le four à moufle et le four électrique. Dans tous les cas, la performance du four dépend de

facteurs comme la vitesse de centrifugation de la cuve cylindrique (cas des fours rotatifs), la régulation de la température ou du flux de chaleur à l'intérieur du four et le temps de résidence du matériau à traiter (Jämsä-Jounela et al. 2018; Ortiz et al. 2003, 2005; Wigmans 1989).

Le temps de déshydroxylation des méta-argiles aluminosilicatées est le paramètre le plus variable dans la littérature, et bien souvent le choix de ce paramètre n'est pas justifié : 12 h à 700°C pour la kaolinite de Yunsheng et al. (2009), 15 - 24 h à 750 °C pour les kaolinites de Medri et al. (2011) ou Rowles et O'Connor (2009). Certains auteurs travaillent sur des temps plus courts : 3,5 h à 750 °C pour la smectite de Valentini et al.(2018), 3 h à partir de 650 °C, peu importe la température pour les kaolinites de Badogiannis et al (2005) ou Souri et al (2015), pendant 1 à 2 h à partir de 750 °C pour la kaolinite de Arikani et al. (2009) ou les smectites de Garg et Skibsted (2015, 2019a). Les auteurs ayant travaillé sur le temps de déshydroxylation des kaolinites et des smectites dioctaédriques ont montré qu'une heure était suffisante pour la déshydroxylation même si elle reste partielle comme déjà évoqué (Derkowski, Drits, et McCarty 2012; Drits et al. 1995; Moodi et al. 2011; Muller et al. 2000). Ilic et al. (2010) ont montré dans le cas des kaolinites qu'après 1,5 h de traitement thermique à des températures supérieures à 550 °C, la perte de poids est négligeable (Figure 19).

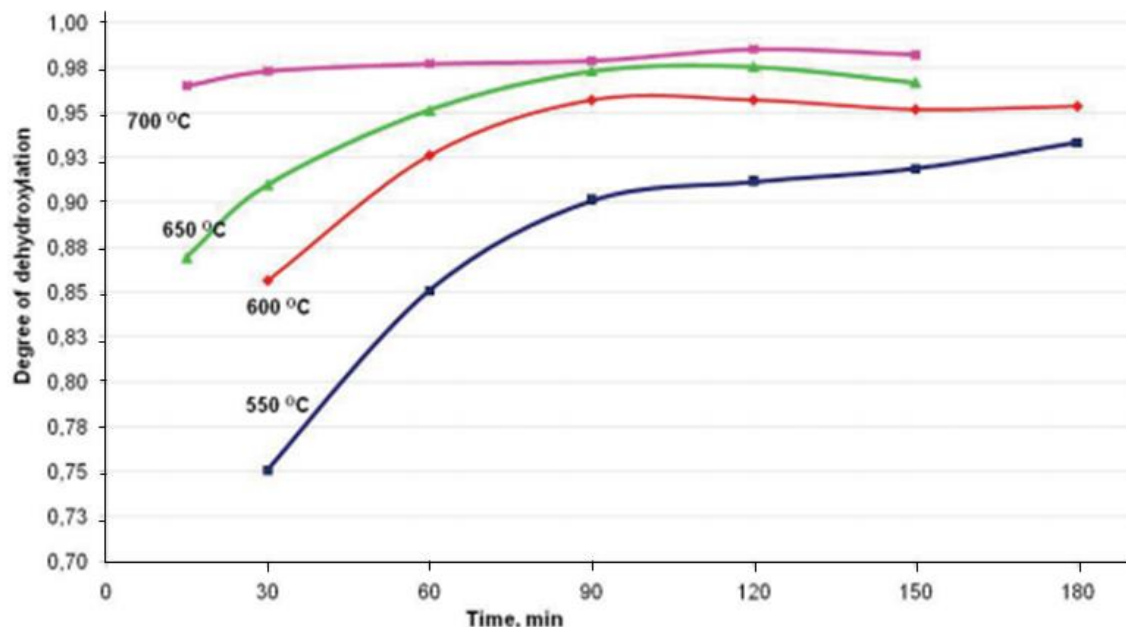


Figure 19 : Variation du degré de déshydroxylation d'une kaolinite en fonction du temps (Ilic et al. 2010).

En se basant sur ce qui précède, 2 h de traitement thermique semblerait être en moyenne une durée adéquate pour la fabrication des méta-argiles aluminosilicatées. Chauffer davantage occasionnerait des pertes d'énergie, ce qui ne serait pas économiquement rentable.

IV. Réactivité des méta-argiles aluminosilicatées

Les méta-argiles aluminosilicatées présentent une réactivité croissante avec le traitement thermique. La mise en évidence de cette réactivité dans la littérature a largement été étudiée à travers des tests d'activité pouzzolanique (réaction de l'argile dans du $\text{Ca}(\text{OH})_2$) pour des

applications cimentaires (He, Makovicky, et Osbaeck 1996; Hollanders et al. 2016; Pomakhina et al. 2012). Ces travaux révèlent que la température de calcination joue un rôle important. Le maximum de réactivité pouzzolanique est atteint pour un traitement thermique entre 800 et 950 °C (Garg et Skibsted 2014, 2016; He, Osbaeck, et Makovicky 1995) pour les métasmectites, et entre 600 et 800 °C pour les kaolinites (He et al. 1995; Hollanders et al. 2016). Dans leurs travaux présentés dans la Figure 20, Hollanders et al (2016) montrent qu'après traitement thermique, les métakaolinites présentent des réactivités supérieures à celles des métasmectites ou tout autre argile traitée thermiquement.

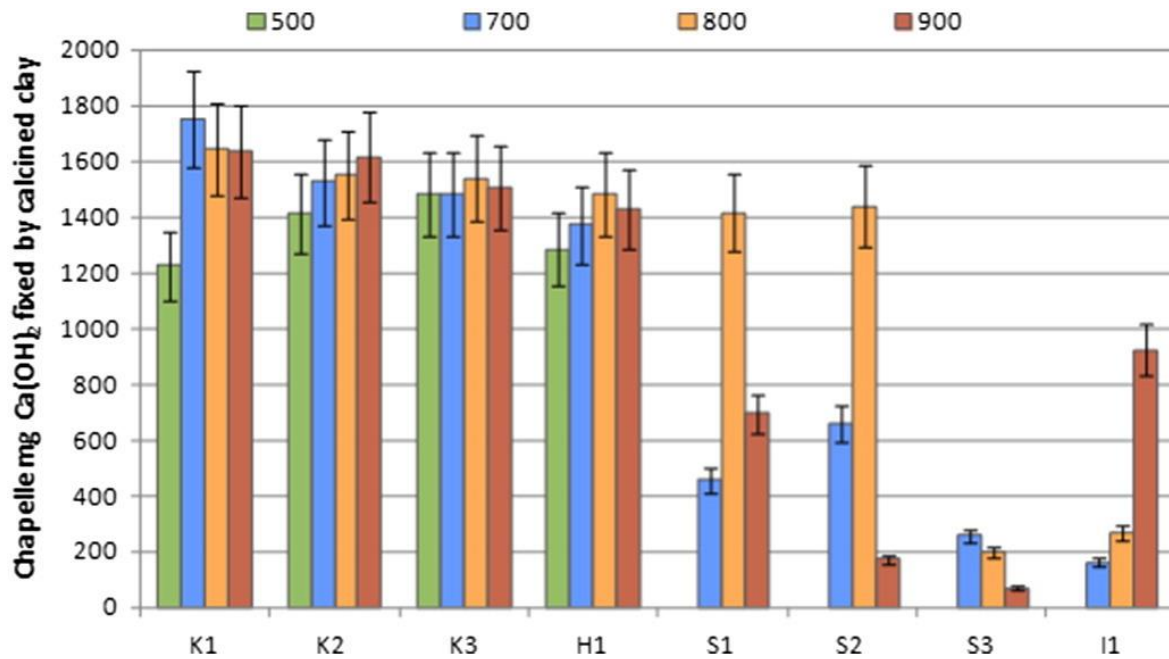


Figure 20 : Réactivité de méta-argiles mise en évidence par test Chapelle (Hollanders et al. 2016). K1, K2, K3 des kaolinites de cristallinité différentes et décroissantes respectivement, H1 une halloysite, S1, S2, S3 des montmorillonites et I1 une illite.

Il faut également noter qu'au-delà d'un traitement thermique à 900 °C, les auteurs rapportent une diminution de la réactivité des méta-argiles liée à la cristallisation de nouvelles phases minérales comme l'alumine ou la mullite, plus stables à ces hautes températures et moins réactives (He et al. 1995; Hollanders et al. 2016).

Chapitre 3 : Attaque alcaline de minéraux argileux

L'attaque alcaline des minéraux argileux (kaolinites ou smectites, cf. Bibliographie - chapitre 1) consiste à les altérer dans une solution extrêmement basique (valeur de pH > 12) en vue d'étudier leur mécanisme de dissolution. En effet, dans le cadre de la réaction de polycondensation au cours de la fabrication de géopolymères, la source aluminosilicatée joue un rôle primordial pour la formation du réseau Si-Al polycondensé tridimensionnel. Il est par conséquent nécessaire de comprendre comment cette dissolution s'opère, mais aussi connaître la réactivité des sources minérales dans différentes solutions alcalines, de préférence dans KOH ou NaOH. La réactivité caractérise la dynamique de l'évolution minérale à l'interface solide / liquide, ce qui implique des réactions de dissolution / précipitation. Dans le cadre de cette étude, le terme réactivité sera utilisé pour représenter la concentration maximale d'éléments chimiques (préférentiellement Al ou Si) relargués en solution par la source aluminosilicatée. En effet, un domaine d'application étant les géopolymères il est intéressant de s'intéresser aux minéraux aluminosilicatés susceptibles de relarguer le maximum de Si et Al en solution, afin de favoriser la polymérisation. Les différents paramètres qui vont jouer un rôle au cours de l'attaque alcaline de ces minéraux sont classiquement liés aux propriétés physico-chimiques de la solution (concentration, valeur de pH, température), le rapport solide / solution, et évidemment la nature de la source minérale. Cela se traduira ensuite par différents mécanismes de dissolution au niveau de la matrice minérale.

I. Attaque alcaline et conditions opératoires

Il existe deux principaux types de solutions possibles pour l'altération par attaque alcaline des minéraux argileux :

- (i) les solutions basiques classiques de type M^+OH , i.e. KOH, NaOH, LiOH, seules ou encore en solutions mixtes ;
- (ii) les solutions de type cimentaires $Ca(OH)_2$ ou assimilées.

Comme il a déjà été mentionné précédemment, cette étude a pour but de comprendre la réactivité des sources minérales argileuses en vue de l'élaboration de matériaux géopolymères. Dans ce cas, il est nécessaire de travailler avec des solutions d'attaque dépourvues de calcium afin de se rapprocher au mieux du système géopolymère. Par conséquent, ce chapitre s'intéressera uniquement aux effets relatifs dus au KOH ou au NaOH.

1. Effet de la concentration

De nombreuses études traitent de l'effet de la concentration (et/ou de la valeur du pH) de la solution alcaline lors de la dissolution des minéraux argileux en milieu basique (Bauer et Berger 1998; Carroll-Webb et Walther 1988; Chavali et al. 2017; Huertas, Chou, et Wollast 1999; Panagiotopoulou et al. 2007; Rozalén et al. 2008; Sivapullaiah et Manju 2007; Wang, Feng, et Liu 2016). La concentration des solutions d'attaque s'étend de 0,001 à 10 M que ce soit en KOH ou NaOH. Ces différentes valeurs de concentration sont fonction du but recherché. Par exemple, l'effet sur la phase minérale d'une solution qui percole en milieu alcalin se fera généralement avec des concentrations plus diluées (0,001 à 1 M donc $11 < \text{pH} < 14$) tandis que l'effet de la dissolution d'une phase en vue de l'étude de sa réactivité comme formateur (e.g., géopolymères) sera effectué avec des concentrations plus élevées (1 à 10 M ; pH = 14). Dans

l'ensemble, il a été clairement mis en évidence que l'augmentation de la concentration de la solution alcaline favorise la dissolution de la kaolinite et de la smectite et ce, quelle que soit la nature de cette solution (KOH ou NaOH). Par exemple Aldabsheh et al. (2015) dans le cadre d'un traitement alcalin réalisé à 25 °C pendant 7 jours dans du KOH ou NaOH montrent qu'en augmentant la concentration de la solution alcaline de 2 à 10 M, le taux de dissolution de la phase solide augmente en termes d'éléments Si et Al relargués en solution (1,31 % / h dans le cas d'une kaolinite et de 0,67 % / h dans le cas d'une argile smectitique). Les comportements de Al et Si par rapport à l'augmentation de la concentration de la solution sont identiques. Rozalén et al. (2008) ont observé des tendances similaires lors du traitement alcalin dans du KOH entre 0,05 et 0,5 M (11,5 < pH < 13,5) d'une bentonite à 25 °C pendant 70 jours. Cependant, l'augmentation du taux de dissolution n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la molarité dans le cas du NaOH (Aldabsheh et al. 2015) tandis que la proportionnalité est vérifiée dans le cas de KOH (Panagiotopoulou et al. 2007).

2. Effet de la nature du cation (K⁺ vs Na⁺)

De nombreux travaux se sont intéressés à l'effet de la composition de la solution alcaline sur la dissolution des aluminosilicates (Aldabsheh et al. 2015; Lee et van Deventer 2007; Naderi Khorshidi et al. 2018). Par exemple, Xu et Van Deventer (2002) rapportent dans le cas du traitement d'une kaolinite de faible cristallinité (18 h à 25 °C), qu'une solution à 5 M de NaOH entraîne un relargage de Si supérieur d'environ 20 % comparé à une solution à 5 M de KOH. *In fine*, tout le monde s'accorde sur le fait que le NaOH facilite la dissolution des aluminosilicates comparé au KOH. Na⁺ et K⁺ ayant la même charge (1+), la différence au niveau de leur rendement de dissolution proviendrait de leur taille ionique (1 Å pour Na⁺ et 1,38 Å pour K⁺) ou du degré d'hydratation ionique (environ 2,6 % pour Na⁺ et 1,9 % pour K⁺; Bérend et al. 1995). En effet les interactions avec les groupes Al-OH et Si-O diminuent avec l'augmentation de la taille du cation, en raison d'un effet stérique. De plus, Na⁺ présenterait une meilleure énergie de dissociation, permettant de stabiliser la solution (du fait de sa faible taille), et favorisant ainsi une meilleure disponibilité des OH⁻ pour l'attaque alcaline (Panagiotopoulou et al. 2007; Xu, van Deventer, et Lukey 2001; Xu et Van Deventer 2000). Des simulations en dynamique moléculaire de l'attaque alcaline (KOH ou NaOH 5 M, 25 °C) ont récemment confirmé cela (Naderi Khorshidi et al. 2018).

En ce qui concerne l'effet du cation lors de la dissolution en milieu alcalin des smectites, il existe très peu d'études menées aussi bien dans du KOH que du NaOH. Il semblerait que comme pour la kaolinite, la quantité d'éléments en solution soit plus importante d'un tiers en milieu sodique qu'en milieu potassique (Aldabsheh et al. 2015). Tout comme pour la kaolinite, l'interprétation est similaire et relative à un effet de taille cationique.

3. Effet de la température

La température de la solution de traitement joue un rôle catalytique dans le processus de dissolution des minéraux argileux en milieu basique (Aldabsheh et al. 2015; Bauer et Berger 1998; Carroll et Walther 1990; Slaty et al. 2013; Wang et al. 2016). Bauer et Berger (1998) ont montré, dans le cas de traitement alcalin dans du KOH à différentes températures (35 et 80 °C),

que la quantité de Si et Al relarguée en solution est beaucoup plus importante quand la température de la solution de traitement est élevée. Aldabsheh et al. (2015) montrent un comportement similaire dans du NaOH 10 M. Ces auteurs rapportent un relargage de 13 % de Si et 11 % de Al à 25 °C, contre 30 % de Si et 27 % de Al à 80 °C après 24 h de traitement d'une kaolinite. La quantité d'éléments chimiques relargués en solution par les aluminosilicates augmente donc avec l'augmentation de la température de la solution alcaline. Cela peut aller jusqu'à une dissolution complète des aluminosilicates (Aldabsheh et al. 2015; Panagiotopoulou et al. 2007). Classiquement, l'intérêt de travailler à des températures plus élevées permet de réduire considérablement les temps de contact et donc de faciliter un suivi de la dissolution dans un délai raisonnable. Cependant, il faut mentionner que l'augmentation de la température de la solution de traitement favorise la précipitation de phases aluminosilicatés de types zéolites ou feldspathoïdes.

4. Rôle du rapport solide / liquide (S/L)

Le rapport S/L a un impact important sur la quantité d'éléments relargués en solution par les minéraux au cours d'une attaque alcaline. En effet, plus le rapport S/L est faible (donc volume de solution très important) et plus l'altération sera faible et inversement (Bauer et Berger 1998; Bauer et Velde 1999; Bauer, Velde, et Berger 1998). La Figure 21 illustre l'impact du rapport S/L au cours de la dissolution en milieu basique (2 jours, KOH 2 M) d'une kaolinite de bonne cristallinité et d'une montmorillonite.

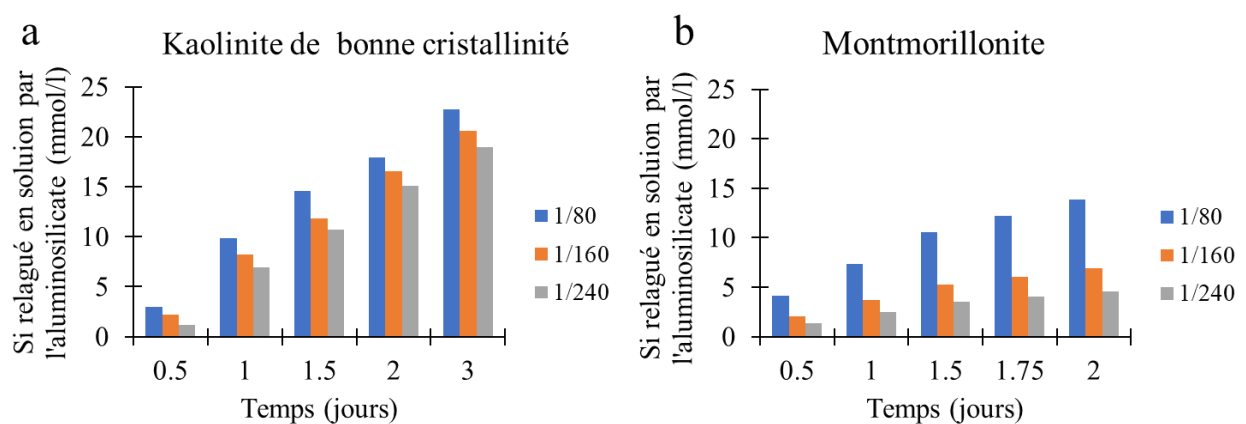


Figure 21 : Impact de l'augmentation du rapport solide liquide lors de la dissolution d'une kaolinite (a) et d'une montmorillonite (b) dans 2 M de KOH à 80°C d'après Bauer et Berger (1998)

Les données mettent bien en évidence l'effet du rapport S/L avec une augmentation de la concentration de Si relargué (quelle que soit la nature du minéral) lorsque le rapport S/L augmente. En effet, les concentrations de Si en solution sont respectivement dans le cas de la kaolinite et de la montmorillonite égales à 15 mM et 5 mM quand S/L = 1/240 versus 18 mM et 14 mM quand S/L = 1/80. Cependant, la smectite est plus influencée que la kaolinite par une augmentation du rapport S/L lors de la dissolution en milieu alcalin. Par exemple il existe un facteur 3 pour la montmorillonite contre 1,2 pour la kaolinite lorsque le rapport S/L augmente de 1/240 à 1/80.

II. Relation entre les mécanismes de dissolution et la nature des minéraux argileux étudiés

1. Cas de la kaolinite et de ses formes déshydroxylées

La majorité des auteurs s'accordent sur le fait que la dissolution de l'aluminium de la kaolinite est supérieure à celle du silicium pour des valeurs de $\text{pH} < 4$. L'inverse est observé pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 11. Enfin la dissolution est stœchiométrique pour des valeurs de $\text{pH} > 11$ (Aldabsheh et al. 2015; Bauer et al. 1998; Carroll-Webb et Walther 1988; Huertas et al. 1999; Panagiotopoulou et al. 2007; Xie et Walther 1992). Néanmoins, Lee et Van Deventer (2007) ont suggéré une dissolution en deux phases de la kaolinite (indépendamment de la solution alcaline utilisée KOH ou NaOH, 0,6 M, 25 °C) : une première phase non stœchiométrique avec essentiellement du Si relargué en solution et 8h après, une seconde phase stœchiométrique cette fois-ci.

Les mécanismes de dissolution mis en jeu lors de l'attaque alcaline de la kaolinite sont matières à controverse. En effet, certains auteurs argumentent que le taux de dissolution de la kaolinite est contrôlé par la couche tétraédrique (Brady et Walther 1989; Lee et van Deventer 2007) en expliquant que lors des essais de titrations, ce sont les groupements silanols qui sont chargés négativement. La dissolution résulterait d'une augmentation de sites déprotonés à la surface d'un minéral. De ce fait, ces groupements seraient responsables du contrôle du taux de dissolution. Pour Huertas et al. (1998; 1999) ou récemment Naderi Khorshidi et al. (2018), l'étape primordiale est la déprotonation des sites aluminols chargés négativement pour des $\text{pH} > 9$, quel que soit le type de site (surface ou bord). Ces sites forment des complexes de surfaces négatifs favorisant la dissolution. A noter que les deux types de sites (bord ou surface) présentent les mêmes propriétés et ne peuvent être distingués par titration. Les atomes de Al sont liés par l'intermédiaire d'oxygènes aux atomes de Si et aux groupements OH. Le détachement d'un atome d'Al de la couche octaédrique va favoriser l'ouverture de la charpente siliceuse par l'intermédiaire de l'attaque des OH^- . Ceci suppose donc que la contribution de la surface basale de la couche octaédrique représente un point critique en termes de taux de dissolution, puisqu'elle fournit suffisamment d'hydroxyles structuraux pour être déprotonée et ainsi former les complexes de surface.

Certaines propriétés physico-chimiques ou structurales comme le degré d'ordre, la taille des particules et indirectement la surface spécifique, peuvent contrôler le processus de dissolution (Chavali et al., 2017; Devidal et al., 1996; Esaifan et al., 2015; Pentrák et al., 2009; Sruthi and Reddy, 2017). Ce dernier point a été démontré par Pentrák et al. (2009) avec un relargage de 15 % en plus de Si en solution pour une kaolinite de faible cristallinité comparée à une autre présentant moins de défauts. Cela a également été confirmé à l'aide de modélisations moléculaires par Naderi Khorshidi et al. (2017) en simulant le comportement en milieu alcalin (1 à 5 M, KOH ou NaOH) d'une kaolinite. Ces auteurs ont observé qu'en augmentant le nombre de sites vacants en Al au niveau de la couche octaédrique, la dissolution de la kaolinite était favorisée. Cependant, ces auteurs ne notent aucun effet significatif dans l'éventualité où il y aurait des sites vacants de silicium au niveau de la couche tétraédrique. Les conclusions de cette étude abondent dans le sens d'une dissolution de la kaolinite contrôlée par sa couche octaédrique.

Par ailleurs en considérant le traitement thermique d'une kaolinite, il y a une perte de sa structure initiale, en particulier la couche octaédrique qui se déshydroxyle et une augmentation de la surface spécifique (cf. Bibliographie-chapitre 2). Ces modifications physico-chimiques facilitent la dissolution en milieu alcalin de la métakaolinite en exacerbant la vitesse de relargage d'éléments en solution et en augmentant la surface de contact (Garg et Skibsted 2019a; Heller-Kallai et Lapidès 2007; Ilic et al. 2010; Panagiotopoulou et al. 2007). Par exemple Panagiotopoulou et al. (2007), dans le cadre d'une attaque alcaline dans 10 M de NaOH pendant 24 h à 25 °C sur une kaolinite commerciale et une métakaolinite, ont noté qu'environ 75 % de Al et Si ont été relargués en solution par la métakaolinite contre seulement 6 % de Al et Si pour la kaolinite. En revanche, entre différentes métakaolinites, la concentration de Si et Al relarguée en solution va dépendre de la température de déshydroxylation de la kaolinite initiale. Une métakaolinite fabriquée à 700 °C par exemple sera légèrement plus réactive qu'une métakaolinite fabriquée à 500 °C (Garg et Skibsted 2019a) probablement lié au fait que le taux de déshydroxylation n'est pas le même.

Il faut noter que même si la réactivité est plus élevée, et la vitesse de dissolution plus rapide, la spéciation de l'aluminium n'est pas la même dans une métakaolinite et une kaolinite. En effet, il passe de Al^{VI} pour une kaolinite en Al^{VI} , Al^V et Al^{IV} dans une métakaolinite. Le pourcentage de l'un par rapport à l'autre est dépendant de plusieurs paramètres par exemple la température de déshydroxylation ou le mode de traitement thermique. Ceci joue naturellement sur la dissolution de la métakaolinite puisque le Al^V est métastable donc facilement extractible de la couche octaédrique. Cependant, peu de travaux sont référencés sur uniquement l'attaque alcaline sans ajout de source silicatée, ce qui rend la description de la dissolution complexe.

2. Cas des smectites et de ses formes déshydroxylées

Dans des conditions sensiblement équivalentes (pH, température de la solution de traitement, temps de traitement...), la nature de la smectite (e.g. montmorillonite ou beidellite), ne semble pas jouer de rôle significatif sur la quantité d'éléments relargués en milieu alcalin, mais sur le taux de dissolution (Bauer et al. 2006; Bauer et Berger 1998; Bauer et Velde 1999; Rozalén et al. 2008; Rozalén, Huertas, et Brady 2009). Bauer et Berger (1998) suggèrent que la surface spécifique pourrait être un facteur clé sans pour autant le montrer explicitement et tout en restant sceptique quant à leur hypothèse. La majorité des auteurs s'accordent sur le fait que la dissolution se fait en deux étapes. La dissolution est d'abord incongruente avec une faible dépendance du rapport S/L (pas d'affinité chimique), puis tend vers la stœchiométrie au cours du temps. Cependant certains auteurs soutiennent que la dissolution des smectites reste généralement incongruente, notamment dans le cas où le rapport Si/Al dans la smectite diminue et qu'il y a avec le temps une augmentation de la charge tétraédrique (i.e. processus de beidellitization d'une montmorillonite; Karnland et al. 2007; Mosser-Ruck et Cathelineau 2004).

Par ailleurs, il semblerait que la dissolution des smectites est essentiellement réalisée au niveau des sites de bords (Kuwahara 2006; Ohmoto et al. 2003). Yokoyama et al. (2005) ont mis en évidence que le taux de dissolution par une solution de NaOH (0,3 M, 25 °C) des sites de bord serait 140 fois supérieur au taux de dissolution sur la surface totale. Ces auteurs rapportent également que le taux de dissolution au niveau des surfaces de bords reste constant dans le temps, indépendamment de la taille et de la morphologie des particules de smectite. Ces

observations sont soutenues par Kuwahara (2006) qui affirme que les surfaces de bases sont quasi inactives pendant l'attaque alcaline d'une montmorillonite dans 0,01 M de NaOH à 25 °C pendant 4 h. La dissolution des smectites se ferait par une déprotonation progressive des groupes Al-O-Si, occasionnant la formation de surfaces négativement chargées (e.g. Al-O⁻) et le détachement de Si et Al en solution (Huertas et al. 2001; Kuwahara 2006).

En ce qui concerne la dissolution en milieux alcalins des métasmectites, il existe très peu de littérature. Des tests de dissolution de métasmectites ont été réalisés par He et al (1995) dans 0,5 M de NaOH, ou récemment par Garg et Skibsted (2019a) dans 0,1 M de NaOH. Ces derniers ont montré que comparativement à une smectite brute, les métasmectites relâchent plus de Si et Al avec l'augmentation de la température de traitement thermique. À partir de ces données, il est possible de préciser que les métasmectites sont plus réactives que les smectites mais probablement moins que les métakaolinites et pas dans les mêmes conditions de traitement.

3. Comparaison de réactivité entre sources aluminosilicatées

Dans l'ensemble, tous les auteurs s'accordent sur le fait que la réactivité des minéraux 1:1 et 2:1 ne sont pas les mêmes, tout comme leurs formes traitées thermiquement. Premièrement, la réactivité est exacerbée en milieu sodique, en comparaison au milieu potassique. Ensuite, Aldabsheh et al. (2015) ou encore Bauer et Berger (1998) ont montré que :

- (i) la cristallinité des kaolinites entre elles joue un rôle important puisque les échantillons comportant un plus grand nombre de défauts sont plus réactifs que les autres ;
- (ii) les kaolinites sont beaucoup plus réactives que les smectites ;
- (iii) les formes traitées thermiquement sont plus réactives que les non traitées.

Ainsi, il en résulterait un ordre de réactivité probablement proche de : métakaolin(ite) > kaolinite à faible cristallinité > kaolinite à bonne cristallinité > smectite – montmorillonite ≥ smectite – beidellite. Sachant qu'aucune donnée n'est effective pour les métasmectites, elles n'ont pas été prises en compte dans l'ordre de réactivité proposé. Cependant, il est fort probable que les métasmectites présentent une réactivité supérieure aux smectites.

Les auteurs justifient cette différence de réactivité par une différence structurale (1:1 pour la kaolinite et 2:1 pour les smectites), et un facteur limitant qui est la couche tétraédrique pour les smectites. Cependant, à ce jour, aucune étude similaire n'a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales aussi bien dans une solution de KOH que de NaOH sur la kaolinite et la smectite. Or, il a été démontré au niveau des différents paramètres influençant la dissolution des aluminosilicates en milieu alcalin, un impact du cation Na⁺ ou K⁺, du moins dans le cas des kaolinites. Pour l'instant, la seule conclusion qui peut être établie, basée sur la littérature disponible, est que la différence de réactivité entre la kaolinite et la smectite est seulement vraie en présence d'une solution potassique (Bauer et Berger 1998).

4. Précipitation de phases au cours de la dissolution

Au cours de la dissolution des aluminosilicates, la précipitation de nouveaux minéraux est reportée dans de nombreux travaux (Aldabsheh et al. 2015; Chavali et al. 2017; Marsh et al.

2018; Pentrák et al. 2009; Shaqour, Ismeik, et Esaifan 2017; Sruthi et Reddy P 2017). La précipitation est fonction de la nature, la concentration et la température de la solution alcaline (KOH ou NaOH) utilisée, mais aussi de la saturation dans la solution des éléments chimiques relargués par l'aluminosilicate au cours de sa dissolution.

A température ambiante, certains auteurs rapportent la précipitation de phases amorphes aluminosilicatées : aluminosilicate sodique hydraté dans le cadre d'une attaque alcaline pendant 7 jours d'une kaolinite naturelle de faible cristallinité dans 1 à 4 M de NaOH (Sivapullaiah et Manju 2007) ; ou hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dans le cadre d'une attaque alcaline pendant une année d'une kaolinite de bonne cristallinité dans 0,1 M NaOH (Huertas et al. 1999).

Pour des températures supérieures à 45 °C, les phases qui précipitent sont généralement des zéolites (Granizo, Blanco-Varela, et Palomo 2000; Gualtieri et al. 1997; Meier et Olson 1974; Mosser-Ruck et Cathelineau 2004; Murat et al. 1992a) ou des feldspathoïdes (Littlewood et al. 2015; Shaqour et al. 2017; Sruthi et Reddy P 2017).

A ce jour, aucune étude ne traite des conditions qui favoriseraient la précipitation soit de zéolite dans un cas, soit de feldspathoïde dans un autre cas lors du traitement alcalin des aluminosilicates. Certains auteurs rapportent même la précipitation concomitante de zéolites et de feldspathoïdes à la suite d'un même traitement alcalin (Shaqour et al. 2017; Sruthi et Reddy P 2017).

MATERIELS ET METHODES

I. Méthodes analytiques

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées dans le cadre de cette étude. Les caractérisations concernent aussi bien les phases liquides (surnageants provenant du traitement alcalin des aluminosilicates) que les phases solides (aluminosilicates et résidus de traitement alcalin).

1. Spectrométrie à émission atomique

Le spectromètre à émission atomique utilisé dans le cadre de cette étude est un spectromètre à plasma micro-ondes (MP-AES) Agilent 4100 (Figure 22). Le MP-AES utilise l'énergie micro-ondes pour produire une décharge de plasma. Les échantillons sont d'abord nébulisés avant interaction avec le plasma où les électrons contenus dans les échantillons sont excités. Les électrons sont ensuite séparés en spectres et l'intensité de chaque raie d'émission est mesurée au niveau du détecteur.

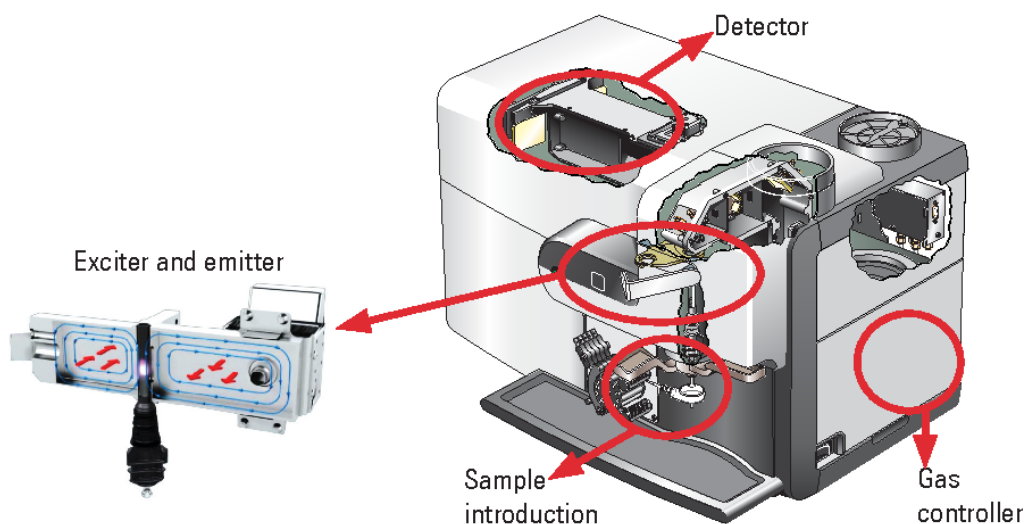


Figure 22 : Schéma du MP-AES Agilent 4100 (adapté de Yoshida, 2013).

Les analyses ont été réalisées au laboratoire PEIRENE-EAU de l'Université de Limoges. Le MP-AES utilisé a été modifié analytiquement afin de mesurer les concentrations en silicium et en aluminium dans les surnageants provenant du traitement alcalin des aluminosilicates. Les échantillons ont préalablement été filtrés à $< 0,45 \mu\text{m}$, puis acidifiés avant analyses réalisées en triplicat. Des standards ont été utilisés toutes les 10 analyses, et 20 % des échantillons ont été re-analysés aléatoirement afin de valider l'ensemble des données.

2. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) permet d'analyser l'organisation des atomes suivant les plans cristallins dans les aluminosilicates avant et après traitement alcalin. La technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde définie sur un échantillon en poudre.

L'interaction du rayonnement avec la matière entraîne un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes. Les atomes qui composent l'échantillon réfléchissent les rayons X sous une incidence donnée et dans une direction donnée. Les diffractions sont captées par un détecteur et converties en raies sur des diffractogrammes selon la loi de Bragg (Figure 23).

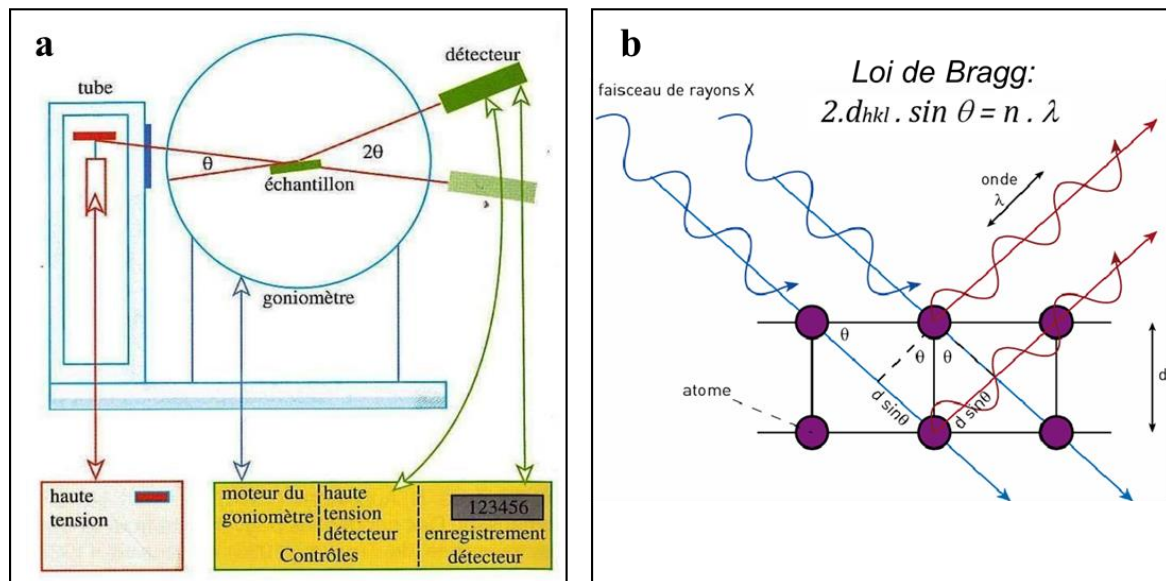


Figure 23 : Schéma du fonctionnement du DRX (a ; d'après Bouchet et al (2000)) et la loi de Bragg (b ; d'après Debray (2010)). d_{hkl} = moitié de la déviation, n = nombre entier appelé « ordre de diffraction », et λ est la longueur d'onde des rayons X.

Les caractérisations ont été réalisées à la plateforme CARMALIM de l'Université de Limoges, sur un diffractomètre Bruker D8 à radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,154 \text{ nm}$). Les analyses ont été effectuées entre 2 et 65 $^{\circ}2\theta$ avec 0,02 $^{\circ}2\theta$ et 1 s par pas sur des poudres désorientées. Les diffractogrammes ont ensuite été traités à l'aide du logiciel X'Pert Highscore pour l'identification des raies de diffraction.

3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation complémentaire à la diffraction des rayons X. La technique consiste à exciter à l'aide d'une source de radiation infrarouge les molécules qui constituent l'échantillon, ce qui provoque une vibration de ces molécules. Chaque molécule présente une vibration qui lui est propre, caractérisée par une absorbance de la radiation infrarouge et convertible en bande de vibration sur les spectres infrarouges. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été effectuée au laboratoire PEIRENE-EAU de l'Université de Limoges sur un spectromètre Perkin Elmer Spotlight 400 Frontier FT-IR MIR/NIR Imaging Systems équipé d'un microscope. Les analyses ont été effectuée en mode ATR (Figure 24).

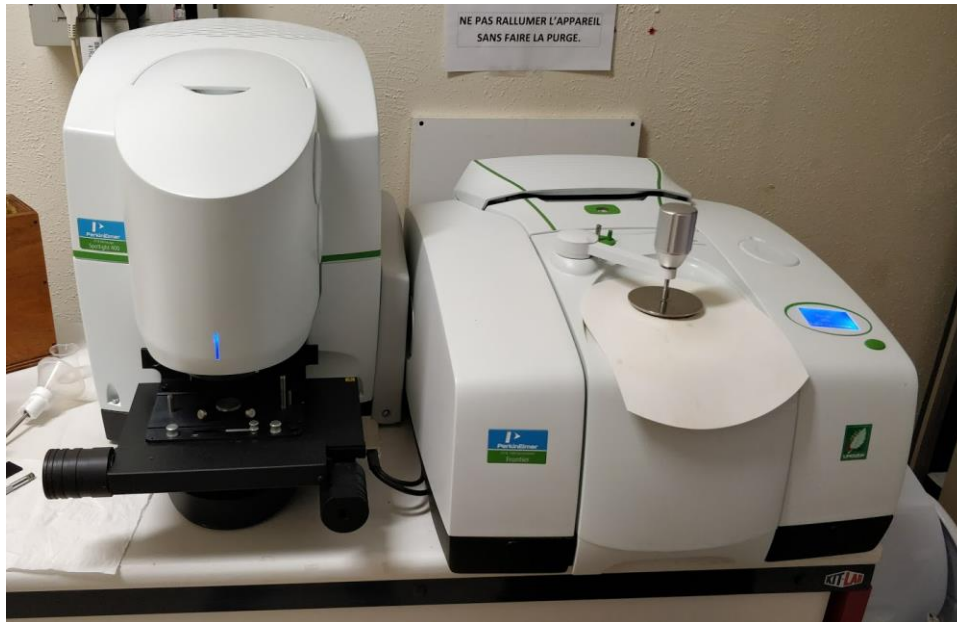


Figure 24 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du laboratoire PEIRENE-EAU de l'Université de Limoges.

Les analyses ont été réalisées dans le moyen infrarouge (MIR), c'est-à-dire dans la région entre 4000 et 600 cm^{-1} . La résolution est de 2 cm^{-1} et chaque spectre représente une moyenne de 5 scans.

4. Spectroscopie d'absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) est une technique utilisant le rayonnement synchrotron qui permet de déterminer la spéciation d'un élément dans un échantillon. Les analyses réalisées ici sont des analyses XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) qui tiennent compte des organisations autour du seuil d'absorption (pré-seuil, seuil et jusqu'à 50 eV après seuil). Cette technique renseigne sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et apporte des informations sur sa structure comme l'état d'oxydation mais aussi des informations structurales comme la coordination d'un atome absorbant d'un matériau.

Les caractérisations XANES ont été réalisées dans le cadre de l'étude de réactivité des kaolinites, au seuil K des atomes d'aluminium (Al K-edge) et de silicium (Si K-edge) sur la ligne LUCIA (0.6-8 keV, taille du spot égale à $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de la source synchrotron Soleil (Saint-Aubin, Ile de France). Pour l'aluminium, le monochromateur a été équipé d'une paire de cristaux (011) de type KTiOPO_4 (KTP), connue pour présenter un haut seuil de radiation et un faible coefficient thermique d'expansion (Rogalev et al. 2001). L'énergie a été calibrée au premier point d'inflexion du seuil K de Al d'une feuille d'aluminium à 1559 eV, et au premier point d'inflexion du seuil K du Si d'une feuille de silicium à 1839 eV. Les spectres ont été acquis à 2, 1 et 0,2 eV respectivement devant, derrière et dans la région du front d'absorption avec un taux de comptage de 2 s par pas. Les données ont été enregistrées en mode fluorescence à partir d'un détecteur mono-élément diode dérivatif d'atome de silicium pour corriger le temps mort du détecteur.

L'analyse, la normalisation et l'interprétation des données ont été réalisées sur le logiciel Athena (Ravel et Newville 2005), en corrigeant les données sur la base de la formule chimique théorique des phases minérales contenues dans les échantillons. En guise de références, les phases minérales utilisées pour les corrections au seuil K de Al sont : gibbsite synthétique ($\text{Al}(\text{OH})_3$), kaolinite synthétique, boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), orthoclase et andalousite. Pour les corrections au seuil K du Si, les minéraux de référence utilisés sont : quartz, kaolinite, orthoclase, andalousite et halloysite.

5. Résonance magnétique nucléaire du solide

La résonance magnétique nucléaire du solide (RMN MAS) est une technique spectroscopique qui renseigne sur la structure interne d'un matériau initialement soumis à un champ magnétique, et ce, grâce aux propriétés magnétiques des noyaux atomiques qui constituent l'échantillon. Les informations structurales peuvent concerner les liaisons chimiques, les distances interatomiques ou les atomes et leur voisinage.

Les analyses RMN ont été réalisées dans le cadre de l'étude de réactivité des kaolinites sur un spectromètre Bruker ADVANCE III 700 à 16.4 T ($\nu_0(^{27}\text{Al}) = 182.47 \text{ MHz}$) avec une sonde à double résonance Bruker MAS de 2,5 mm (25 kHz) de l'institut des matériaux de Paris Centre, Université de la Sorbonne. Les échantillons ont été tournés à l'angle magique (MAS) à l'aide d'un rotor ZrO_2 . Pour les études quantitatives, tous les spectres MAS RMN 1D ^{27}Al ($I = 5/2$) ont été obtenus en utilisant des impulsions courtes ($< \pi/8$). Les courbes de mutation ont été établies en utilisant une solution de 1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($t_{90} (^{27}\text{Al}) = 3,2 \mu\text{s}$, un retard de recyclage = 0,5 s, un nombre de scans entre 6000 et 12000). Les spectres 5QMAS RMN 2D ^{27}Al ont été obtenus en utilisant un filtre Z expérimental modulé en amplitude (p1-t1 (évolution 5Q) - p2- τ -p3-t2 (acquisition)) (Amoureux, Fernandez, et Steuernagel 1996; Medek, Harwood, et Frydman 1995). Les longueurs d'impulsion optimisées de l'excitation 5Q (p1) et de la reconversion (p2) sont respectivement $p1 = 4,5 \mu\text{s}$ et $p2 = 1,5 \mu\text{s}$, mises en œuvre avec un champ RF de 55 et 165 kHz. Le filtre Z $\pi/2$ (p3) a été fixé à 6,5 μs et délivré avec un champ RF d'environ 40 kHz (délai de recyclage = 0,2 s, nombre de scans = 6000).

Les décompositions spectrales ont été effectuées à l'aide du logiciel DMfit, disponible gratuitement en ligne (Papulovskiy et al. 2013). Des Lorentziennes et Gaussiennes (L/G) ont été utilisées pour les sites Al^{IV} et le module int2QUAD DMfit a été utilisé en supposant une fréquence de rotation finie pour les transitions centrales des sites Al^{IV} . Les paramètres suivants ont été pris en compte pour chacun des sites ^{27}Al : $\delta_{\text{iso}} (^{27}\text{Al})$, CQ (^{27}Al), $\eta\text{Q} (^{27}\text{Al})$, d (CSA) correspondant à la largeur à mi-hauteur d'une gaussienne.

Compte tenu de la situation sanitaire liée au COVID-19, les caractérisations MAS RMN dans cette étude ont uniquement été réalisées lors de l'étude de réactivité des kaolinites, les autres données sont en cours d'obtention.

6. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. L'échantillon, soumis à un faisceau

d'électrons primaires, produit notamment des rayons X, des électrons rétrodiffusés (BSE : Back Scattered Electron) et des électrons secondaires. Ces électrons sont ensuite captés par des détecteurs qui transmettent les signaux à un écran cathodique où l'image de la surface de l'échantillon en 3D est reconstituée. Le microscope utilisé pour l'étude est un JEOL IT300 LV de la plateforme CARMALIM de l'Université de Limoges (Figure 25).



Figure 25 : Microscope électronique à balayage (MEB) de la plateforme CARMALIM de l'Université de Limoges.

Pour cette étude, les échantillons ont été métallisés au carbone. Les observations ont été réalisées avec un faisceau d'une tension d'accélération de 10 kV, 10 mm de distance entre l'échantillon et la lentille du MEB (distance de travail). Les grossissements d'images réalisées varient entre 5 et 10 μm . Des quantifications d'éléments ont été réalisées par EDX en vue de déterminer la composition chimique de certains minéraux et faciliter leur identification. Compte tenu de la situation sanitaire liée au COVID-19, les caractérisations MEB dans cette étude ont uniquement été réalisées lors de l'étude de réactivité des kaolinites.

7. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique avec un principe de fonctionnement similaire à celui du MEB, à la différence que l'image de l'échantillon dans cette technique est obtenue via les électrons que cet échantillon transmet après avoir été soumis à un faisceau d'électrons. Comparé au MEB, le MET permet d'avoir une plus haute résolution d'image d'un échantillon, pouvant atteindre 0,04 nm (Rodenburg 2018).

Les observations MET ont été effectuées sur les kaolinites et métakaolinites au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience (CINaM - UMR CNRS 7325) de l'Université Aix Marseille à l'aide d'un microscope Jeol JEM-2010 analytique, couplé à un détecteur EDX Bruker Esprit (Figure 26).



Figure 26 : Microscope électronique à transmission (MET) du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille.

Les échantillons ont été préparés par la méthode de dépôt goutte sur des grilles d'or et de cuivre après dispersion dans de l'eau distillée. Les observations ont été réalisées en opérant sous une tension d'accélération de 200 kV, des grossissements autour 50 000, 20° d'inclinaison pour le détecteur EDX avec une énergie variant autour de 40 keV, une densité de faisceau constante ($\sim 63.5 \text{ pA.cm}^{-2}$) et un temps de comptage corrigé de 30 s.

II. Choix des sources argileuses aluminosilicatées

Afin d'étudier la réactivité des aluminosilicates en milieu alcalin pour des applications en géopolymérisation, des aluminosilicates argileux de types 1:1 (kaolinite KGa-1b et KGa-2) et de types 2:1 (smectite Syn-1 et Stx-1) ont été choisis. Il s'agit d'argiles de référence commercialisées par la Clay Mineral Society (CMS). Ces argiles ainsi que leur composition chimique telle que fournie par la CMS sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Analyses chimiques, valeurs de CEC et surfaces spécifiques (SSA) des argiles de référence étudiées (d'après les données de Mermut et Cano, (2001) et d'articles associés publiés par la Clay Mineral Society). n.d. = non détecté ; * = rapport molaire ; † mesure de CEC au baryum, cette valeur est de 140 avec la méthode ammonium.

	KGa-1b	KGa-2	Syn-1	Stx-1
SiO₂ (%)	44,2	43,9	49,7	70,1
Al₂O₃ (%)	39,7	38,5	38,2	16
TiO₂ (%)	1,39	2,08	0,023	0,22
Fe₂O₃ (%)	0,13	0,98	0,02	0,65
FeO (%)	0,08	0,15	n.d.	0,15
MgO (%)	0,03	0,03	0,014	3,69
Na₂O (%)	0,013	< 0,005	0,26	0,27
K₂O (%)	0,05	0,06	< 0,01	0,078
CaO (%)	n.d.	n.d.	n.d.	1,59
LOI (%)	12,6	12,6	8,75	3,3
Si/Al*	0,95	0,97	1,1	3,72
CEC (cmol/kg)	2,0	3,3	70,0 [†]	84,4
SSA (m²/g)	10,0	23,5	133,6	83,8

Les kaolinites KGa-1b et KGa-2 ont été choisies car elles présentent des cristallinités différentes. La KGa-1b est référencée comme une kaolinite avec une faible densité de défauts structuraux (i.e. bonne cristallinité) quand la KGa-2 est une kaolinite avec une forte densité de défauts structuraux (i.e. faible cristallinité). En termes de quantification pour les deux échantillons, la teneur en kaolinite est proche de 96 %, avec un rapport Si/Al proche de 1. Le reste des minéraux accessoires sont principalement l'anatase (TiO₂) de l'ordre de 3 %, 1 % de crandallite (CaAl₃(PO₄)₂(OH)₅•(H₂O)), ainsi que des traces de quartz (SiO₂) et d'illite/micas pour la KGa-2 (Chipera et Bish 2001).

Les smectites STx-1 et Syn-1 ont été choisies pour leur forte teneur en aluminium (smectite alumineuse), mais également en référence à l'argilite du Callovo-Oxfordien du site de Bures (Meuse / Haute-Marne), constituée de 52 % d'argile (interstratifiés illite-smectite, mica-illite, kaolinite), 25,9 % de carbonate (calcite, dolomite), 18,9 % de tectosilicates (quartz) et 3,1 % de minéraux annexes (Yven et al. 2007). La STx-1 ((Ca_{0.27}Na_{0.04}K_{0.01})[Al_{2.41}Fe(III)_{0.09}Mn_{tr}Mg_{0.71}Ti_{0.03}][Si_{8.00}]O₂₀(OH)₄) est référencée comme une smectite contenant 68 % de montmorillonite, 30 % d'opale-CT et 2 % de quartz et feldspath.

La Syn-1 ($(\text{Mg}_{0.06}\text{Ca}_{0.04}\text{Na}_{0.12}\text{K}_{\text{tr}})[\text{Al}_{3.99}\text{Fe(III)}_{\text{tr}}\text{Mn}_{\text{tr}}\text{Ti}_{\text{tr}}][[\text{Si}_{6.50}\text{Al}_{1.50}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) est une argile synthétique composée de 95% d'interstratifié illite / smectite et de 5 % de boehmite (Chipera et Bish 2001; He, Makovicky, et Osbæck 2000). La Syn-1 présente des propriétés de beidellite, c'est-à-dire avec une charge tétraédrique, à la différence de la STx-1 dont la charge est octaédrique. Naturellement, les capacités d'échange cationique (CEC) et les surfaces spécifiques (SSA) de ces smectites sont largement supérieures à celles des kaolinites compte tenu du fait qu'elles possèdent une charge structurale, un espace interfoliaire accessible et des tailles de particules inférieures aux kaolinites (Bibi et al. 2016). Les données de composition chimique des matériaux reportés dans le Tableau 4 seront celles utilisées pour la suite de l'étude (à l'exception de la STx-1 qui va être modifiée, cf. plus bas).

III. Synthèse de sources aluminosilicatées

La synthèse minérale a été réalisée pour vérifier s'il existe une différence notable de réactivité entre les matériaux synthétiques et les matériaux naturels. En effet, la synthèse minérale offre l'avantage de contrôler certains paramètres comme la taille des particules, la cristallinité des minéraux et / ou l'absence / présence de minéraux annexes. Plusieurs synthèses minérales par voie hydrothermale (environ une cinquantaine, sans considérer les essais de reproductibilité) ont été effectuées en faisant varier les différents paramètres d'importance : valeurs de pH, temps, températures et type de précurseurs.

1. Protocoles de synthèse de kaolinite

L'ensemble des tests réalisés en vue d'obtenir la kaolinite synthétique est présenté dans le Tableau 5.

Au cours des essais de synthèse, nous avons observé que le rapport Si/Al = 1 (rapport théorique dans la kaolinite) favorise la formation de pseudo-boehmite. Ainsi, pour la suite de l'étude, la kaolinite a été synthétisée avec un excès de Si, soit un rapport Si/Al = 1,08, à partir de fumée de silice (SiO_2) et d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) commercialisées par Sigma Aldrich. Des quantités de SiO_2 et $\text{Al}(\text{OH})_3$ ont été directement mélangées dans 30 ml d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,05 M. A l'issue des différents essais, le protocole 2 surligné en jaune dans le Tableau 5 a été choisi car il permettait à la fois de réaliser des synthèses rapidement, mais également de contrôler la taille des particules.

Tableau 5 : Récapitulatif des différents essais de synthèse minérale de kaolinite réalisés en fonction des différents paramètres (température, valeur de pH, rapport Si/Al, temps) et les produits obtenus. Le protocole surligné en jaune est celui choisi pour la suite de l'étude

Protocoles	Température de synthèse (°C)	Valeur de pH	Temps de synthèse	Si/Al	Produits synthétisés			
Protocole 1 adapté de Fialips et al : 2.3 SiO ₂ Na ₂ O + 2 Al(NO ₃) ₃ + 1.4 NaOH ==> 6 NaNO ₃ + H ₂ O + Si _{2,3} Al ₂ O ₇ Gel séché puis mis en voie hydrothermale	180	2	35 jours	1,05	pseudokaolinite			
	200	2	35 jours	0,95	1,05	kaolinite + pseudoboehmite/amorphe		
				1				
				1,05				
		1	15 jours	1,05	1,05	1,05	pseudokaolinite + pseudoboehmite	
							28 jours	
							35 jours	
			2	15 jours	1,05	1,05	1,05	pseudokaolinite + pseudoboehmite
				28 jours				
				35 jours				
		3	15 jours	1,05	1,05	1,05	kaolinite mal cristallisée et gel amorphe	
			28 jours					
			35 jours					
	5	15 jours	1,05	1,05	1,05	kaolinite et gel amorphe		
		28 jours						
35 jours								
220	1	28 jours	1,05	1,05	kaolinite + amorphe			
	2							
Protocole 1 sans séchage	220	2	28 jours	1,05	kaolinite			
Protocole 2 adapté de Ryu et al : 2 SiO ₂ + Al ₂ (OH) ₆ ==> H ₂ O + Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄	200	2	28 jours	1,05	kaolinite			
	220	1	28 jours	1,05	kaolinite + amorphe			
		2						
	250	2	15 h	1,05	1,05	protokaolinite		
			24 h					
48 h								
Protocole 1 avec modification de la source de silicium et d'aluminium	220	2	28 jours	1,05	kaolinite			
			10 jours					
Protocole 2 avec modification de la source de silicium et d'aluminium	220	2	5 jours	1,05	amorphe + pseudoboehmite			
			8 jours					
			10 jours					
			28 jours					
	240	1,5	3 jours	1,15	1,15	kaolinite + pseudoboehmite		
		0,55						
		1,3						
250	2	24 h	1,05	1,05	protokaolinite			
Protokaolinite (MKA)	65	2	5 jours	0,95	gel amorphe			
			15 jours					
Protocole 2 avec acide oxalique comme minéraliseur	220	4,5	5 jours	1	pseudoboehmite + Kaolinite			
		6						
		4,7	7 jours					
		6,5						

Le mélange de réactifs a été placé dans un autoclave à revêtement interne en Téflon pour une synthèse hydrothermale à 240 °C. Un suivi du processus de cristallisation de la kaolinite a été réalisé après 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 et 7 jours de synthèse. Après chaque pas de temps de synthèse, la kaolinite obtenue a été séparée de la solution de synthèse par centrifugation, lavée et séchée à 60 °C à l'étuve.

2. Suivi de la synthèse et choix du composé

Les concentrations en aluminium [Al] et en silicium [Si] mesurées dans les solutions de synthèse après chaque pas de temps montrent que tout le Al est consommé après 2,5 jours. En revanche, le Si en solution varie entre 20 et 25 mM, due à l'excès de Si utilisé pour éviter la formation de pseudo-boehmite (Figure 27).

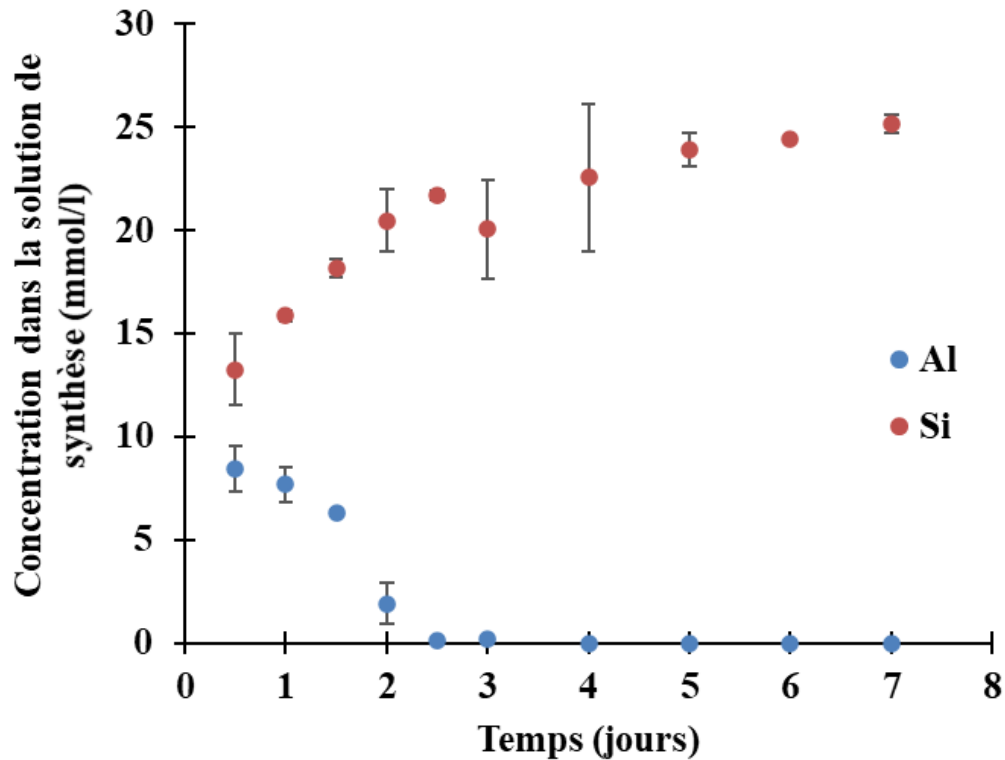


Figure 27 : Evolution de la concentration en [Al] et [Si] résiduel dans les solutions de synthèse.

En parallèle, la mesure de la valeur de pH dans les solutions de synthèse montre une augmentation de 1,5 pour la solution initiale à 2,3 au bout d'une demi-journée. Cette augmentation brusque de pH s'explique par un relargage de OH^- provenant du $\text{Al}(\text{OH})_3$, comme observé au cours de la synthèse de composés de type imogolite (Arancibia-Miranda et al. 2011). Après une demi-journée, la valeur de pH dans la solution de synthèse rediminue progressivement jusqu'à se stabiliser autour de 1,8 après 2,5 jours de synthèse. La caractérisation des produits de synthèse par diffraction des rayons X (Figure 28a) montre que la cristallisation de la kaolinite est initiée au bout d'un jour, associé à de la pseudo-boehmite (morphologie en lattes en MET, Figure 28b).

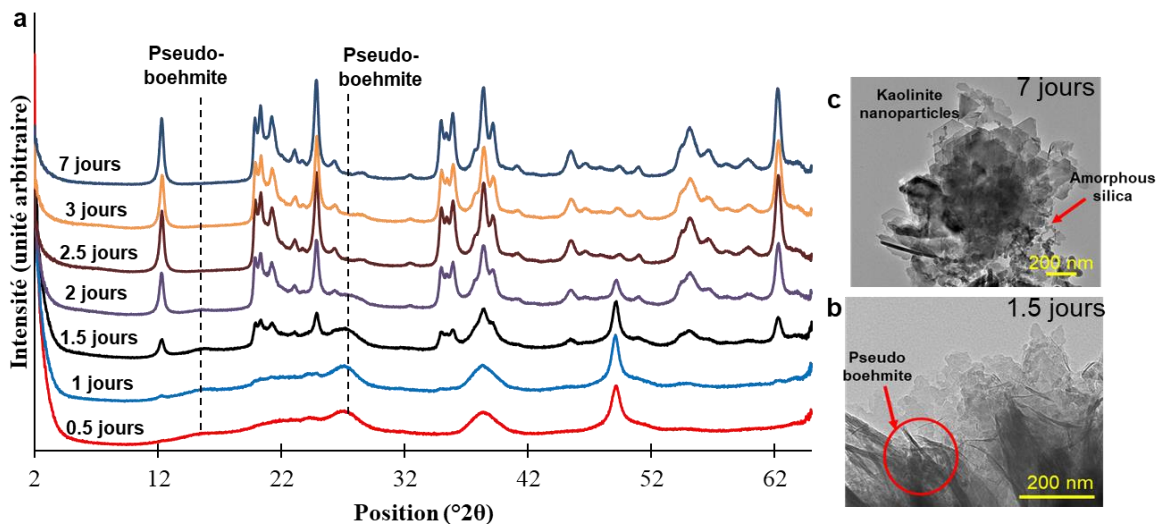


Figure 28 : Caractérisation des kaolinites synthétiques au cours du temps de synthèse par DRX (a) et MET après 1,5 jours (b) et 7 jours de synthèse (c).

Avec l'augmentation du temps de synthèse, la quantité de pseudo-boehmite diminue progressivement jusqu'à disparaître au bout de 3 jours de synthèse. En parallèle, la cristallinité de la kaolinite augmente avec des raies de diffraction de mieux en mieux définies et d'intensités plus importantes. Les indices d'Hinckley (HI), indice de cristallinité variant théoriquement entre 0,2 pour des kaolinites de faible cristallinité et 1,5 pour des kaolinites de bonne cristallinité (Plançon et al. 1988), évoluent ici de 0,6 après 2 jours de synthèse à 0,8 après 7 jours de synthèse. La kaolinite synthétisée présente des particules pseudo-hexagonales, typique de la morphologie classique des kaolinites (exemple de la kaolinite synthétisée en 7 jours ; Figure 28c).

Pour l'étude de réactivité des kaolinites en milieux alcalins réalisée par la suite dans ce mémoire de thèse, une kaolinite synthétisée en 3 jours que nous avons nommée SynKaol a été privilégiée. La SynKaol a été choisie car elle représente un bon compromis pour notre étude (absence de pseudo-boehmite et court temps de synthèse).

IV. Caractérisation des aluminosilicates utilisés pour les études de réactivité

1. Kaolinites

Les kaolinites utilisées pour l'étude de réactivité sont les kaolinites de référence KGa-1b, KGa-2 et la kaolinite synthétique SynKaol. Ces kaolinites ont été caractérisées par DRX, FTIR et MET afin d'apprécier dans un premier temps leur cristallinité (Figure 29).

Concrètement, les kaolinites diffèrent en termes de cristallinité. L'indice d'Hinckley (HI) calculé à partir des diffractogrammes des rayons X (Figure 29.a) montre que la cristallinité de

la SynKaol (HI = 0,7) est intermédiaire à celle des kaolinites de références (HI = 1,1 pour KGa-1b et HI = 0,37 pour KGa-2). La cristallinité de ces kaolinites peut être appréciée à partir des raies (hkl) de diffraction entre 19 et 22 °2θ (Figure 29.a). Plus les raies de diffraction entre 19 et 22 °2θ sont bien définies et plus la cristallinité de la kaolinite est bonne (Hinckley 1963; Plançon et al. 1988). Les raies de diffraction entre 19 et 22 °2θ de la SynKaol et la KGa-1b sont clairement définies et témoignent respectivement d'une moyenne et bonne cristallinité. Dans le cas de la KGa-2, les raies de diffraction entre 19 et 22 °2θ présentent une faible résolution et une asymétrie marquée traduisant une part importante de désordre.

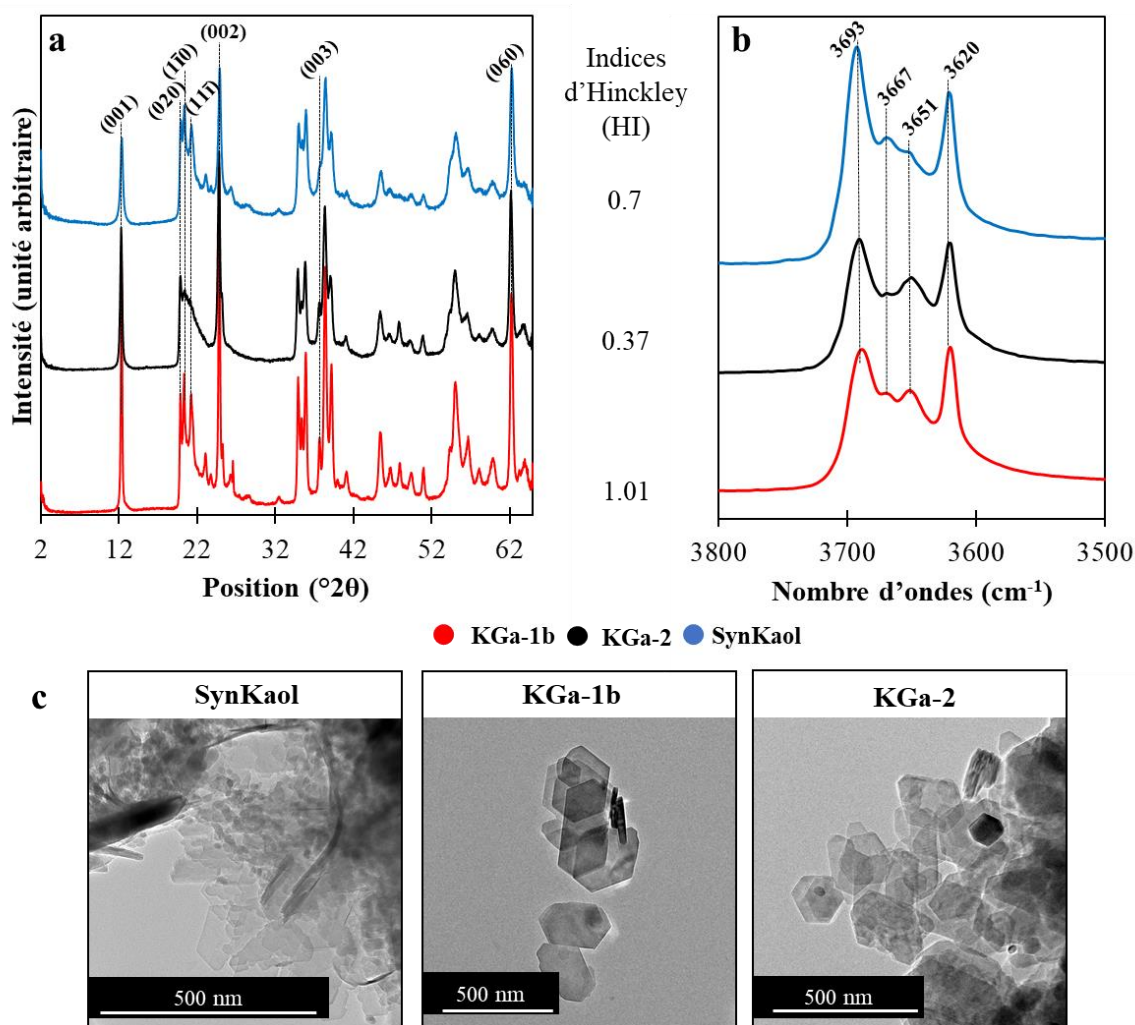


Figure 29 : Caractérisation des kaolinites utilisées dans cette étude. Analyses DRX (a), FTIR (b) et MET (c).

Les spectres infrarouges dans la zone de vibration des OH (Figure 29b) montrent clairement les quatre bandes caractéristiques des vibrations des vOH structuraux des kaolinites : 3693, 3667, 3651 et 3620 cm^{-1} (Farmer et Russell 1964; Russell et Fraser 1994). La cristallinité des kaolinites est appréciable à partir de ces bandes de vibrations, notamment les bandes à 3667 et 3651 cm^{-1} . De façon générale, plus la bande à 3667 cm^{-1} est intense et plus la cristallinité de la kaolinite est bonne (Cases et al. 1982; Lietard 1977). Une plus faible résolution de la bande à 3667 cm^{-1} est observable dans le cas de la KGa-2, prouvant que sa cristallinité est plus faible que celle de KGa-1b et SynKaol. Les spectres infrarouges sont en accord avec les données DRX concernant la cristallinité des kaolinites. Par ailleurs, les images MET des kaolinites (Figure

29c) montrent des plaquettes pseudo-hexagonales, typique de la morphologie classique des particules de kaolinite. Les phases lamellaires parfois aciculaires représentent des empilements de feuillets. A partir des images MET une étude de distribution de taille des particules (Figure 30) a été réalisée par comptage à l'aide du logiciel Image J sur une moyenne de 40 particules.

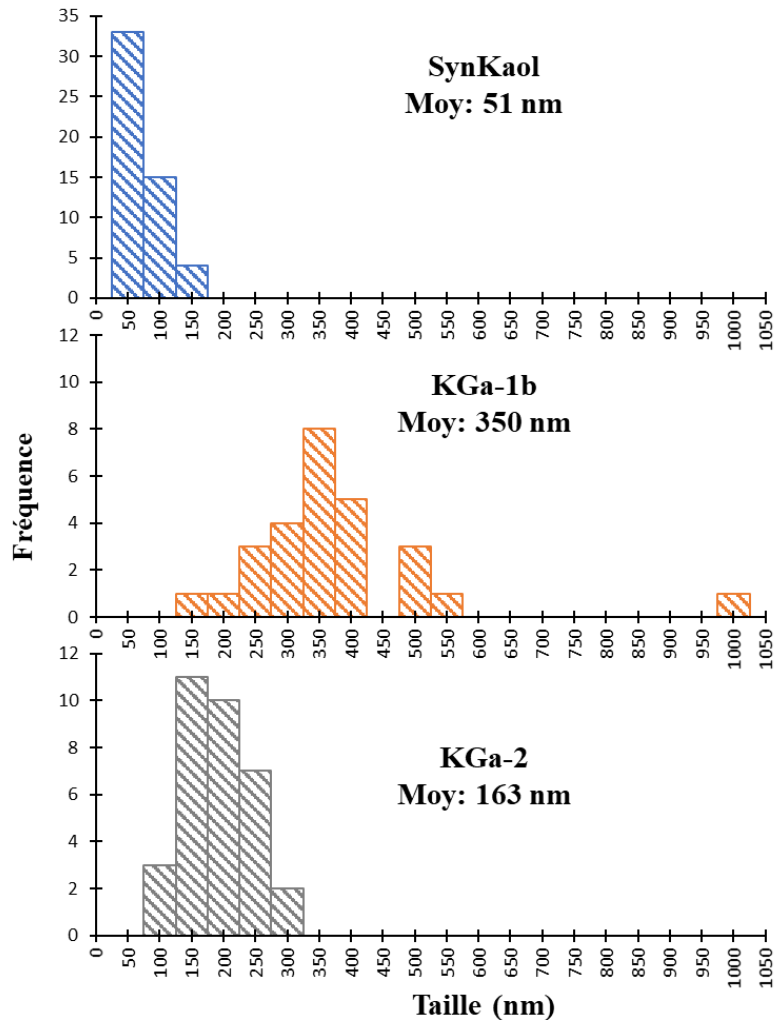


Figure 30 : Distribution de taille des particules de kaolinites obtenue à partir des images MET.

La SynKaol et la KGa-2 présentent une distribution de taille bien contrainte tandis que la distribution de taille est plus dispersée dans le cas de la KGa-1b. Ceci signifie que la taille des particules de SynKaol et KGa-2 est plus régulière.

Les particules de SynKaol font en moyenne 51 nm, comparées à celles de KGa-2 et KGa-1b qui font respectivement en moyenne 163 et 350 nm. Ces valeurs sont en accord pour les kaolinites de référence avec la littérature (Mackinnon et al., 1993).

2. Smectites

Les smectites de références choisies pour l'étude de réactivité sont Syn-1 et STx-1. Pour s'affranchir de l'impact de l'opale-CT ($\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$) lors du traitement alcalin, la STx-1 a préalablement été purifiée dans 2 M de KOH pendant 24 h sous agitation dans un bain-marie à 80 °C. La smectite purifiée sera dénommée K24-STx-1 pour la suite. La K24-STx-1 et la Syn-1 ont été caractérisées par DRX et FTIR pour déterminer leurs caractéristiques structurales (Figure 31).

Les diffractogrammes de rayons X (Figure 31a) confirment la purification de la STx-1 avec la disparition de la raie principale de diffraction de l'opale-CT à $21,7^\circ 2\theta$ ($4,08 \text{ \AA}$) dans le diffractogramme de la K24-STx-1. La disparition de l'opale-CT est marquée sur les spectres infrarouges (Figure 31b) par la diminution d'intensité de la bande à 791 cm^{-1} représentant la vibration de ses groupes Si-O (Adamo, Ghisoli, et Caucia 2010; Farmer 1974). Les diffractogrammes montrent un déplacement de la raie (001) passant de $6,42^\circ 2\theta$ ($13,7 \text{ \AA}$) à $7,23^\circ 2\theta$ ($12,2 \text{ \AA}$) après purification. Ce déplacement est dû à la saturation de l'espace interfoliaire de la K24-STx-1 par le cation K^+ qui est connu pour réduire l'espace interfoliaire des smectites (Tao et al. 2010).

Il faut également noter en très faible quantité la précipitation de carbonates (K_2CO_3) dans la K24-STx-1 en DRX et FTIR. La précipitation de carbonates provient de l'étape de séchage réalisée à l'étuve à 60 °C après purification de la STx-1 en milieu basique. Par ailleurs, peu de changements sont notables en FTIR au niveau des bandes à 3620 cm^{-1} correspondant à la vibration des groupes νOH structuraux des smectites, ou encore 840 et 920 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations des groupes $\delta\text{Al-Mg-OH}$ et $\delta\text{Al-Al-OH}$ (Madejová et Komadel 2001). La bande de vibration des $\nu\text{Si-O}$ à 1113 cm^{-1} est mieux visible tandis que celle à 995 cm^{-1} se déplace légèrement. Ces changements au niveau de ces bandes caractéristiques de la vibration des Si-O de la smectite proviennent de la dissolution de l'opale-CT induisant un déplacement vers des longueurs d'ondes plus faibles.

Concernant la Syn-1, la DRX atteste la présence de boehmite, aussi matérialisée en FTIR par la bande à 3393 cm^{-1} ou l'épaulement à 1113 cm^{-1} (Alemi et al. 2012; Sun et al. 2015). La bande à 1113 cm^{-1} est une zone de superposition de bandes puisqu'elle correspond également à la vibration longitudinale des groupes $\nu\text{Si-O}$ de la smectite (Madejová et Komadel 2001). Les bandes à $3280, 3019, 2810$ et 1435 cm^{-1} en FTIR correspondent à la vibration du NH_4^+ présent dans l'espace interfoliaire, utilisé lors de la synthèse de la Syn-1 qui *in fine* équilibre sa charge (He et al. 2000; Madejová et Komadel 2001; Wright, Granquist, et Kennedy 1972). Les bandes à 975 et 692 cm^{-1} témoignent de la vibration des groupes Si-O, quand les bandes à 820 et 753 cm^{-1} correspondent aux vibrations respectives des groupes Al-O et Al-O-Si (Madejová et Komadel 2001). Pour chacune des smectites (Syn-1 et K24-STx-1), les bandes à 3393 et 1635 représentent la vibration des groupes OH de l'eau (Farmer, Fraser, et Tait 1979; Farmer et Russell 1964; Madejová et Komadel 2001).

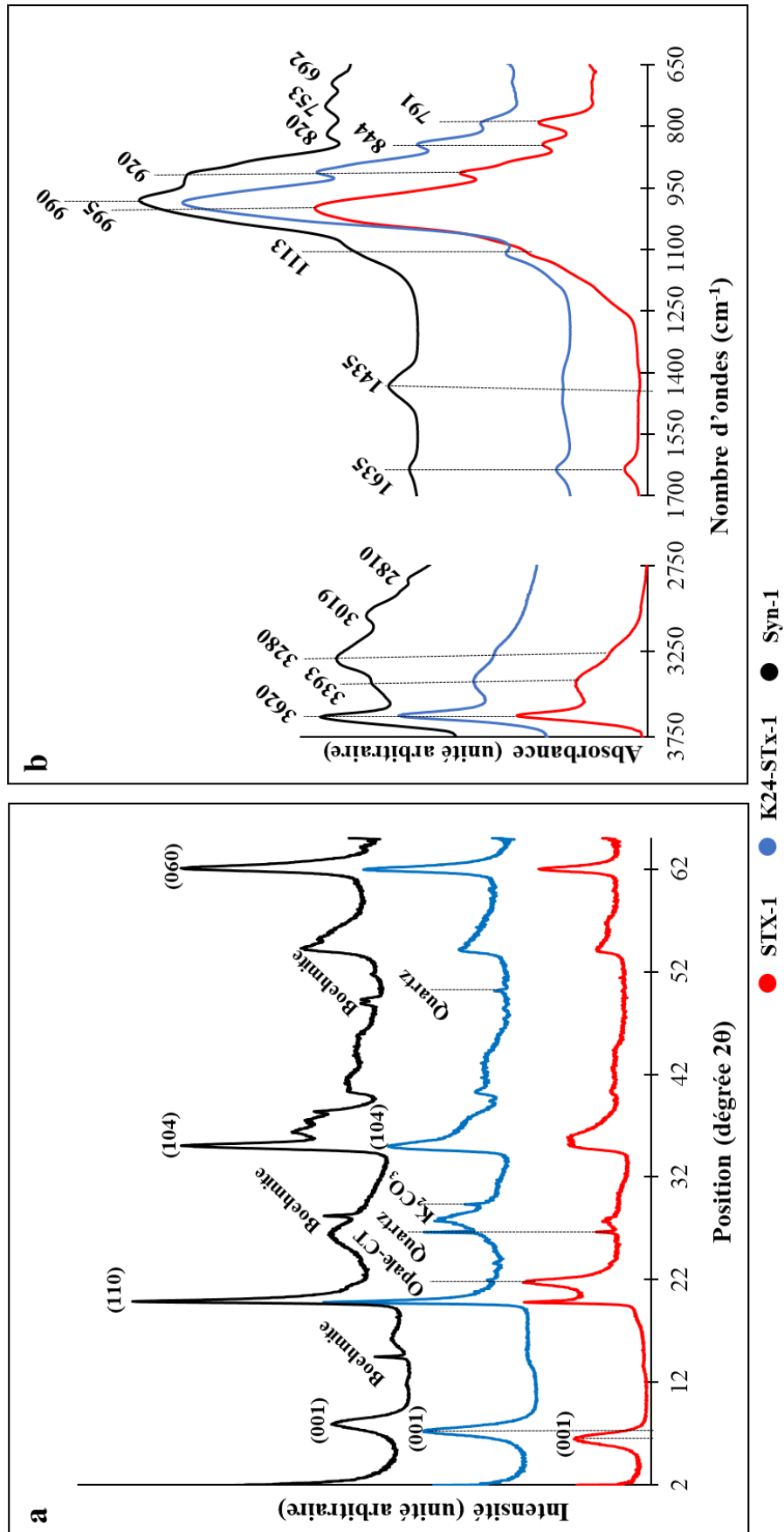


Figure 31 : Caractérisation des smectites étudiées. (a) par DRX, (b) par FTIR. En rouge et bleu, la smectite STX-1 avant et après dissolution de l'opale-CT. En noir, la smectite Syn-1.

3. Les méta-argiles

Des méta-argiles ont été préparées à partir des kaolinites et smectites présentées plus haut, en vue d'évaluer l'impact du traitement thermique sur leur réactivité en milieux alcalins. La fabrication des méta-argiles a été réalisée dans des creusets en porcelaine placés dans un four électrique dans lequel la température souhaitée est préréglée et maintenue constante pendant un temps bien défini.

Les études bibliographiques montrent que 2 h de traitement thermique suffisent pour la déshydroxylation des kaolinites (Derkowski et al. 2012; Drits et al. 1995; Ilic et al. 2010; Moodi et al. 2011; Muller et al. 2000). Concernant les smectites, un test de déshydroxylation a été réalisé sur la Syn-1 chauffée pendant 2h et 4h. Ce test a révélé qu'il n'y avait aucune différence notable entre ces deux durées de traitement thermique. De ce fait, toutes les méta-argiles dans notre étude ont été préparées par chauffage pendant 2 h aux températures souhaitées.

Le traitement thermique des kaolinites (KGa-1b, KGa-2 et SynKaol) a été réalisé à différentes températures par pas de 50 °C entre 450 et 850 °C. Cet intervalle de température a été choisi en tenant compte de la phase de déshydroxylation des kaolinites (cf. Bibliographie Chapitre 2) avec un endotherme centré à 520, 575 et 568°C pour la SynKaol, KGa-1b et KGa-2 respectivement. Le traitement thermique des smectites (Syn-1 et K24-STx-1) a été réalisé par pas de 100 °C entre 600 et 1000 °C. L'intervalle de température ici a été choisi en s'inspirant des travaux de He et al. (1995) et Hollanders et al. (2016) sur les réactivités pouzzolaniques des smectites. La température de l'endotherme de déshydroxylation est de 680°C et de 575°C pour la STx-1 et la Syn-1 respectivement (Guggenheim 2001).

Après chauffage, les creusets contenant les méta-argiles ont été immédiatement placés dans un dessiccateur en verre pour refroidissement et éviter l'humidité. Les méta-argiles obtenues sont nommées selon la nomenclature suivante : **x-MKt** ou **x-MSt** avec :

- « x » correspond à l'argile (kaolinite ou smectite de départ)
- « MKt » ou « MSt » désignent respectivement la métakaolinite ou métasmectite obtenue à la température « t ».

A titre d'exemple, SynKaol-MK550 représente la métakaolinite fabriquée à 550 °C à partir de la kaolinite synthétique SynKaol et Syn-1-MS900 représente la métasmectite fabriquée à 900 °C à partir de la smectite synthétique Syn-1.

a. Caractérisation des métakaolinites

Afin d'observer l'impact du traitement thermique sur la structure des kaolinites, les différentes métakaolinites préparées ont fait l'objet d'une caractérisation en DRX et FTIR. Les diffractogrammes présentent une déshydroxylation totale des kaolinites, intervenant à 500 °C pour la SynKaol (Figure 32.a) et 550 °C pour les kaolinites de référence KGa-1b (Figure 32.b) et KGa-2 (Figure 32.c). Ces températures de déshydroxylation sont en accord avec celles mises en évidence par les études thermiques de Guggenheim (2001) sur KGa-1b et KGa-2. La déshydroxylation totale est matérialisée par la disparition de la raie (001) de la kaolinite (12,2 °2θ soit 7,15 Å) et des raies (hkl) de diffraction, remplacées par un bombement entre 19 et 22 °2θ mettant en évidence que la structure est détruite et correspondant ainsi à une amorphisation.

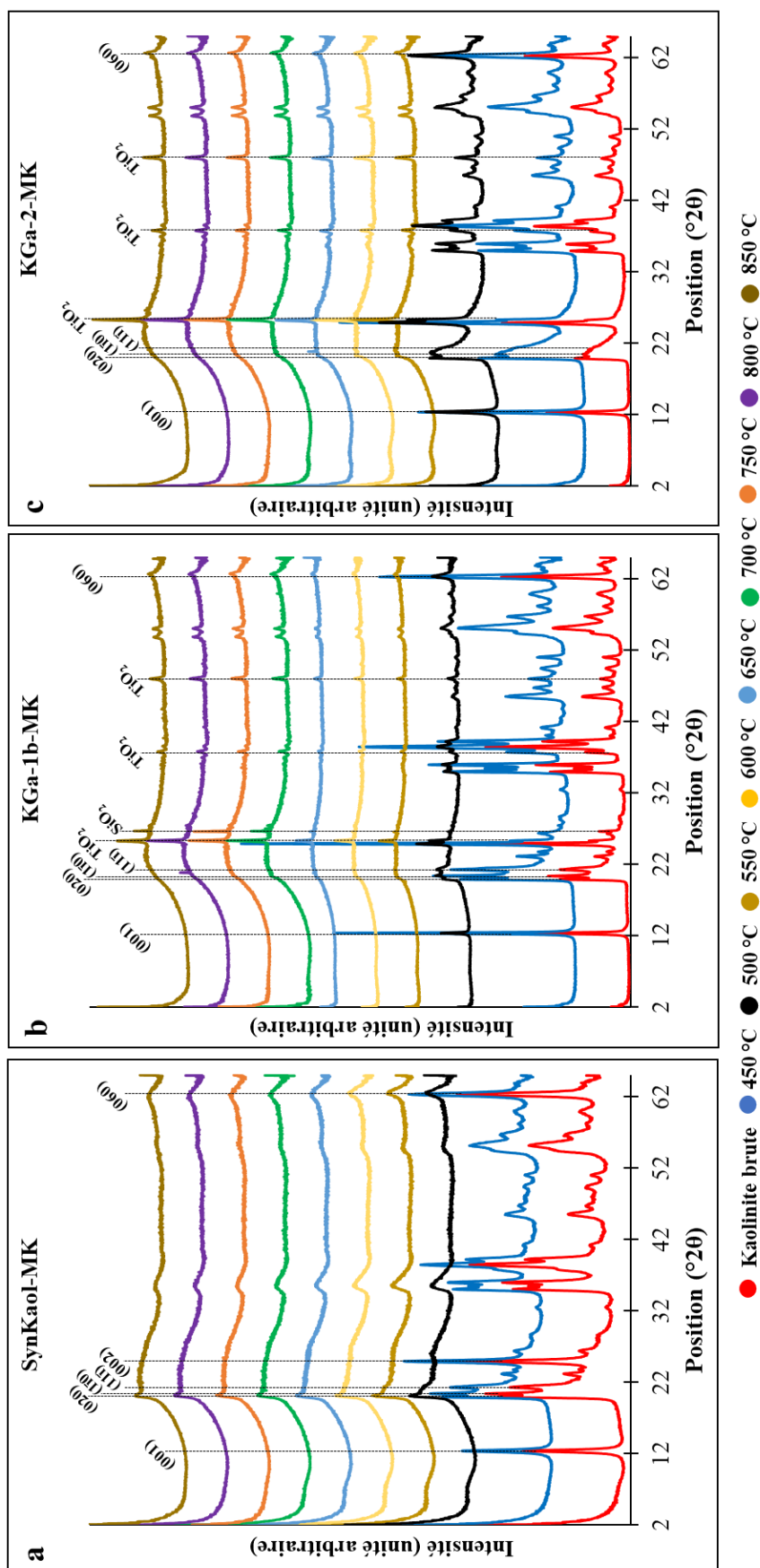


Figure 32 : Diffractogrammes des rayons X des métakaolinites obtenues entre 450 et 850 °C à partir des kaolinites SynKaol (a), KGa-1b (b) et KGa-2 (c). TiO_2 = Anatase, SiO_2 = Quartz.

La différence de température de déshydroxylation totale entre les kaolinites dépend de leurs propriétés cristallographiques (cf. Bibliographie-chapitre 2). Plus la cristallinité d'une kaolinite est faible et plus sa température de déshydroxylation est faible (Bich et al. 2009; Tironi et al. 2014). Cependant, la SynKaol a une cristallinité intermédiaire à celle des kaolinites de référence. La cristallinité n'est donc pas le seul paramètre à considérer dans ce cas-ci. Il faut également considérer la taille des particules avec en moyenne 51 nm pour la SynKaol, 163 nm pour la KGa-2 et 350 nm pour la KGa-1b (Figure 30). La taille des particules étant un paramètre contribuant à toute réaction (physique ou chimique), elle contribuerait donc au fait que la déshydroxylation totale intervienne vers 500 °C pour la SynKaol comparé à 550 °C pour KGa-2 et KGa-1. Au-dessus de la température de déshydroxylation totale, les diffractogrammes des métakaolinites semblent identiques malgré l'augmentation de la température. Nous pouvons supposer à partir de ces données que très peu de modifications structurales interviennent après la température de déshydroxylation totale des kaolinites. Les minéraux annexes tels que l'anatase (TiO₂) ou le quartz (SiO₂) dans les kaolinites de référence restent stables malgré le traitement thermique.

Les diffractogrammes de la SynKaol après traitement thermique à 500 °C présentent des raies de diffraction autour de 20 °2θ, 35 °2θ et 62 °2θ (Figure 32a). Ces changements après déshydroxylation correspondent à une périodicité selon les axes (a,b) des particules. Lors de la déshydroxylation, les kaolinites perdent leur cohérence le long de l'axe (00l) et gardent leur corrélation le long des plans (hk) du fait que la couche octaédrique se déstabilise, mais pas la couche tétraédrique.

Les spectres infrarouges des métakaolinites obtenues montrent clairement dans la zone de vibration des νOH, la disparition des quatre bandes caractéristiques des kaolinites à 3693, 3667, 3651 et 3620 cm⁻¹ dans le cas de la SynKaol après traitement thermique à 500 °C (Figure 33.a). Cependant il apparaît une bande à 3660 cm⁻¹, présente jusqu'à 800 °C de traitement thermique. Cette bande ne correspond à aucune bande déjà décrite dans la littérature au niveau des argiles de type kaolin. Deux hypothèses sont envisageables :

- (i) une déshydroxylation partielle de la SynKaol. Cependant la disparition à partir de 500 °C des bandes à 937 et 911 cm⁻¹ correspondant au groupe δAl-OH (Figure 33.a), confirment la totale déshydroxylation de la SynKaol.
- (ii) la formation d'une phase solide probablement hydroxylé. Dans ce cas-ci, nous pouvons supposer que ces hydroxyles sont stabilisés par de l'aluminium.

Plus d'investigations sont nécessaires pour caractériser ces modifications structurales. Pour la suite de l'étude, nous garderons le terme de « phase alumineuse » pour parler de cette phase.

Concernant les kaolinites de référence (Figure 33.b et c) la disparition à partir de 550 °C des quatre bandes caractéristiques des kaolinites à 3693, 3667, 3651 et 3620 cm⁻¹ confirme la déshydroxylation totale.

Quelle que soit la nature de la kaolinite, les bandes à 791 et 750 cm⁻¹ laissent place à une large bande à 791 cm⁻¹, caractéristique de la vibration du groupe Si-O (Madejová et Komadel 2001). Le doublet de bandes à 1028 et 1003 cm⁻¹, correspondant aux vibrations des νSi-O, disparaissent progressivement pour une large et unique bande à 1028 cm⁻¹ à 500 °C dans le cas de SynKaol (Figure 33.a), et 1055 cm⁻¹ à 550 °C pour les kaolinites de référence (Figure 33.b et c).

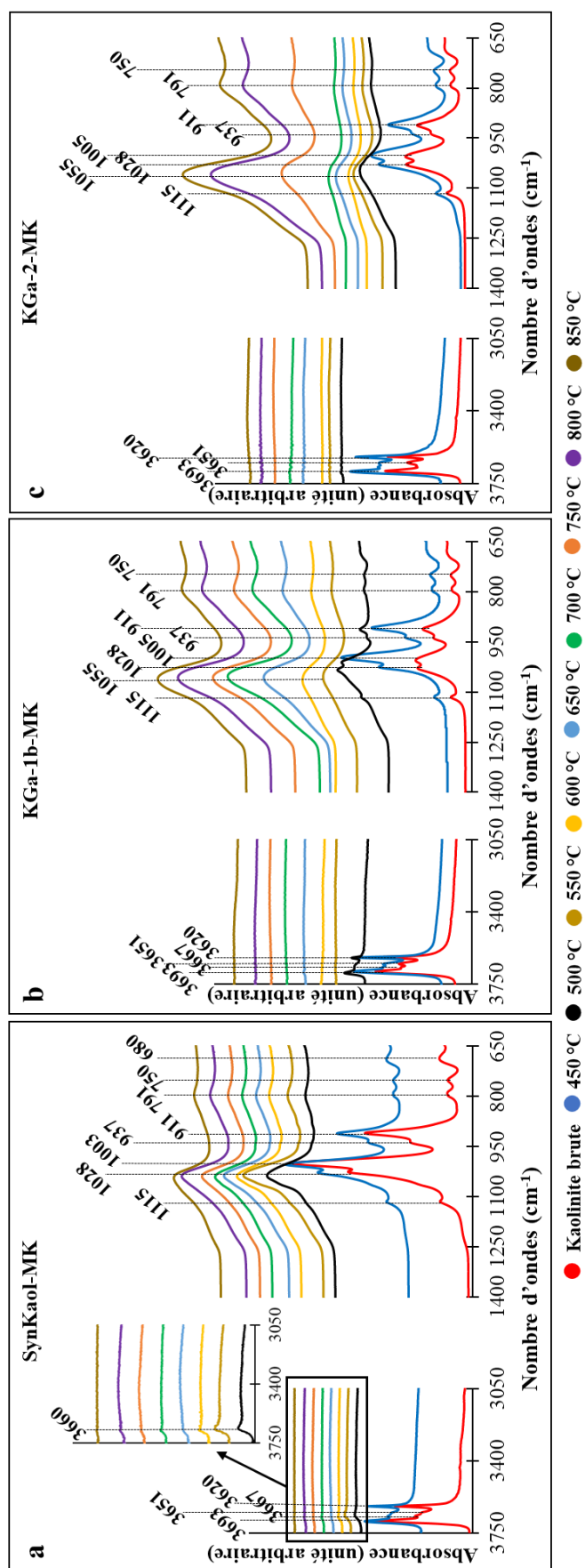


Figure 33 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) des métakaolinites obtenues entre 450 et 850 °C à partir des kaolinites SynKaol (a), KGa-1b (b) et KGa-2 (c).

La différence de position concernant le déplacement de ces bandes suggère que la réorganisation structurale dans les SynKaol-MKt d'une part et KGa-1b-MKt ou KGa-2-MKt d'autre part ne sont pas les mêmes. Il serait possible de vérifier cette différence à l'aide d'analyses MAS-RMN du silicium et de l'aluminium, mais ces analyses n'ont pas encore été réalisées sur nos métakaolinites. En revanche, les études RMN menées par d'autres auteurs montrent que jusqu'à un traitement thermique à 850 °C, le Si dans les métakaolinites est essentiellement dans une configuration plane de type Q³ (Garg et Skibsted 2019a; Lippmaa et al. 1980; Massiot et al. 1995; Nicolas 2011). Le Al en revanche présente trois différentes coordinations dans les métakaolinites : Al^{VI}, Al^V et Al^{IV}, avec la proportion de Al^{IV} et Al^V qui varie selon la cristallinité de la kaolinite et de la température de déshydroxylation (Massiot et al. 1995; Sanz et al. 1988; Wan, Rao, et Song 2017). Il faut donc s'attendre à des proportions différentes de ces spéciations du Al dans les métakaolinites étudiées.

En somme, le traitement thermique des kaolinites occasionne des modifications dans leur structure et ces modifications semblent plus importantes avec l'augmentation de la température. La température de déshydroxylation totale en accord pour toutes les kaolinites de cette étude est 550 °C.

b. Caractérisation des métasmectites

La caractérisation des métasmectites préparées au cours de cette étude montre que le traitement thermique occasionne dès 600°C dans un premier temps un déplacement de la raie (001) des smectites initiales vers les grands angles (Figure 34). Ce déplacement traduit l'expulsion de l'eau contenue dans l'espace interfoliaire des smectites. Ensuite, avec l'augmentation de la température, la raie (001) disparaît totalement à 1000 °C pour la Syn-1 (Figure 34a) et 900 °C pour la K24-STx-1 (Figure 34b). A 900 °C, la K24-STx-1 est totalement déshydroxylée et ceci se traduit par la disparition de toutes les raies de diffraction de la smectite et l'apparition d'un bombement caractéristique d'une amorphisation à 19 et 32 °2θ. De plus, l'augmentation de la température aboutit à la formation de spinelle (MgAl₂O₄) à 1000 °C en accord avec l'analyse chimique totale. La totale déshydroxylation pour la Syn-1 semble intervenir entre 950 et 1000 °C. En effet, les raies de diffraction de la smectite sont toujours présentes à 950 °C et disparaissent totalement à 1000 °C où il y a formation de mullite (Al₆Si₂O₁₃).

La différence de température de déshydroxylation entre la Syn-1 et la K24-STx-1 serait due à la configuration de leur couche octaédrique dans laquelle il y aurait des proportions différentes de couches cis-vacantes et / ou trans-vacantes, ou de la nature de la charge (cf Bibliographie - Chapitre 2). Une étude plus approfondie par analyse thermique serait envisageable afin de définir les proportions de ces configurations cis et trans-vacantes dans les smectites Syn-1 et K24-STx-1 comme l'ont réalisé certains auteurs pour d'autres smectites (Emmerich et al. 2017; Wang et al. 2020; Wolters et Emmerich 2007). La boehmite, phase annexe dans la Syn-1, disparaît totalement dès 600 °C, en accord avec certains auteurs qui montrent une destruction de la boehmite dès 450 °C pour une transformation en alumine vers 700 °C (Ingram-Jones et al. 1996; Mani et al. 1994). L'alumine n'est pas observable dans nos produits de traitement thermique mais leur présence sous forme de gemme n'est pas à exclure.

Pour avoir des informations supplémentaires de l'impact du traitement thermique sur les smectites, des analyses infrarouges ont été réalisées. Les spectres infrarouges montrent qu'avec l'augmentation de la température, la bande caractéristique de la vibration des νOH structuraux à 3625 cm^{-1} pour la Syn-1 (Figure 35a) ou 3618 cm^{-1} pour la K24-STx-1 (Figure 35b) disparaît progressivement. La disparition de la bande de vibration des OH structuraux est effective à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas de la Syn-1 et $900\text{ }^\circ\text{C}$ pour la K24-STx-1. Ceci est en accord avec les données DRX qui confirment que ces températures représentent des températures de déshydroxylation totale pour ces smectites. Les bandes à 3280 , 3019 et 1435 cm^{-1} caractéristiques du NH_4^+ présent dans l'interfoliaire de la Syn-1 disparaissent totalement dès $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Le traitement thermique des smectites occasionne des modifications structurales se traduisant par des déplacements et disparitions de bandes de vibrations des groupes Al-O-Si et Si-O. L'allure identique des signatures spectrales des métasmectites entre 600 et $900\text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas de Syn-1, ou entre 600 et $700\text{ }^\circ\text{C}$ dans le cas de K24-STx-1 traduirait des modifications structurales relativement identiques dans les métasmectites obtenues à ces intervalles de température.

Dans le cas de la Syn-1 (Figure 35a), le traitement thermique entraîne la disparition des bandes de vibration des groupes Al-OH et Al-O, respectivement à 920 et 820 cm^{-1} . Cette transformation indique la formation d'un nouveau type de liaison Al-O-Al. A cela, s'ajoute la disparition des bandes Al-O-Si à 753 cm^{-1} et Si-O à 692 cm^{-1} , pour laisser place à partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ à des bandes de vibration des groupes Si-O à 790 cm^{-1} et 725 cm^{-1} . La bande de vibration des $\nu\text{Si-O}$ à 990 cm^{-1} se déplace avec l'augmentation de la température vers 1028 cm^{-1} entre 600 et $950\text{ }^\circ\text{C}$. Les épaulements de vibration des Al-O à 920 cm^{-1} et celle de Si-O à 1105 cm^{-1} dans les Syn-1-MSt, deviennent beaucoup plus larges avec l'augmentation de la température avant de disparaître à partir de $950\text{ }^\circ\text{C}$. A $1000\text{ }^\circ\text{C}$ la bande des $\nu\text{Si-O}$ est à 1055 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement autour de 1155 cm^{-1} , pouvant être attribué soit à une phase siliceuse telle que la silice amorphe (Chen et al. 2014; Mohammadnejad, Provis, et Deventer 2013; Thanh-Nhan et al. 2013), soit à la mullite identifiée en DRX car sa bande de vibration est en effet localisée autour de 1137 cm^{-1} (Gören et al. 2012; Janackovic et al. 1998; Percival, Duncan, et Foster 1974; Vempati et al. 1994).

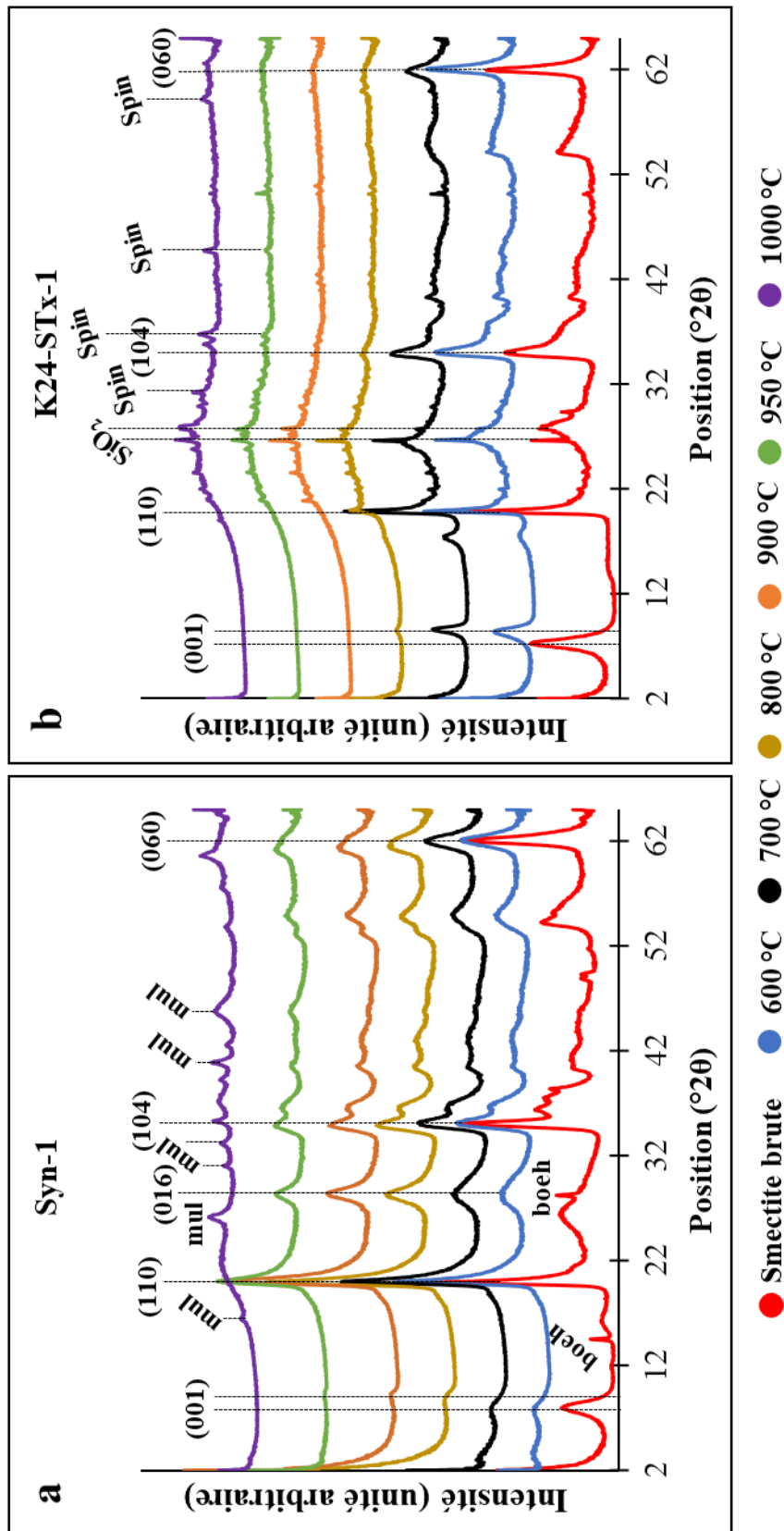


Figure 34 : Diffractogrammes des rayons X des métasmectites obtenues entre 600 et 1000 °C à partir des smectites Syn-1 (a) et K24-STx-1 (b). boeh = boehmite, mul = mullite, Spin = spinelle, SiO₂ = quartz.

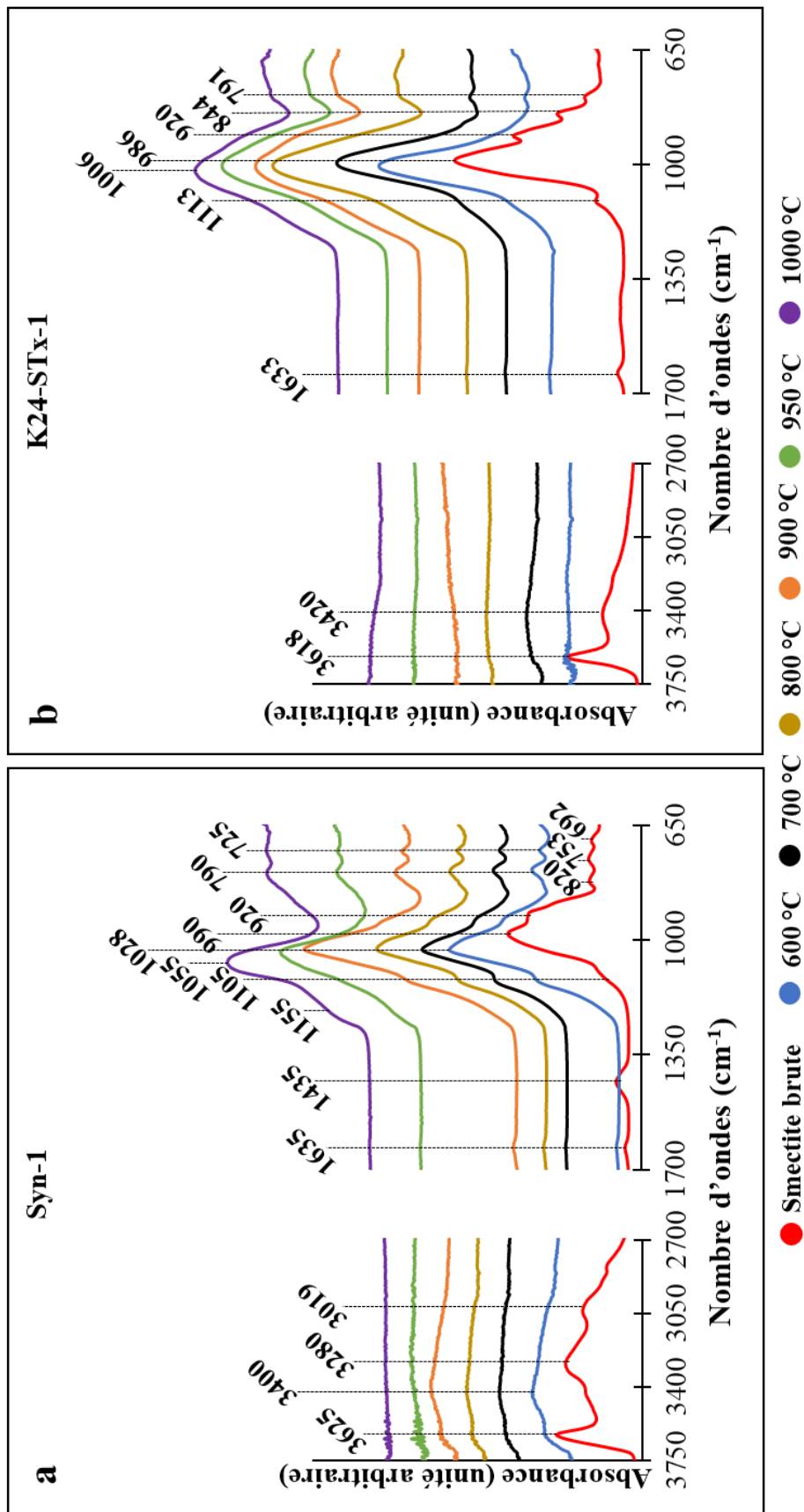


Figure 35 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) des métasmeclites obtenues entre 600 et 1000 °C à partir des smectites Syn-1 (a) et K24-STx-1 (b).

Concernant les K24-STx-1-MSt (Figure 35b), les bandes de vibration à 844 et 920 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations des groupes $\delta\text{Al-Mg-OH}$ et $\delta\text{Al-Al-OH}$ disparaissent dès 600 °C. En revanche à partir de 800 °C, la bande à 920 cm^{-1} réapparaît sous forme d'épaulement et ce, jusqu'à 1000 °C. La réapparition de cette bande pourrait correspondre à la formation de phase amorphe au cours du traitement thermique. Cela reste en accord avec les données DRX (Figure 34b) qui montrent dès 800 °C des bombements entre 19 et 32 $^{\circ}2\theta$, caractéristique d'une amorphisation. La bande de vibration des Si-O à 791 cm^{-1} (Figure 35b) devient plus large avec l'augmentation de la température, quand celle à 986 cm^{-1} se déplace vers 1006 cm^{-1} après traitement thermique à 1000 °C. Par ailleurs, la spinelle mise en évidence par les analyses DRX réalisées sur la K24-STx-1-MS1000 n'est pas visible car sa bande de vibration dans les spectres infrarouges se situe hors de la limite de détection de l'ATR-FTIR c'est-à-dire vers 600 cm^{-1} (Guo et al. 2004; Tripathy et Bhattacharya 2013).

Globalement, les caractérisations structurales après traitement thermique des smectites montrent que la température de déshydroxylation des deux smectites ne sont pas équivalentes : 950 °C pour la Syn-1 et entre 800 et 900 °C pour la K24-STx-1.

Les modifications structurales occasionnées par le traitement thermique semblent difficilement appréciables compte tenu de la similitude des spectres infrarouges dans certains intervalles de températures. Cependant, comme dans le cas du traitement thermique des kaolinites, certains auteurs ont montré sur d'autres types de smectites, des modifications de la spéciation au niveau du silicium et de l'aluminium (Fitzgerald et al. 1996; Garg et Skibsted 2016, 2019a).

V. Protocole du traitement alcalin des aluminosilicates

Le traitement alcalin de toutes les sources aluminosilicatées a été réalisé en mode sacrificiel à 80 °C en mélangeant environ 300 mg de poudre (kaolinite, métakaolinite, smectite ou métasmectite) à 30 ml de solution alcaline (KOH, NaOH ou KOH + NaOH) à 2 M. Les mélanges ont ensuite été laissés sous agitation dans un bain-marie de chez Memmert pendant 1, 3, 6, 12, 24 h pour l'étude de la cinétique de dissolution des kaolinites et smectites, ou encore 0,08, 0,16, 0,25, 0,33, 0,5, 1 et 3 h pour les méta-argiles. Après chaque pas de temps, la phase solide a été séparée du liquide par centrifugation (6000 tr/min pendant 5 min). Le surnageant a été filtré à $< 0,45 \mu\text{m}$ et acidifié avant mesure au MP-AES des concentrations d'aluminium et de silicium relarguées par les aluminosilicates en solution. La phase solide quant à elle a été lavée par centrifugation 2 à 3 fois pour stopper l'attaque alcaline, puis séchée à 60 °C à l'étuve avant d'être caractérisée par DRX, FTIR, MEB, MET, RMN MAS et XANES. Chaque expérience a été réalisée en duplicat et certaines expériences choisies au hasard ont été reprises par souci de vérification et de répétabilité des résultats.

Afin de faciliter la compréhension et le suivi de l'étude, un schéma bilan est reporté en Figure 36.

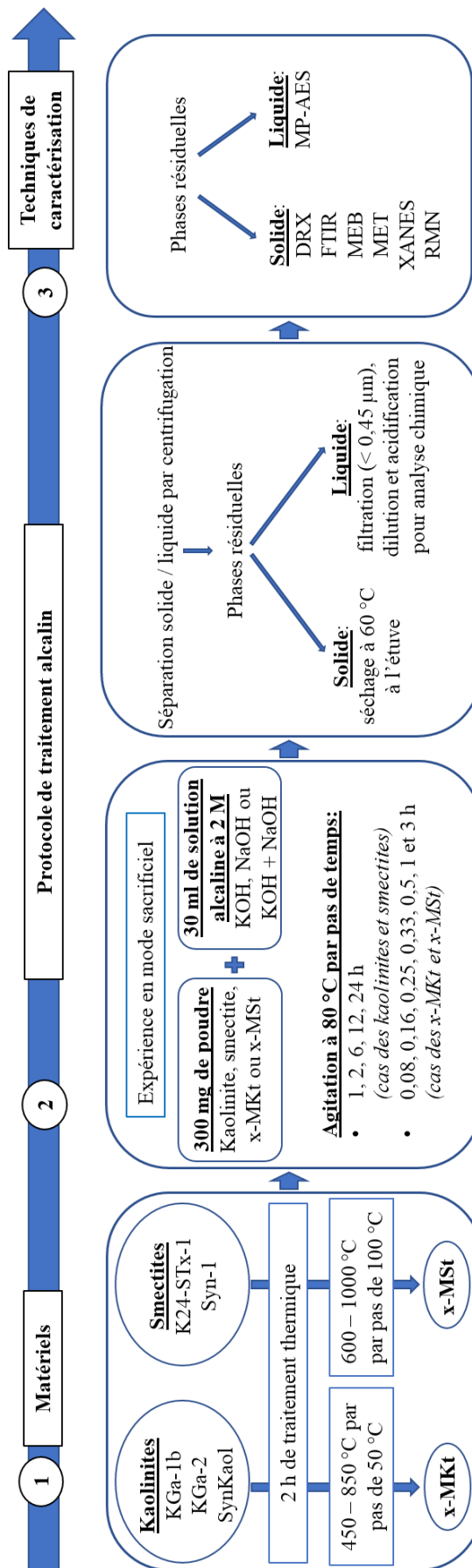


Figure 36 : Schéma bilan de la méthodologie suivie au cours de cette étude.

RESULTATS

Chapitre 1 : Réactivité des kaolinites

Dans ce chapitre il est question d'étudier la réactivité des kaolinites SynKaol, KGa-1b et KGa-2 (cf caractérisation des kaolinites en matériels et méthodes) à partir de la quantité maximale de Al ou Si relarguée en solution par chaque kaolinite. Comme spécifié précédemment (cf Bibliographie-chapitre 3), un des domaines d'intérêt à cette étude est la géopolymérisation ; il est donc judicieux de s'intéresser aux quantités maximales de Si et Al relargué en solution, afin de favoriser la polymérisation. Dans cette étude menée sur des kaolinites de natures différentes, il s'agit de voir s'il y a une différence notable de réactivité entre le matériau synthétique : SynKaol (dans lequel les paramètres tels que la cristallinité et l'absence / présence de phases minérales annexes sont contrôlés) et les matériaux naturels : KGa-1b et KGa-2.

1. Traitement alcalin des kaolinites

La cinétique de dissolution des kaolinites a été réalisée sur 24 h dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C. Au cours de ces expériences, les concentrations de [Al] et [Si] relarguées en milieux alcalins par chaque kaolinite ont été mesurées (Figure 37). Ces concentrations sont dans le cas de la SynKaol supérieures à celles des kaolinites de référence. La courbe de dissolution de la SynKaol présente un début en cloche avec un maximum de relargage à 3h tandis que le relargage semble plus progressif pour les kaolinites KGa-1b et KGa-2. Un équilibre (plateau) semble atteint à partir de 6h de traitement dans KOH et KOH + NaOH pour la SynKaol et 12 h pour les kaolinites de référence.

Dans le KOH, environ 6000 mmol/kg de Al et Si sont relargués par la SynKaol, comparé à environ 5000 mmol/kg pour la KGa-2 ou 4000 mmol/kg pour la KGa-1b. Au niveau du NaOH, les concentrations sont plus élevées avec 8000 mmol/kg de Al et Si relargués par la SynKaol contre 5000 mmol/kg pour la KGa-2 et environ 4500 mmol/kg pour la KGa-1b. Au cours du traitement alcalin dans le NaOH, il y a une diminution des concentrations en [Al] et [Si] en solution, intervenant après 3 h de traitement pour la SynKaol, 6 h pour la KGa-2 et 12 h pour la KGa-1b. Cette diminution pourrait s'expliquer par la précipitation de nouvelles phases minérales. Des caractérisations DRX et FTIR des résidus solides après traitement alcalin seront discutées dans les paragraphes suivant pour s'en assurer. Dans le mélange KOH + NaOH, la SynKaol relargue environ 7000 mmol/kg de Al et Si contre environ 6000 mmol/kg pour KGa-2 et KGa-1b.

A partir de l'évolution du rapport Si/Al en solution (Figure 38), deux phases de dissolution pour les kaolinites se distinguent : une dissolution non stœchiométrique ($Si/Al \neq 1$) pendant les six premières heures de traitement suivie d'une dissolution stœchiométrique ($Si/Al \approx 1$). Ces résultats soutiennent les conclusions de certains auteurs selon lesquelles la dissolution de la kaolinite se fait en deux étapes dont la première est non stœchiométrique, et la seconde stœchiométrique (Carroll-Webb et Walther 1988; Lee et van Deventer 2007; Xie et Walther 1992).

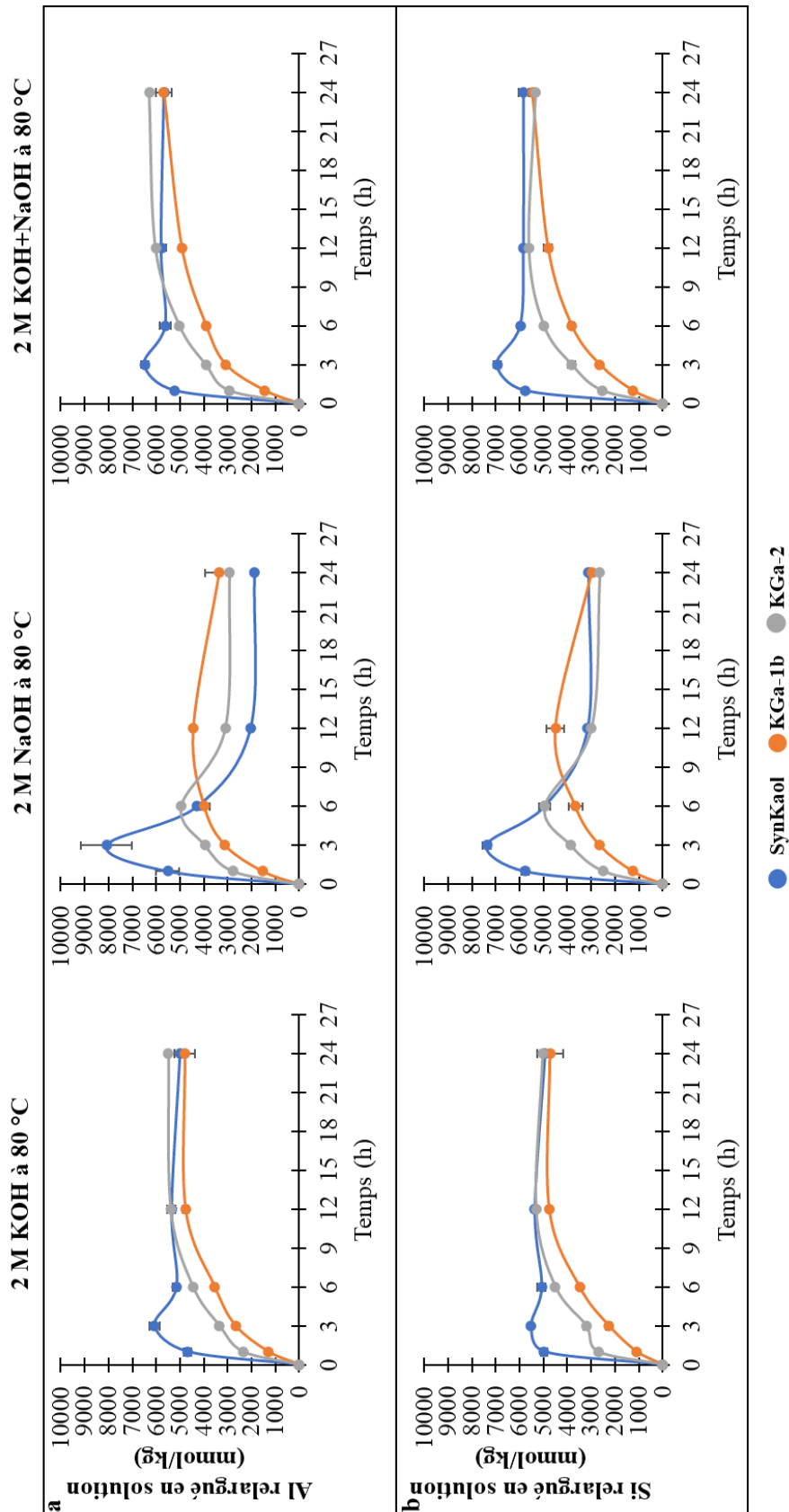


Figure 37 : Concentrations en solution d'aluminium (a) et de silicium (b) au cours du traitement alcalin des kaolinites dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C pendant 24 h. Les lignes reliant les points donnent une idée de la réactivité de chaque kaolinite mais n'ont aucune signification mathématique.

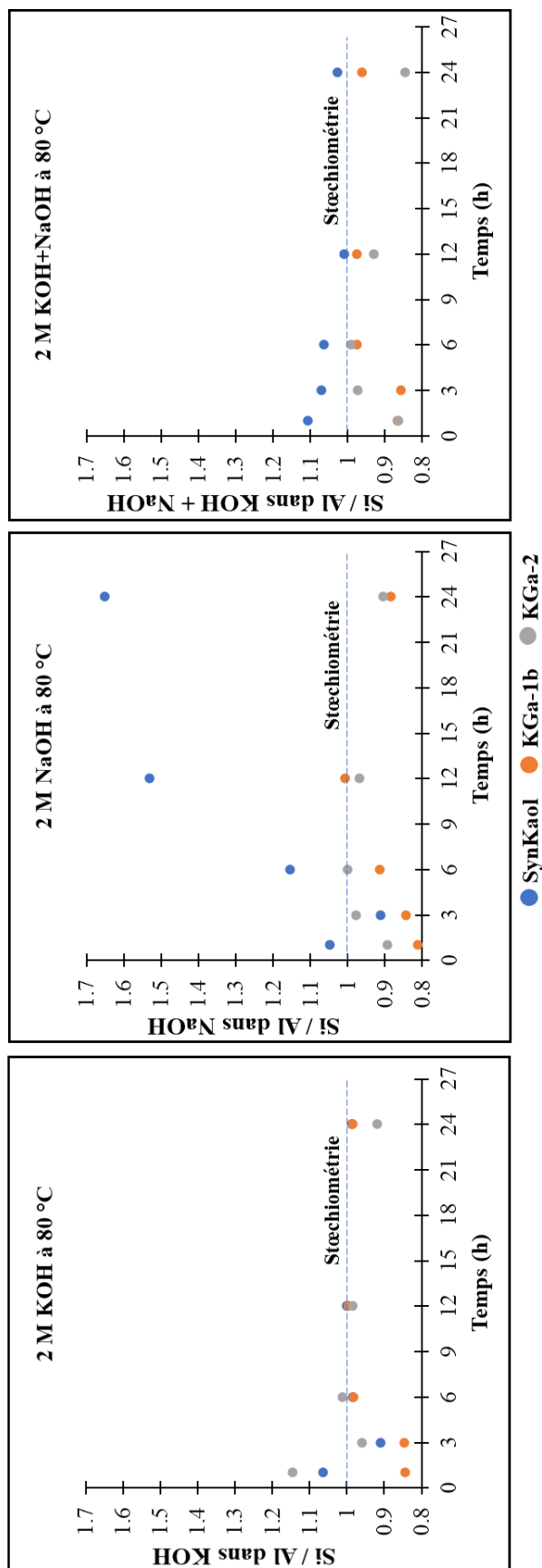


Figure 38 : Evolution du rapport Si/Al en solution au cours du temps après traitement des kaolinites dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C. La ligne en pointillé représente la valeur initiale du rapport Si/Al dans les kaolinites.

En fonction de la quantité maximale d'éléments relargués en solution par les kaolinites, il est possible de proposer à la fois (i) un ordre d'efficacité des solutions alcalines pour la dissolution des kaolinites et (ii) un ordre de réactivité des kaolinites.

Concernant les solutions alcalines, l'ordre d'efficacité pour la dissolution des kaolinites est le suivant : **NaOH > KOH + NaOH > KOH**. Certains auteurs avaient déjà observé que le NaOH est plus efficace que le KOH pour la dissolution des kaolinites (Aldabsheh et al. 2015; Naderi Khorshidi et al. 2018; Xu et Van Deventer 2002). En plus d'abonder dans le même sens que ces auteurs, cette étude montre que l'efficacité de dissolution d'un mélange KOH + NaOH est intermédiaire à l'efficacité de dissolution du NaOH et du KOH. Ces différences d'efficacité entre le NaOH et le KOH seraient dues à la meilleure énergie de dissociation du cation Na^+ , favorisant une meilleure disponibilité des OH^- pour l'attaque alcaline (Panagiotopoulou et al. 2007; Xu et al. 2001; Xu et Van Deventer 2000). A cela s'ajoute la différence de taille des cations (1 Å pour Na^+ et 1,38 Å pour K^+). En effet, plus la taille des cations est faible et plus leurs interactions avec les groupes Al-OH et Si-O de la kaolinite augmentent (Naderi Khorshidi et al. 2017, 2018).

Concernant la réactivité des kaolinites en milieux alcalins, l'ordre est le suivant : **SynKaol > KGa-2 > KGa-1b**. L'hypothèse évoquée pour justifier cet ordre serait la cristallinité des kaolinites. En effet, il semblerait que plus la cristallinité de la kaolinite est faible, et plus elle est réactive en milieux alcalins (Esaifan et al. 2015; Pentræk et al. 2009). En se basant sur la cristallinité des kaolinites étudiées, l'ordre de réactivité des kaolinites aurait dû être : KGa-2 (HI = 0,37) > SynKaol (HI = 0,7) > KGa-1b (HI = 1,01). Cependant, dans cette étude, la SynKaol affiche une réactivité supérieure et non pas intermédiaire à celle des kaolinites de référence. La cristallinité n'est donc pas le seul paramètre à considérer dans notre cas pour justifier la réactivité des kaolinites. Un autre paramètre susceptible de contribuer à la réactivité serait la taille des particules. L'étude de distribution de taille des particules (cf caractérisation des kaolinites en matériels et méthodes) montre que les particules constituant la SynKaol sont plus petites (51 nm) que celles constituant la KGa-2 (163 nm) et la KGa-1b (350 nm). En considérant (i) la distribution de taille des particules de SynKaol très localisée autour de 50 nm, et (ii) l'ordre de distribution des tailles moyennes des kaolinites qui est similaire à l'ordre de leur réactivité (c.-à-d. SynKaol > KGa-2 > KGa-1b), le paramètre « taille » semble expliquer majoritairement la réactivité observée des kaolinites par rapport au paramètre « cristallinité ». Il serait par conséquent nécessaire de réaliser une étude avec des kaolinites de tailles équivalentes mais de cristallinités différentes.

2. Minéralogie des résidus solides des kaolinites après traitement alcalin

Les analyses DRX réalisées sur les résidus solides des kaolinites après traitement alcalin (Figure 39 à Figure 42) montrent des diminutions d'intensité notamment au niveau des raies (001) à $12,2^\circ 2\theta$ (7,15 Å) et des raies (hkl) entre 19 et $22^\circ 2\theta$. La raie (001) de la SynKaol est plus marquée par cette diminution d'intensité après traitement alcalin (Figure 40). La diminution d'intensité des raies de diffraction traduit la dissolution des kaolinites. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Pentræk et al. (2009) au cours de la dissolution de KGa-2 dans 4 M de KOH. Comparés aux kaolinites de références où seulement des changements d'intensité de raies de diffraction sont notés, les diffractogrammes de la SynKaol après traitement dans le KOH ou KOH + NaOH présentent des changements notables. Il y a l'apparition au cours du

traitement d'un bombement entre 24 et 34 °2 θ (Figure 40) qui témoignerait d'une forte déstructuration de la SynKaol et la formation de phases amorphes.

Dans le NaOH, les caractérisations DRX mettent en évidence la précipitation de zéolites après 24 h de traitement alcalin (Figure 39). Il s'agit de précipitations de chabazite sodique (chabazite-Na) et de zéolite-A dans le cas de la SynKaol (Figure 40), ou de losod (un type de Zéolite-A) dans le cas de KGa-1b (Figure 41) et KGa-2 (Figure 42).

La précipitation de zéolites a déjà été observée dans de précédents travaux (Granizo et al. 2000; Heller-Kallai et Lapidés 2007). La précipitation de zéolites explique donc la diminution des concentrations de [Si] et [Al] observée sur les courbes de dissolution lors du traitement des kaolinites dans le NaOH (Figure 37). Aucune précipitation de phases minérales n'a été observée au cours du traitement alcalin des kaolinites dans le KOH ou le mélange KOH + NaOH, dans les conditions expérimentales appliquées au cours de cette étude (24 h de traitement à 80 °C). Les travaux de Bauer et al. (1998) montrent qu'il est possible de précipiter des zéolites de type phillipsite lors du traitement des kaolinites dans le KOH. Cependant ces auteurs ont observé la précipitation de ces zéolites au bout de 30 jours de traitement dans 2 M KOH à 80 °C. Dans les conditions expérimentales appliquées dans notre étude, le facteur temps semble être un paramètre clé ne permettant pas à 24 h la précipitation de zéolites dans le KOH et le mélange KOH + NaOH.

La nature des zéolites précipitants dans le cas de la SynKaol est différente de celle qui précipite dans le cas des kaolinites de référence. Murat et al. (1992b) rapportent que la nature de la zéolite qui précipite lors du traitement alcalin de la kaolinite est fortement liée au rapport Si/Al en solution. Certains auteurs ont montré qu'il est possible de synthétiser de la zéolite A pour des rapport $\text{Si/Al} \leq 2$ (Adams, Haselden, et Hewat 1982; Douglas, Cheamsawat, et Hussaro 2006; Lippmaa et al. 1981). Le rapport Si/Al calculé au cours de la dissolution de la SynKaol varie entre 1,15 et 1,65. Cette variation du rapport justifierait la précipitation de la chabazite-Na et la zéolite-A identifiées. Concernant la zéolite précipitant au cours du traitement alcalin des kaolinites de référence, Sieber et Meier (1974) ont montré que la précipitation de losod est possible en solution sodique si : $0,25 \leq \text{Na/Al} \leq 1$ et $\text{Si/Al} \leq 1$. Dans cette étude, les ratios calculés en solution dans le cas des kaolinites de référence sont $\text{Na/Al} = 0.63$ et $\text{Si/Al} = 0.91$, confirmant ainsi la nature de la zéolite (losod). Le losod a par ailleurs été observé lors des caractérisations au MEB des résidus solides de KGa-1b et KGa-2 après 24 h de traitement dans le NaOH (Figure 43).

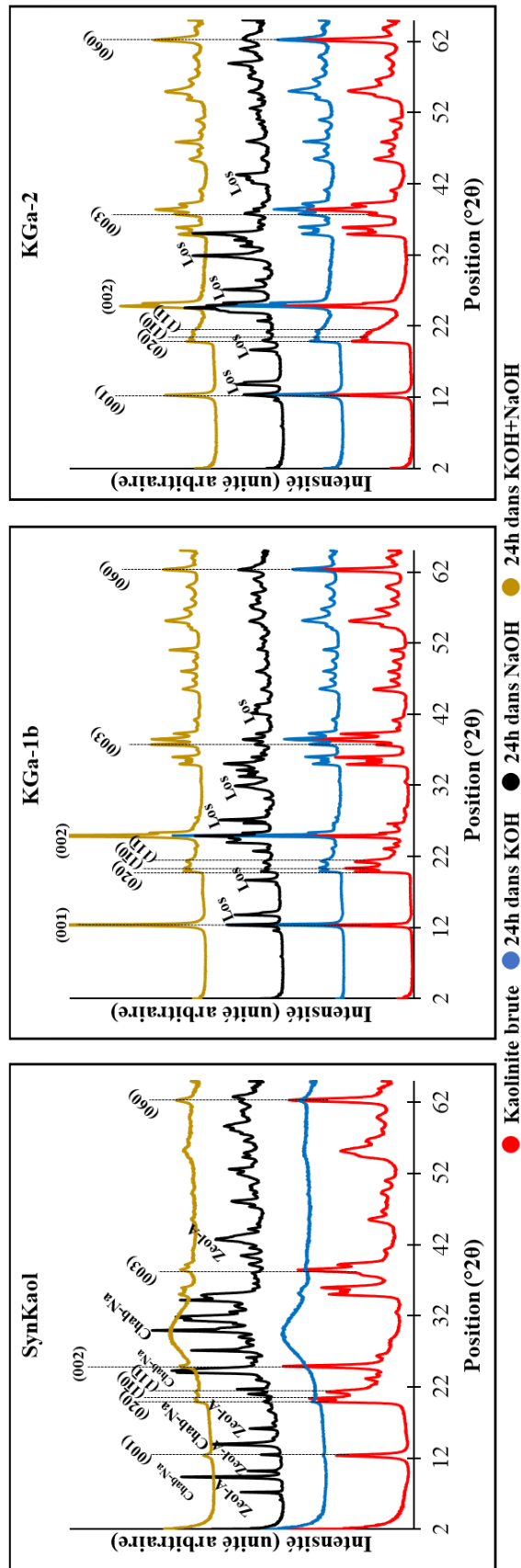


Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides des kaolinites après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). Chab-Na = Chabazite-Na, Zeol-A = Zéolite-A, Los = Losod (type de zéolite-A).

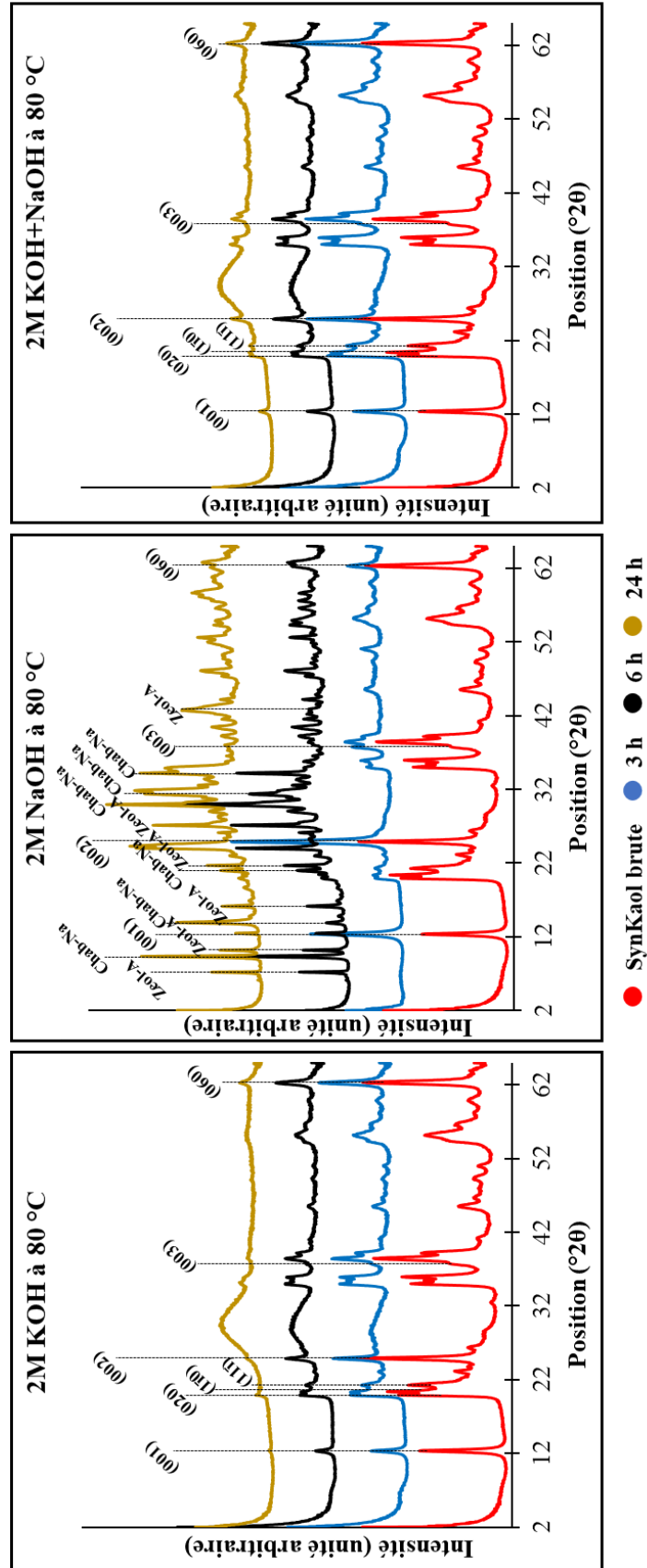


Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de la SynKaol après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. Chab-Na = Chabazite-Na, Zeol-A = Zéolite-A.

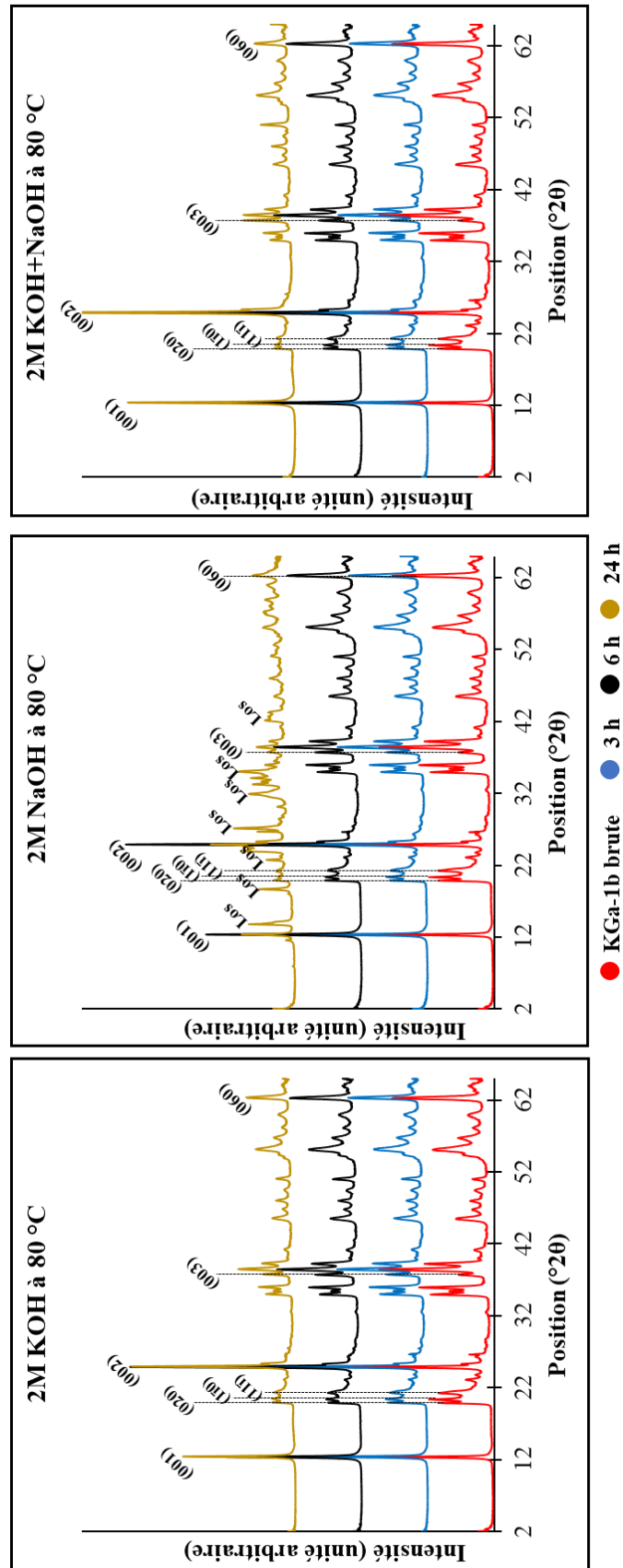


Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de la KGa-1b après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. Los = Losod (type de zéolite-A).

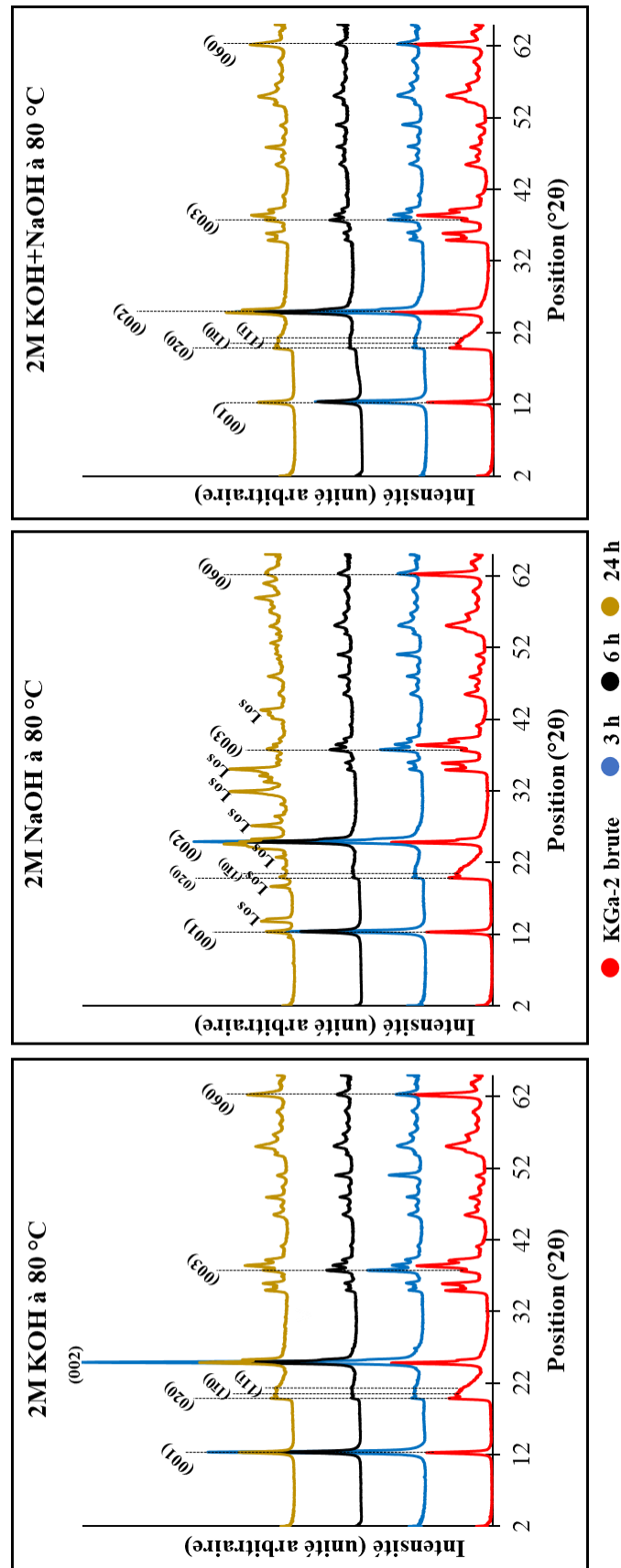


Figure 42 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de la KGa-2 après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. Los = Losod (type de zéolite-A).

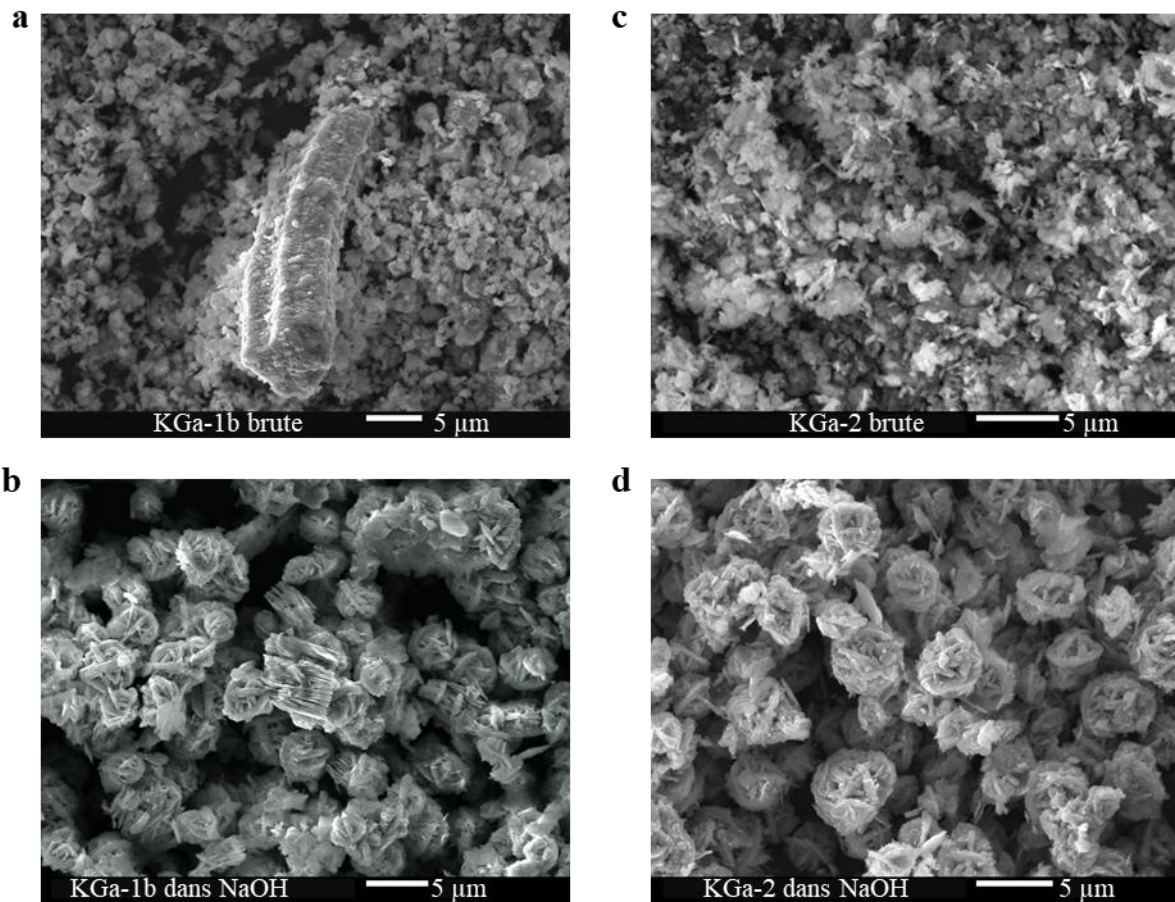


Figure 43 : Observations MEB réalisées sur les kaolinites de référence. (a) et (c) représentent respectivement KGa-1b et KGa-2 avant traitement alcalin. (b) et (d) représentent respectivement les résidus solides de KGa-1b et KGa-2 après 24 h de traitement dans 2 M NaOH à 80 °C. Les structures en « pelote de laine » correspondent au losod (type de zéolite-A).

Avant traitement, les particules de kaolinites se présentent sous forme de plaquettes formant parfois de grands agrégats en accordéon (20 x 9 µm) comme dans le cas de la KGa-1b (Figure 43a). Après traitement alcalin dans le NaOH, peu de plaquettes de kaolinites subsistent (ou du moins sont visibles). Le losod est majoritaire et se présente sous forme de particules agrégées en sphère de tailles assez régulières (entre 3 et 5 µm) (Figure 43b et 22d). Cependant, à partir de toutes ces données, il est difficile de savoir si la dissolution des kaolinites dans le NaOH est totale, notamment dans le cas de la SynKaol (Figure 40) puisque certaines raies de diffraction de la kaolinite et des zéolites sont superposables. Ainsi, des caractérisations infrarouges ont été menées sur les résidus solides des kaolinites (Figure 44 à Figure 47).

Dans le cas de la SynKaol (Figure 45), il y a une forte diminution de l'intensité des quatre bandes de vibration des νOH (3693, 3667, 3651 et 3620 cm^{-1}) dans le KOH et le mélange KOH + NaOH. Cela atteste une forte dissolution de la SynKaol dans ces solutions. De plus, les résidus de traitement de la SynKaol affichent une signature spectrale totalement différente dans la zone de vibration des Si-O après traitement alcalin. En effet, le doublet de bandes à 1041 et 1018 cm^{-1} correspondant à un étirement dans le plan des $\nu\text{Si-O}$, et les bandes à 937 et 911 cm^{-1} correspondant à la déformation du groupe $\delta\text{Al-OH}$ (Madejová et Komadel 2001) disparaissent pour laisser la place à une large bande à 940 cm^{-1} après le traitement dans KOH et KOH + NaOH. Ces modifications seraient dues à la formation d'une structure amorphe comme déjà évoqué lors des analyses DRX (Figure 40). Les spectres des résidus de traitement de KGa-1b (Figure 46) et KGa-2 (Figure 47) montrent d'infimes changements après le traitement dans KOH ou KOH + NaOH. Ainsi, il semblerait que la structure des kaolinites de référence soit préservée ou très peu modifiée après traitement dans le KOH ou le mélange KOH + NaOH.

Au cours du traitement des kaolinites dans le NaOH, des modifications sont notables sur les spectres infrarouges. Dans le cas de la SynKaol (Figure 45), il y a une disparition totale des quatre bandes caractéristiques de la vibration des νOH au bout de 24 h de traitement. La disparition de ces bandes confirme la dissolution totale de la kaolinite et permet d'écarter la possible superposition de raies de diffractions entre une quelconque kaolinite résiduelle et la zéolite précipitée, évoqué lors de l'analyse des données DRX (Figure 40). De plus, la zone de vibration entre 1100 et 700 cm^{-1} est totalement différente après 24 h de traitement dans le NaOH. En effet il apparaît dans cette zone une bande unique à 937 cm^{-1} qui correspondrait à la précipitation des zéolites soulignée par les données DRX.

Concernant le traitement dans le NaOH de KGa-1b (Figure 46) et KGa-2 (Figure 47), il y a une forte diminution des quatre bandes de vibration des νOH , témoignant d'une altération des kaolinites de référence. De même, la zone de vibration entre 1100 et 700 cm^{-1} est totalement différente après 24 h de traitement dans le NaOH. Il apparaît dans cette zone une large bande à 937 cm^{-1} , accompagnée de plusieurs épaulements à 1028, 1005 et 911 cm^{-1} . Cette large bande est due à la contribution conjointe de la kaolinite et la zéolite ayant précipité au cours du traitement alcalin.

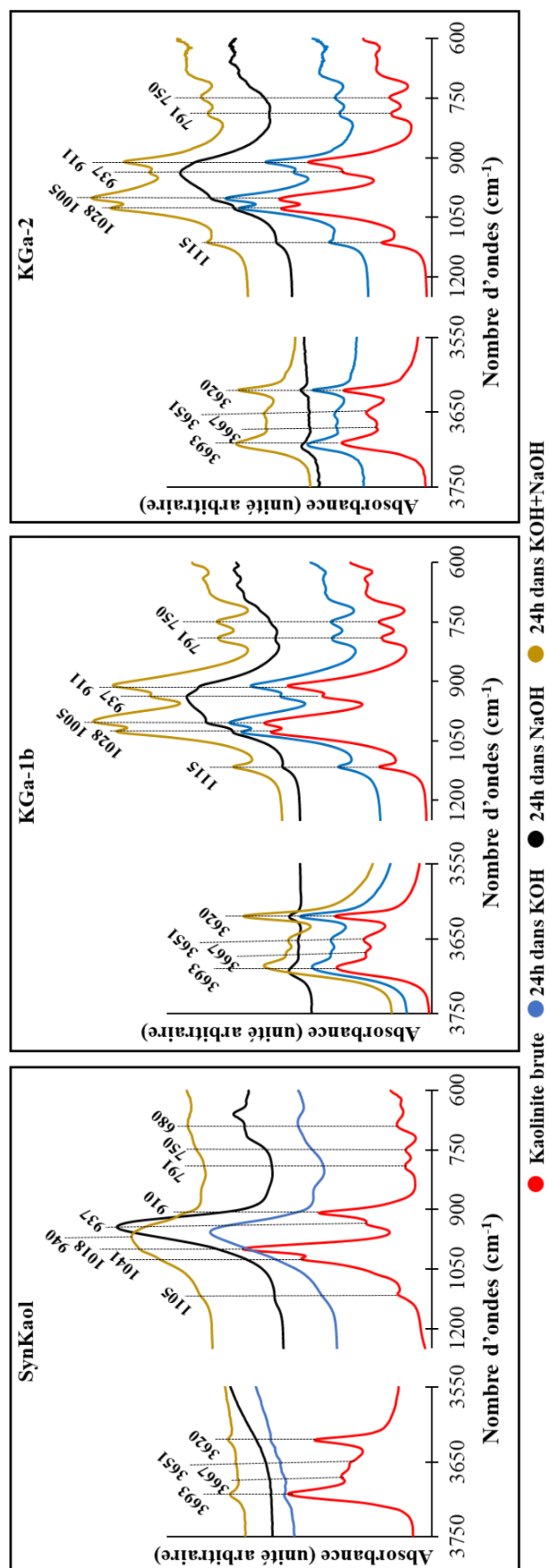


Figure 44 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides des kaolinites après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune).

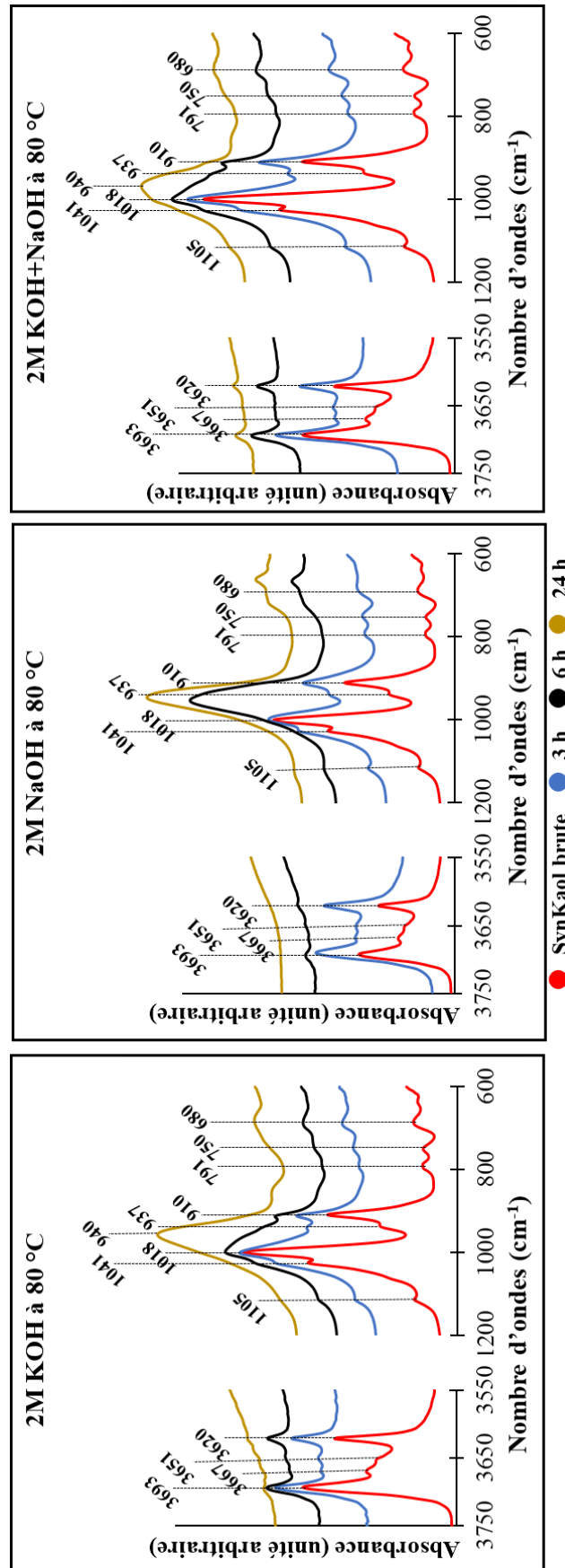


Figure 45 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de la SynKaol après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

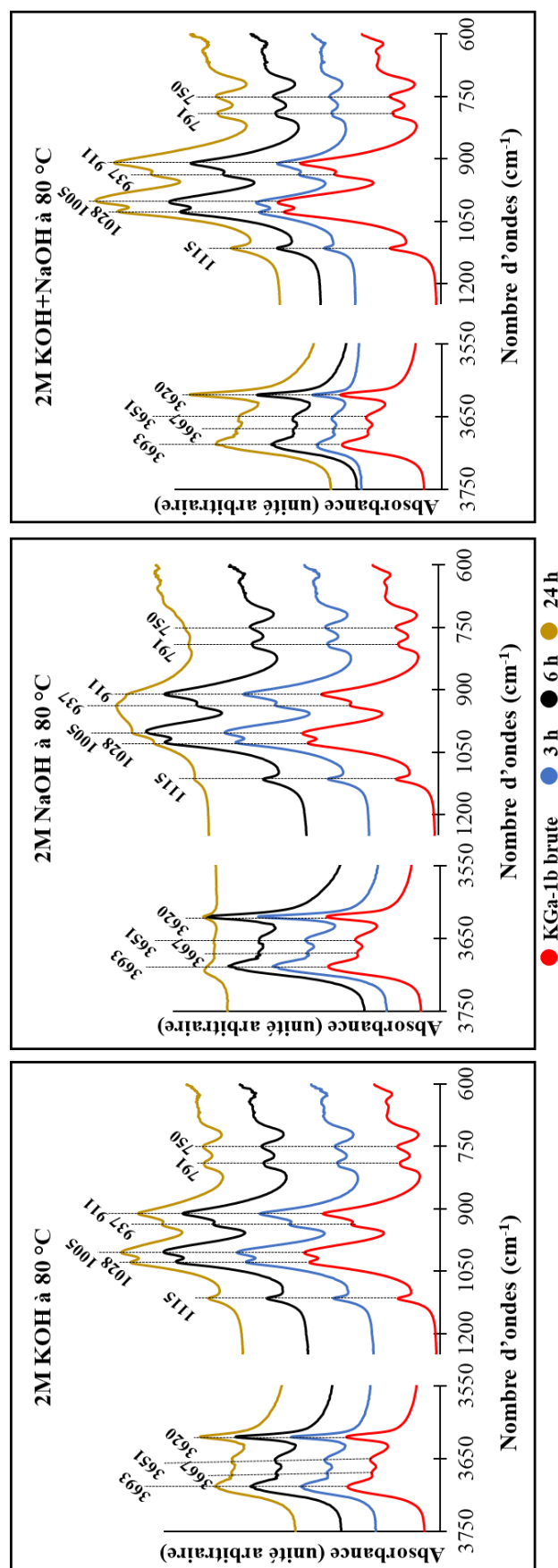


Figure 46 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de la KGa-1b après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

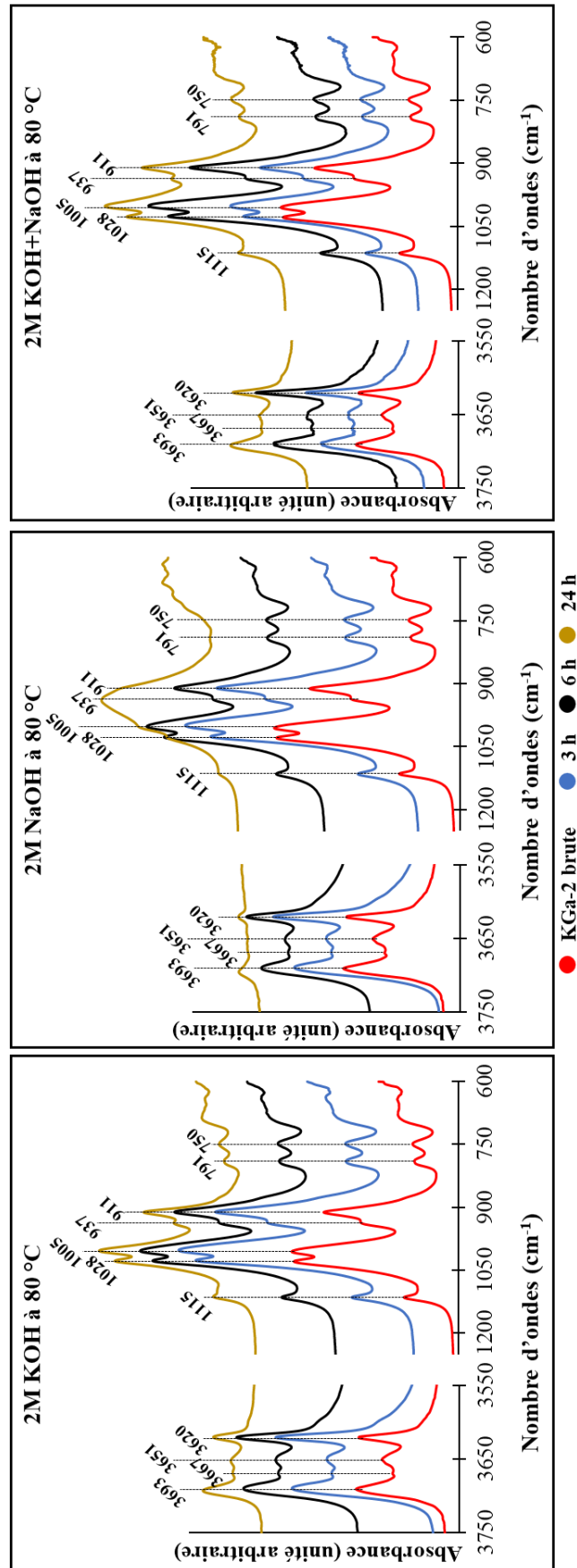


Figure 47 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de la KGa-2 après 3 h (bleue), 6 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

Les données DRX, MEB et FTIR mettent en lumière l'impact du traitement alcalin sur la structure des kaolinites. Cependant, ces données ne permettent pas clairement de savoir si les modifications observées interviennent au niveau de la forme des particules et / ou de la structure même des kaolinites. Ainsi, des caractérisations structurales par XANES, RMN et observations au MET ont été réalisées en vue d'une meilleure compréhension du mécanisme de dissolution des kaolinites en milieux alcalins.

3. Modifications structurales des kaolinites après le traitement alcalin

Les caractérisations XANES réalisées au seuil K du Al et du Si dans le cas des kaolinites KGa-1b (Figure 48 a et b) et KGa-2 (Figure 48 c et d) permettent d'avoir des compléments d'information sur les modifications structurales qui interviennent au cours du traitement alcalin des kaolinites.

Au seuil K de Al (Figure 48 a et c), les spectres obtenus aussi bien pour les kaolinites de références brutes que pour leurs résidus après traitement dans le KOH et KOH + NaOH sont identiques. Les spectres présentent un pic d'absorption à 1569 eV accompagnée d'épaulements à environ 1565, 1574 et 1578 eV. Loin du seuil K du Al, il apparaît également un large pic d'absorption à 1589 eV. Le pic d'absorption principal à 1569 eV et l'épaulement à 1565 eV correspondent respectivement aux coordinations 6 (Al^{VI}) et 4 (Al^{IV}) de l'aluminium, tandis que les pics à 1574, 1578 et 1589 eV seraient dues à des effets de multi diffusion d'électrons (Gehlen et al. 2002; Ildefonse et al. 1998; Ildefonse et Calas 1997). Le Al^{VI} est la coordination de base du Al dans la couche octaédrique de la kaolinite. En revanche, le Al^{IV} dans les kaolinites est décrit dans la littérature comme étant dû à la présence de phases annexes, souvent des illites/micas en phases discrètes ou interstratifiées où l'aluminium est à la fois octaédrique et tétraédrique (Benharrats, Legrand, et Belbachir 2002; Mantovani, Escudero, et Becerro 2009; Sanz et Serratos 1984). L'épaulement représentant le Al^{IV} dans le spectre de KGa-1b et KGa-2 avant traitement alcalin pourrait être dû à la présence de la crandallite ($CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot (H_2O)$), une phase annexe estimée à 1 % dans les kaolinites par les travaux de Chipera et Bish (2001). L'épaulement dû au Al^{IV} devient plus évidente au niveau des spectres des résidus du traitement dans le KOH et KOH + NaOH. Le Al^{IV} est clairement identifiable dans les spectres des résidus après traitement dans le NaOH car il s'agit ici d'un pic d'absorption à 1564 eV et non pas d'un épaulement comme dans le cas des autres traitements alcalins. La présence de Al^{IV} dans les résidus après traitement dans le NaOH proviendrait de la précipitation de zéolite où comme dans l'orthoclase de référence utilisée pour la caractérisation, la coordination de base du Al est 4. En revanche, vu que les kaolinites brutes présentent sur leur spectre du Al^{IV} , il est difficile à partir des données XANES d'attribuer des proportions en Al^{IV} entre la kaolinite et la zéolite résultant du traitement dans le NaOH. A cela pourrait s'ajouter du Al^{IV} provenant de l'altération des kaolinites à la suite des traitements alcalins. En effet, l'épaulement d' Al^{IV} est plus net après traitement dans le KOH et KOH + NaOH. Par ailleurs, il n'est pas exclu que le Al soit également sous coordination 5 (Al^V), dont le pic d'absorption apparaîtrait autour de 1564 eV (Ildefonse et al. 1998).

Au seuil K du Si (Figure 48 b et d), les spectres obtenus sont identiques entre les kaolinites de références brutes et leurs résidus après traitement alcalin. Les spectres présentent un pic d'absorption principal à 1846 eV et un large pic d'absorption à 1853 eV. Le pic à 1846 eV correspond à la position du Si dans la couche tétraédrique, quand le pic à 1853 eV est due à des

effets de multi diffusion d'électrons (Ildefonse et al. 1998). La même signature spectrale affichée par les kaolinites brutes et leurs résidus solides après 24 h de traitement alcalin signifierait qu'il n'y a pas ou peu de modification au niveau des couches tétraédriques des kaolinites de référence au cours du traitement alcalin.

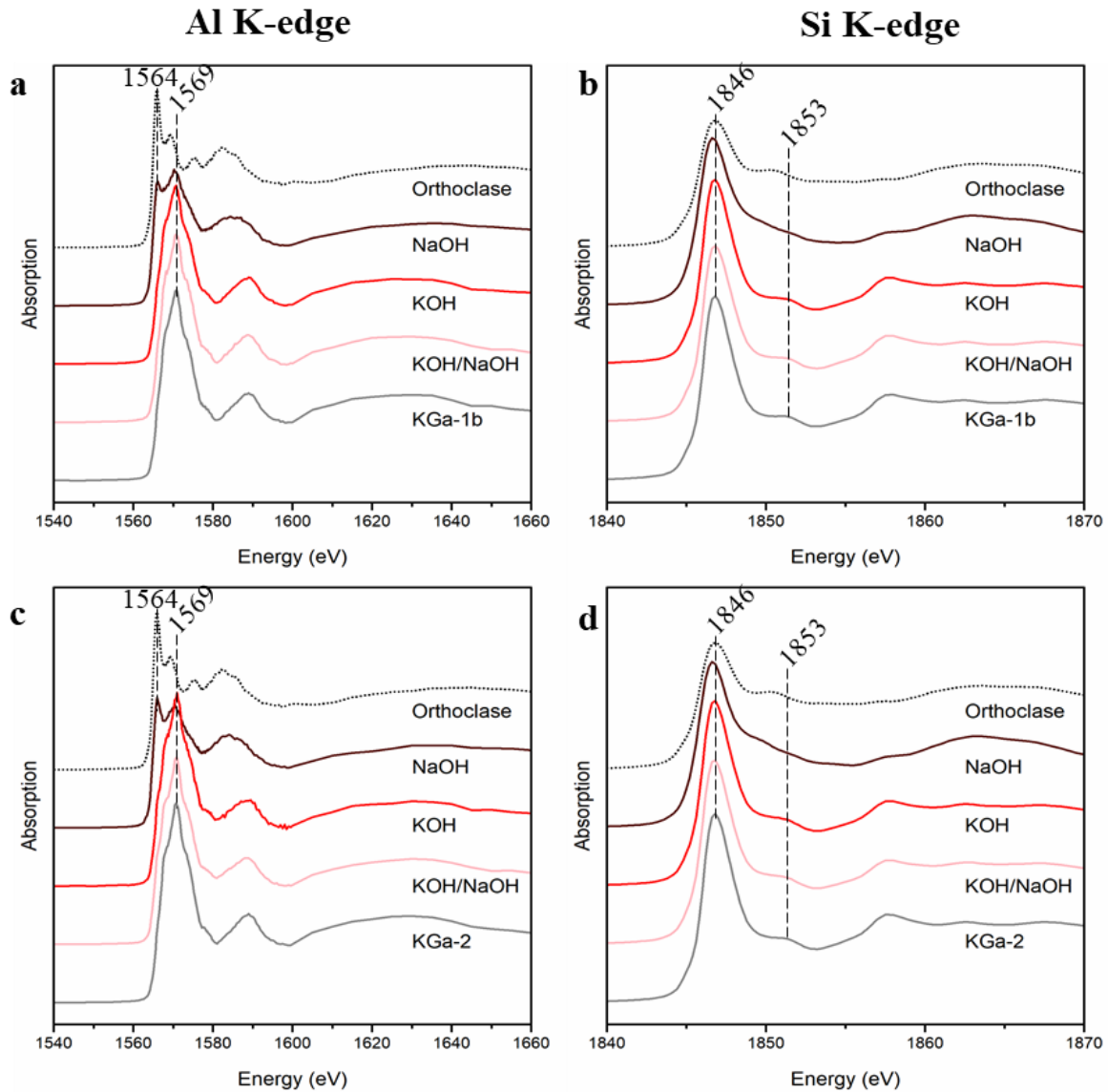


Figure 48 : Caractérisations XANES réalisées au seuil K du Al et Si des résidus solides de KGa-1b (a et b) et KGa-2 (c et d) après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (rouge), NaOH (marron) et KOH + NaOH (rose). La courbe en pointillé représente l'orthoclase utilisée comme référence pour les corrections au seuil K du Al et Si.

Les données XANES acquises au seuil K du Al montrent que des modifications s'opèrent dans le voisinage immédiat du Al dans la kaolinite au cours du traitement alcalin. Ces modifications sont marquées par un changement de coordination de Al^{VI} à $Al^{VI} + Al^{IV}$ (et peut être Al^V). Cela implique des modifications essentiellement au niveau de la couche octaédrique des kaolinites. Cependant, il est difficile à partir des données XANES de quantifier les proportions de Al^{IV} provenant : (i) à priori de la crandallite, la phase annexe dans les kaolinites de référence, (ii) des modifications engendrées par le traitement alcalin ou enfin (iii) la précipitation de zéolite dans le cas du traitement dans NaOH. A cet effet, des caractérisations RMN ont été menées. La

technique du ^{27}Al RMN MAS a été réalisée sur les résidus solides des kaolinites de référence (Figure 49) et la SynKaol (Figure 50), en vue de confirmer et de quantifier les différentes spéciations du Al mises en évidence par le XANES.

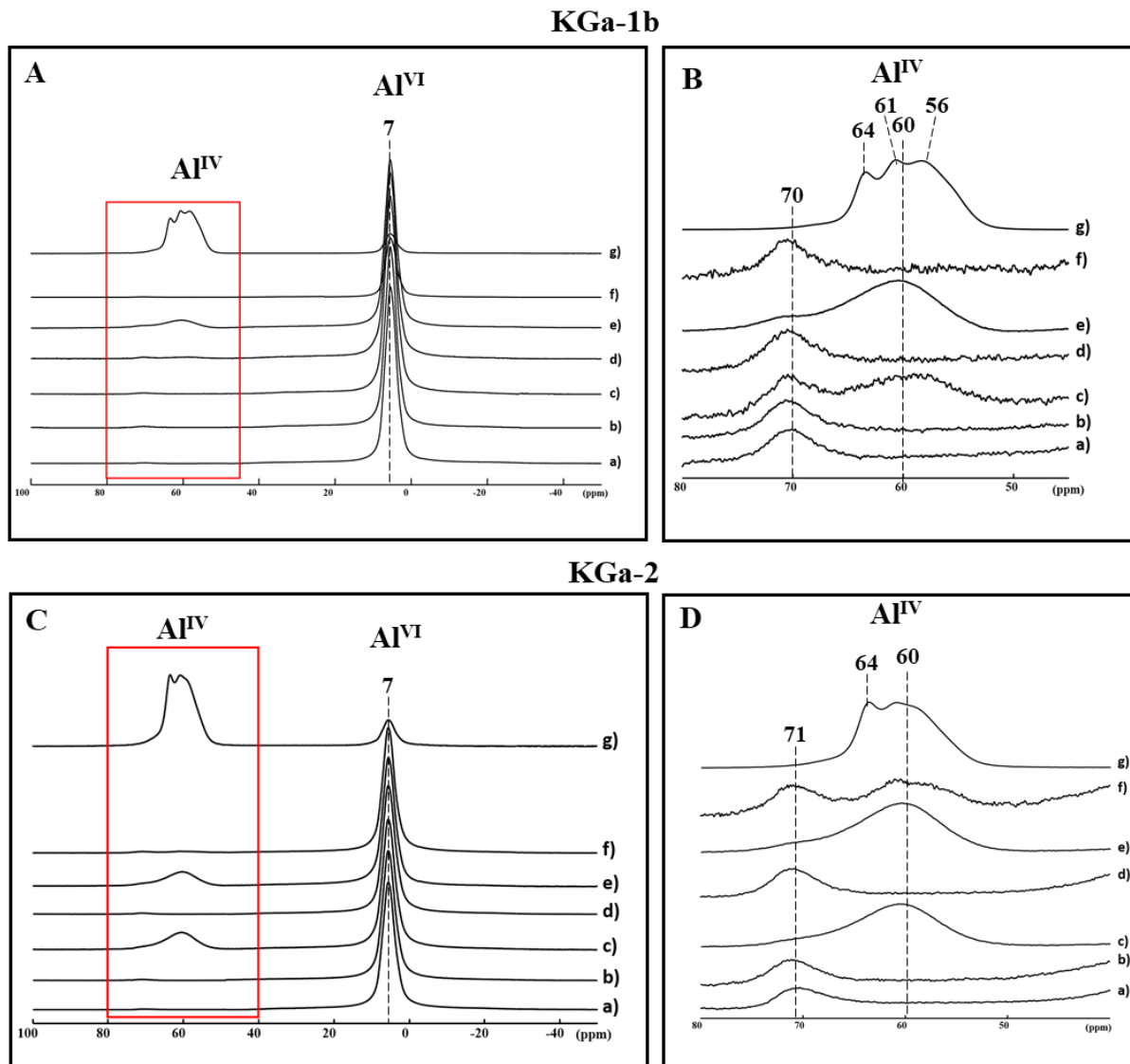


Figure 49 : Spectres ^{27}Al RMN MAS des résidus solides de KGa-1b (A et B) et KGa-2 (C et D) obtenus après traitement dans 2 M de solutions alcalines à 80 °C. a) Kaolinite brute, b) 6 h dans KOH+NaOH, c) 24 h dans KOH+NaOH, d) 6 h dans KOH, e) 24 h dans KOH, f) 6 h dans NaOH, g) 24 h dans NaOH.

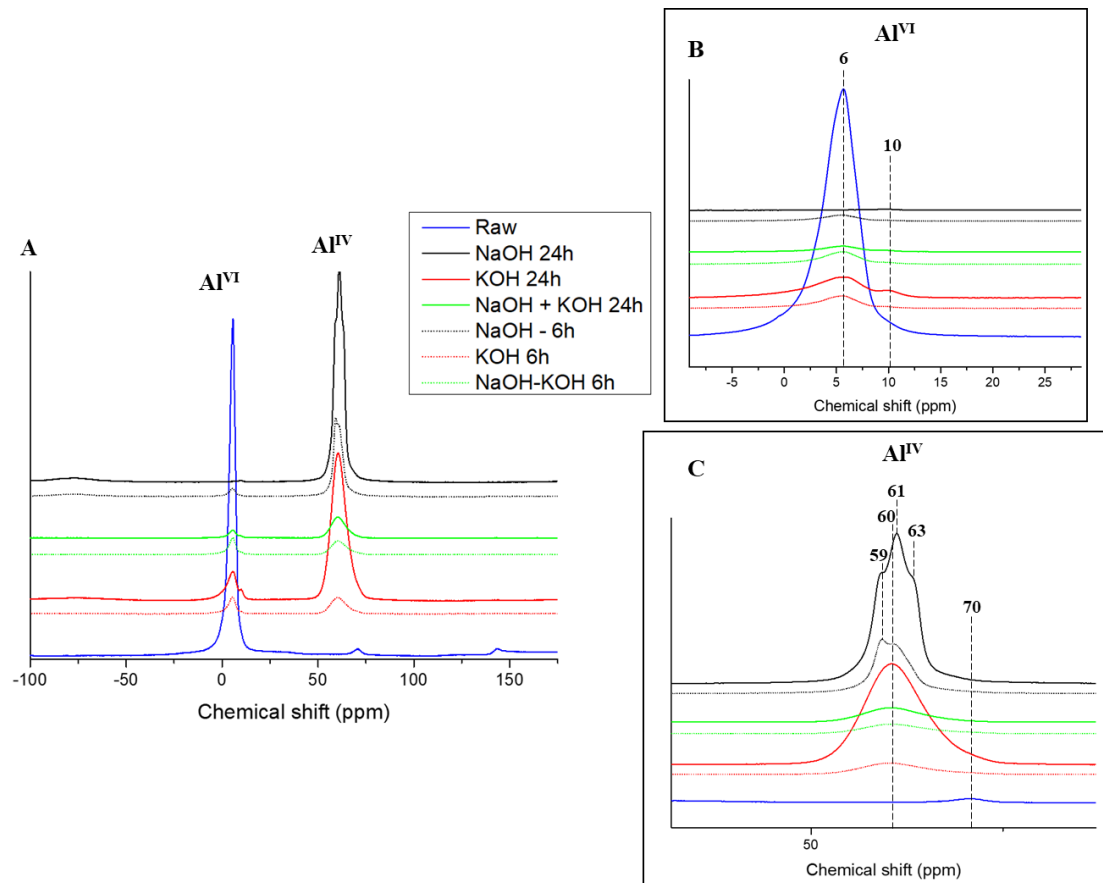


Figure 50 : Spectres ^{27}Al RMN MAS des résidus solides de SynKaol obtenus après traitement dans 2 M de solutions alcalines à 80 °C (A). Agrandissement de la région -10 à 30 ppm (B), Agrandissement de la région 45 à 80 ppm (C).

Quelle que soit la nature de la kaolinite, les spectres MAS RMN de l'aluminium obtenus sur les résidus solides mettent en évidence deux résonances majeures autour de 7 ppm et de 60 ppm, correspondant aux spéciations respectives de Al^{VI} et Al^{IV} (MacKenzie and Smith, 2002; Massiot et al., 1995). Les spectres RMN écartent d'emblée la possibilité d'une spéciation du Al en Al^{V} qui, si présente, aurait eu une résonance autour de 35 ppm (Massiot et al., 1995).

Les spectres RMN des kaolinites de références brutes (Figure 49) affichent une résonance de Al^{IV} autour de 70 ppm. Cela rejoint les données XANES (Figure 48) qui avaient déjà montré la présence de Al^{IV} dans les kaolinites de référence. Une hypothèse selon laquelle le Al^{IV} serait dû à la présence de la crandallite dans les kaolinites avait été faite. Cependant, la RMN réalisée sur la SynKaol brute (Figure 50) révèle également la présence de Al^{IV} (70 ppm). Il est donc envisageable que le Al^{IV} soit dû à des défauts structuraux au niveau de la couche octaédrique des kaolinites (synthétique et de référence). Au cours du traitement alcalin, la résonance du Al^{VI} (7 ppm) diminue tandis qu'en plus de la résonance de Al^{IV} à 70 ppm, apparaît une autre résonance de Al^{IV} à 60 ppm qui augmente au cours du traitement alcalin. La résonance à 60 ppm du Al^{IV} prouve qu'au cours du traitement alcalin, des modifications structurales s'opèrent

au niveau de la couche octaédrique des kaolinites. Dans le cas de la SynKaol (Figure 50), il apparaît au bout de 24 h de traitement dans le KOH un épaulement de résonance de Al^{VI} à 10 ppm. Cette résonance pourrait correspondre à la formation de la phase amorphe déjà soulignée par les données DRX (Figure 40). Le spectre RMN de la SynKaol dans le NaOH montre une disparition du Al^{VI} (6 ppm) au bout de 24 h de traitement et confirme la totale dissolution de la kaolinite synthétique évoquée lors des analyses infrarouges (Figure 45). Toutefois, le soupçon de résonance de Al^{VI} (10 ppm), à peine visible dans le spectre correspondrait également à de l'amorphe (Figure 50B).

Pour toutes les kaolinites étudiées, le Al^{IV} affiche une résonance accompagnée de plusieurs épaulements dans les spectres obtenus sur les résidus de traitement dans le NaOH. La résonance du Al^{IV} proviendrait à la fois du Al^{IV} de base des kaolinites, du Al^{IV} dû aux modifications octaédriques occasionnées par le traitement alcalin et du Al^{IV} des zéolites qui précipitent. Cependant, il est difficile d'apprécier l'impact de chaque type de Al^{IV} sur la résonance résultante de Al^{IV} observée sur les spectres. De ce fait, une déconvolution de spectres MQMAS a été réalisée afin d'identifier et quantifier la contribution de chaque type de Al^{IV} (Figure 51). Les résultats sont présentés dans le Tableau 6. La déconvolution des spectres MQMAS des kaolinites de référence montre par exemple dans le cas de KGa-1b dans le NaOH au moins 5 contributions de Al^{IV} . Le Al^{IV} à 68 ppm (2 %) proviendrait de la kaolinite et / ou la crandallite, le Al^{IV} à 60 ppm (23 %) proviendrait des modifications octaédriques occasionnées par le traitement alcalin et les Al^{IV} à 63 ppm (16 %), 58 ppm (23 %) et 56 ppm (18 %) proviendraient de la zéolite précipitée. Dans les solutions de KOH et KOH + NaOH, les résultats de déconvolution (Tableau 6) montrent par exemple dans le cas de KGa-1b de faibles proportions de Al^{IV} à 60 ppm (8 % dans KOH et 2 % dans KOH + NaOH). Ceci est en accord avec les données DRX et FTIR des kaolinites de référence, qui ont montré très peu de changements structuraux après attaque alcaline dans KOH et KOH + NaOH.

Le Tableau 6 permet de mettre en évidence la présence de Al^{IV} au détriment de Al^{VI} au sein de la kaolinite résiduelle après attaques alcalines. Les données de ce tableau sont en accords avec la réactivité des kaolinites. Pour savoir si ces modifications sont observables à l'échelle de la particule, des observations au MET ont été effectuées sur les résidus solides après 24 h de traitement dans KOH et NaOH (Figure 52).

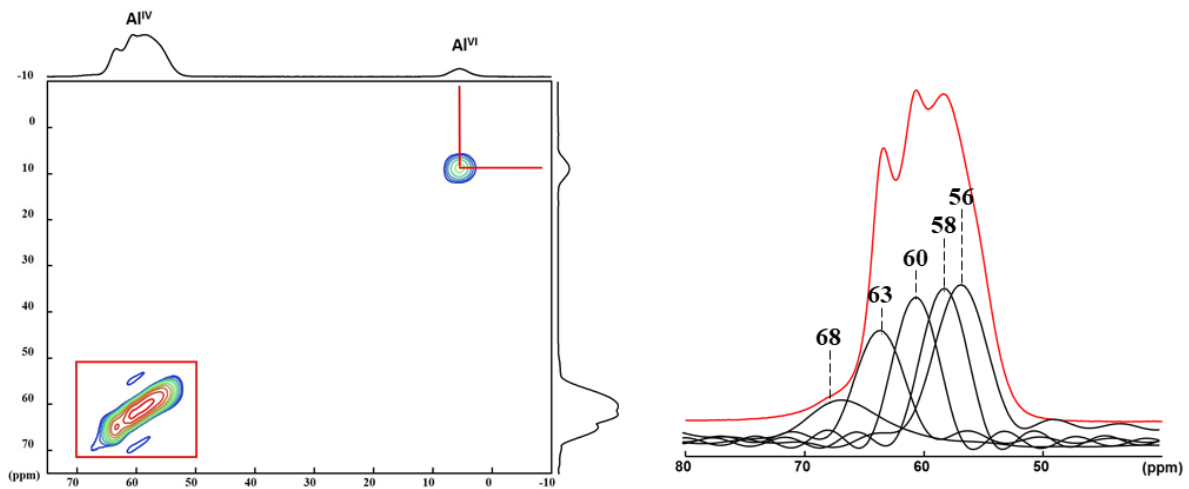


Figure 51 : Exemples de spectre MQMAS obtenu sur KGa-1b après 24 h dans 2 M NaOH (à gauche) et spectre MQMAS déconvolué de la résonance de Al^{IV} (à droite).

Tableau 6 : Quantification de résonances réalisée à partir de la déconvolution des spectres MQMAS des résidus solides des kaolinites SynKaol, KGa-1b et KGa-2 après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

		Brute		24 h KOH			24 h NaOH					24 h KOH + NaOH			
		Al VI	Al IV	Al VI	Al IV		Al VI	Al IV				Al VI	Al IV		
SynKaol	ppm	6	70	6	10	60	6	63	62	59	57	6	60		
	%	97	3	20	8	72	Négligeable	23	38	28	11	32	68		
KGa-1b	ppm	7	70	7	70	60	7	68	63	60	58	56	7	70	60
	%	99	1	90	2	8	18	2	16	23	23	18	97	1	2
KGa-2	ppm	7	71	7	70	60	7	70	64	61	58	56	7	64	60
	%	99	1	82	4	14	17	1	7	62	4	9	79	8	13

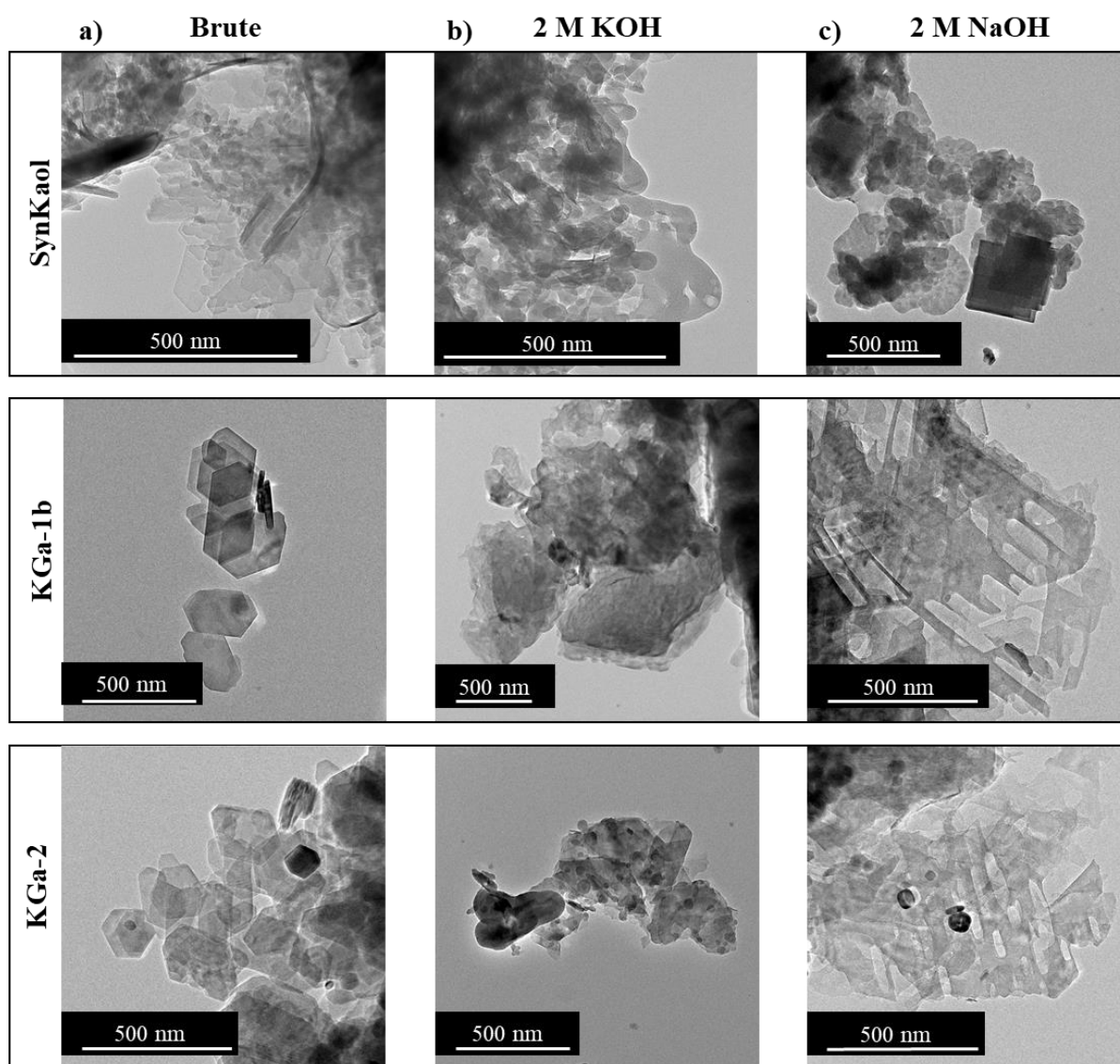


Figure 52 : Images MET réalisées sur les kaolinites SynKaol, KGa-1b et KGa-2 avant (a) et après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (b) et NaOH (c).

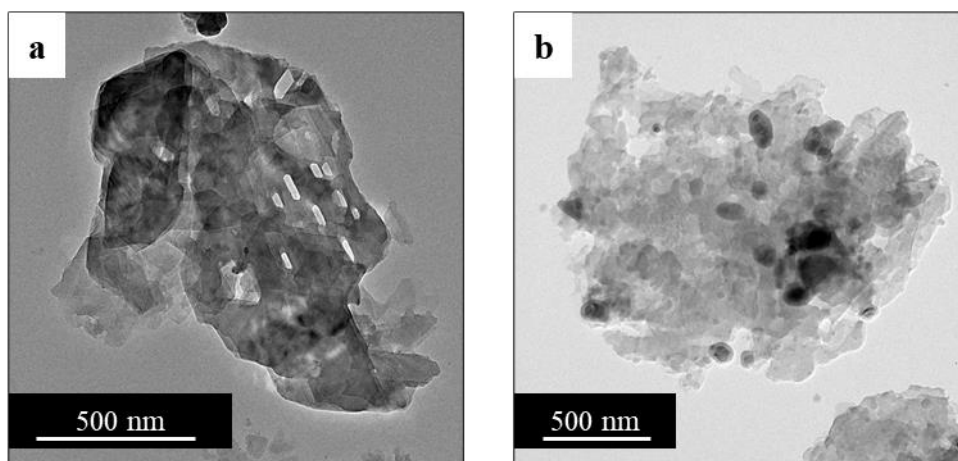


Figure 53 : Images MET réalisées sur KGa-1b (a) et KGa-2 (b) après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH + NaOH.

Avant traitement alcalin (Figure 52a), les particules de kaolinite sont reconnaissables à leur morphologie pseudo-hexagonale, mais celle-ci devient moins nette après traitement dans le KOH (Figure 52b). La dissolution semble isotrope et concerne aussi bien les bords que la surface des kaolinites présentant un aspect laiteux. Dans le cas de KGa-1b et KGa-2, il est encore possible de deviner la forme des particules. En revanche, dans le cas de la SynKaol, la forme des particules est totalement indiscernable. Cela est en accord avec les données DRX et RMN obtenues sur la SynKaol, qui ont montré des modifications structurales significatives. Le traitement dans le KOH modifie donc la structure globale de la SynKaol quand dans le cas des kaolinites de référence, la structure semble encore conservée malgré les modifications octaédriques (cf. données RMN MAS, Figure 49 et Figure 50). Ces observations rejoignent les données de dissolution qui affichaient une forte réactivité de la SynKaol comparée aux kaolinites de références (Figure 37). Après le traitement dans le NaOH (Figure 52c), les bords des particules de KGa-1b et KGa-2 restent distinguables. La dissolution est anisotrope et se fait de façon orientée. C'est la première fois que ce type de dissolution orientée est mis en évidence dans le cadre d'une dissolution en milieux alcalins des kaolinites. Un tel mécanisme de dissolution avait auparavant été observé lors de la dissolution de quartz (Brantley et al. 1986), de feldspath (Pollet-Villard et al. 2016), de micas (Kurganskaya et al. 2012; Kurganskaya et Luttge 2013).

Concernant la SynKaol, il n'y a plus de particules de kaolinite après 24h de traitement dans le NaOH comme l'ont montré les données FTIR ou MAS RMN. Les images MET présentent des particules sub-arrondies et des particules cubiques. Ces deux types de particules correspondent aux zéolites ayant précipité c'est-à-dire chabazite-Na (morphologie sub-arrondies ; Figure 52c) et zéolite-A (morphologie cubique ; Figure 52c), déjà mis en évidence par la DRX. Au niveau des kaolinites de référence dans le NaOH, aucune zéolite n'est visible au MET bien que visible au MEB (Figure 43). Ceci pourrait s'expliquer par la taille de la zéolite ayant précipité, car la méthode de préparation des échantillons appliquée pour les observations au MET favorise le dépôt de fines particules sur les grilles d'observations. Les images MET obtenues sur les résidus de KGa-1b et KGa-2 après traitement dans le mélange KOH + NaOH (Figure 53) montrent une combinaison des deux mécanismes de dissolution. La forme pseudo hexagonale des particules reste discernable avec une dissolution isotrope comme observé lors du traitement dans KOH, tandis que par endroits les particules sont affectées par une dissolution orientée comme lors du

traitement dans NaOH. Les particules KGa-1b (Figure 53a) présentent des bords plus nets que celle de KGa-2 (Figure 53b), ce qui par ailleurs confirme que la KGa-1b est moins réactive que la KGa-2.

Les données MET soulignent donc deux mécanismes de dissolution en fonction de la nature de la solution alcaline et montre l'influence du cation (K^+ ou Na^+) au cours de la dissolution de la kaolinite.

Ces données montrent également que malgré les modifications octaédriques observées au XANES et en RMN, la structure globale des kaolinites de référence est préservée tandis que la SynKaol, voit sa structure complètement modifiée par le traitement alcalin.

Conclusion partielle

Le but de cette étude était d'évaluer la réactivité de différentes kaolinites (SynKaol, KGa-1b et KGa-2) à partir de la quantité maximale de Al et Si relarguée en milieux fortement basiques (2 M KOH, NaOH et KOH + NaOH). Les kaolinites soumises à un traitement alcalin présentent des comportements différents selon leur nature (naturelle ou synthétique) et le milieu alcalin considéré. Les résultats de cette étude montrent à travers la concentration de [Al] et [Si] en solution que la SynKaol est plus réactive que KGa-2 et KGa-1b. Cette réactivité élevée de la SynKaol peut s'expliquer par la cristallinité mais surtout la taille des particules, plus faible que celle de KGa-2 et KGa-1b. L'ordre de réactivité observé dans cette étude est : SynKaol > KGa-2 > KGa-1b. Un ordre d'efficacité des solutions alcalines pour la dissolution des kaolinites peut également être proposé : NaOH > KOH + NaOH > KOH. Cet ordre d'efficacité se justifie par (i) la meilleure énergie de dissociation de Na^+ qui favorise une meilleure disponibilité des OH^- pour l'attaque alcaline des kaolinites, et (ii) la faible taille du Na^+ comparé au K^+ , qui favorise une meilleure interaction du Na^+ avec les groupes Al-OH et Si-O de la kaolinite. L'efficacité de dissolution des kaolinites par le NaOH entraîne au cours du traitement alcalin une saturation rapide de la solution en Si et Al, ce qui conduit à la précipitation de zéolites. La caractérisation des résidus solides après traitement alcalin a révélé un changement de spéciation du Al passant d'une configuration Al^{VI} à une configuration $Al^{VI} + Al^{IV}$. Pour SynKaol, la modification de la spéciation du Al^{VI} en Al^{IV} est quasi-totale puisqu'elle est totalement dissoute dans le NaOH. Les kaolinites de référence semblent quant à elles moins affectées au regard des modifications de la spéciation de Al et conservent leur structure. Par ailleurs, deux mécanismes de dissolution ont été mis en évidence. Ces mécanismes dépendent de la nature de la solution de traitement. Dans le KOH, la dissolution est isotrope et concerne de façon uniforme les particules de kaolinites tandis que dans le NaOH, la dissolution est anisotrope et orientée. Ces deux mécanismes de dissolution mettent en évidence l'effet du cation (K^+ ou Na^+) au cours de la dissolution des kaolinites.

Chapitre 2 : Réactivité des métakaolinites

L'objectif principal de cette étude est de comprendre dans quelle mesure le traitement thermique des kaolinites influence leur réactivité en milieux alcalins. Ainsi, les études de réactivité ont été menées sur des métakaolinites obtenues entre 450 et 850 °C à partir des kaolinites SynKaol, KGa-1b et KGa-2 (cf. caractérisation des métakaolinites en matériels et méthodes).

1. Traitement alcalin des métakaolinites obtenues à 550 °C

Pour comprendre dans un premier temps l'impact du traitement thermique sur la réactivité en milieux alcalins des métakaolinites, une étude cinétique de dissolution complète a été réalisée sur les x-MK550. Les métakaolinites ont été soumises à un traitement alcalin dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH pendant 30 min à 80 °C. Au cours de cette expérience, les concentrations de [Al] et [Si] relarguées par chaque métakaolinite ont été mesurées (Figure 54). Les courbes de dissolution obtenues montrent qu'un plateau est atteint au bout de 20 min de traitement, quelle que soit la métakaolinite. Le relargage de Si et Al par les métakaolinites semble plus progressif dans les solutions de KOH et KOH + NaOH tandis qu'il est plus rapide et plus important dans le NaOH. Il y a en moyenne plus de 9000 mmol/kg de Si et Al relargué dans le NaOH contre 7000 et 6000 mmol/kg de Si et Al respectivement dans KOH + NaOH et KOH. Ces concentrations obtenues en 20 min de traitement sont approximativement égales à celles obtenues en 12 h lors du traitement alcalin des kaolinites sans traitement thermique (cf. Résultats-Chapitre 1). Cela implique que le traitement thermique des kaolinites augmente leur réactivité en milieux alcalin.

L'évolution du rapport Si/Al en solution au cours du temps (Figure 55) montre que la dissolution des métakaolinites est non stœchiométrique ($Si/Al \neq 1$) pendant les 30 min de traitement alcalin. Par conséquent, les métakaolinites se comportent comme les kaolinites mais avec une cinétique différente i.e. beaucoup plus rapide (30 min versus 3 heures de traitement alcalin pour les kaolinites ; cf. Résultats-Chapitre 1). Le rapport semble constant dans le temps avec une valeur moyenne autour de 0,8 pour KGa-1b-MK550 ou KGa-2-MK550, et 1,12 pour SynKaol-MK550. En effet, la SynKaol-MK550 libère plus de Si que de Al comparé aux métakaolinites KGa-1b-MK550 et KGa-2-MK550 (Figure 54). Cette différence serait due à la présence d'une phase alumineuse formée lors du traitement thermique (cf. caractérisation des métakaolinites en matériels et méthodes). Cette phase alumineuse contribuerait à la diminution de la « réserve » de Al initial dans la SynKaol avant traitement thermique. Ceci justifierait donc les concentrations plus faibles de [Al] mesurées en solution dans le cas de SynKaol-MK550 en comparaison avec KGa-1b-MK550 et KGa-2-MK550.

Les concentrations de [Al] en solution étant influencées par la présence de la phase alumineuse dans la SynKaol, la comparaison de réactivité entre les métakaolinites sera faite à partir du Si relargué (Figure 54.B). Ainsi, l'ordre de réactivité proposé est : **SynKaol-MK550 > KGa-2-MK550 > KGa-1b-MK550**.

Cet ordre de réactivité est similaire à ce qui a été observé lors de l'étude de réactivité des kaolinites parentales (cf. Résultats-Chapitre 1), et se justifie par la cristallinité et la taille des particules constituant ces kaolinites. Ceci prouve l'impact des kaolinites parentales sur la réactivité en milieux alcalins des métakaolinites.

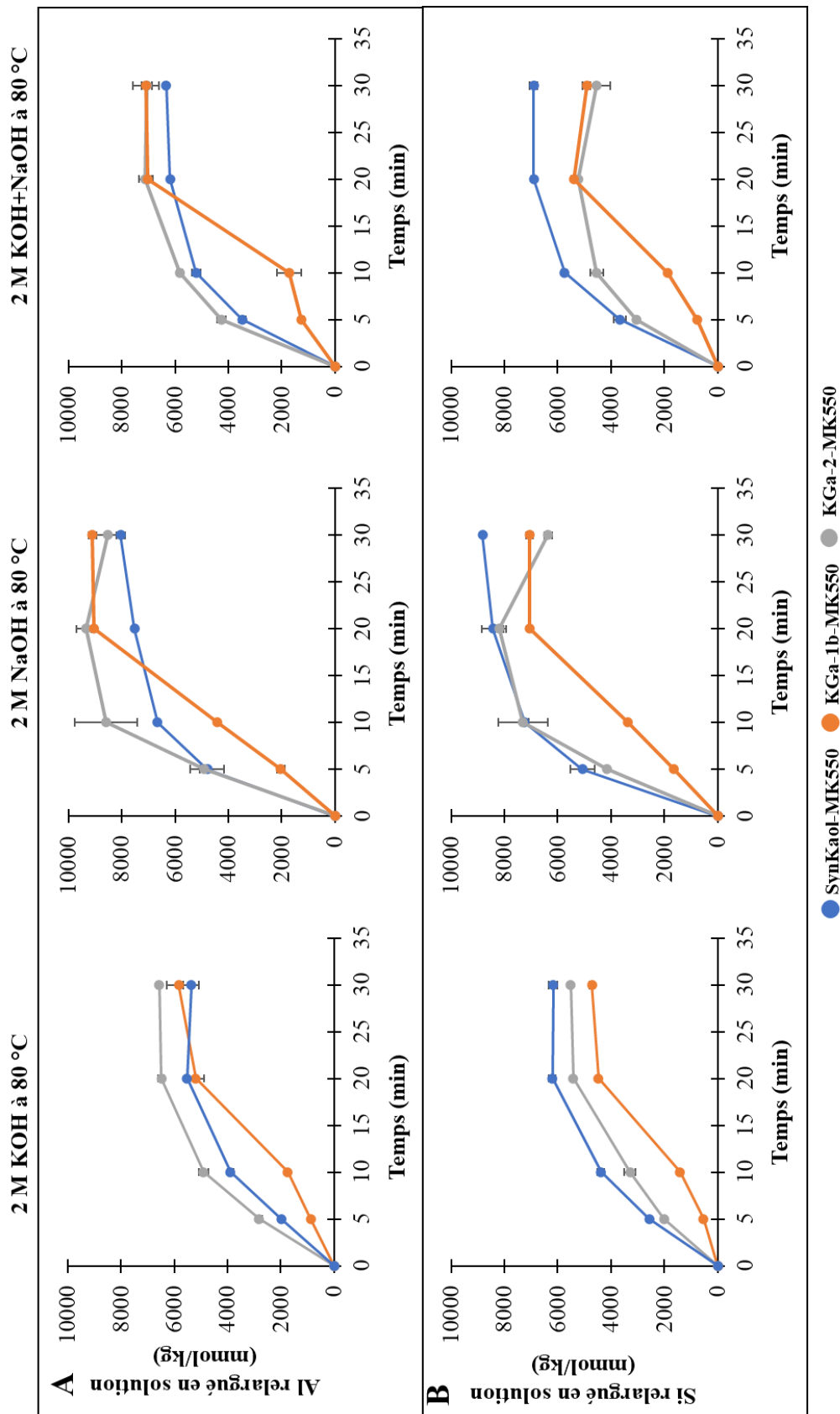


Figure 54 : Concentrations en solution d'aluminium (A) et de silicium (B) au cours du traitement alcalin des x-MK550 à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH pendant 30 min. Les lignes reliant les points donnent une idée de la réactivité de chaque métakaolinite mais n'ont aucune signification mathématique.

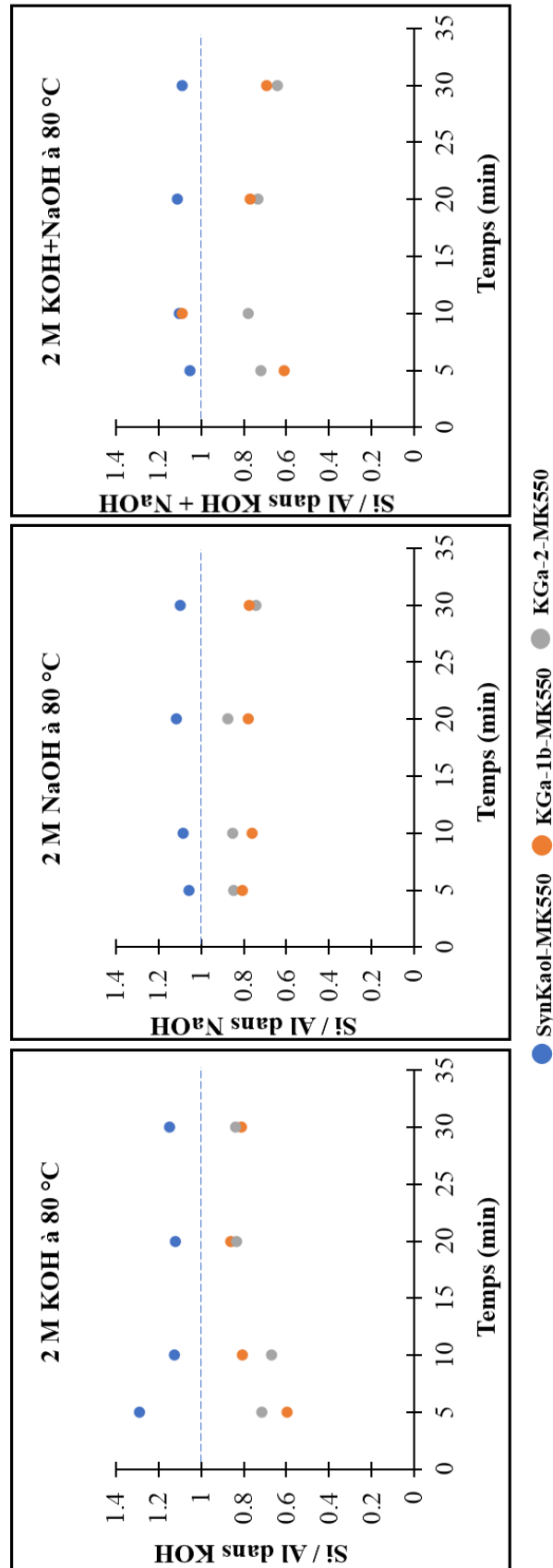


Figure 55 : Evolution du rapport Si/Al en solution au cours du temps après traitement des x -MK550 dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C. Les lignes en pointillé représentent la valeur initiale du rapport molaire Si/Al dans les métakaolinites.

Ce constat se vérifie également dans le cadre de la réactivité pouzzolanique des métakaolinites comme le montre les travaux de Fabbri et al. (2013). De même, ces auteurs prouvent l'impact de la taille des particules, avec une réactivité pouzzolanique des métakaolinites qui augmente lorsque la taille des particules diminue.

En fonction des concentrations de [Al] et [Si] en solution (Figure 54), l'ordre suivant d'efficacité des solutions alcalines pour la dissolution des métakaolinites peut être proposé : **NaOH > KOH + NaOH > KOH**. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de la dissolution des kaolinites parentales (cf. Résultats-Chapitre 1). Comme précédemment évoqué, la différence d'efficacité de ces solutions pour la dissolution des métakaolinites réside dans la forte énergie de dissociation du Na^+ qui favorise une meilleure disponibilité des OH^- pour l'attaque alcaline.

***In fine*, le traitement alcalin des métakaolinites conduit à un maximum d'éléments relargués en solution au bout de 20 min, et semble suivre le même processus de dissolution que les kaolinites initiales. En revanche le processus ici est plus rapide du fait de la déshydroxylation et donc, de l'affaissement de la structure.**

Il y a une diminution de la proportion d'éléments relargués après 20 min de traitement dans le NaOH et KOH + NaOH pour KGa-1b-MK550 et KGa-2-MK550 (Figure 54). Cette diminution d'éléments relargués pourrait traduire la précipitation de produits secondaires. De ce fait, des caractérisations DRX et FTIR ont été réalisées sur les résidus solides des x-MK550.

2. Minéralogie des résidus solides des x-MK550 après traitement alcalin

Les analyses DRX des résidus solides de SynKaol-MK550 après 20 min de traitement alcalin montrent qu'il y a précipitation de zéolite-A ($6,7^\circ 2\theta$ soit 13 \AA) de mauvaise cristallinité (Figure 56a). Ici la précipitation est quelque peu surprenante puisqu'elle intervient au bout de 20 min alors que les courbes de dissolution de la SynKaol-MK550 ne montrent aucune diminution de la concentration de [Al] et [Si] en solution (Figure 54). Cependant, certains auteurs ont montré qu'il est possible de synthétiser de la zéolite-A par irradiation ultrasonique en 15 min à 75°C à partir de métakaolinites obtenues à 650°C (Kim, Choi, et Kim 2010). La précipitation de la zéolite-A a également été observée lors du traitement alcalin de la SynKaol au bout de 3 h dans du NaOH (cf. Résultats-Chapitre 1). Les diffractogrammes de SynKaol-MK550 montrent également la précipitation de carbonates de type trona ou tronite ($\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Cette précipitation proviendrait de l'étape de séchage des résidus solides après traitement alcalin (cf. protocole du traitement alcalin en matériels et méthodes). Exceptées les précipitations, il y a peu de modifications entre les diffractogrammes des résidus après traitement et la SynKaol-MK550 brute. De même, dans le cas de KGa-1b-MK550 et KGa-2-MK550 (Figure 56b et c), peu de changements sont notés malgré la diminution des concentrations de [Al] et [Si] observée au cours du traitement dans NaOH et KOH + NaOH (Figure 54). Les raies de diffractions des minéraux annexes tels que l'anatase et le quartz semblent plus intenses après traitement alcalin, traduisant la dissolution de KGa-1b-MK550 et KGa-2-MK550.

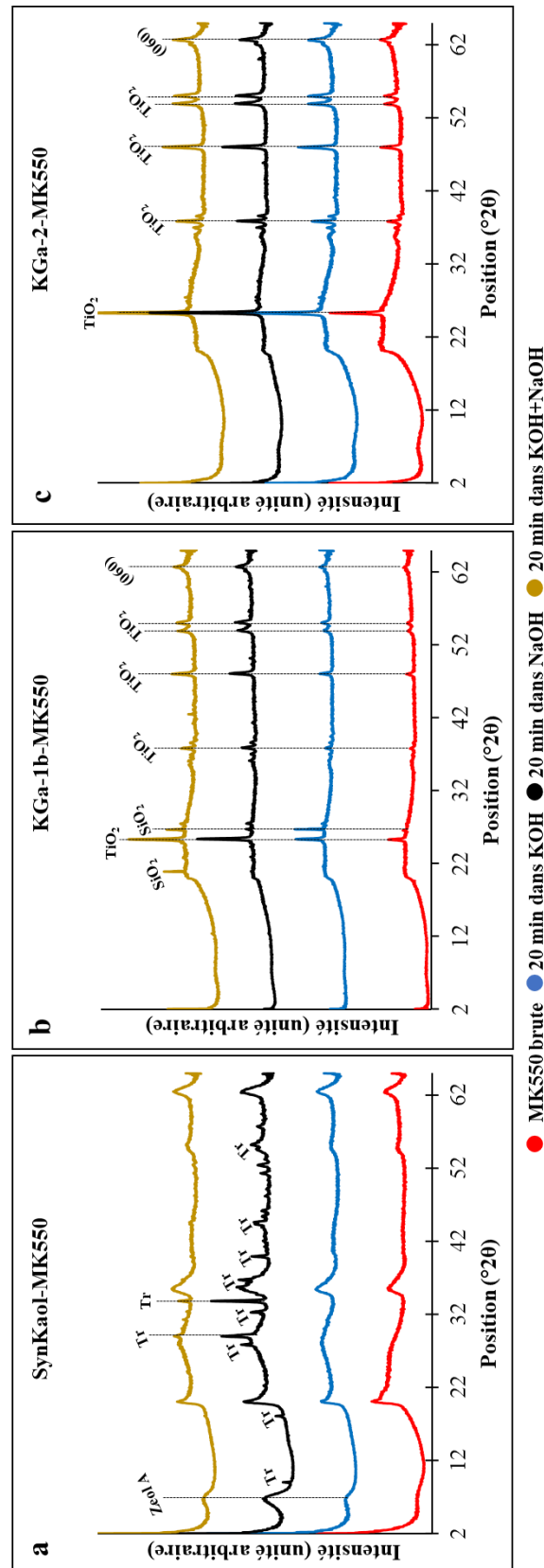


Figure 56 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de SynKaol-MK550 (a), KGa-1b-MK550 (b) et KGa-2-MK550 (c) après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). Tr = Trona (carbonate), Zeol A = Zéolite A, TiO₂ = Anatase, SiO₂ = Quartz.

Les analyses DRX se révèlent ici peu déterminantes pour expliquer les diminutions d'éléments relargués dans le cas de KGa-1b-MK550 et KGa-2-MK550, de même que l'impact du traitement alcalin sur la structure des métakaolinites. Des analyses infrarouges ont donc été réalisées en vue d'obtenir des informations supplémentaires sur les résidus solides des x-MK550 (Figure 57 à Figure 60).

Les spectres infrarouges des résidus de SynKaol-MK550 après traitement alcalin montrent l'apparition d'une bande à 3620 cm^{-1} tandis que la bande à 3660 cm^{-1} perd en intensité, et se trouve sous forme d'épaulement quelle que soit la solution alcaline (Figure 58). Ces modifications pourraient traduire une réorganisation structurale ou la précipitation de phases amorphes hydroxylées. Davantage de caractérisations structurales notamment en MAS RMN du silicium et de l'aluminium sont nécessaires pour apporter plus de précision à ce sujet. L'intensité de la bande de vibration des Si-O à 791 cm^{-1} diminue progressivement au cours du temps, quelle que soit la solution de traitement. Dans le NaOH et le mélange KOH + NaOH, cette bande disparaît à partir de 20 min de traitement. Ces modifications témoignent de l'altération de la métakaolinite au cours du traitement alcalin. Le déplacement de la bande des $\nu\text{Si-O}$ à 1028 cm^{-1} avant traitement alcalin vers 983 dans NaOH et 997 cm^{-1} dans KOH + NaOH, témoigne de la précipitation de la zéolite-A mise en évidence par les analyses DRX (Figure 56a). Par ailleurs, la vibration des bandes vers 1400 cm^{-1} et 875 cm^{-1} atteste la précipitation de carbonates dans les résidus solides (Reig, Adelantado, et Moya Moreno 2002).

Les spectres infrarouges des résidus après traitement alcalin de KGa-1b-MK550 et KGa-2-MK550 présentent une diminution progressive de l'intensité de la bande de vibration des Si-O à 791 cm^{-1} , quelle que soit la solution alcaline (Figure 59 et Figure 60). La bande de vibration des $\nu\text{Si-O}$ à 1055 cm^{-1} avant traitement alcalin se déplace vers 964 cm^{-1} après 20 min dans le NaOH ou 1012 cm^{-1} dans KOH + NaOH. Ces changements traduisent une modification structurale des métakaolinites et / ou un début de précipitation de phases tels que la zéolite (cf. Résultats-Chapitre 1). Ceci justifie donc la diminution de concentrations d'éléments relargués dans le cas de KGa-1b-MK550 et KGa-2-MK550 (Figure 54). Dans le cas de KGa-2-MK550 (Figure 60), il y a un déplacement de la bande des Si-O de 1055 cm^{-1} avant traitement alcalin vers 1020 cm^{-1} au cours du traitement dans le KOH qui n'est pas observable dans le cas KGa-1b-MK550 (Figure 59). La KGa-2-MK550 étant plus réactive que la KGa-1b-MK550 (Figure 54), il est normal que des modifications structurales après traitement alcalin soient plus importantes en comparaison avec celle de la KGa-1b-MK550.

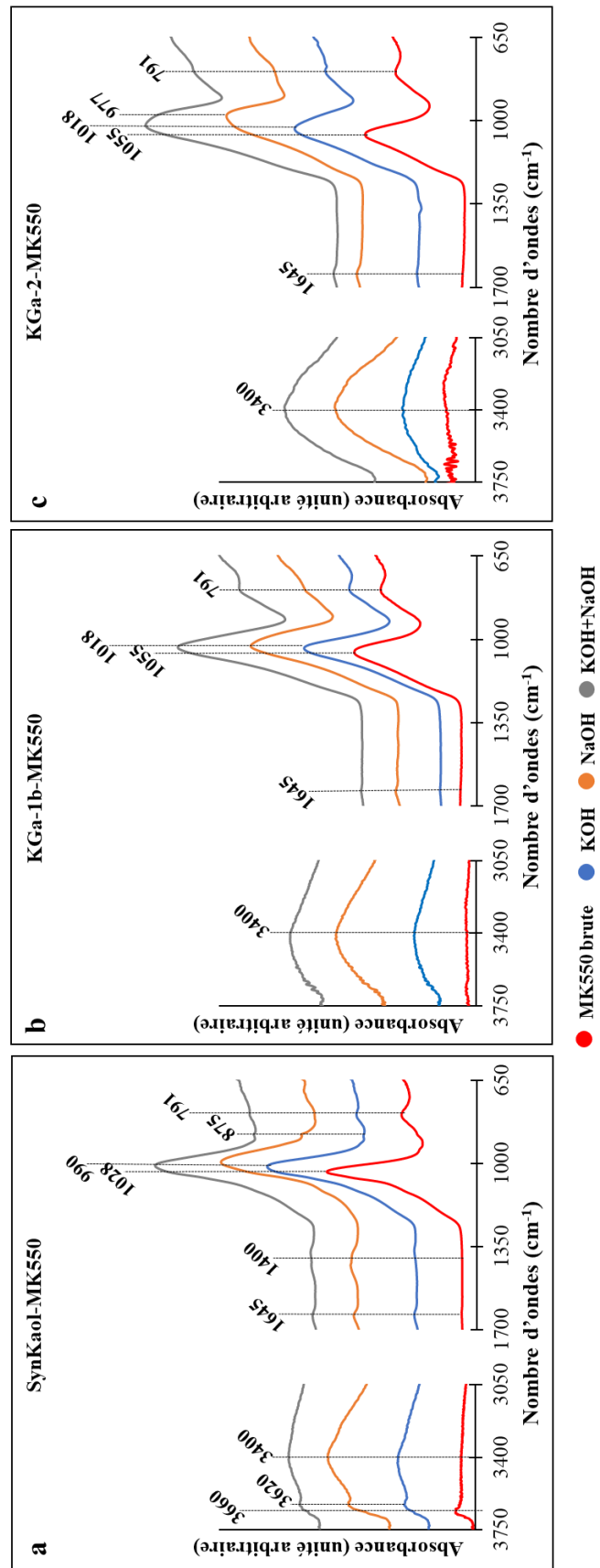


Figure 57 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de SynKaol-MK500 (a), KGa-1b-MK500 (b) et KGa-2-MK500 (c) après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune).

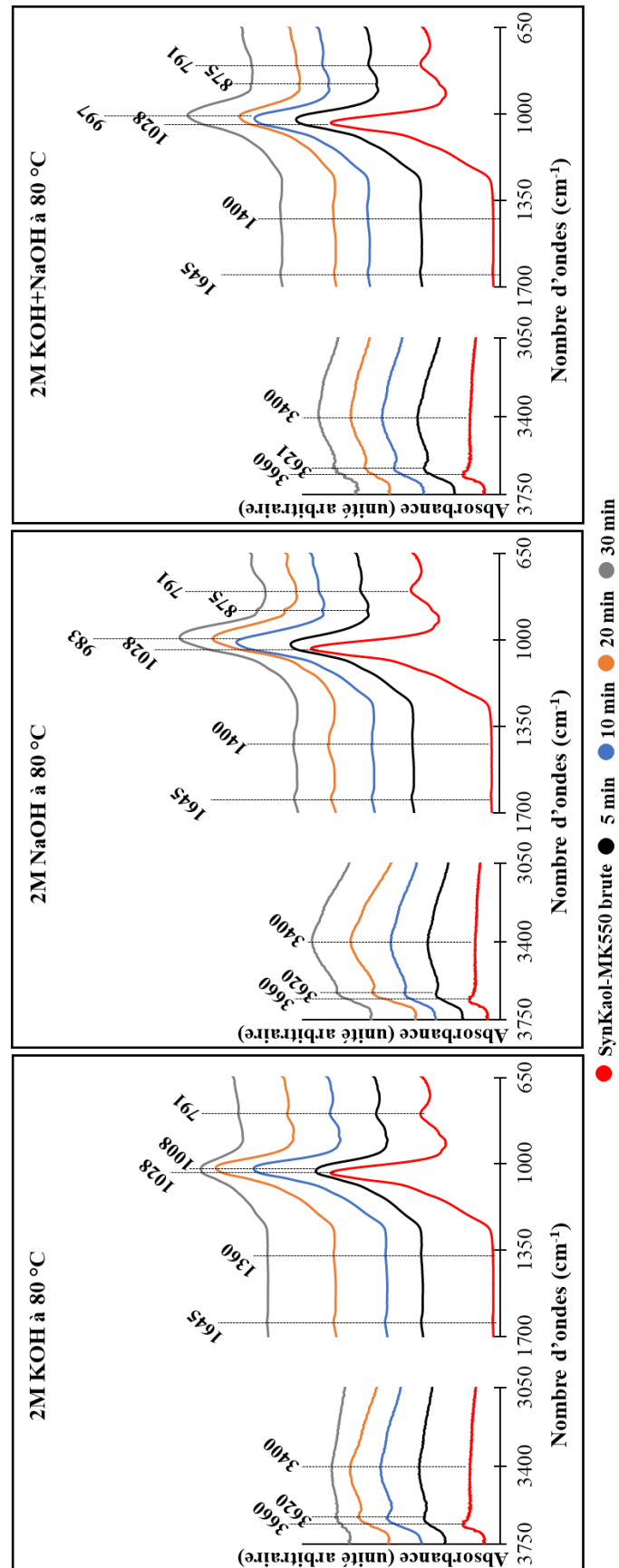


Figure 58 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de SynKaol-MK550 au cours du temps de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

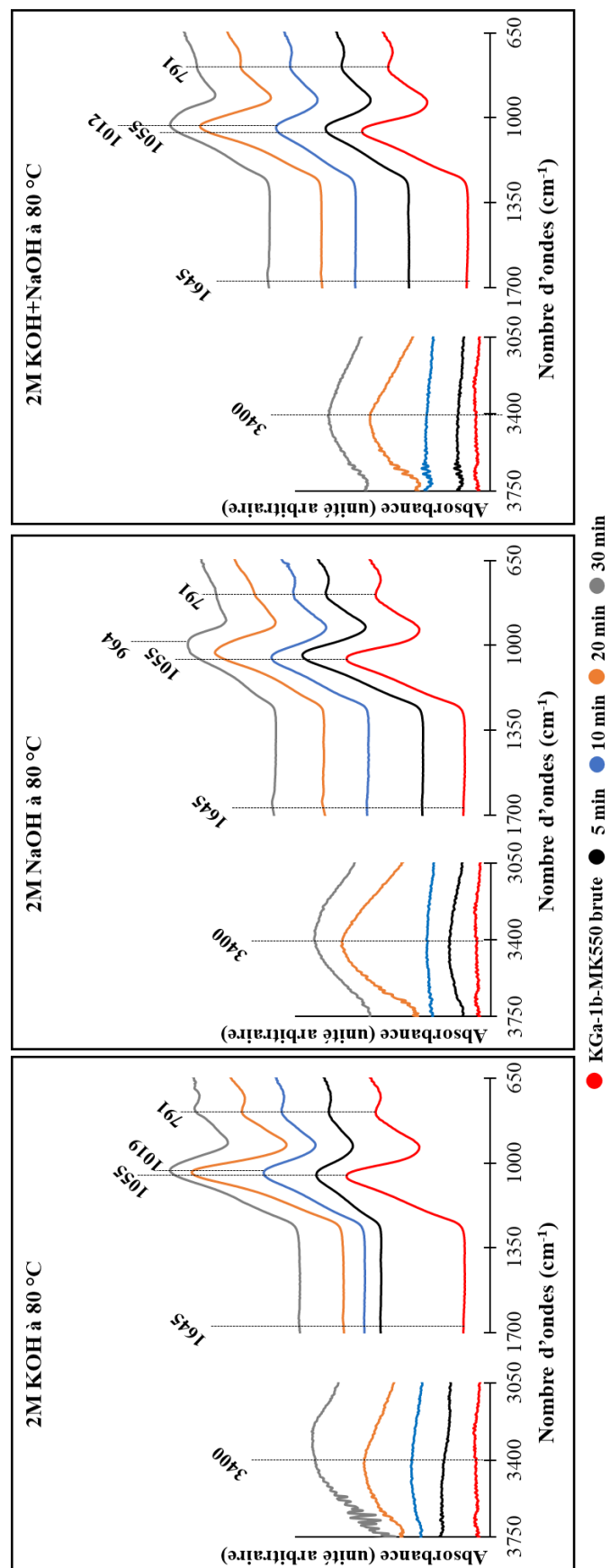


Figure 59 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de KGa-1b-MK550 au cours du temps de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

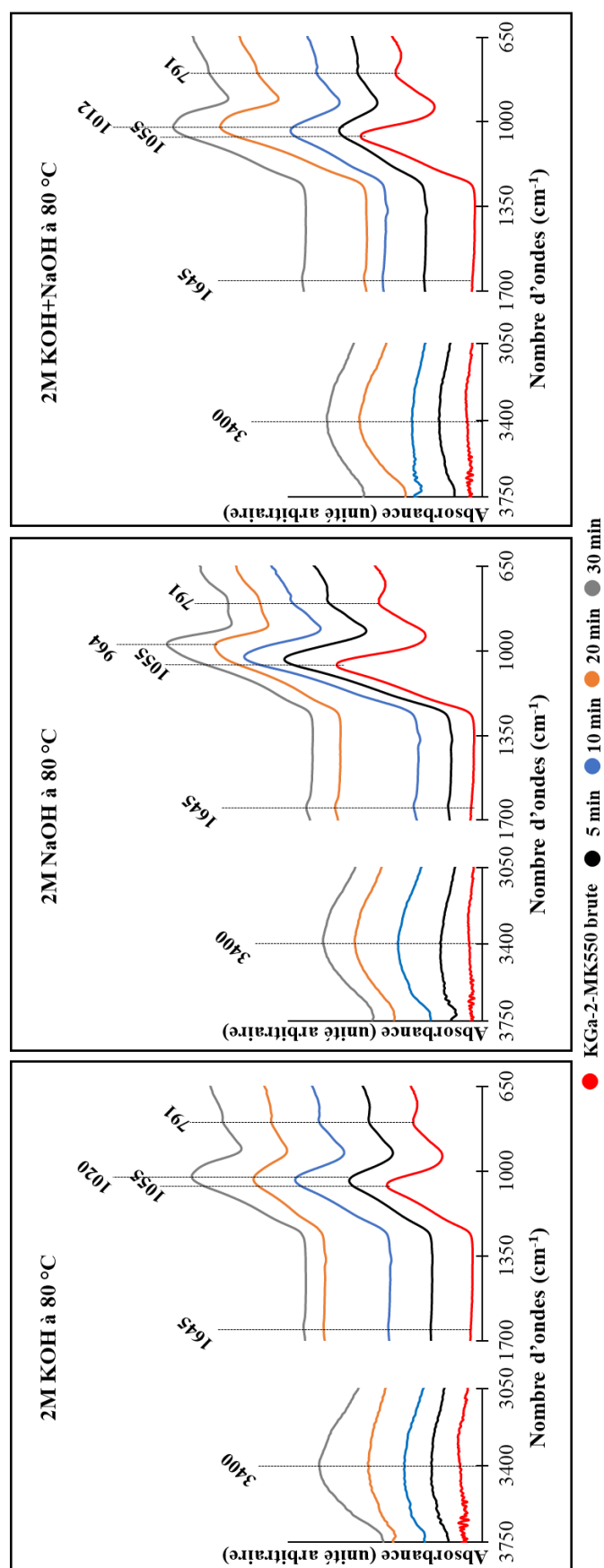


Figure 60 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de KGa-2-MK550 au cours du temps de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

Globalement, les analyses DRX et infrarouges des résidus solides des métakaolinites montrent qu'il intervient au cours du traitement alcalin des modifications structurales et la précipitation de zéolites. Ceci est similaire aux observations faites au cours du traitement alcalin des kaolinites initiales (cf. Résultats-Chapitre 1). Les modifications structurales observées dans les résidus de traitement alcalin semblent plus importantes dans le NaOH et le mélange KOH + NaOH.

3. Dissolution des x-MK550 après le traitement alcalin

Pour savoir si les modifications induites par le traitement alcalin sont observables à l'échelle des particules, des observations au MET ont été effectuées sur KGa-1b-MK550 et KGa-2-MK550 après 20 min de traitement dans KOH et NaOH (Figure 61).

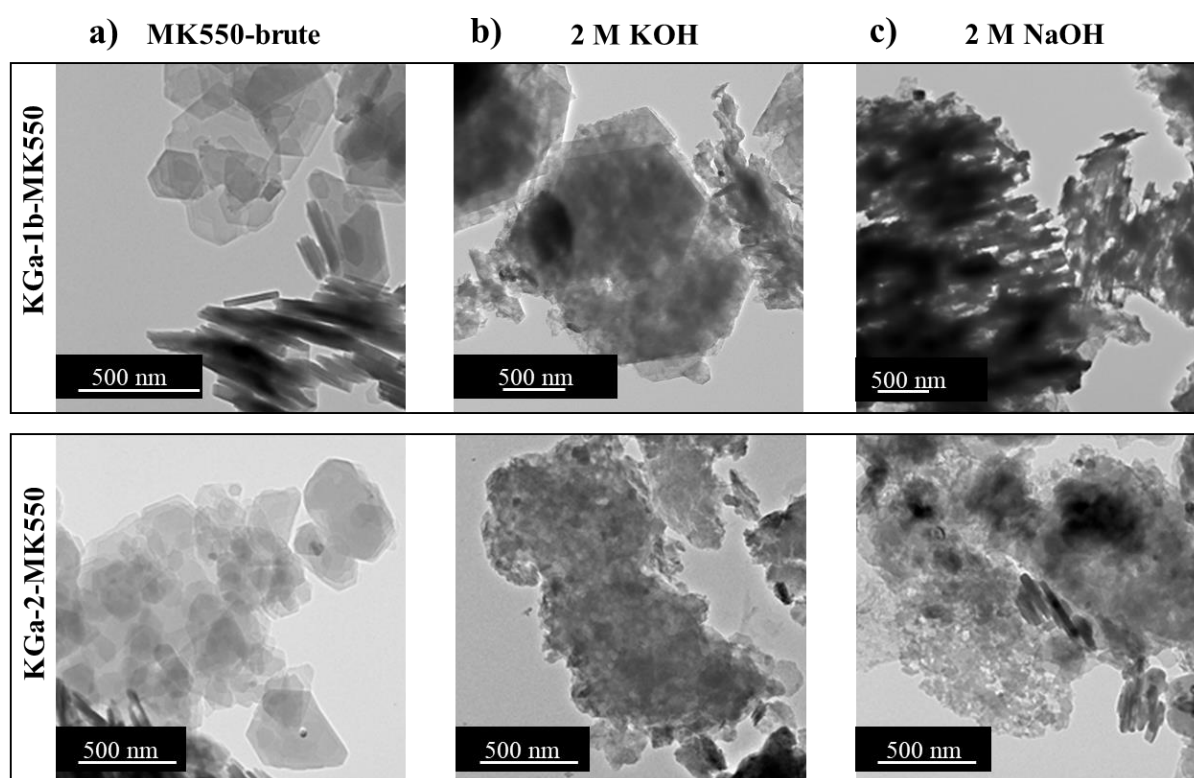


Figure 61: Images MET obtenues sur KGa-1b-MK500 et KGa-2-MK500 avant (a) et après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (b) et NaOH (c).

Avant le traitement alcalin, les particules de métakaolinites présentent une morphologie pseudo hexagonale, similaire à la morphologie des kaolinites parentales (Figure 61a). Bien que la structure de la métakaolinite soit supposée amorphe (cf. données DRX, Figure 56), la morphologie n'est pas foncièrement modifiée. Seule la couche octaédrique est déstructurée après traitement thermique, ce qui ne modifie pas la morphologie pseudo hexagonale des particules. Après le traitement dans le KOH (Figure 61b), la dissolution semble isotrope et concerne aussi bien les bords que la surface des métakaolinites. En revanche après traitement dans le NaOH (Figure 61c), la dissolution des métakaolinites semble anisotrope, et se fait de

façon orientée. Des « puits de dissolution » sont également observables pour KGa-2. Ces deux mécanismes de dissolution avaient déjà été observés (excepté les puits de dissolution) au niveau des kaolinites de référence soumises au KOH et NaOH (cf. Résultats-Chapitre 1). Ceci prouve que le mécanisme de dissolution des métakaolinites est similaire à celui des kaolinites. Les observations microscopiques n'ont pas pu être réalisées sur les résidus de SynKaol-MK550 mais il semble raisonnable de proposer un mécanisme de dissolution similaire à celui de la SynKaol.

4. Réactivité des métakaolinites de 450 à 850 °C en milieux alcalins

Les courbes de dissolution des x-MK550 en milieux alcalins révèlent que la réactivité des métakaolinites est maximale au bout de 20 min. En se basant sur ces données, une étude de réactivité suivant le même protocole a été réalisée sur les x-MKt en les soumettant pendant 20 min à 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C. Les métakaolinites ayant des proportions en Si et Al différentes, une normalisation des concentrations d'éléments relargués en solution par rapport aux concentrations initiales dans les métakaolinites a été réalisée pour une meilleure comparaison des réactivités (Figure 62 et Figure 63).

L'attaque alcaline des x-MKt confirme les différents ordres établis lors de l'étude de réactivité des x-MK550. En effet, l'ordre d'efficacité des solutions alcalines pour la dissolution des métakaolinites demeure **NaOH > KOH+NaOH > KOH**. La réactivité des métakaolinites augmente avec l'augmentation de la température de déshydroxylation jusqu'à 550°C. Au-delà de cette température, la réactivité des métakaolinites semble relativement stable. L'ordre de réactivité des métakaolinites est : **SynKaol-MKt > KGa-2-MKt > KGa-1b-MKt**. Cependant, à partir de 550 °C, la proportion de Al relargué en solution par les SynKaol-MKt est inférieure à celle des KGa-1b-MKt et KGa-2-MKt (Figure 62) en lien avec la formation de la phase alumineuse au cours du traitement thermique de la SynKaol (cf caractérisation des métakaolinites en matériels et méthodes).

Cette étude montre que l'augmentation de la température du traitement thermique améliore la réactivité des métakaolinites. En revanche, il existe une température de déshydroxylation « optimale », en l'occurrence 550 °C, à partir de laquelle les réactivités des x-MKt sont équivalentes malgré l'augmentation de la température. A noter que 550 °C est la température optimale pour les métakaolinites de cette étude. Il est possible que cette température varie pour d'autres types de métakaolinites.

Ces observations rejoignent les résultats de Belver et al. (2002) quant au fait qu'après la température de déshydroxylation optimale, la réactivité des métakaolinites n'évolue plus. En effet, ces auteurs lors d'un traitement dans 1 M et 5 M KOH à 25 et 90 °C pendant 24 h n'ont observé aucune différence de réactivité entre des métakaolinites obtenues entre 600 et 800 °C.

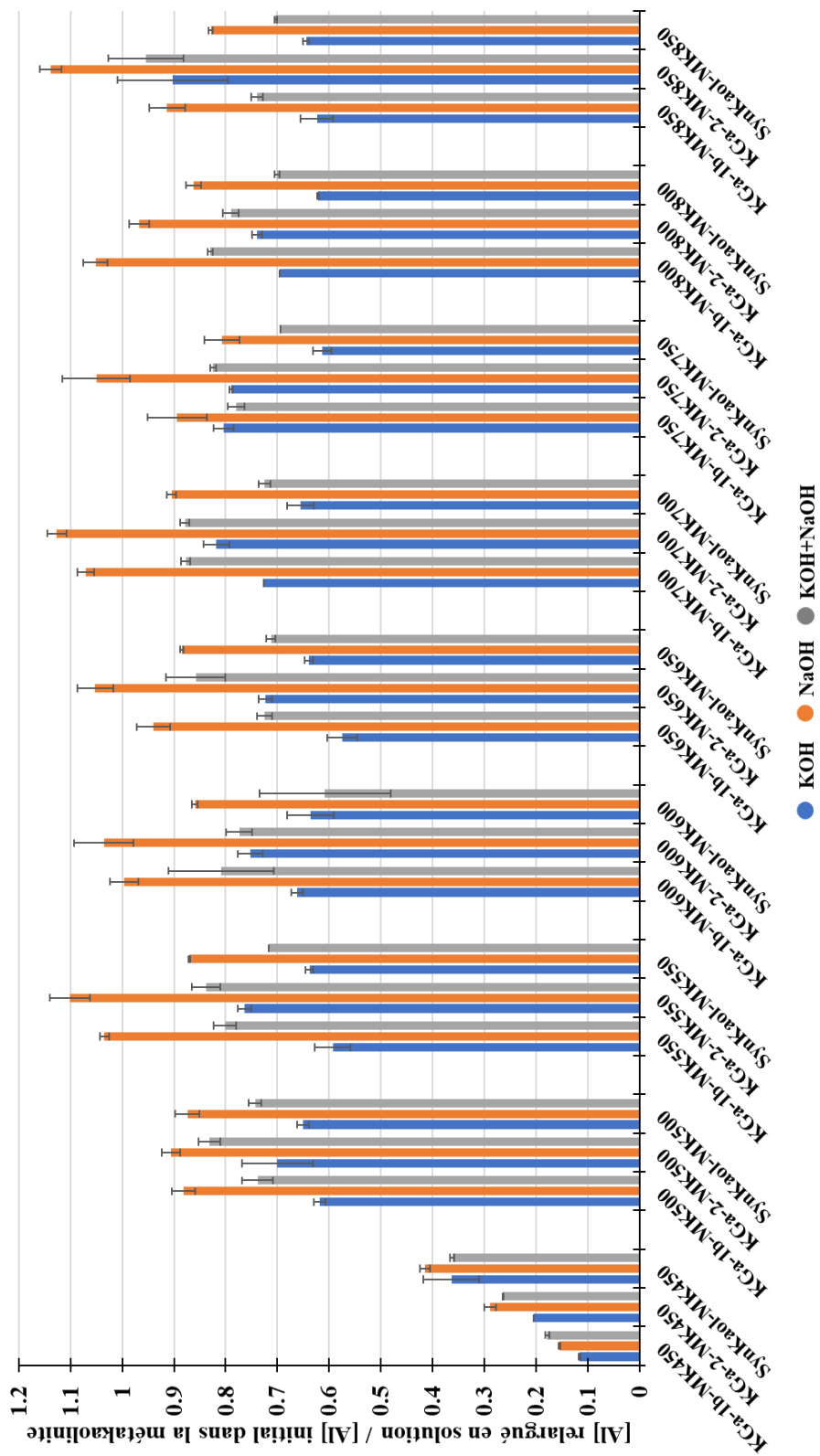


Figure 62 : Comparaison des réactivités entre les métakaolinites fabriquées entre 450 et 850 °C sur la base de la quantité d'aluminium relarguée en solution normalisée à la quantité initiale d'aluminium dans chaque métakaolinite. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Al] dans les métakaolinites sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des kaolinites.

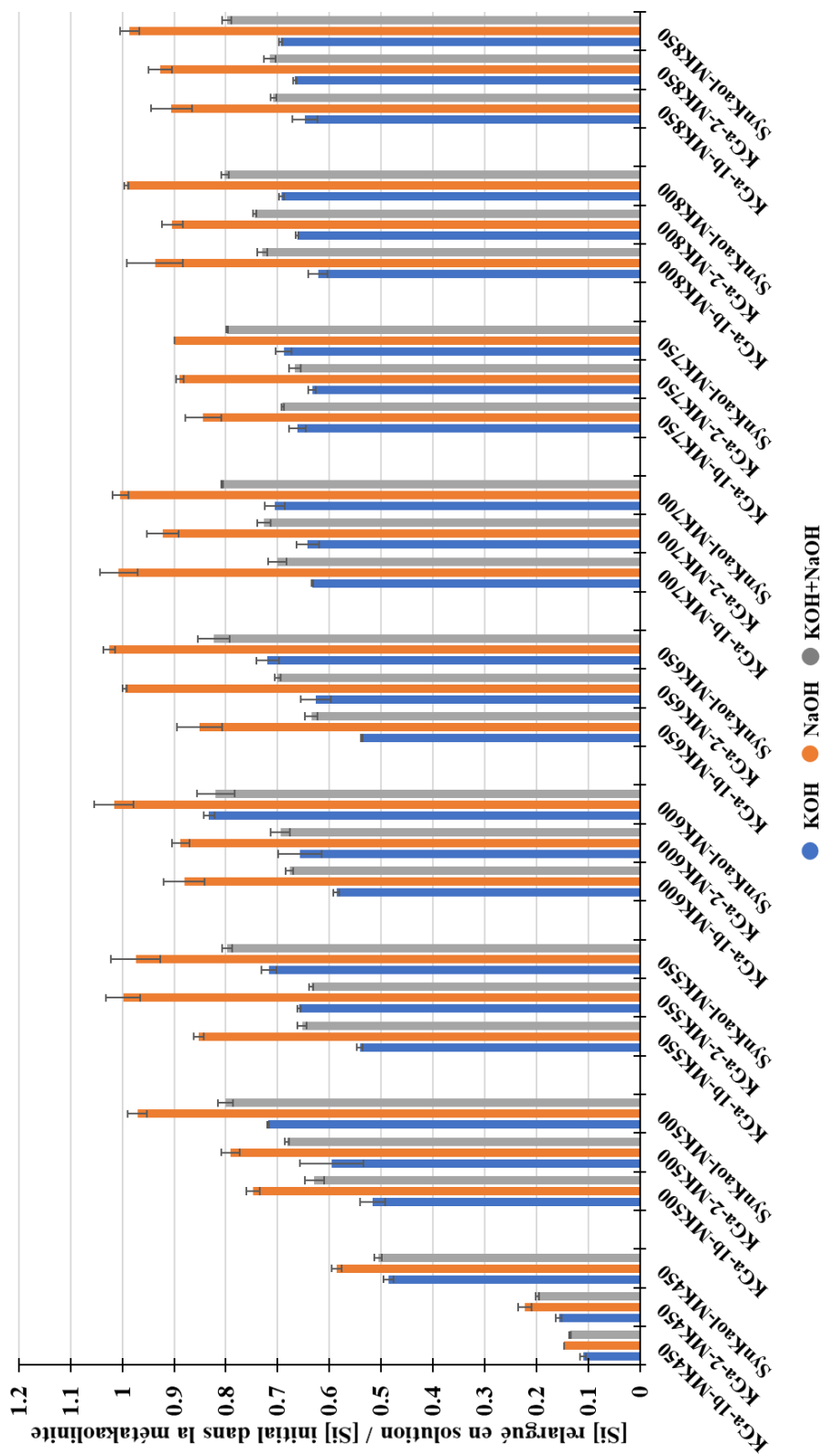


Figure 63 : Comparaison des réactivités entre les métakaolinites fabriquées entre 450 et 850 °C sur la base de la quantité de silicium relarguée en solution normalisée à la quantité initiale de silicium dans chaque métakaolinite. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Si] dans les métakaolinites sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des kaolinites.

Des analyses infrarouges ont également été réalisées sur les résidus solides des x-MKt pour constater l'impact du traitement alcalin sur leur structure. Globalement chaque métakaolinite présente des modifications structurales propres à leur origine (kaolinite synthétique ou de référence) et à la solution alcaline de traitement.

a. Analyses spectrales des résidus du traitement alcalin des SynKaol-MKt

Pour un traitement thermique supérieur ou égal à 500 °C, la bande unique de vibration des Si-O à 1028 cm⁻¹ avant traitement alcalin se déplace vers 1003 cm⁻¹ après traitement dans KOH, et vers 980 cm⁻¹ dans NaOH et KOH + NaOH (Figure 64). La bande des Si-O à 791 cm⁻¹ tend à disparaître lors du traitement dans le KOH avec l'augmentation de la température de déshydroxylation. Dans le NaOH et le mélange KOH + NaOH, la bande des Si-O à 791 cm⁻¹ est quasiment inexistante après traitement. Ces changements sur les spectres infrarouges traduisent essentiellement des modifications structurales dans les métakaolinites avec une possibilité de précipitation de zéolite spécialement après traitement dans le NaOH et KOH + NaOH.

b. Analyses spectrales des résidus du traitement alcalin des KGa-1b-MKt et KGa-2-MKt

Pour un traitement thermique inférieure à 550 °C, le signal spectral des métakaolinites après traitement alcalin se rapproche de celui de la kaolinite (Figure 65). La KGa-1b étant partiellement déshydroxylée en dessous de 550°C, il se produirait au cours du traitement alcalin une sorte de purification. En effet, le traitement alcalin de ces métakaolinites consiste à la dissolution des particules de kaolinite totalement déshydroxylée.

Lorsque le traitement thermique est supérieur ou égal à 550 °C, les modifications structurales dans les métakaolinites sont marquées par le déplacement de la bande unique de vibration des ν Si-O à 1055 cm⁻¹ avant traitement alcalin vers 1058 cm⁻¹ après traitement dans le KOH. La bande des ν Si-O à 1058 cm⁻¹ présente un épaulement vers 980 cm⁻¹ dans le NaOH et KOH + NaOH. Cet épaulement serait dû à un début de précipitation de zéolite comme l'a montré l'étude de dissolution de KGa-1b-MK550. La bande de vibration des Si-O à 791 cm⁻¹ présente peu de modifications après traitement dans KOH et KOH + NaOH, quand son intensité diminue après traitement dans NaOH. Ceci confirme l'efficacité du NaOH pour la dissolution des métakaolinites, comparé aux autres solutions alcalines.

De façon similaire au cas des KGa-1b-MKt, pour un traitement thermique inférieur à 550 °C, il y a purification des métakaolinites au cours du traitement alcalin à cause de leur déshydroxylation partielle (Figure 66). Quand le traitement thermique est supérieur ou égal à 550 °C, les modifications structurales dans les métakaolinites sont marquées par le déplacement de la bande des Si-O à 1055 cm⁻¹ avant traitement alcalin vers 1053 cm⁻¹ après traitement dans le KOH, vers 980 cm⁻¹ dans le NaOH et vers 1053 cm⁻¹ avec un épaulement à 980 cm⁻¹ dans KOH + NaOH. La bande des Si-O à 791 cm⁻¹ semble peu modifiée après traitement dans KOH et KOH + NaOH.

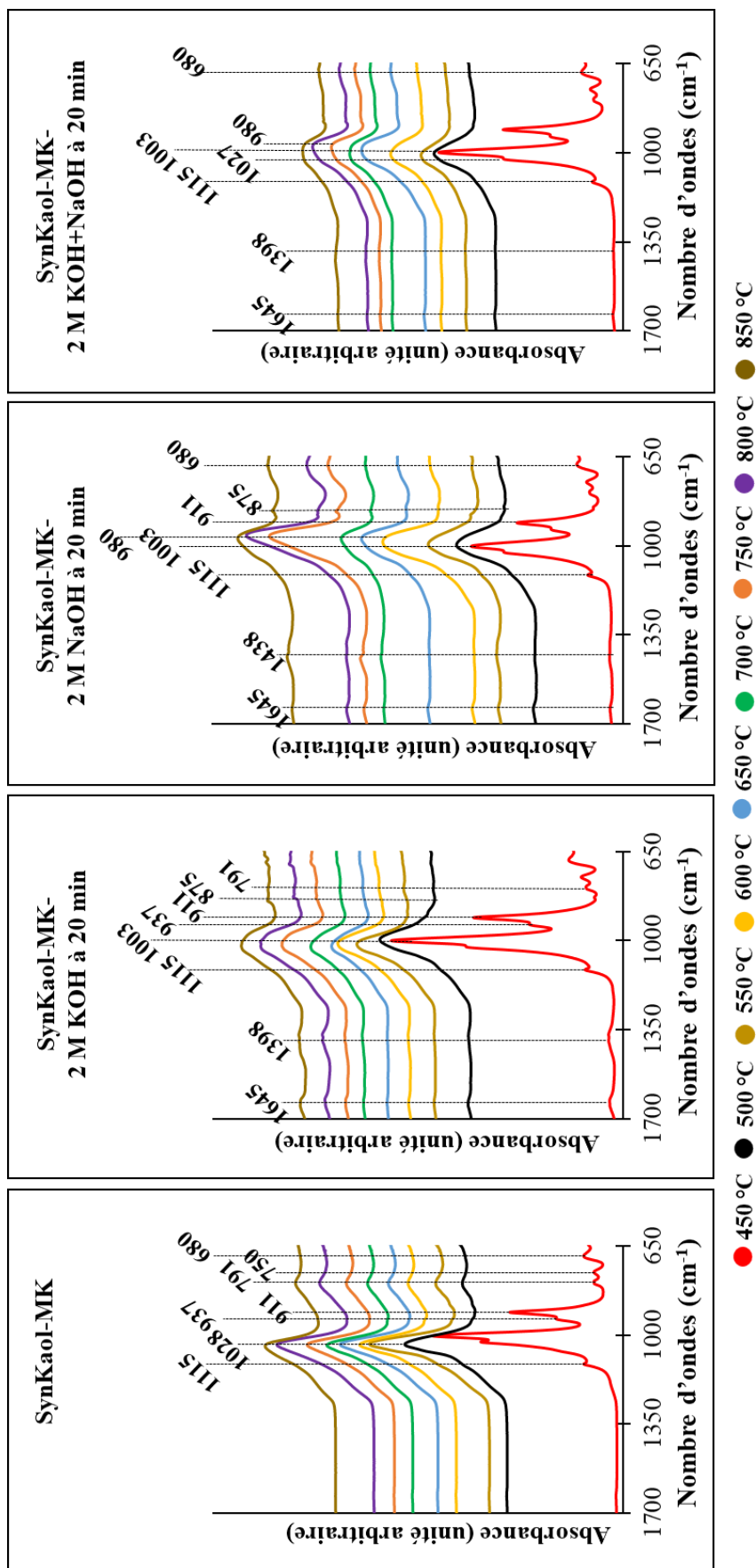


Figure 64 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de SynKaol-MKt après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

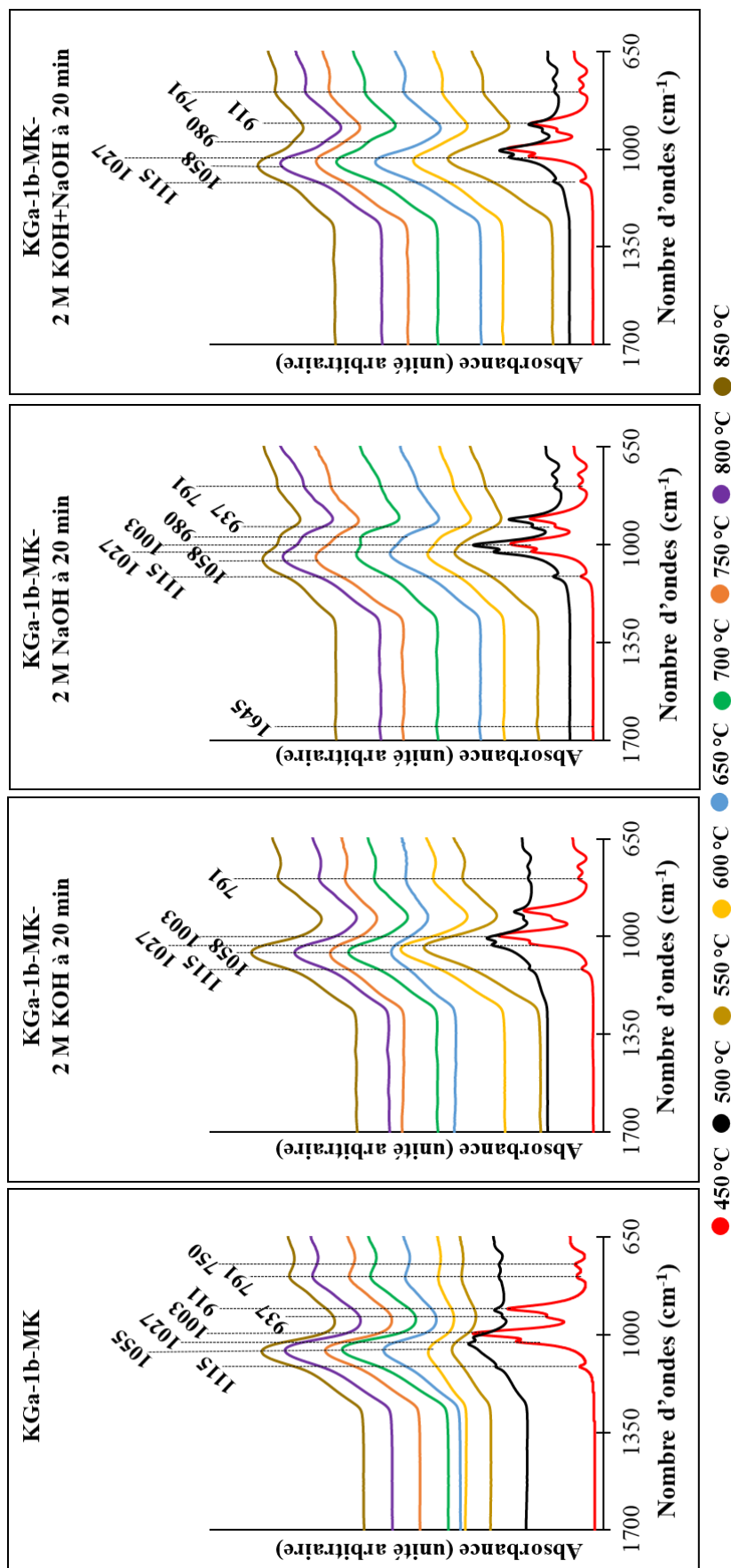


Figure 65 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de KGa-1b-MKt après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

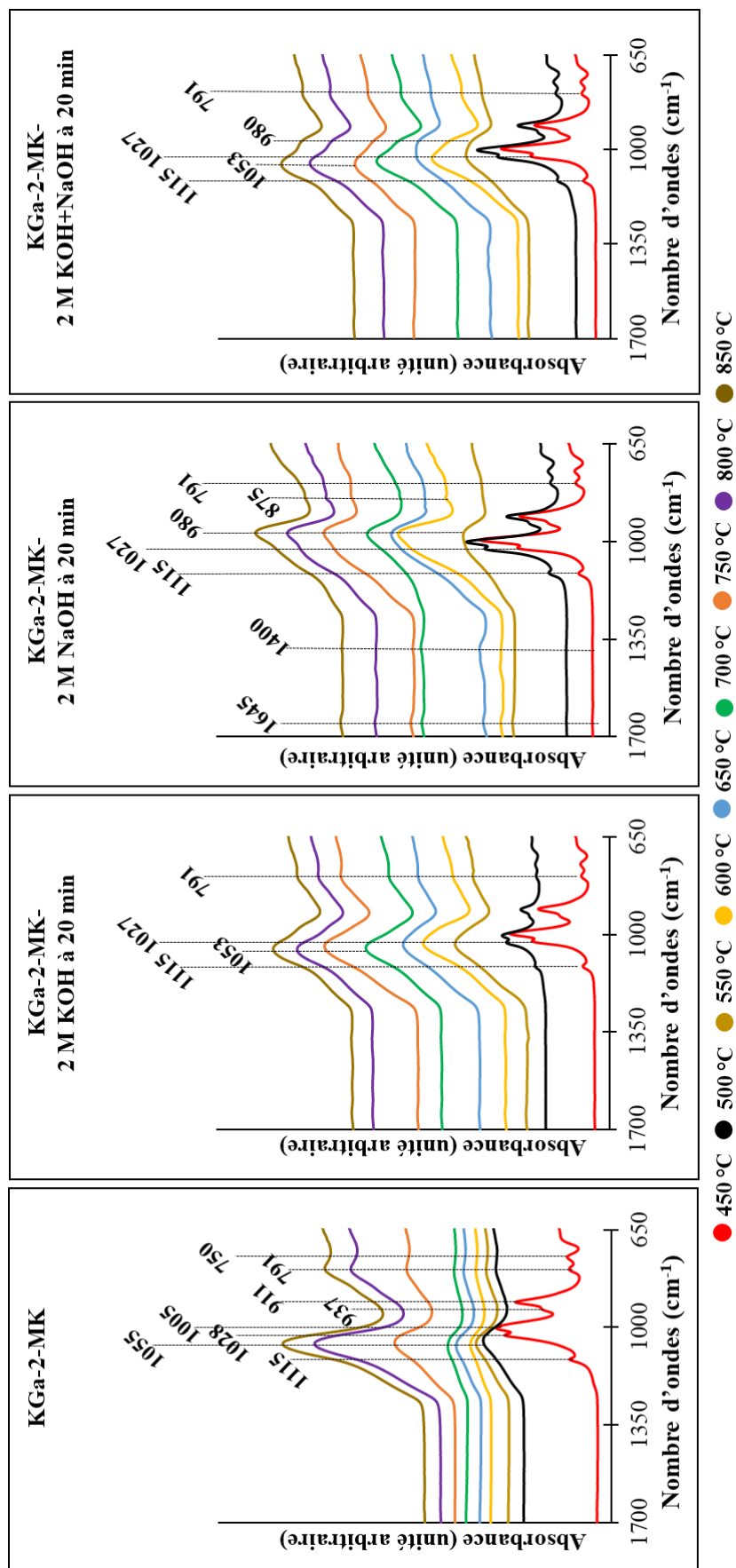


Figure 66 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de KGa-2-MKt après 20 min de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

***In fine*, bien que leurs réactivités en milieux alcalins soient équivalentes après un traitement thermique à 550 °C, les analyses spectrales montrent des modifications structurales différentes pour les résidus des x-MKt. En effet, les modifications structurales engendrées par le traitement alcalin des x-MKt semblent augmenter avec l'augmentation de la température du traitement thermique.**

Conclusion partielle

Cette étude a été réalisée en vue de définir la réactivité en milieux alcalins de différentes métakaolinites issues de kaolinites de nature différente à savoir la SynKaol, KGa-1b et KGa-2. Des métakaolinites ont donc été obtenues pour des températures entre 450 et 850 °C et soumises à un traitement alcalin à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH pendant 20 min. Les résultats de cette étude montrent que la réactivité des métakaolinites dépend de trois paramètres interconnectés dont le premier est la nature de la kaolinite initiale. En effet, les métakaolinites garderaient en mémoire les propriétés physico-chimiques des kaolinites parentes, ce qui se traduit par un comportement similaire en milieux alcalins. L'ordre de réactivité obtenue dans cette étude est donc logiquement similaire à celui observé lors de l'étude de dissolution des kaolinites : SynKaol-MKt > KGa-2-MKt > KGa-1b-MKt. Cet ordre de réactivité des métakaolinites est également inhérent à la température de déshydroxylation, représentant le deuxième paramètre clé influençant la réactivité des métakaolinites. La réactivité des métakaolinites augmente avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Cependant, nous observons dans cette étude une température optimale de déshydroxylation égale à 550 °C pour laquelle, la réactivité des métakaolinites en milieux alcalins est maximale. En dessous de cette température ($t < 550$ °C), la structure de la kaolinite n'est pas suffisamment déstabilisée pour obtenir une importante dissolution. Lorsque le traitement thermique excède 550 °C, la réactivité en milieux alcalins des métakaolinites semble stable, du moins jusqu'à 850 °C. En revanche, les modifications structurales occasionnées par l'attaque alcaline dans les métakaolinites augmentent avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Enfin, le troisième paramètre régissant la réactivité des métakaolinites est la nature de la solution de traitement avec le NaOH plus efficace que le KOH pour la dissolution. Dans le KOH, la dissolution des métakaolinites est isotrope tandis que dans le NaOH la dissolution est anisotrope et orientée. Ce mécanisme de dissolution, fonction du cation (K^+ et Na^+) est similaire à ce qui a été observé lors du traitement alcalin des kaolinites parentes. *In fine* cette étude démontre l'impact du traitement thermique, l'influence de la kaolinite parente et l'effet du cation au cours du traitement alcalin des métakaolinites.

Chapitre 3 : Réactivité des smectites

De façon similaire aux études de réactivité réalisées sur les kaolinites et métakaolinites, dans ce chapitre, il est question de vérifier s'il y a une différence notable de réactivité entre des smectites de nature différente. A cet effet, la smectite synthétique Syn-1 et la smectite de référence purifiée K24-STx-1 ont été choisies (cf. caractérisation des smectites en matériels et méthodes).

1. Traitement alcalin des smectites

Les smectites Syn-1 et K24-STx-1 ont été soumises au même traitement alcalin que les kaolinites (pour mémoire : 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH pendant 24 h à 80 °C). La mesure des concentrations de [Al] et [Si] relarguées par chaque smectite en solution renseigne sur leur réactivité et leur comportement en milieu alcalin. En se basant sur les concentrations d'éléments ([Al] ou [Si]) dans chacune des solutions (Figure 67), les constats sont les suivants :

- dans le KOH, la Syn-1 relargue en 24 h environ 3000 mmol/kg de Al contre 1400 mmol/kg de Al pour la K24-STx-1. En revanche les deux smectites relarguent la même quantité de Si soit environ 3400 mmol/kg toujours en 24h ;
- dans le NaOH, la quantité d'éléments relargués est plus importante avec plus de 6500 mmol/kg de Al et 7400 mmol/kg de Si relargué par la Syn-1 contre 2800 mmol/kg de Al et 6000 mmol/kg de Si pour la K24-STx-1 ;
- enfin dans le mélange KOH + NaOH, la Syn-1 relargue environ 3100 mmol/kg de Al et 3600 mmol/kg de Si contre 1800 mmol/kg de Al et 4200 mmol/kg de Si pour la K24-STx-1.

Ces données montrent globalement qu'il y a plus de Si que de Al relargué en solution par les smectites et rejoignent les observations faites par d'autres auteurs (Karnland et al. 2007; Nakayama et al. 2004; Rozalén et al. 2009). Il y a de même presque deux fois plus de Al relargué en solution par la Syn-1 comparé à la K24-STx-1. Cela reste cohérent avec la composition chimique de ces smectites avec plus de Al dans la Syn-1 que dans la K24-STx-1 (cf. Tableau 4 en matériels et méthodes). Dans tous les cas, il semble que le comportement de Al et Si soit sensiblement équivalent après un traitement dans KOH ou KOH + NaOH. Les deux smectites présentant des quantités initiales très différentes de Al et Si (cf. Tableau 4 en matériels et méthodes), leur réactivité ne peut être jugée objectivement que sur les concentrations d'éléments relargués normalisées aux concentrations initiales de ces éléments dans les smectites (Figure 68). Ainsi, les proportions d'éléments relargués par les deux smectites sont quasi-équivalentes. Ces observations sont en accord avec l'étude de réactivité dans 2 M KOH menée par Bauer et Berger (1998) sur une montmorillonite et une beidellite. Les courbes de dissolution des smectites ne présentent pas de plateau pour des traitements dans KOH ou KOH + NaOH (Figure 67 et Figure 68). Ceci implique que la dissolution des smectites se poursuit au-delà des 24 h de traitement alcalin. Concernant la dissolution dans le NaOH, la concentration en [Si] et [Al] diminue fortement au bout de 12h dans le cas de la Syn-1 tandis que la dissolution se poursuit dans le cas de la K24-STx-1. Il semble ainsi y avoir précipitation de nouvelles phases minérales lors de la dissolution de la Syn-1 dans le NaOH. Les caractérisations DRX et FTIR des résidus solides après traitement alcalin présentées dans les paragraphes suivants apporteront plus d'éclaircissement à ce sujet. L'évolution du rapport Si/Al en solution révèle que la dissolution de la Syn-1 est non stœchiométrique ($Si/Al > 1,1$) quels que soient le temps et la solution de traitement (Figure 69).

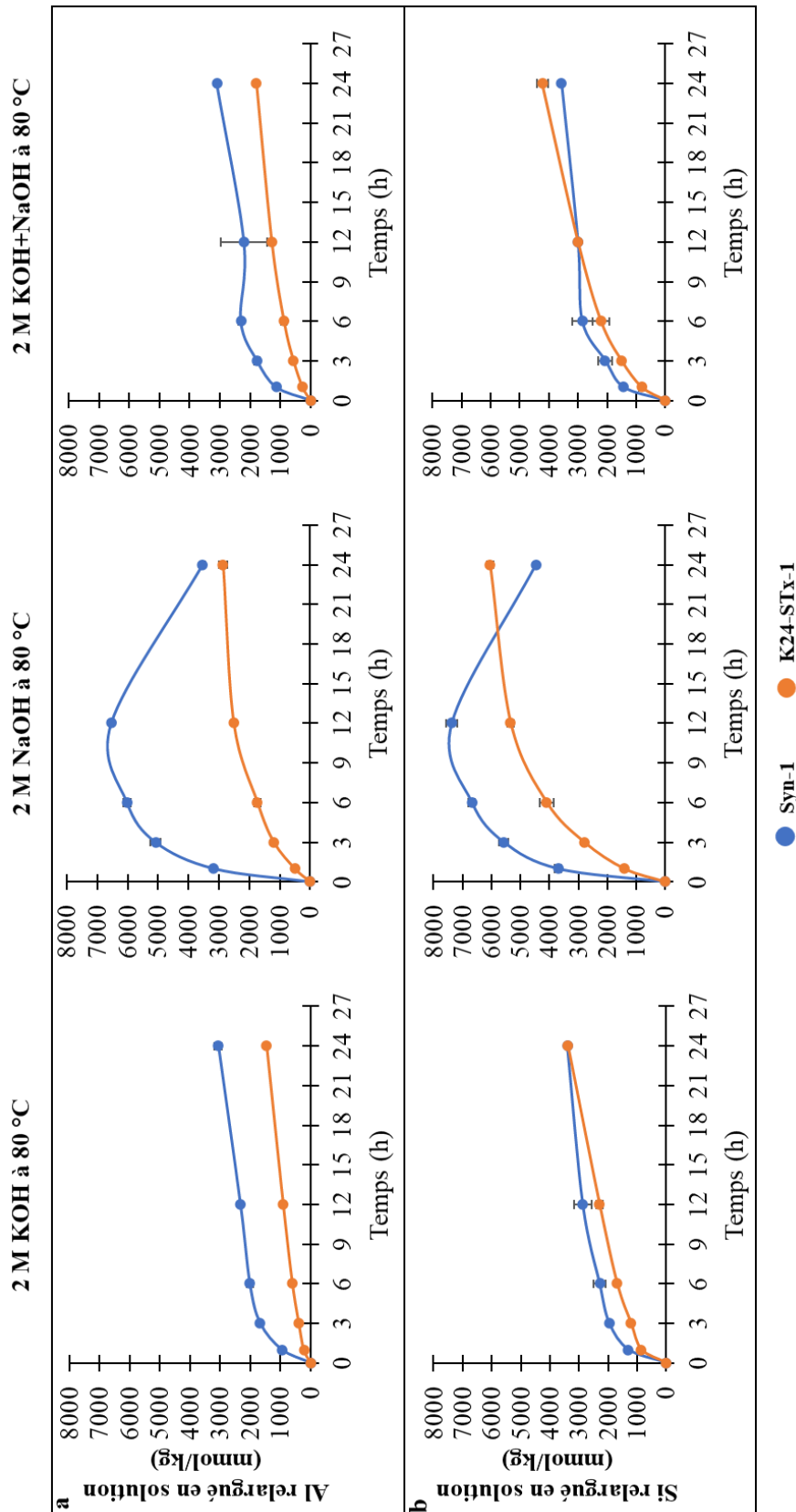


Figure 67 : Concentration d'aluminium (a) et de silicium (b) relargué par Syn-1 et K24-STx-1 au cours du traitement alcalin à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH pendant 24 h. Les lignes reliant les points donnent une idée de la quantité d'élément relargué par chaque smectite mais ne présentent en aucun cas une signification mathématique.

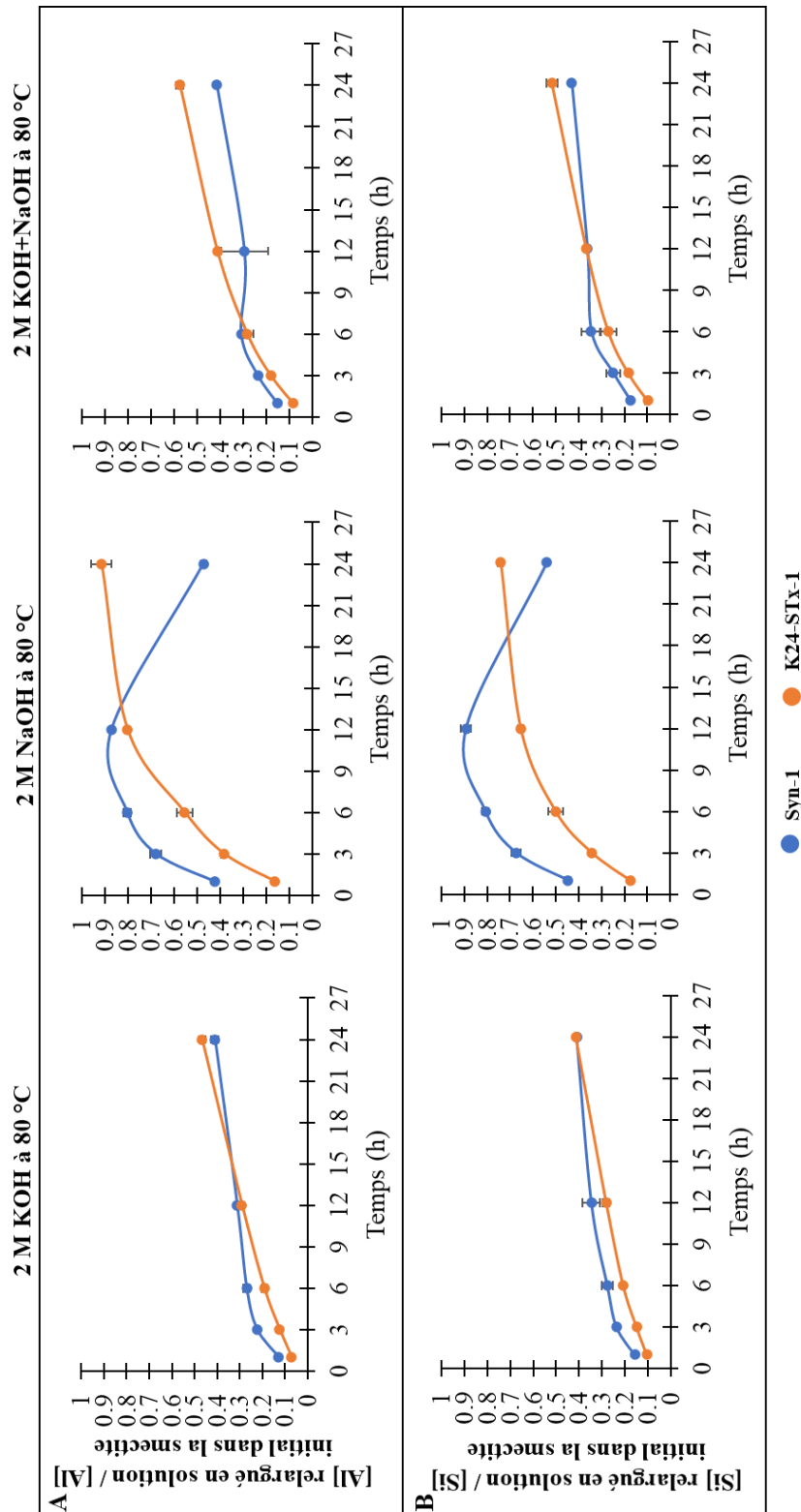


Figure 68 : Normalisation des concentrations d'éléments relargués en solution au cours du temps avec les concentrations initiales dans les smectites Syn-1 et K24-STx-1. (A) rapport d'aluminium, (b) rapport de silicium. Les lignes reliant les points donnent une idée de la réactivité de chaque smectite mais ne présentent en aucun cas une signification mathématique. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Al] et [Si] dans la K24-STx-1 sont théoriques et calculées en tenant compte de sa purification.

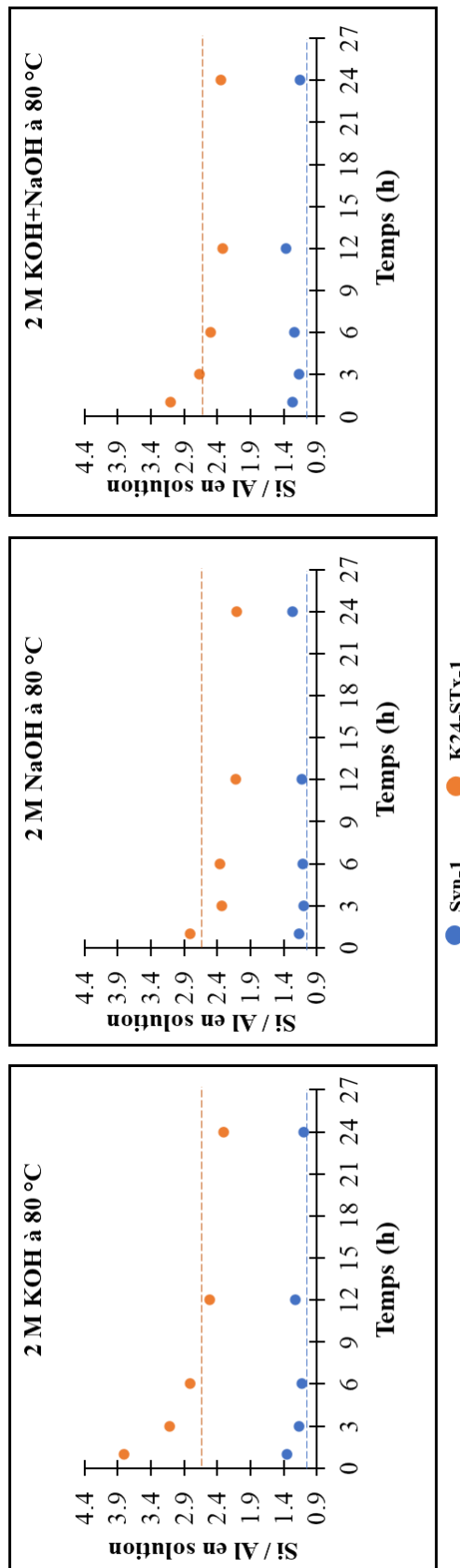


Figure 69 : Evolution du rapport Si/Al en solution au cours du temps après traitement des smectites Syn-1 et K24-STx-1 à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. Les lignes en pointillé représentent la valeur initiale du rapport molaire Si/Al dans la phase solide soit 1,1 pour Syn-1 et 2,6 pour K24-STx-1.

Le traitement alcalin de la Syn-1 entraîne un relargage plus important de Si que de Al. La dissolution est également non stœchiométrique ($\text{Si/Al} \neq 2,6$) dans le cas de la K24-STx-1. Cependant la dissolution évolue suivant deux étapes en fonction du temps et de la solution de traitement. Dans la première étape il y a plus de Si que de Al ($\text{Si/Al} > 2,6$) libéré par la K24-STx-1 pendant 6h dans KOH, 1 h dans NaOH et 3 h dans le mélange KOH + NaOH. Ensuite survient la deuxième étape avec une libération plus importante de Al que de Si ($\text{Si/Al} < 2,6$). Globalement, l'évolution du rapport Si/Al en solution montre que la dissolution des smectites n'est pas stœchiométrique, en accord avec les conclusions de Karnland et al. (2007).

De ce qui précède, nous pouvons proposer (i) un ordre d'efficacité des solutions alcalines pour la dissolution des smectites, et (ii) un ordre de réactivité des smectites.

a. Ordre d'efficacité des solutions alcalines pour la dissolution des smectites

L'ordre d'efficacité proposé est : **NaOH > KOH + NaOH > KOH**. Très peu d'études comparant le comportement des smectites aussi bien dans le KOH que le NaOH existent dans la littérature. Cependant dans leur étude réalisée à 25 °C, Aldabsheh et al. (2015) ont observé qu'il y a environ 1,2 fois plus de Si et Al relargués par une roche smectitique dans le NaOH comparé au KOH. Dans notre étude ce facteur est plus élevé et sensiblement égal à 2. Ceci peut être dû à la nature des smectites utilisées. La différence d'efficacité des solutions alcalines pour la dissolution des smectites résiderait essentiellement sur la même raison mentionnée dans le cas des kaolinites, à savoir une énergie de dissociation du Na^+ qui est deux fois plus importante que celle du K^+ . Ceci favorisent une meilleure disponibilité des OH^- pour l'attaque alcaline. A cela s'ajoute le fait que le Na^+ favorise la dispersion des particules quand le K^+ contribue à collapser l'espace interfoliaire des smectites (Boek, Coveney, et Skipper 2002; Karnland et Birgersson 2006; Tao et al. 2010). Tao et al. (2010) rapportent que les montmorillonites saturées en Na^+ présentent une structure beaucoup plus ouverte (due à l'importante sphère d'hydratation du Na^+), ainsi que des particules dispersées. En revanche, les montmorillonites saturées en K^+ présentent une structure plus contractée (due à la grande taille du K^+ et de sa faible sphère d'hydratation), conduisant à des assemblages plus compactes et stables d'un point de vue macroscopique. Ainsi, la dissolution des smectites dans le NaOH est davantage favorisée par la dispersion des particules (surfaces d'attaques beaucoup plus importantes), tandis que dans le KOH, leur dissolution est limitée par des particules plus compactes.

b. Ordre de réactivité des smectites

Comme précédemment énoncé, les réactivités des smectites sont quasi-équivalentes au bout de 24 h de traitement alcalin (Figure 68). Cependant en se basant sur la première heure de traitement, un taux de dissolution peut être calculé. A titre d'exemple dans le NaOH où les concentrations de [Si] et [Al] sont plus importantes, le taux de dissolution est d'environ 3200 mmol/h pour la Syn-1 et seulement 500 mmol/h pour la K24-STx-1. **Ceci implique que la dissolution de la Syn-1 est plus rapide que celle de la K24-STx-1.** L'hypothèse pouvant justifier cette différence des taux de réactivité serait la taille des particules. Des investigations microscopiques comme le MET manquant à notre étude du fait de la période COVID, il est difficile de vérifier cette hypothèse. Cependant, la Syn-1 possède également une surface spécifique (SSA) plus importante, de l'ordre de 134 m^2/g comparé à 84 m^2/g pour la STx-1 non purifiée (cf. Tableau 4 en matériels et méthodes). La purification de la STx-1 de ses 30 % d'opale CT (SSA comprise entre 7,76 et 14,05 m^2/g ; Bustillo et al. (1993)) pourrait augmenter la SSA de la K24-STx-1. Quoiqu'il en soit, en tenant compte de la purification de la STx-1, la

SSA de K24-STx-1 reste inférieure à la SSA de la Syn-1 (113 m²/g pour K24-STx-1 comparé à 134 m²/g pour Syn-1). La différence de SSA, et probablement de taille de particules, pourraient donc justifier la dissolution plus rapide de la Syn-1.

2. Minéralogie des résidus solides des smectites après traitement alcalin

Les analyses DRX réalisées sur les résidus solides de la Syn-1 montrent peu de changement après traitement dans KOH et KOH + NaOH (Figure 70 et Figure 71). Dans le NaOH, les diffractogrammes de la Syn-1 montrent la précipitation de zéolite-A après 24 h de traitement alcalin. La précipitation de la zéolite-A semble déjà initiée à partir de 12 h (Figure 71). La précipitation de zéolites au cours du traitement alcalin des smectites a déjà été rapportée dans de précédents travaux (Mosser-Ruck et Cathelineau 2004; Savage et al. 2007; Ye et al. 2016). Cette précipitation explique donc la diminution des concentrations de [Si] et [Al] observée au cours du traitement de la Syn-1 dans le NaOH (Figure 67). Quelle que soit la nature de la solution, la boehmite présente dans la Syn-1 semble résister au traitement alcalin, comme le montre les raies de diffraction à 14,5 °2θ (6,09 Å) ou 28,25 °2θ (3,15 Å).

Peu de changements sont également notables dans le cas du traitement de la K24-STx-1 en milieux alcalins (Figure 70 et Figure 72). Il semblerait que la structure de la smectite soit peu affectée par le traitement alcalin. Par ailleurs, les analyses DRX montrent la présence de carbonates (K₂CO₃ et / ou Na₂CO₃) dans la plupart des résidus d'attaque alcalines (en lien avec l'étape de séchage des résidus de traitement alcalin).

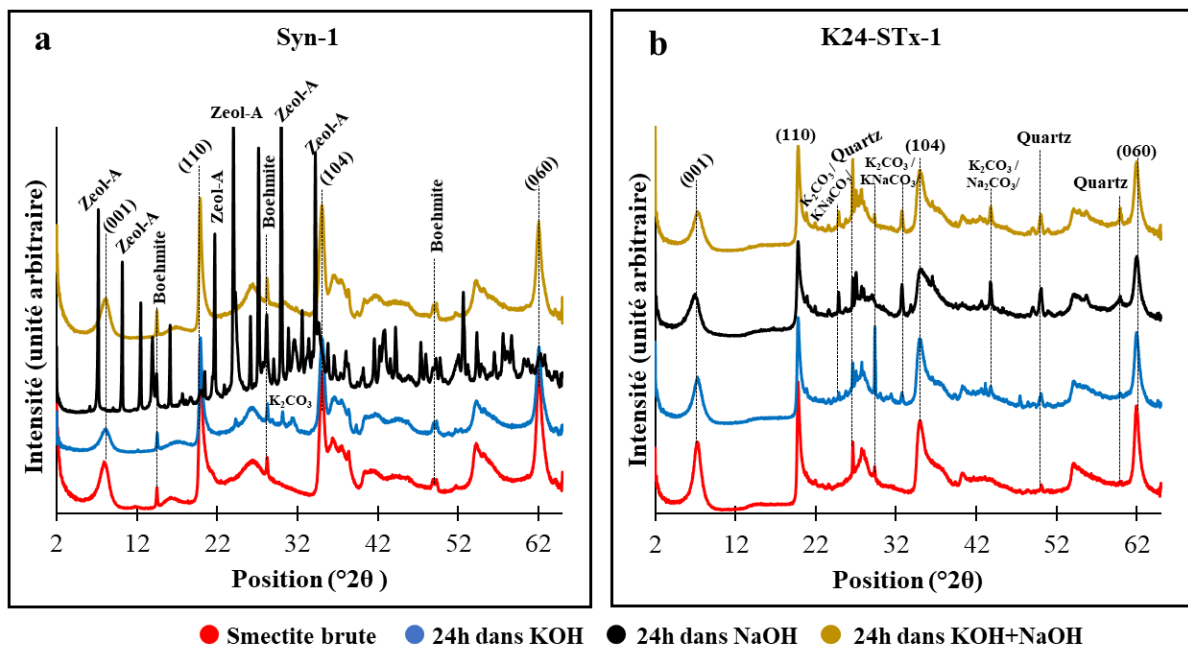


Figure 70 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de Syn-1 et K24-STx-1 après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). K₂CO₃ / Na₂CO₃ = carbonates potassique ou sodique. Zeol-A = Zéolite-A.

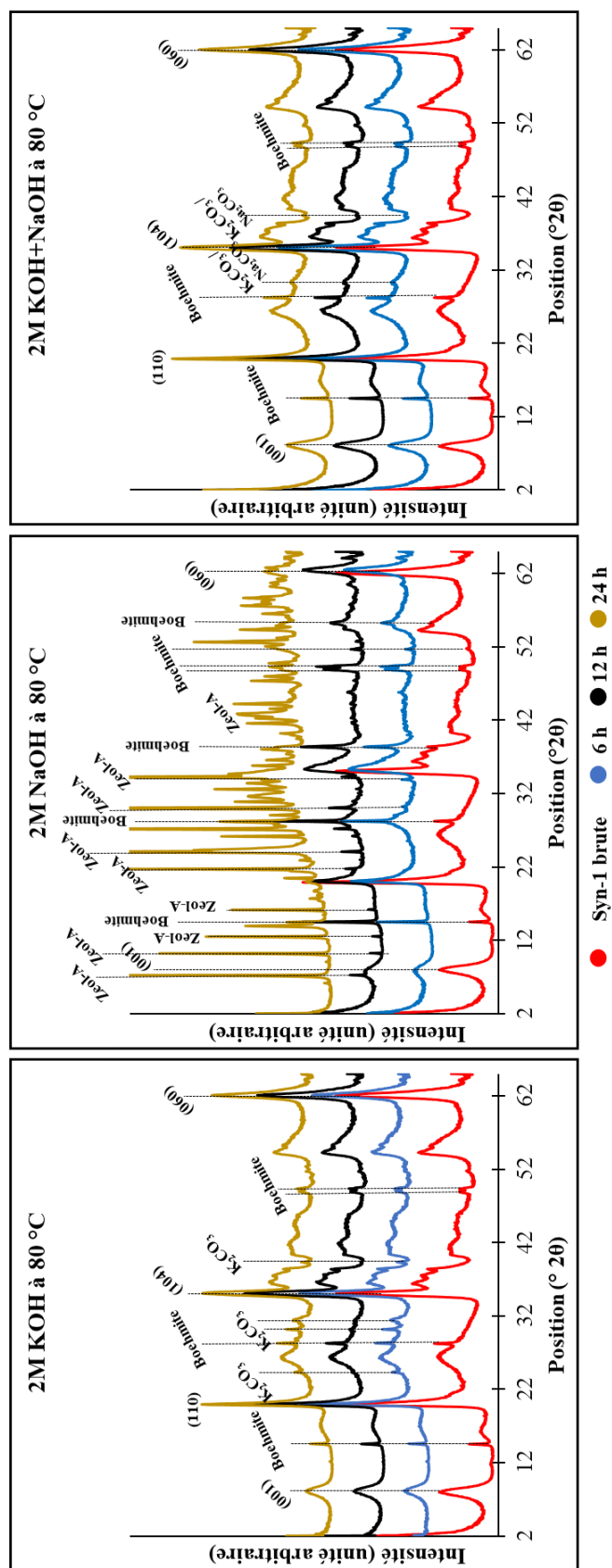


Figure 71 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de Syn-1 après 6 h (bleue), 12 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. K_2CO_3 / Na_2CO_3 = carbonates potassique ou sodique. Zeol-A = Zéolite-A.

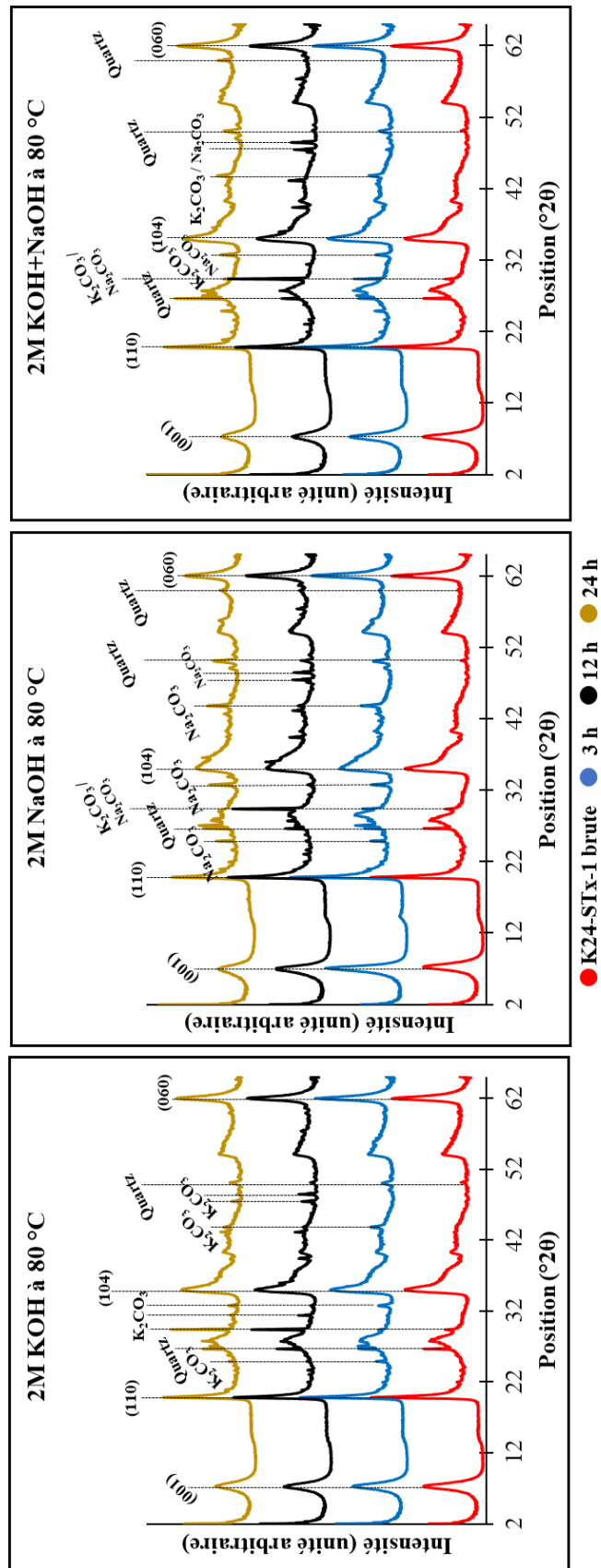


Figure 72 : Diffractogrammes de rayons X des résidus solides de K24-STx-1 après 3 h (bleue), 12 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH. K₂CO₃ / Na₂CO₃ = carbonates potassique ou sodique.

Globalement, les analyses DRX montrent peu de changements entre les smectites brutes et leurs résidus après traitement alcalin. Au niveau du traitement de la Syn-1 dans NaOH, il est difficile de savoir si la dissolution de la Syn-1 est totale, compte tenu de la possible superposition de raies de diffraction entre la Syn-1 et la zéolite-A. Ainsi, des caractérisations infrarouges ont été menées sur les résidus solides pour lever ce doute.

Les spectres infrarouges de la Syn-1 montrent peu de changement entre la signature spectrale de la Syn-1 brute et celle de ses résidus après traitement dans KOH ou KOH + NaOH (Figure 73 et Figure 74). Ceci est en accord avec les analyses DRX et signifie que la structure de la Syn-1 est peu modifiée au cours du traitement dans ces solutions alcalines. Par ailleurs, la bande de vibration à 1435 cm^{-1} , représentant la vibration du NH_4 dans la Syn-1 (cf. caractérisation des smectites en matériels et méthodes), présente un épaulement dû à la précipitation de carbonates déjà mis en évidence par les analyses DRX. Dans le NaOH, la signature spectrale des résidus de Syn-1 est totalement différente de celle de la Syn-1 brute. Dans la zone de vibration des OH (3750 à 2750 cm^{-1}), la bande de vibration des groupes νOH structuraux de la Syn-1 (3625 cm^{-1}). Les bandes de vibration du NH_4^+ interfoliaire (3280 , 3630 et 2810 cm^{-1}) disparaissent au profit d'une large bande autour de 3280 cm^{-1} après 24 h de traitement. De même, la bande de vibration du NH_4^+ à 1435 cm^{-1} disparaît, et il apparaît une large bande autour de 945 cm^{-1} dans la zone de vibration des groupes Si-O, Al-O et Al-O-Si située entre 1100 et 800 cm^{-1} . Ces changements témoigneraient de la précipitation de la zéolite-A (Douglas et al. 2006). L'absence des vibrations des groupes νOH structuraux de la Syn-1 vers 3625 cm^{-1} et la disparition de la bande de vibration du NH_4^+ interfoliaire à 1435 cm^{-1} , attestent de la totale dissolution de la Syn-1 après 24 h de traitement dans le NaOH. Ceci permet d'écarter la possible superposition de raies de diffractions entre une quelconque Syn-1 résiduelle et la zéolite précipitée (Figure 71).

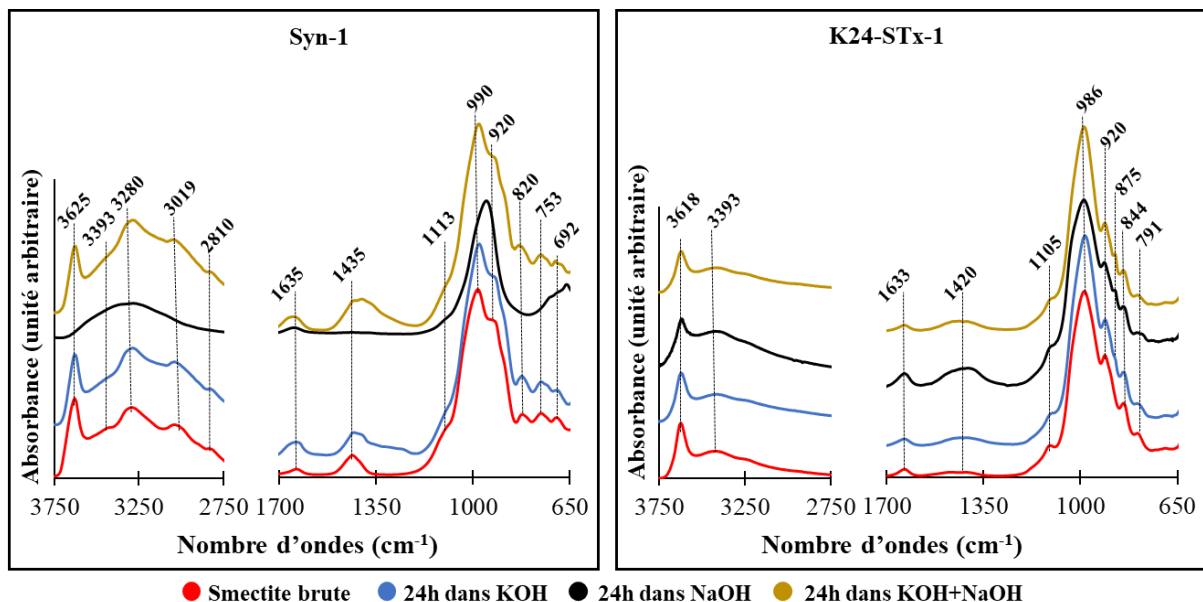


Figure 73 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de Syn-1 et K24-STx-1 après 24 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune).

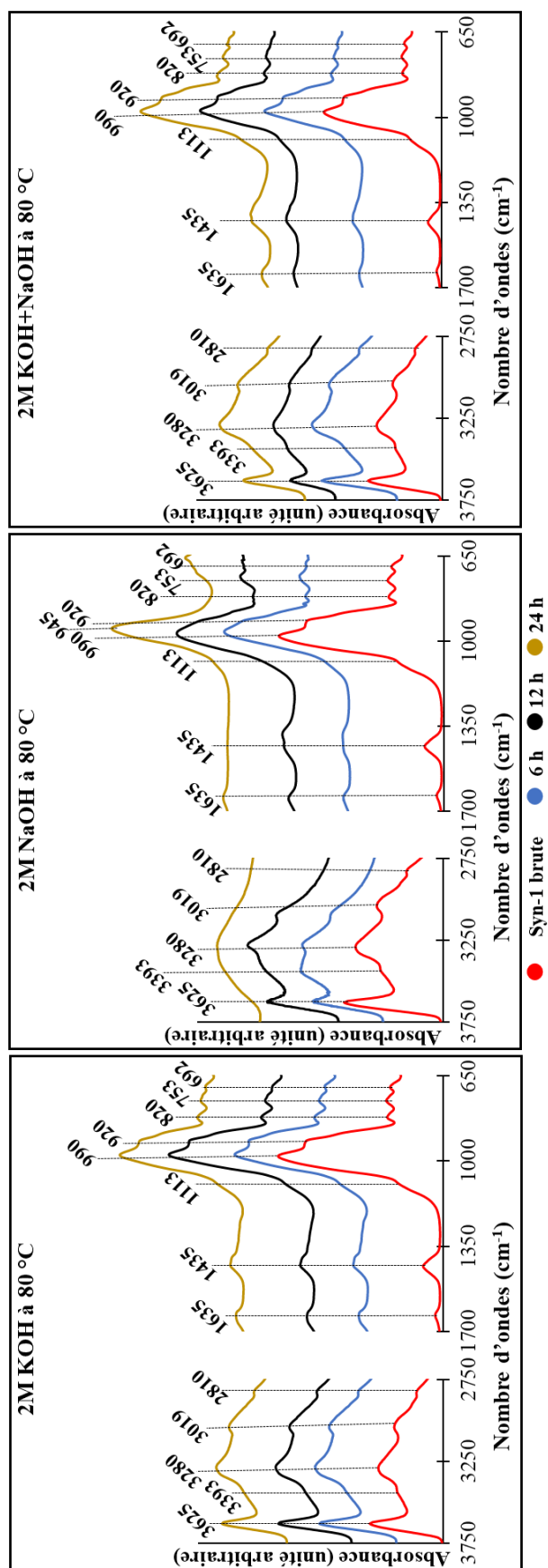


Figure 74 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de Syn-1 après 6 h (bleue), 12 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

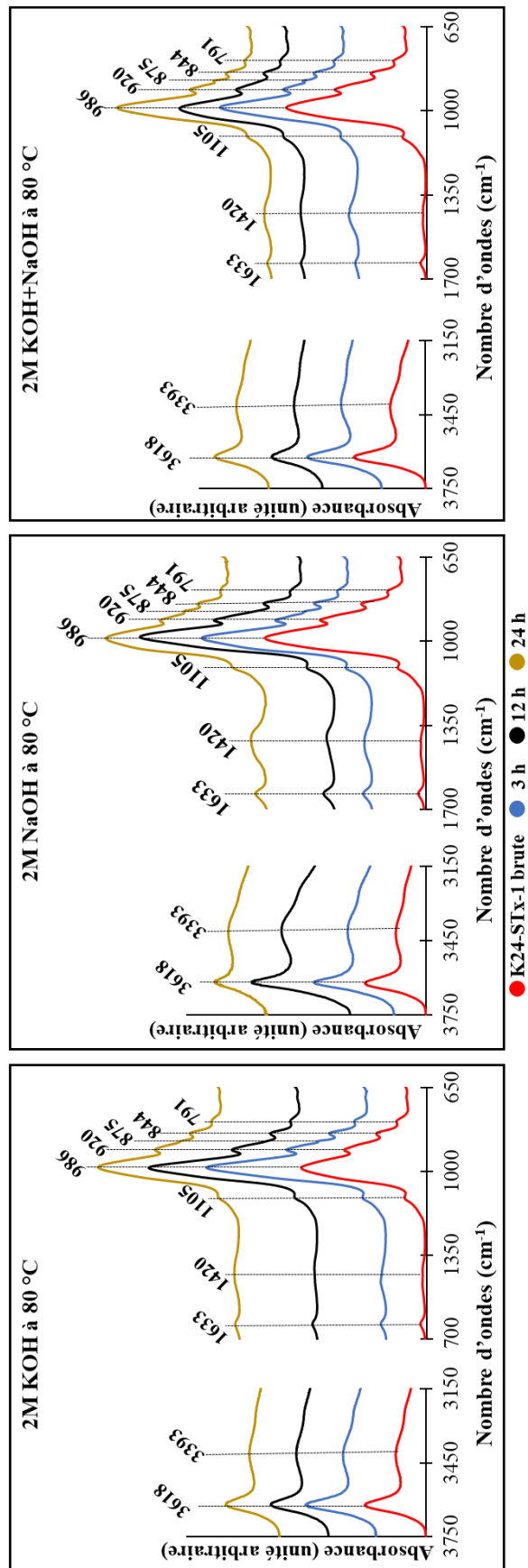


Figure 75 : Spectres infrarouges (FTIR) des résidus solides de K24-STx-1 après 3 h (bleue), 12 h (noir) et 24 h (jaune) de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH.

Comme observé lors des analyses DRX, la boehmite reste peu affectée par le traitement alcalin et présente toujours ses vibrations à 3393 et 1113 cm^{-1} (Alemi et al. 2012; Sun et al. 2015).

Au niveau de la K24-STx-1 (Figure 73 et Figure 75), les spectres infrarouges montrent peu de changement entre la K24-STx-1 brute et ses résidus après traitement, quelle que soit la solution alcaline. Ces observations sont en accord avec les analyses DRX et les courbes de dissolution. Ceci montre que la structure de la K24-STx-1 est très peu affectée par la dissolution en 24 h de traitement alcalin. Pour en être sûr, des caractérisations structurales comme le MET ou la RMN MAS permettraient de suivre le mode de dissolution, la spéciation de Al ou Si, et voir s'il y a des changements plus fins qui interviennent. Il n'existe malheureusement pas de données RMN MAS des résidus de smectite après traitement alcalin dans la littérature sur lesquelles s'appuyer pour attester des modifications structurales. Cela est dû au fait que la réactivité des smectites en milieux alcalin reste à ce jour peu étudiée.

Conclusion partielle

L'objectif de cette étude était d'évaluer la réactivité des smectites Syn-1 et K24-STx-1 en milieux fortement basiques (2 M KOH, NaOH et KOH + NaOH). Les smectites étudiées présentent des réactivités approximativement équivalentes dans le KOH et le mélange KOH + NaOH. La dissolution des smectites semble se poursuivre malgré 24 h de traitement alcalin. Cependant dans le NaOH, la Syn-1 affiche une dissolution complète avec précipitation de zéolite à partir de 12 h de traitement. De plus, les courbes de dissolution traduisent un taux de dissolution de la Syn-1 supérieur à celui de la K24-STx-1. Il semblerait que cette différence soit due à la surface spécifique des smectites, avec la SSA de la Syn-1 supérieure à celle de la K24-STx-1, ainsi qu'un effet probable de la taille des particules. L'ordre d'efficacité des solutions alcalines proposé pour la dissolution des smectites est : NaOH > KOH + NaOH > KOH. Cet ordre d'efficacité se justifie par (i) la forte énergie de dissociation du Na^+ et (ii) la propriété dispersive du Na^+ sur les smectites, favorisant ainsi l'accès des OH^- dans l'espace interfoliaire pour une dissolution plus accélérée. A contrario, le K^+ limiterait la dissolution en collapsant l'espace interfoliaire des smectites. Hormis la dissolution totale de la Syn-1 dans le NaOH, la structure des smectites semble préservée et peu affectée après 24 h de traitement dans 2 M de solutions alcalines.

Chapitre 4 : Réactivité des métasmeclites

L'objectif principal de cette étude est de comprendre comment les smectites traitées thermiquement réagissent en milieu alcalin. Ainsi, les études de réactivité ont été menées sur des métasmectites obtenues entre 600 et 1000 °C à partir des smectites Syn-1 et K24-STx-1 (cf. caractérisation des métasmectites en matériels et méthodes).

1. Cinétique de dissolution de Syn-1-MS900

En vue d'avoir une première impression de la réactivité des métasmectites en milieux alcalins, une étude cinétique a été effectuée sur une métasmectite préparée à partir de la Syn-1 chauffée à 900 °C (Syn-1-MS900). Cette métasmectite a été choisie en s'inspirant de certains travaux sur la réactivité pouzzolanique des métasmectites (Garg et Skibsted 2014; He et al. 2000, 1995). En effet, ces travaux montrent que selon la nature de la smectite, la réactivité est maximale pour un traitement thermique entre 800 et 960 °C. L'étude cinétique a été réalisée dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C. Les courbes de dissolution obtenues présentent un plateau au bout de 3 h de traitement (Figure 76a et b). Par ailleurs, il faut noter que ce plateau de dissolution est plus net pour les solutions de KOH et KOH + NaOH. Dans ces solutions, les concentrations de [Al] et [Si] relarguées par la Syn-1-MS900 sont équivalentes, soit 5800 mmol/kg de Al et 5500 mmol/kg de Si. Ceci représente relativement 1,5 fois plus d'élément relargué par la métasmectite, en comparaison avec la smectite sans traitement thermique (Syn-1). Les concentrations d'éléments relargués sont plus importantes dans le NaOH, avec environ 8300 mmol/kg de Al et 7600 mmol/kg de Si. De plus, le rapport Si/Al en solution évolue au cours du temps pour être proche de 0,9 en fin d'expérience (Figure 76c). Quelle que soit la solution de traitement, le rapport Si/Al en solution est toujours inférieur au rapport Si/Al dans la Syn-1-MS900 (Si/Al = 1,1). Ainsi, la dissolution de la Syn-1-MS900 est non stœchiométrique, à l'image de la dissolution de la smectite sans traitement thermique. Cela a également été rapporté dans certains travaux (Garg et Skibsted 2019b; Karnland et al. 2007).

Bien que la dissolution de la Syn-1-MS900 et de la Syn-1 soit non stœchiométrique, l'élément le plus relargué en solution n'est pas le même. Le Si est l'élément le plus relargué en solution dans le cas de la Syn-1 (cf. Résultat-Chapitre 3) et l'Al dans le cas de la Syn-1-MS900. Il semblerait que le traitement thermique à 900 °C de la Syn-1 ait eu pour effet d'activer les sites octaédriques de la smectite, ce qui est en accord avec le processus de déshydroxylation qui s'immisce par les octaèdres. Ce phénomène peut s'expliquer par les évolutions de la spéciation de Al, de Al^{VI} avant traitement thermique à Al^{VI} + Al^V + Al^{IV} après traitement thermique à 900 °C comme le rapportent certains auteurs (Fitzgerald et al. 1996; Garg et Skibsted 2016, 2019a). En revanche à cette température, aucune spéciation particulière n'est soulignée au niveau du Si (Q³). Ainsi, le traitement thermique en occasionnant du désordre structural matérialisé par les différentes spéciations du Al^{VI}, favorise une libération plus importante du Al lors du traitement alcalin.

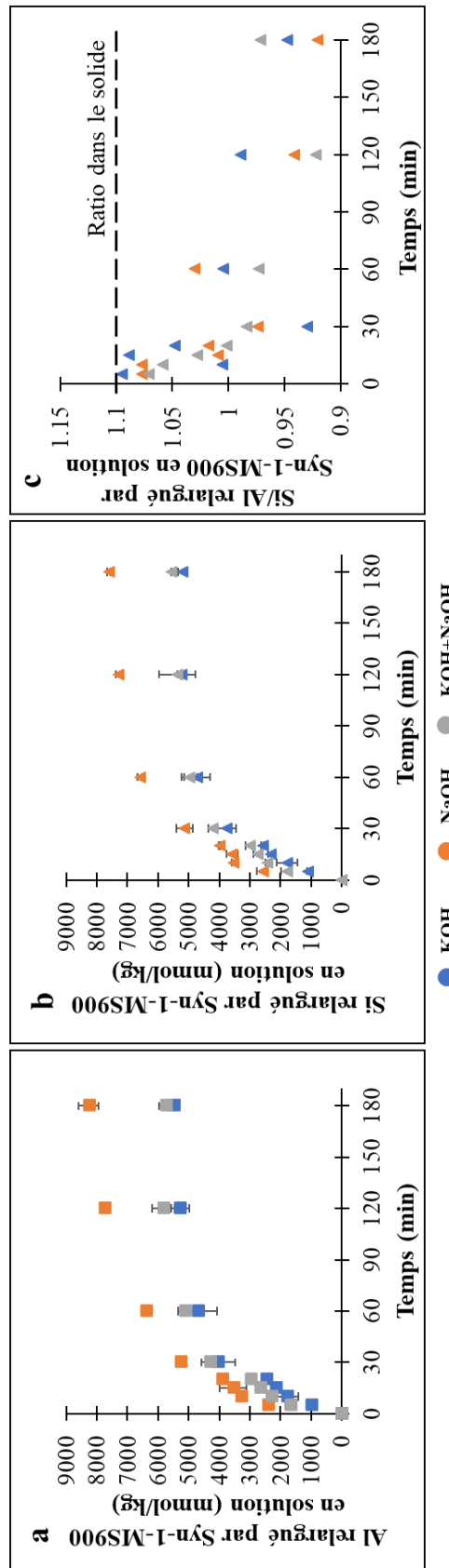


Figure 76 : Concentration d'aluminium (a) et de silicium (b) relarguée par Syn-1-MS900 au cours du temps dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (orange) et KOH + NaOH (gris) à 80 °C. (c) Evolution du rapport Si/Al relargué par Syn-1-MS900 au cours du temps. La ligne en pointillé représente la valeur initiale du rapport Si/Al dans la Syn-1-MS900.

Les concentrations de [Al] et [Si] relarguées par la Syn-1-MS900 en solution montrent que le NaOH est la solution la plus efficace pour la dissolution, suivi des solutions de KOH + NaOH et KOH. Ceci correspond à l'ordre d'efficacité observé lors de l'étude de dissolution de la Syn-1 en milieu alcalin (cf. Résultat-Chapitre 3). Ainsi, la dissolution de la Syn-MS900 en milieux alcalins présente beaucoup de similitudes avec la dissolution de la Syn-1. Nous pouvons supposer que ces similitudes sont en rapport avec la déshydroxylation partielle de la Syn-1 malgré le traitement thermique à 900 °C (cf. caractérisation des métasmectites en matériels et méthodes).

2. Minéralogie des résidus solides de Syn-1-MS900 après traitement alcalin

En vue de comprendre l'impact du traitement alcalin sur la Syn-1-MS900, les résidus solides ont été étudiés par DRX (Figure 77). Ces caractérisations ont été réalisées sur les résidus de la Syn-1-MS900 après 3 h de traitement alcalin, c'est à dire après avoir atteint le plateau de dissolution.

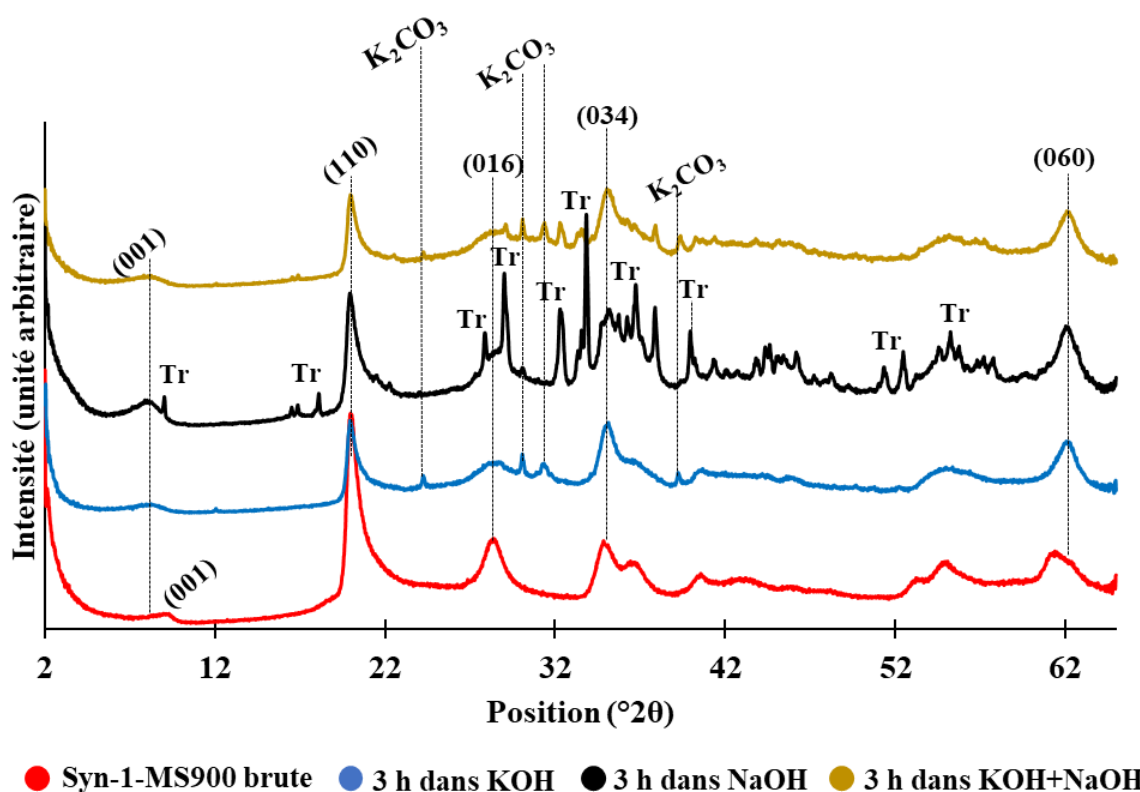


Figure 77 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) de Syn-1-MS900 avant (rouge) et après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). K_2CO_3 = carbonates de potassium; Tr = Trona.

Ces analyses montrent un déplacement de la raie (001) de $8,84 \text{ }^\circ 2\theta$ ($9,9 \text{ \AA}$) avant traitement alcalin vers $8,23 \text{ }^\circ 2\theta$ ($10,7 \text{ \AA}$) après traitement alcalin. Ceci traduit une réhydratation des particules issues d'une déshydroxylation incomplète et saturation de l'espace interfoliaire de la métasmectite avec le cation de la solution de traitement (K^+ et / ou Na^+).

L'intensité des autres raies comme (110) et (016) semble diminuer après traitement alcalin quelle que soit la solution, ce qui traduit une altération de la métasmectite. Par ailleurs, il y a précipitation de carbonates (trona, carbonate de potassium, kalicinite...) dans les résidus comme déjà observé lors des précédentes expériences.

Des caractérisations structurales supplémentaires ont été réalisées en spectroscopie infrarouge. L'allure des spectres des résidus solides après traitement alcalin est différente de celle de la Syn-1-MS900 brute et présente des similitudes avec le spectre de la smectite Syn-1 brute (Figure 78). De plus, l'intensité de la bande de vibration des νOH structuraux de la métasmectite à 3625 cm^{-1} devient plus intense dans les spectres des résidus de traitement alcalin. Ceci traduit la présence de particules non déshydroxylées même à des températures de 900°C .

La déshydroxylation de la Syn-1-MS900 étant partielle, il semblerait que le traitement alcalin agisse essentiellement sur les phases déstructurées i.e. déshydroxylées. Cela est observable au niveau des spectres par la présence à la fois des bandes de vibration de la métasmectite ($\nu\text{Si-O}$ à 1028 cm^{-1} sous forme d'épaule après traitement alcalin, Si-O à 790 et 725 cm^{-1}) et les bandes de vibration de la smectite Syn-1 ($\nu\text{Si-O}$ à 990 cm^{-1} et $\delta\text{Al-O}$ à 920 cm^{-1}).

La disparition des bandes correspondant à la vibration des Si-O à 790 et 725 cm^{-1} dans les spectres des résidus solides après 3 h de traitement alcalin implique une altération de la structure de la métasmectite au cours du temps de traitement. Par ailleurs, les bandes autour de 1420 et 878 cm^{-1} caractérisent les carbonates déjà mis en évidence lors des analyses DRX (Figure 77).

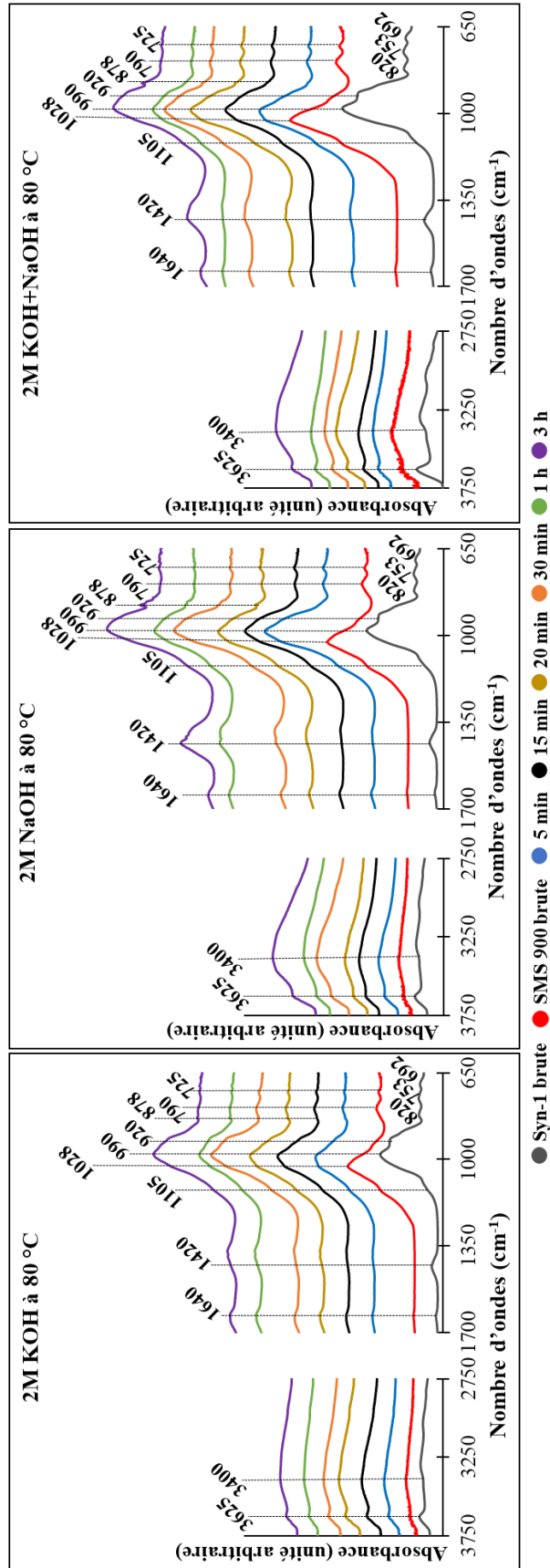


Figure 78 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) des résidus solides de Syn-1-MS900 après différents pas de temps dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH à 80 °C.

Globalement, les analyses DRX et FTIR révèlent que le traitement alcalin de la Syn-1-MS900 a eu majoritairement un effet « épurateur », avec la dissolution de particules totalement déshydroxylées. Néanmoins, au-delà de la dissolution de ces particules, il y a également quelques modifications structurales qui interviennent dans la Syn-1-MS900 à la suite du traitement alcalin. Ces modifications sont marquées par la diminution d'intensité et la disparition de certaines bandes de vibration des Si-O au cours du traitement alcalin.

3. Comparaison de réactivité à différentes températures entre les métasmectites

Une étude comparative de réactivité en milieux alcalins a été réalisée sur les métasmectites préparées à partir de K24-STx-1 et Syn-1 chauffées à des températures allant de 600 à 1000 °C. L'étude comparative de réactivité a été réalisée à 80 °C dans 2 M de KOH, NaOH et KOH + NaOH après 3 h de traitement. Cette étude comparative montre que l'ordre d'efficacité des solutions alcalines pour la dissolution des x-MSt est similaire à ce qu'a révélé la cinétique de dissolution de la Syn-1-MS900, c'est-à-dire : NaOH > KOH + NaOH > KOH (Figure 79).

Quelle que soit la nature de la smectite parentale, il y a une augmentation de la concentration des éléments relargués en solution avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Cependant il existe un seuil de température, soit 800 °C pour la K24-STx-1 ou 900 °C pour la Syn-1 au-delà duquel la dynamique de dissolution change.

En effet, en fonction de l'élément considéré (Si ou Al), de la température de déshydroxylation et de la nature de la smectite initiale, le comportement géochimique est différent.

a. Cas des K24-STx-1-MSt

Pour les métasmectites obtenues à partir de K24-STx-1, la réactivité en milieu alcalin est maximale après un traitement thermique à 800 °C. Cette température est en accord avec la température de déshydroxylation totale de la K24-STx-1 qui interviendrait entre 800 et 900 °C (cf. caractérisation des métasmectites en matériels et méthodes). Au-delà du traitement thermique à 800 °C, les concentrations de [Al] et [Si] diminuent (Figure 79).

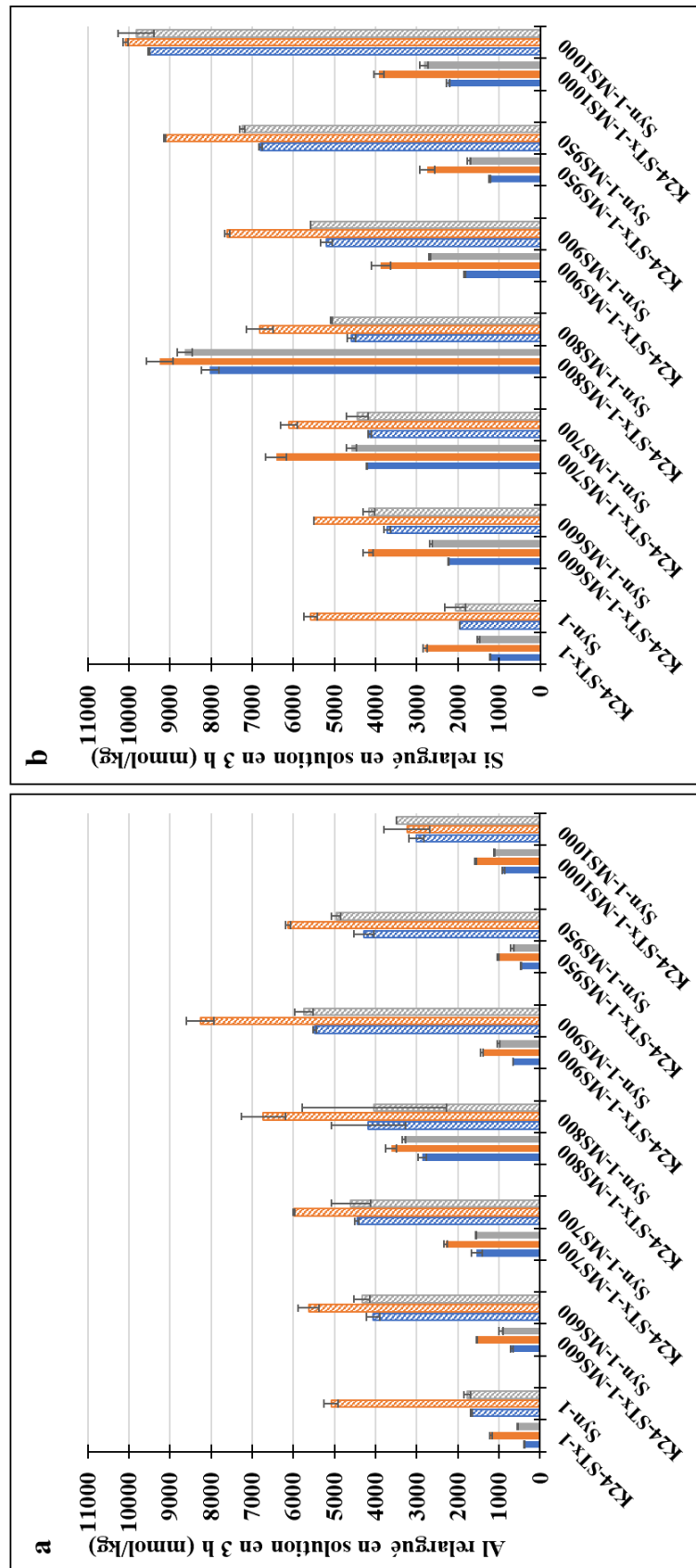


Figure 79 : Comparaison de réactivité entre les métasectites fabriquées entre 600 et 1000 °C à partir de la Syn-1 et K24-STx-1 après 3 h de traitement dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (orange) et KOH + NaOH (gris). [Al] relargué (a) et [Si] relargué (b) par les métasectites en solution.

La diminution de ces concentrations traduirait la formation de phases minérales ou d'oxydes d'aluminium et / ou de silicium au cours du traitement thermique de la K24-STx-1. La formation de ces phases au cours du traitement thermique qui semble-t-il sont inertes, limite donc le relargage de Si et Al des K24-STx-1-MSt. Cela implique la faible réactivité des métasmectites obtenues à partir de 900 °C. Certains auteurs évoquent la formation de mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), spinelle (MgAl_2O_4), Si-Al spinelle ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) et / ou d'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) au cours du traitement thermique des argiles à partir de 950 °C (Chakraborty et Ghosh 1978; Gualtieri et Bellotto 1998; He et al. 2000, 1995; Mazumdar et Mukherjee 1983). Des phases similaires ne sont identifiables dans le cas de K24-STx-1 qu'à partir d'un traitement thermique à 1000 °C, avec un début de formation de spinelle (MgAl_2O_4) (cf. caractérisation des métasmectites en matériels et méthodes). Nous pouvons ainsi supposer qu'à partir d'un traitement thermique à 900 °C, ces phases inertes sont sous forme de gemmes. Ceci justifierait le fait que ces phases ne soient pas visibles en DRX. Après un traitement thermique à 1000 °C, les concentrations de [Al] et [Si] semblent légèrement re-augmenter. Cela s'explique par le fait qu'à cette température, les argiles sont totalement déstructurées (Guggenheim 2001) et donc instables dans ces conditions.

b. Cas des Syn-1-MSt

La concentration de [Al] en solution alcaline est maximale après traitement thermique de la Syn-1 à 900 °C. Après traitement thermique à 950 °C, la concentration de [Al] en solution diminue (Figure 79.a) tandis que celle de [Si] continue à augmenter avec l'augmentation de la température du traitement thermique (Figure 79.b). Cela traduit la formation d'une phase alumineuse inerte au cours du traitement thermique de la Syn-1, mobilisant au cours de sa formation du Al à la différence des K24-STx-1-MSt où la phase serait composée de Si et de Al. En effet, le Si n'étant pas affecté par la formation d'une quelconque phase siliceuse continue à être relargué en grande quantité en solution. Cependant aucune cristallisation de produit secondaire n'a été identifiée au cours du traitement thermique de la Syn-1 à 950 °C (cf. caractérisation des métasmectites en matériels et méthodes). Comme évoqué dans le cas des K24-STx-1-MSt, il peut s'agir de phase alumineuse de petite taille ou sous forme de gemme. Le relargage du Si en solution semble ne pas être impacté par le début de cristallisation de mullite observée dans la Syn-1-MS1000 avant traitement thermique (cf. caractérisation des métasmectites en matériels et méthodes). La déstructuration totale de la smectite à 1000 °C serait la raison pour laquelle le Si continue à être libéré en solution.

Les métasmectites obtenues à partir de la K24-STx-1 et la Syn-1 ayant des concentrations initiales en Si et Al différentes, une normalisation des concentrations d'éléments relargués en solutions alcalines avec les concentrations initiales dans les métasmectites est nécessaire pour une meilleure comparaison de leurs réactivités (Figure 80).

Globalement, les Syn-1-MSt sont plus réactives en milieux alcalins que les K24-STx-1-MSt. Ceci est en adéquation avec les vitesses de dissolution calculées lors de l'étude de dissolution des smectites K24-STx-1 et Syn-1 (cf. Résultats-Chapitre 3).

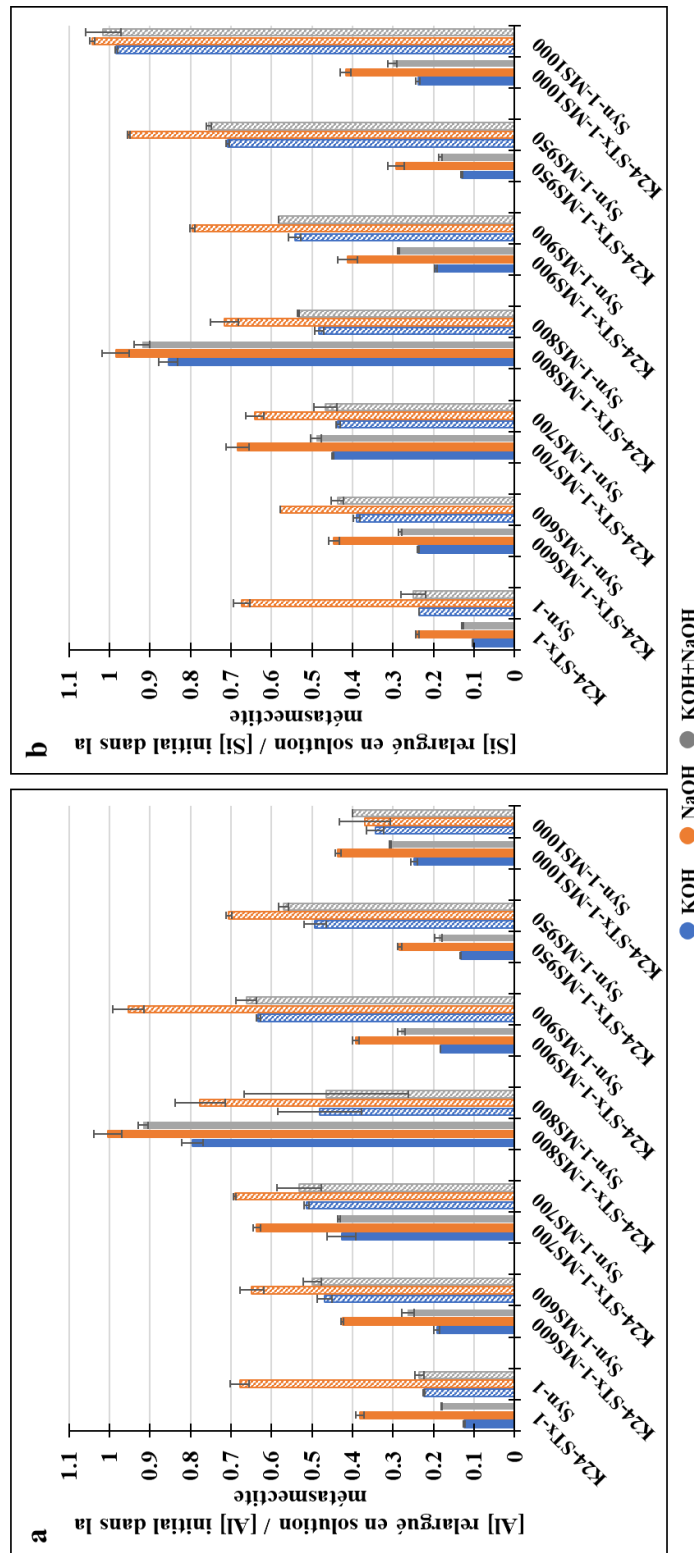


Figure 80 : Proportion de Al relargué (a) et Si relargué (b) par les métasmectites fabriquées entre 600 et 1000 °C à partir de Syn-1 et K24-STx-1 après 3 h de traitement dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (orange) et KOH + NaOH (gris). Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Si] et [Al] dans les métasmectites sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des smectites Syn-1 et K24-STx-1.

En considérant les températures de déshydroxylation optimale pour chaque smectite (800 °C pour K24-STx-1 et 900 °C pour Syn-1), il apparaît que la K24-STx-1-MS800 est plus réactive que la Syn-1-MS900. Cela pourrait s'expliquer par leur différent degré de déshydroxylation et les propriétés physico-chimiques des smectites initiales (cf. caractérisation des smectites et métasmectites en matériels et méthodes). En effet à 800 °C, la déshydroxylation de la K24-STx-1 est quasi-effective tandis que la Syn-1 reste partiellement déshydroxylée à 900 °C.

4. Caractérisation structurale des métasmectites après traitement alcalin

La réactivité des métasmectites étant maximale pour des températures de déshydroxylation différentes, des analyses DRX ont été réalisées après traitement alcalin sur les métasmectites obtenues entre 700 et 900 °C (cas des K24-STx-1-MSt) et entre 800 et 950 °C (cas des Syn-1-MSt). L'objectif de ces caractérisations est de voir les modifications structurales avant et après la température de déshydroxylation optimale des x-MSt. Malgré les différences de températures, des observations communes impliquant des mécanismes similaires peuvent être formulées, quelle que soit la métasmectite considérée.

La déshydroxylation partielle au cours des traitements thermiques à certaines températures (700 °C pour K24-STx-1-MS et jusqu'à 950 °C pour Syn-1-MS) induit une réhydratation de la métasmectite après traitement alcalin.

Ce processus est mis en évidence en DRX par un déplacement de la raie (001) de 8,5 °2 θ (10,3 Å) avant traitement alcalin vers 7,6 °2 θ (11,5 Å) après traitement alcalin. Il y a également précipitation dans les résidus solides de carbonates issus de la phase de séchage après traitement alcalin.

a. Cas des K24-STx-1-MSt

Pour la K24-STx-1-MS700 (Figure 81a), la déshydroxylation étant partielle, il y a après traitement alcalin réhydratation de la métasmectite. Les raies de diffraction du quartz semblent plus nettes et plus intenses après traitement alcalin, ce qui traduit la dissolution partielle de la métasmectite. Il en est de même dans le cas des métasmectites K24-STx-1-MS800 (Figure 81b) et K24-STx-1-MS900 (Figure 81c). Concernant la K24-STx-1-MS800, la raie (001) a presque disparu après traitement alcalin dans le NaOH et le KOH + NaOH. Cela confirme l'efficacité du NaOH et du KOH + NaOH pour la dissolution des métasmectites, comparé au KOH où la raie (001) est encore visible.

b. Cas des Syn-1-MSt

Concernant les métasmectites obtenues à partir de la Syn-1, les informations que révèlent les analyses DRX sont globalement les mêmes que celles observées lors de la cinétique de dissolution de la Syn-1-MS900. Les métasmectites étant partiellement déshydroxylées malgré le traitement thermique à 950 °C, les analyses DRX montrent une réhydratation et saturation des espaces interfoliaires des métasmectites après traitement alcalin (Figure 82).

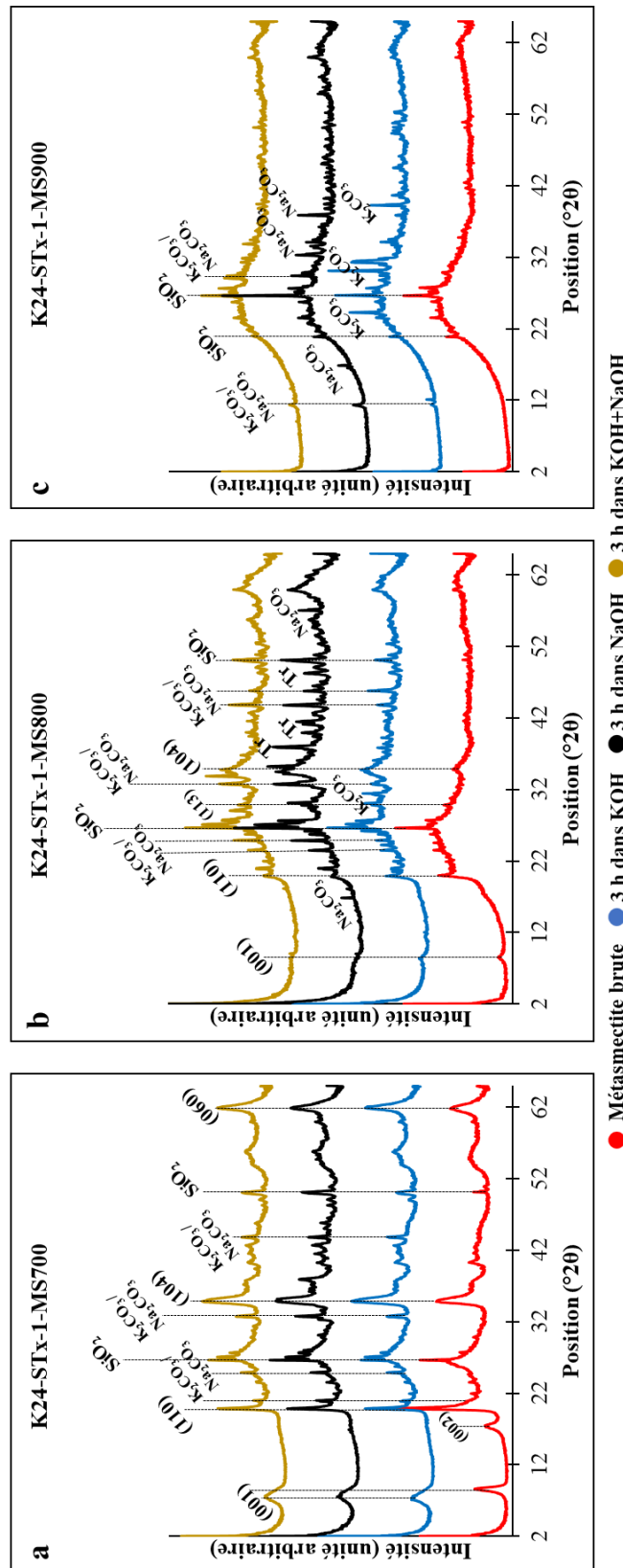


Figure 81 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) des métasmectites préparées 700 °C (a), 800 °C (b) et 900 °C (c) à partir de la K24-STx-1 après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). K_2CO_3 = carbonates de potassium; Na_2CO_3 = Carbonates de sodium ; SiO_2 = Quartz ; Tr = Trona ($Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$).

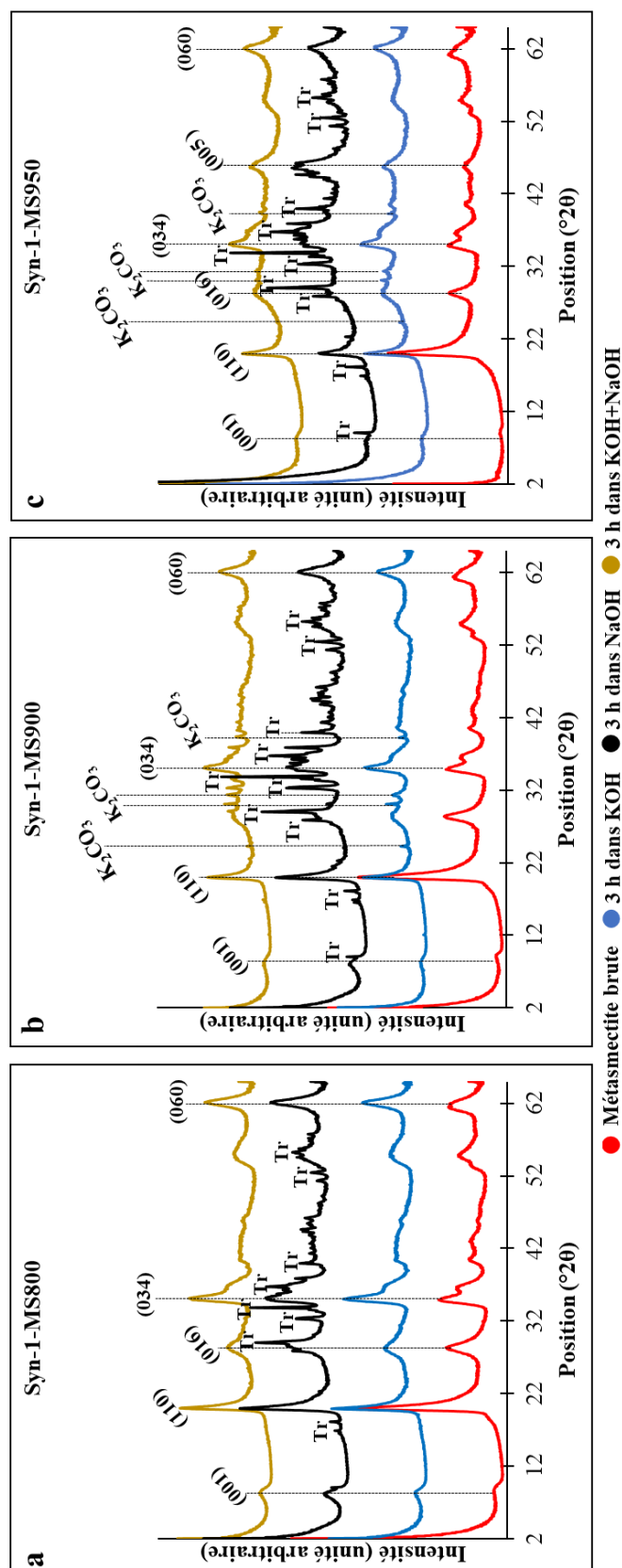


Figure 82 : Diffractogrammes des rayons X (DRX) des métasmectites préparées 800 °C (a), 900 °C (b) et 950 °C (c) à partir de la Syn-1 après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (bleue), NaOH (noir) et KOH + NaOH (jaune). K_2CO_3 = carbonates de potassium; Tr = Trona ($Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$).

Dans l'ensemble très peu de changements sont notables à partir des caractérisations DRX réalisées sur les métasmectites après traitement alcalin.

5. Analyses spectrales des résidus solides des métasmectites après traitement alcalin

a. Cas des K24-STx-1-MSt

Les métasmectites préparées entre 600 et 800 °C à partir de la K24-STx-1 présentent une signature spectrale après traitement alcalin qui se rapproche du spectre infrarouge de la K24-STx-1 brute (Figure 83a). Ceci se traduit par la réapparition de la bande de vibration des δ Al-O à 920 cm^{-1} après traitement alcalin. Le traitement alcalin conduit donc à la dissolution de particules totalement déshydroxylées au détriment des particules partiellement déshydroxylées.

Le traitement alcalin des métasmectites préparées à partir de 900 °C entraîne quelques changements structuraux. En effet, la bande principale de vibration des Si-O à 1006 cm^{-1} dans le cas de K24-STx-1-MS1000 avant traitement alcalin, se déplace vers 986 cm^{-1} après traitement alcalin. De plus, pour chacune des métasmectites préparée entre 900 et 1000 °C, la bande de vibration des Si-O à 791 cm^{-1} baisse en intensité après traitement dans KOH (Figure 83b). Cette bande disparaît totalement après traitement dans NaOH (Figure 83c) ou KOH + NaOH (Figure 83d). Ces changements traduisent une altération des métasmectites et confirme l'ordre d'efficacité des solutions pour la dissolution des métasmectites, c'est à dire $\text{NaOH} > \text{KOH} + \text{NaOH} > \text{KOH}$.

b. Cas des Syn-1-MSt

Les analyses infrarouges réalisées sur les résidus solides des Syn-1-MSt confirment qu'au cours du traitement alcalin, il y a dissolution dans le cas des métasmectites obtenues entre 600 et 900 °C de particules totalement déshydroxylées au détriment des particules partiellement déshydroxylées (Figure 84). Les bandes caractéristiques de la vibration des Si-O à 790 et 725 cm^{-1} baissent en intensité après traitement dans le KOH (Figure 84b) ou disparaissent après le traitement dans NaOH (Figure 84c) ou KOH + NaOH (Figure 84d). Ces changements marquent l'altération des métasmectites et confirment l'agressivité des solutions de NaOH et KOH + NaOH vis-à-vis des métasmectites.

Les métasmectites fabriquées entre 950 et 1000 °C à partir de la Syn-1 ont une signature spectrale avant traitement alcalin différente de celles des métasmectites fabriquées entre 600 et 900 °C (Figure 84a). Cette différence justifie le comportement de ces métasmectites en milieux alcalins caractérisé par une chute de la proportion de Al relargué en solution, tandis que celle de Si continue d'augmenter. En effet, les spectres infrarouges des métasmectites de 950 et 1000 °C montrent la disparition de la bande des Si-O à 790 cm^{-1} après traitement alcalin. De plus, la bande principale de vibration des ν Si-O à 1028 cm^{-1} se déplace vers 990 cm^{-1} après traitement alcalin, tout en présentant une faible intensité. La bande de vibration des Si-O à 725 cm^{-1} présente également une faible intensité après traitement alcalin. Toutes ces modifications traduisent l'altération des métasmectites de 950 et 1000 °C, et particulièrement un fort relargage de Si.

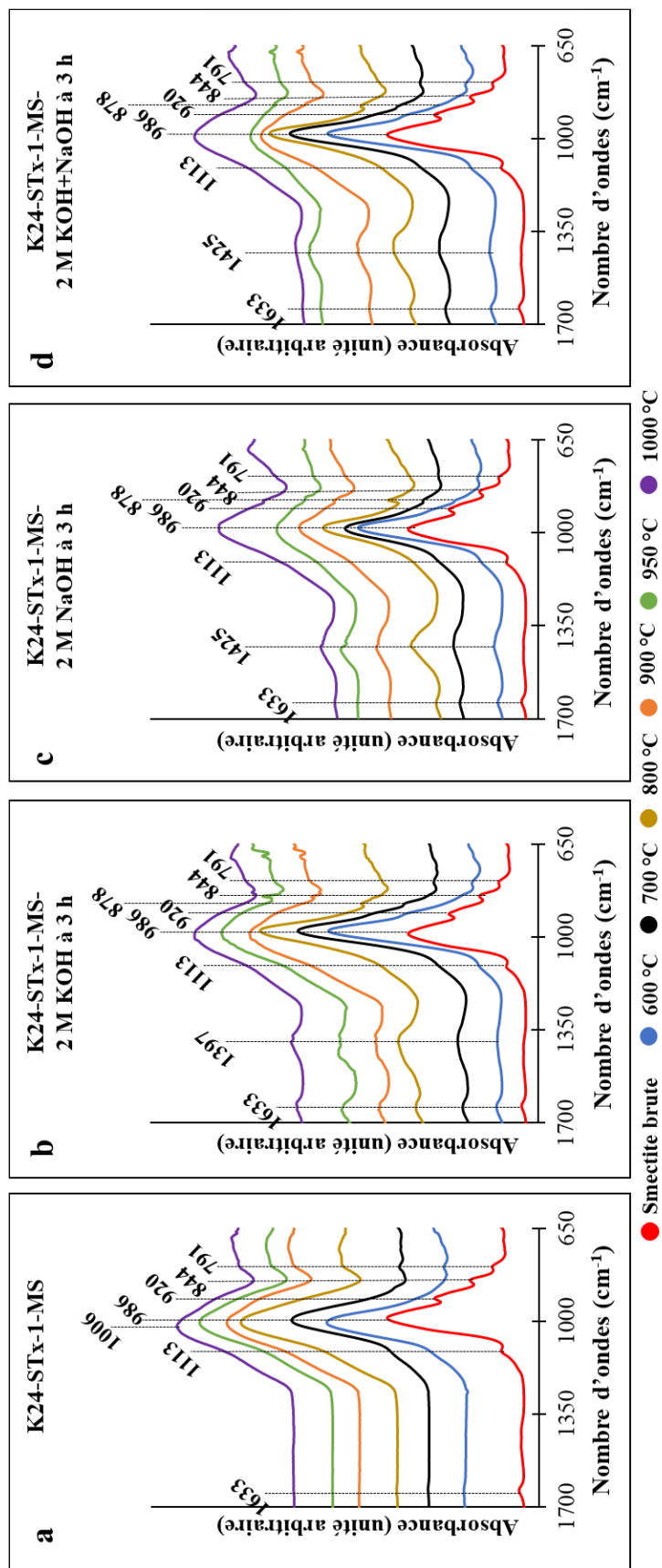


Figure 83 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) réalisée sur les résidus solides de K24-STx-1-MSt (a) (« t » représentant la température de déshydroxylation variant entre 600 et 1000 °C) après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (b), NaOH (c) et KOH + NaOH (d).

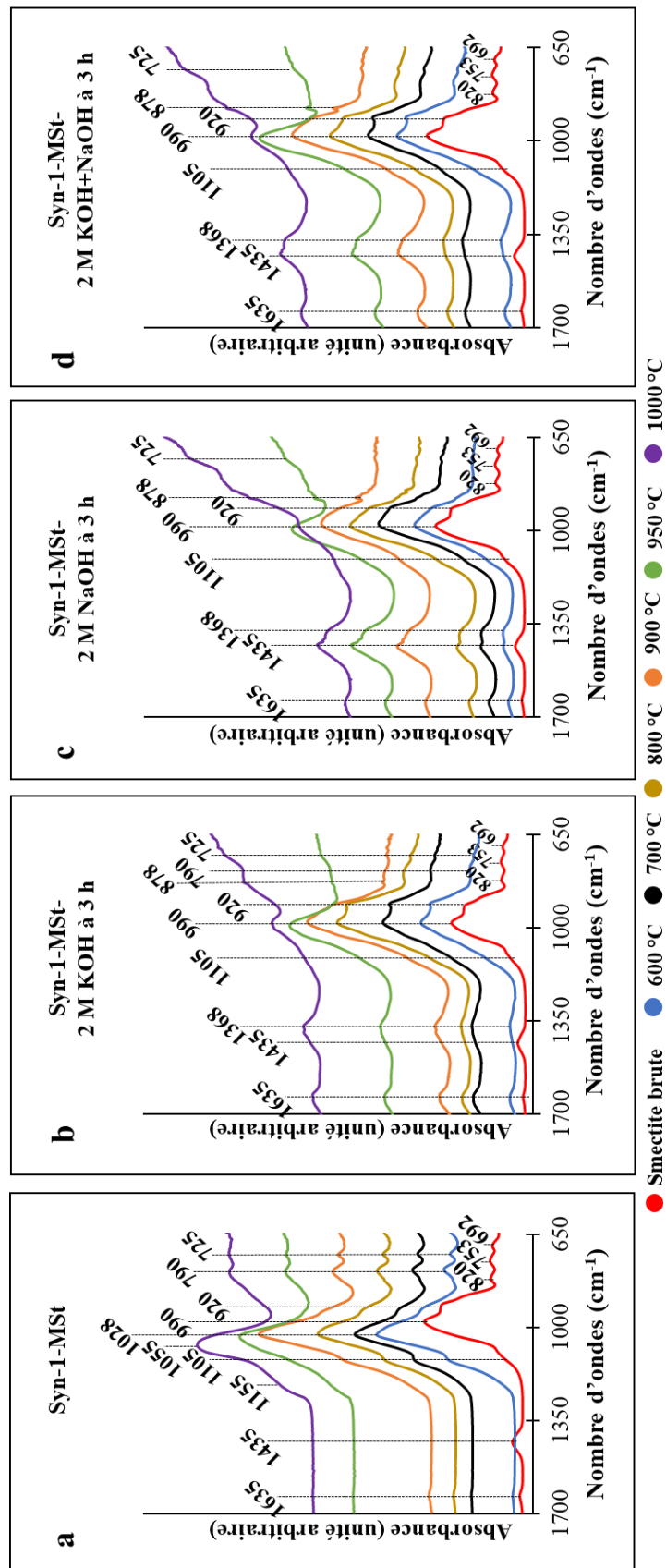


Figure 84 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) réalisée sur les résidus solides de Syn-1-MSt (a) (« t » représentant la température de déshydroxylation variant entre 600 et 1000 °C) après 3 h de traitement à 80 °C dans 2 M de KOH (b), NaOH (c) et KOH + NaOH (d).

Par exemple, les spectres infrarouges de la Syn-MS1000 après traitement alcalin présentent une structure totalement modifiée. La large bande de vibration des Si-O à 1055 cm^{-1} avec épaulement autour de 1155 cm^{-1} se déplace vers 990 cm^{-1} , et présente une faible intensité. Ces observations sont en accord avec les fortes quantités de Si mesurées en solutions alcalines (Figure 80). Ceci prouve que le traitement thermique à 1000 °C de la Syn-1 conduit à une forte activation des sites Si-O et une déstructuration totale de la métasmectite, ce qui entraîne le relargage plus important du Si au cours du traitement alcalin.

Conclusion partielle

Afin de comprendre et comparer la réactivité de métasmectites préparées à partir des smectites K24-STx-1 et Syn-1 chauffées entre 600 et 1000 °C , des traitements en milieux alcalins (2 M de KOH, NaOH ou KOH + NaOH) ont été réalisés. Une cinétique de dissolution a préalablement été menée sur la Syn-1-MS900. Ce travail préalable a montré qu'un plateau de dissolution est atteint en 3 h de traitement et que l'ordre d'efficacité des solutions alcalines pour la dissolution de la métasmectite est $\text{NaOH} > \text{KOH} + \text{NaOH} > \text{KOH}$. Ce travail a également montré que la dissolution de la Syn-1-MS900 est non stœchiométrique comme la dissolution de la Syn-1 sans traitement thermique en milieu alcalin. En revanche il semblerait que le traitement thermique à 900 °C de la Syn-1 ait pour effet de changer la dynamique de dissolution en milieux alcalins. Cela se manifeste par un relargage plus important de Al après traitement thermique, comparé à un relargage plus important de Si sans traitement thermique. L'explication de cette dynamique réside dans la spéciation du Al^{VI} en $\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Al}^{\text{V}} + \text{Al}^{\text{IV}}$ après traitement thermique, favorisant un relargage plus important de Al lors de l'attaque alcaline. L'étude comparative de réactivités des x-MSt révèle que la réactivité des métasmectites augmente avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Dans l'ensemble, les Syn-1-MSt sont plus réactives que les K24-STx-1-MSt quelle que soit la solution de traitement. Cela s'explique par la différence de SSA des smectites parentales ($134\text{ m}^2/\text{g}$ pour la Syn-1 et $113,7\text{ m}^2/\text{g}$ pour la K24-STx-1) et la taille des particules. Par ailleurs, selon la nature des smectites parentales, il existe une température de déshydroxylation où la réactivité en milieux alcalins de la métasmectite obtenue est maximale. La réactivité en milieux alcalins est maximale pour un traitement thermique à 800 °C dans le cas de la K24-STx-1 et 900 °C dans le cas de la Syn-1. Cependant à ces températures optimales de déshydroxylation, la K24-STx-1-MS800 est plus réactive que la Syn-1-MS900. Ceci s'explique par le fait que la déshydroxylation est quasi-totale dans le cas de la K24-STx-1-MS800, quand elle est partielle dans le cas de la Syn-1-MS900. Au-dessus des températures optimales de déshydroxylation, les concentrations de [Si] et [Al] diminuent en solutions alcalines dans le cas des K24-STx-1-MSt, quand seulement la concentration de [Al] diminue dans le cas des Syn-1-MSt. Ceci s'explique par la formation de phases alumineuses et / ou siliceuses inertes au cours du traitement thermique des smectites. L'identification de ces phases inertes n'a pas pu se faire dans cette étude à cause de la limite de détection des techniques de caractérisation réalisées. De ce fait, des caractérisations supplémentaires comme la RMN et la microscopie sont envisageables pour la suite de ce travail. Par ailleurs, les caractérisations structurales dans cette étude montrent globalement que pour les métasmectites préparées en dessous des températures optimales, le traitement alcalin a un « effet épurateur ». Au-dessus de ces températures optimales, le traitement alcalin entraîne des modifications structurales

DISCUSSION

I. Comparaison de réactivité des aluminosilicates

A partir des résultats obtenus précédemment sur le traitement alcalin des (méta)kaolinites et (méta)smectites, nous pouvons ici comparer leur réactivité en milieux alcalins. La comparaison peut être faite sur la base :

- (1) du taux de dissolution, c'est-à-dire la vitesse à laquelle se fait la dissolution. Les taux de dissolution des aluminosilicates sont calculés en se basant sur la concentration maximale d'éléments en solution (généralement le plateau des courbes de dissolution), normalisée au temps de traitement correspondant. Il est préférable de se baser pour le calcul des taux de dissolution sur des temps longs, de préférence lorsque l'équilibre de dissolution est atteint, puisqu'avant cette période le taux de dissolution peut être très variable. Cela s'explique par le fait qu'avant l'équilibre (plateau de dissolution), la morphologie du minéral change en permanence au cours de la dissolution (Köhler, Bosbach, et Oelkers 2005). Dans notre étude, la concentration maximale d'éléments en solution est atteinte en 20 min pour les métakaolinites, 3 h pour les métasmectites et SynKaol, 12 h pour KGa-1b et KGa-2 et 24 h pour Syn-1 et K24-STx-1 (Figure 85) ;
- (2) des proportions maximales de Al ou Si relarguées par les aluminosilicates. Les proportions maximales de Al ou Si relarguées par les aluminosilicates ont été calculées en se basant sur la concentration maximale de [Al] ou [Si] en solution (généralement le plateau des courbes de dissolution), normalisée aux concentrations initiales de [Al] ou [Si] dans les aluminosilicates (Figure 86).

Afin de réaliser une comparaison globale du comportement moyen d'une kaolinite en milieu alcalin, une moyenne des réactivités des kaolinites a été calculée à partir des données obtenues pour SynKaol, KGa-1b et KGa-2. De même, une moyenne des réactivités obtenues pour les smectites Syn-1 et K24-STx-1 a été calculée. La même démarche a été entreprise sur les métakaolinites et les métasmectites. Les comparaisons de réactivité dans cette partie du mémoire seront faites sur la base du Si relargué dans le NaOH, compte tenu du fait que :

- (i) pour certains aluminosilicates le relargage du Al est souvent influencé par la précipitation de phases alumineuses lors de leur traitement thermique (cf. Résultats- Chapitre 2 et Chapitre 4) ;
- (ii) la solution la plus efficace pour la dissolution des aluminosilicates est le NaOH ;
- (iii) les concentrations rapportées dans la littérature sont généralement celles du Si relargué en solution.

1. Comparaison de réactivité entre kaolinite et smectite

La kaolinite affiche un taux de dissolution 4 fois plus important que celui de la smectite (Figure 85). Cette différence observée ici est similaire à ce qui est rapporté dans le peu de littérature disponible sur la comparaison de réactivité entre kaolinite et smectite en milieux alcalins (Bauer et Berger 1998; He, Makovicky, et Osbaeck 1994). Cependant, en considérant uniquement les proportions maximales de Si relargué dans le NaOH, il y a une différence de 7 % entre la smectite et la kaolinite (Figure 86). Ainsi la smectite est en mesure de relarguer en solutions alcalines, une proportion de Si et Al équivalente voire supérieure à celle relarguée par la kaolinite. Cela n'avait pas encore été mis en évidence dans la littérature car jusqu'alors, les

comparaisons de réactivité entre la kaolinite et la smectite ont été réalisées soit sur la base du taux de dissolution, soit sur la concentration d'élément [Si] relargué en solution (Bauer et Berger 1998). La kaolinite et la smectite n'ayant pas les mêmes concentrations initiales de [Si] et [Al], il semble plus judicieux de comparer leur réactivité sur la base d'une normalisation entre les concentrations relarguées en solution et les concentrations initiales dans les matériaux. Ainsi, en normalisant les concentrations rapportées dans les travaux de Bauer et Berger (1998), il y a un écart de 3 % de Si relargué dans du KOH en faveur de la smectite en comparaison avec la kaolinite (Figure 87.a). Cela confirme le fait que les réactivités entre smectite et kaolinite peuvent être équivalentes. Par ailleurs, il est difficile de directement comparer les concentrations que nous observons dans le cadre du traitement dans KOH avec ceux de Bauer et Berger (1998) car les protocoles de dissolutions et les rapports solide / liquide sont différents. A cela s'ajoute le fait que dans notre étude, l'équilibre de dissolution des smectites n'est pas atteint malgré les 24 h de traitement dans le KOH (cf. Résultats-Chapitre 3).

2. Comparaison de réactivité après traitement thermique : cas des métakaolinites et métasmectites

Les aluminosilicates présentent une augmentation de leur taux de dissolution quand ils sont traités thermiquement (Figure 85). Dans le cas des métakaolinites par exemple, après un traitement thermique à 600 °C, il y a 19 fois plus de Si relargué en solution par rapport au matériau sans traitement thermique. Après un traitement thermique à 600 °C, ce facteur est égal à 4 dans le cas des métasmectites. Quoiqu'il en soit, après traitement thermique, le taux de dissolution des métakaolinites est largement supérieur à celui des métasmectites. Garg et Skibsted (2019a) dans une étude similaire sur des méta-argiles rapportent un taux de dissolution pour une métakaolinite de 700 °C, 12 fois plus grand que celui d'une métasmectite de 800 °C. Les températures de 700 °C et 800 °C correspondent aux températures de déshydroxylation optimales respectivement pour la kaolinite et la smectite dans leur étude. En comparaison avec notre étude, les écarts sont sensiblement du même ordre de grandeur. En effet, dans notre cas, le taux de dissolution de la métakaolinite de 700 °C est 9 fois plus grand que celui de la métasmectite de 800 °C. Cependant en se basant sur les proportions maximales de Si relargué dans le NaOH (Figure 86), il y a environ 13 % de différence entre la métakaolinite de 700 °C et la métasmectite de 800 °C. Comme observé dans le cas des aluminosilicates sans traitement thermique, la métasmectite est en mesure de relarguer en solutions alcalines, une proportion d'élément (Si et / ou Al) équivalente voire supérieure à celle relarguée par la métakaolinite mais pas à la même température de traitement. C'est également ce que montre les données de Garg et Skibsted (2019a) si nous normalisons les concentrations de [Si] relargués en solution avec les concentrations initiales dans les méta-argiles (Figure 87.b). Les données de ces auteurs montrent que la métasmectite de 800 °C est en mesure de relarguer 1,8 fois plus de Si que la métakaolinite de 700 °C après traitement alcalin à 25 °C.

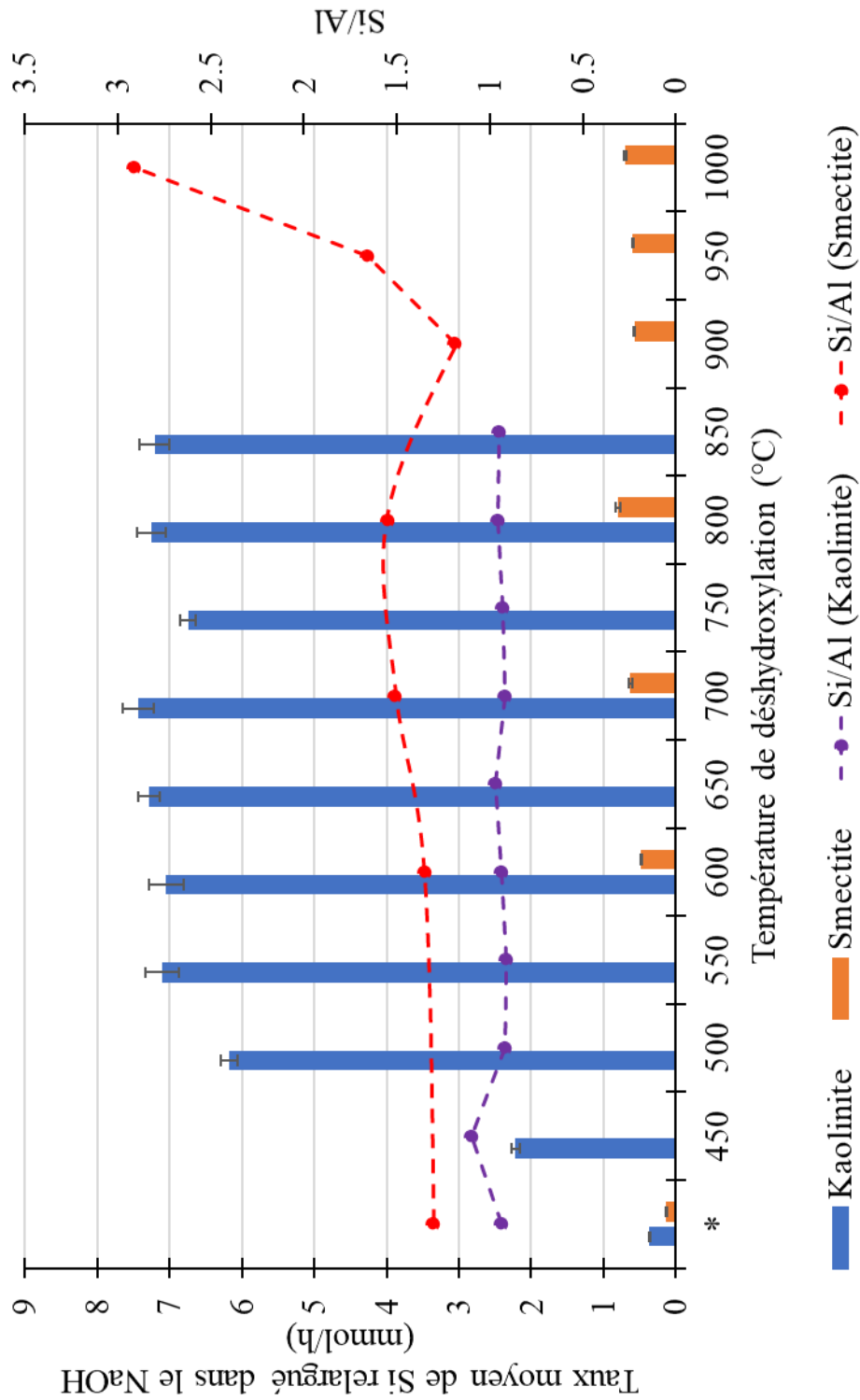


Figure 85: Taux moyen de dissolution des aluminosilicates dans 2 M de solutions alcalines à 80 °C. (a) Taux moyen de silicium relargué dans 2 M NaOH par des aluminosilicates. * = sans traitement thermique c'est-à-dire cas de la kaolinite et la smectite. Les lignes reliant les points donnent une idée de l'évolution du rapport Si/Al mais n'ont aucune signification mathématique.

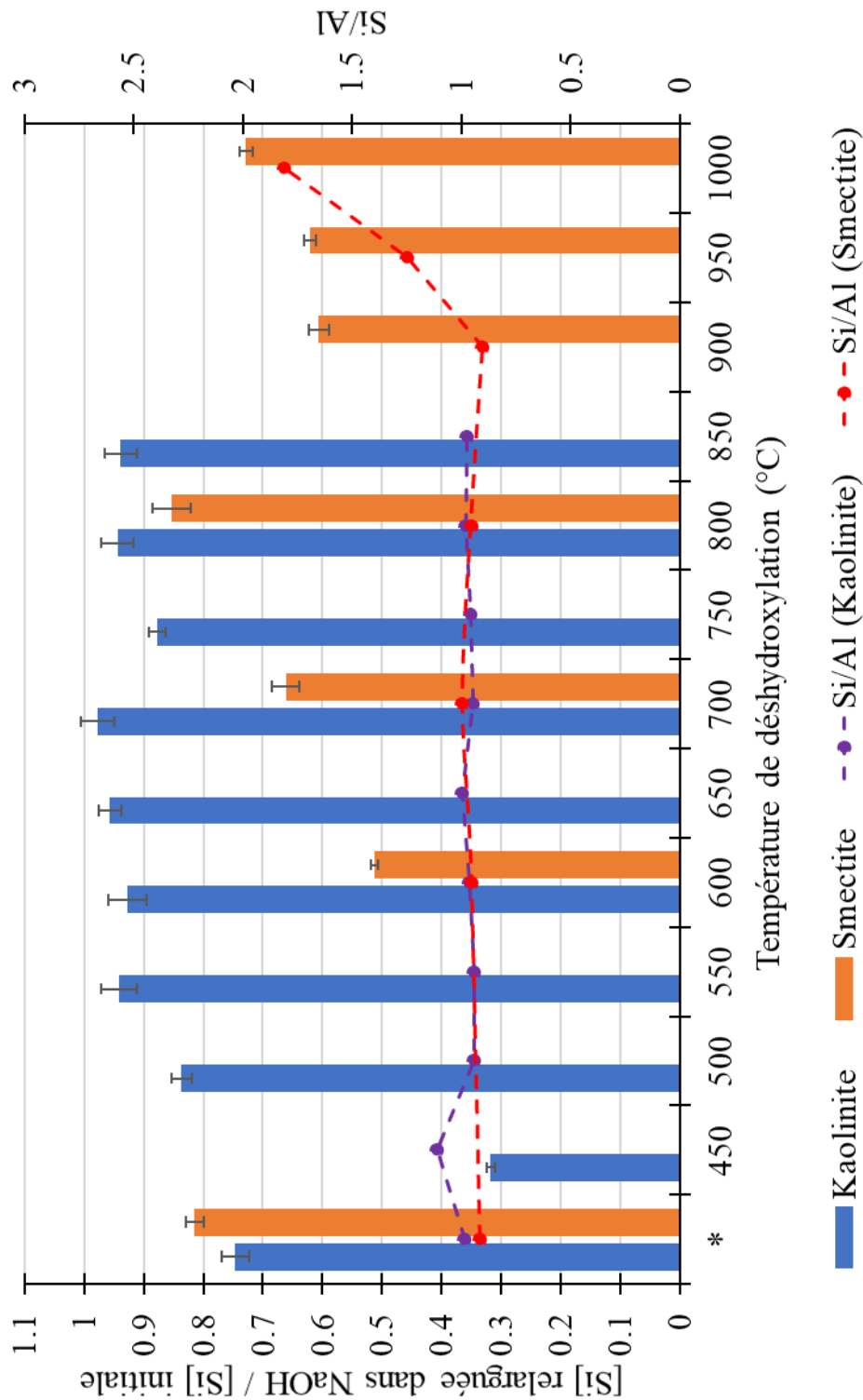


Figure 86: Réactivité maximale des aluminosilicates dans 2 M de solutions alcalines à 80 °C.
 (a) Proportion maximale de silicium relargué dans 2 M NaOH par des aluminosilicates.
 * = sans traitement thermique c'est-à-dire cas de la kaolinite et la smectite. Les lignes reliant les points donnent une idée de l'évolution du rapport Si/Al mais n'ont aucune signification mathématique. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Si] dans les méta-argiles sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des argiles.

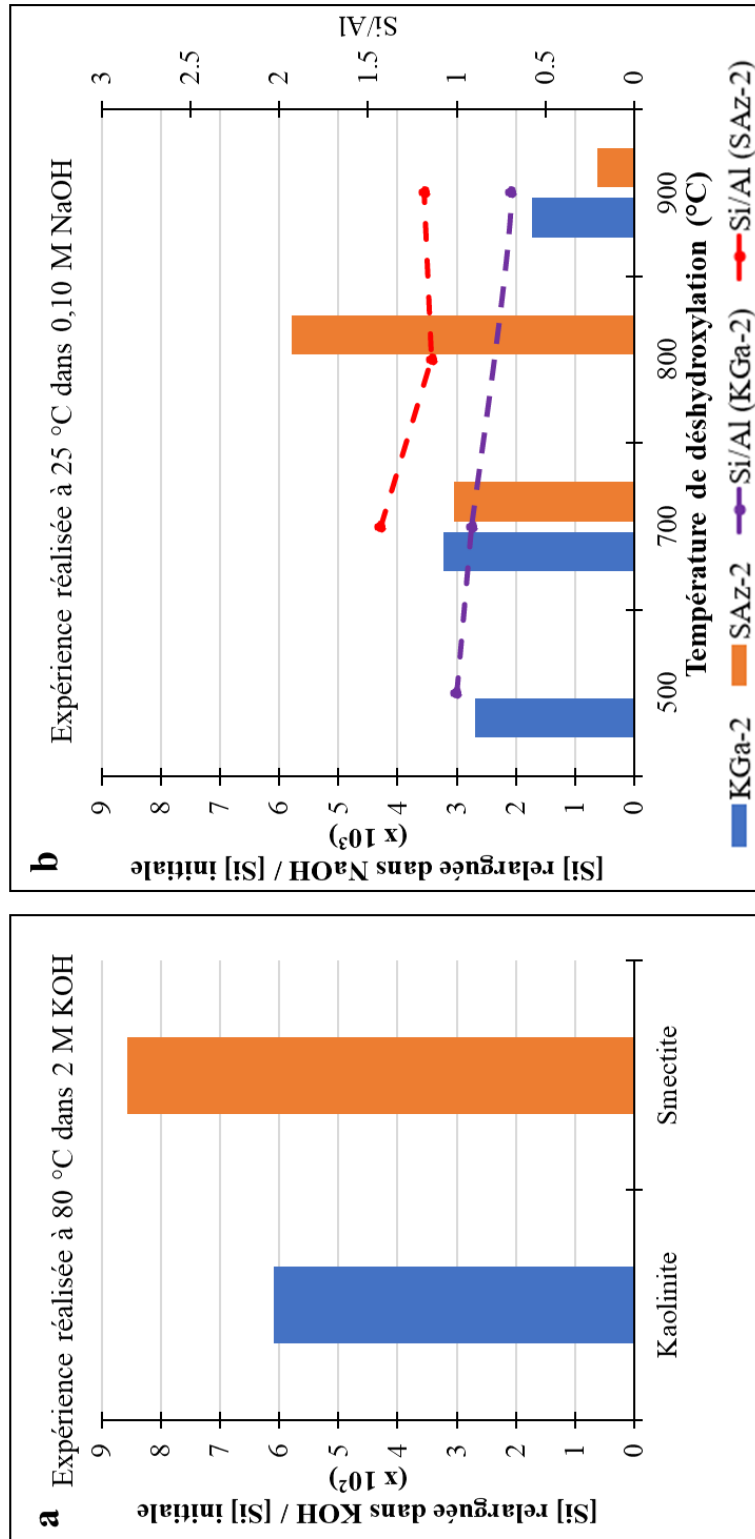


Figure 87 : Réactivité d'aluminosilicates en milieux alcalins d'après certains auteurs : (a) Bauer et Berger (1998), (b) Garg et Skibsted (2019a), KGa-2 = kaolinite de référence, SAz-2 = montmorillonite de référence. Les lignes reliant les points donnent une idée de l'évolution du rapport Si/Al mais n'ont aucune signification mathématique. Les proportions présentées ici ont plus une valeur qualitative que quantitative car les concentrations initiales de [Si] dans les méta-argiles sont théoriques et calculées à partir du taux de déshydroxylation des argiles.

In fine, les comparaisons de réactivité entre la kaolinite et smectite montrent que sans ou avec traitement thermique, le taux de dissolution des (méta)kaolinites est largement supérieur à celui des (méta)smectites. La différence des taux de dissolution peut être attribuée aux structures respectives des kaolinites et smectites (1:1 vs 2:1) comme le rapporte Bauer et Berger (1998). En effet, ces auteurs affirment que les sites alumineux (en d'autres termes principalement la couche octaédrique) sont les plus réactifs en milieux alcalins. Ceci s'observe également dans notre étude où l'aluminium reste l'élément le plus relargué par les aluminosilicates en solution ($\text{Si}/\text{Al} < 0,97$ dans le cas des kaolinites et $\text{Si}/\text{Al} < 1,85$ dans le cas des smectites ; Figure 85). En se basant donc sur le fait que les sites alumineux sont garants de la réactivité des aluminosilicates en milieu basique, Bauer et Berger (1998) considèrent que la position de la couche octaédrique prise « en sandwich » entre les couches tétraédriques dans le cas de la smectite, limite la réactivité de celle-ci. En revanche dans le cas de la kaolinite, ces sites alumineux que représente la couche octaédrique sont directement accessibles, justifiant son fort taux de dissolution en milieux alcalins.

La différence de structure justifie également les différents taux de dissolution observés dans le cas des méta-argiles. Par ailleurs, le traitement thermique occasionne du désordre dans la structure de l'aluminosilicate (cf. caractérisation des métakaolinites et métasmectites en matériels et méthodes). De plus, il y a deux fois plus d'hydroxyle dans la kaolinite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) que dans la smectite ($(\text{Na})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). De ce fait, le désordre occasionné par le traitement thermique sera beaucoup plus important dans la métakaolinite en comparaison avec le désordre dans la métasmectite. Dans notre étude nous avons démontré que plus il y a de désordre dans la structure de l'aluminosilicate, plus sa réactivité augmente (cf. Résultat-Chapitre 2 et Chapitre 4). Cela justifie donc les forts taux de dissolution des métakaolinites comparés aux métasmectites.

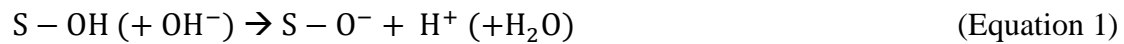
Une autre hypothèse justifiant la différence des taux de dissolution serait la stabilité des (méta)kaolinites et (méta)smectites en milieu alcalin. La kaolinite cristallisant en milieux acides ($1 \leq \text{pH} \leq 6,5$), et la smectite en milieux basiques ($10 \leq \text{pH} \leq 11$) (cf. synthèse de sources aluminosilicatées en matériels et méthodes ou les travaux de Jaber et al (2013)), cela implique que les (méta)kaolinites sont beaucoup plus instables en milieux alcalins que les (méta)smectites. Ceci a donc pour conséquence d'accélérer la dissolution des (méta)kaolinites en milieux alcalins.

Bien que les taux de dissolutions soient largement différents entre les aluminosilicates, les proportions d'éléments relargués en solution sont relativement équivalentes.

II. Mécanisme de dissolution des aluminosilicates

Plusieurs similitudes au cours du traitement alcalin permettent de déduire que le mécanisme de dissolution des méta-argiles suit globalement celui des argiles parentales (cf. Résultat-Chapitre 2 et Chapitre 4). Par ailleurs, l'effet du cation K^+ et / ou Na^+ a également été remarqué au cours de la dissolution. Considérant que les méta-argiles réagissent de façon identique aux argiles parentales, nous nous pencherons donc dans les paragraphes qui suivent sur les mécanismes de dissolution de la kaolinite et la smectite.

La dissolution en milieux alcalins est définie comme étant la résultante d'une augmentation de sites déprotonés à la surface d'un minéral, ce qui témoigne d'un transfert d'espèces chimiques se produisant à l'interface entre le minéral et la solution aqueuse (Stumm 1997; Stumm et Furrer 1986). Stumm et Wollast (1990) propose la réaction suivante :



où S-OH représentant la surface d'un groupe hydroxyle.

En se basant sur cette réaction, les données acquises au cours de cette thèse et les données de la littérature, nous pouvons proposer un mécanisme de dissolution aussi bien pour la kaolinite que pour la smectite.

1. Dissolution de la kaolinite

Le suivi du rapport Si/Al en solution (cf. Résultat-Chapitre 1) a montré que l'aluminium est l'élément le plus rapidement relargué par les kaolinites et ce, dès la première heure de traitement alcalin. De même, des études récentes de simulation en dynamique moléculaire ont démontré qu'il y a dès la première nanoseconde de traitement alcalin du Al libéré par la couche octaédrique de la kaolinite (Naderi Khorshidi et al. 2018). En revanche dans le même laps de temps, les auteurs de cette simulation rapportent qu'aucun changement n'est noté au niveau de la couche tétraédrique. Ces premiers détails nous orientent donc sur le fait que la couche octaédrique est la première à s'altérer au cours du traitement alcalin.

Bien que la dissolution soit assurée par les OH⁻ (Equation 1), les cations Na⁺ ou K⁺ semblent être des paramètres clés dans le mécanisme de dissolution. En effet, notre étude a montré qu'en présence du K⁺, la dissolution est isotrope et affecte de façon uniforme l'ensemble des particules de kaolinite. A la suite de cette dissolution, il est à peine possible de discerner les contours des particules tant les bords sont affectés par la dissolution. La surface de base semble également affectée par la dissolution car elle devient moins nette après traitement alcalin dans le KOH. En présence de Na⁺ en revanche, la dissolution est anisotrope et se fait de façon orientée. Dans ce cas-ci, les surfaces de base et de bords des particules de kaolinites semblent préservées (cf. Résultat-Chapitre 1).

L'orientation de la dissolution serait liée à la structure des kaolinites. La dissolution suivrait les défauts structuraux tels que les dislocations, ou encore le long des sites octaédriques dans lesquels l'aluminium est vacant. Comme précédemment mentionné c'est la première fois que ce mécanisme de dissolution est observé pour les kaolinites (cf. Résultat-Chapitre 1). Les auteurs ayant observé des dissolutions orientées similaires chez certains phyllosilicates comme les micas et smectites, expliquent que ce mécanisme de dissolution consiste en une dissolution de groupe TOT, initiée au bords des particules et favorisée par les dislocations dans ces phyllosilicates (Brandt et al. 2003; Kurganskaya et al. 2012; Kuwahara 2008). Cependant, ce mécanisme de dissolution ne pourrait en aucun cas expliquer les dissolutions orientées observées dans notre étude. En effet, une dissolution successive de TO dans notre cas impliquerait qu'au cours de la dissolution il y a au minimum un octaèdre et un tétraèdre qui se dissolvent. Ceci va en contradiction avec les données RMN MAS acquises au cours de notre étude. Notre étude prouve que des réorganisations structurales dans la kaolinite se produisent après traitement alcalin. Le Al^{VI} majoritaire dans les kaolinites (≈ 99 %) se transforme progressivement en Al^{IV} après traitement alcalin (cf. Résultat-Chapitre 1). L'absence de Al^V dans la structure des résidus de traitement de la kaolinite, révèle qu'il y a au cours de la

dissolution au minimum 2 voisins du Al dans l'octaèdre qui sont libérés en solution. En d'autres termes, au cours de la dissolution de la kaolinite, ce n'est pas tout un octaèdre de la couche octaédrique qui va se dissoudre d'un coup, mais seulement une partie de l'octaèdre. Par ailleurs, si la dissolution est assurée par les OH⁻, le fait que la dissolution soit préférentiellement anisotrope et orientée en présence du Na⁺, ou isotrope en présence de K⁺, reste à ce jour une question ouverte. En effet c'est la première fois qu'un tel constat est souligné dans le cadre de la dissolution des aluminosilicates.

A partir de toutes les informations qui précèdent, nous suggérons qu'à l'origine, la dissolution de la kaolinite est induite par la déprotonation des groupes Al-OH de la couche octaédrique, aussi bien en présence de K⁺ que de Na⁺. La couche tétraédrique étant négativement chargée et ne présentant aucun proton, elle ne réagit quasiment pas en milieu basique. La déprotonation successive des groupes Al-OH de la couche octaédrique conduit à une augmentation de sites de type aluminols déprotonés (Al-O⁻), avant que les premiers Al soient finalement libérés en solution par la couche octaédrique (Huertas et al. 1999). Une fois les premiers Al libérés en solution, la structure de la kaolinite est vulnérable à la dissolution. Il s'en suit ainsi la libération du Si en solution.

En présence du K⁺, du fait de sa grande taille (1,38 Å), aucune interaction n'est faisable avec la structure de la kaolinite. Par conséquent, la dissolution des particules est assurée par les OH⁻ et reste circonscrite aux surfaces de bords où se retrouveront l'essentiel des Al^{IV} (Figure 88). Cependant il est possible que la dissolution concerne tout un feuillet (monolayer), ce qui justifierait le fait que les surfaces de bases soient moins nettes après traitement dans le KOH. La dissolution d'un feuillet a déjà été rapportée dans le cadre de la dissolution de chlorite par certains auteurs (Brandt et al. 2003).

Contrairement au K⁺, le Na⁺ a une taille sensiblement égale à celle d'un groupe OH interne stabilisant la structure de la kaolinite (1 Å pour Na⁺ et 0,96 Å pour OH⁻). Il peut par conséquent interagir avec la structure de la kaolinite en s'y immisçant au cours du traitement alcalin, créant ainsi un chemin préférentiel de dissolution pour les OH⁻. Ce chemin préférentiel se traduit donc par des dissolutions orientées le long des sites octaédriques dans lesquels l'aluminium est vacant (Figure 89).

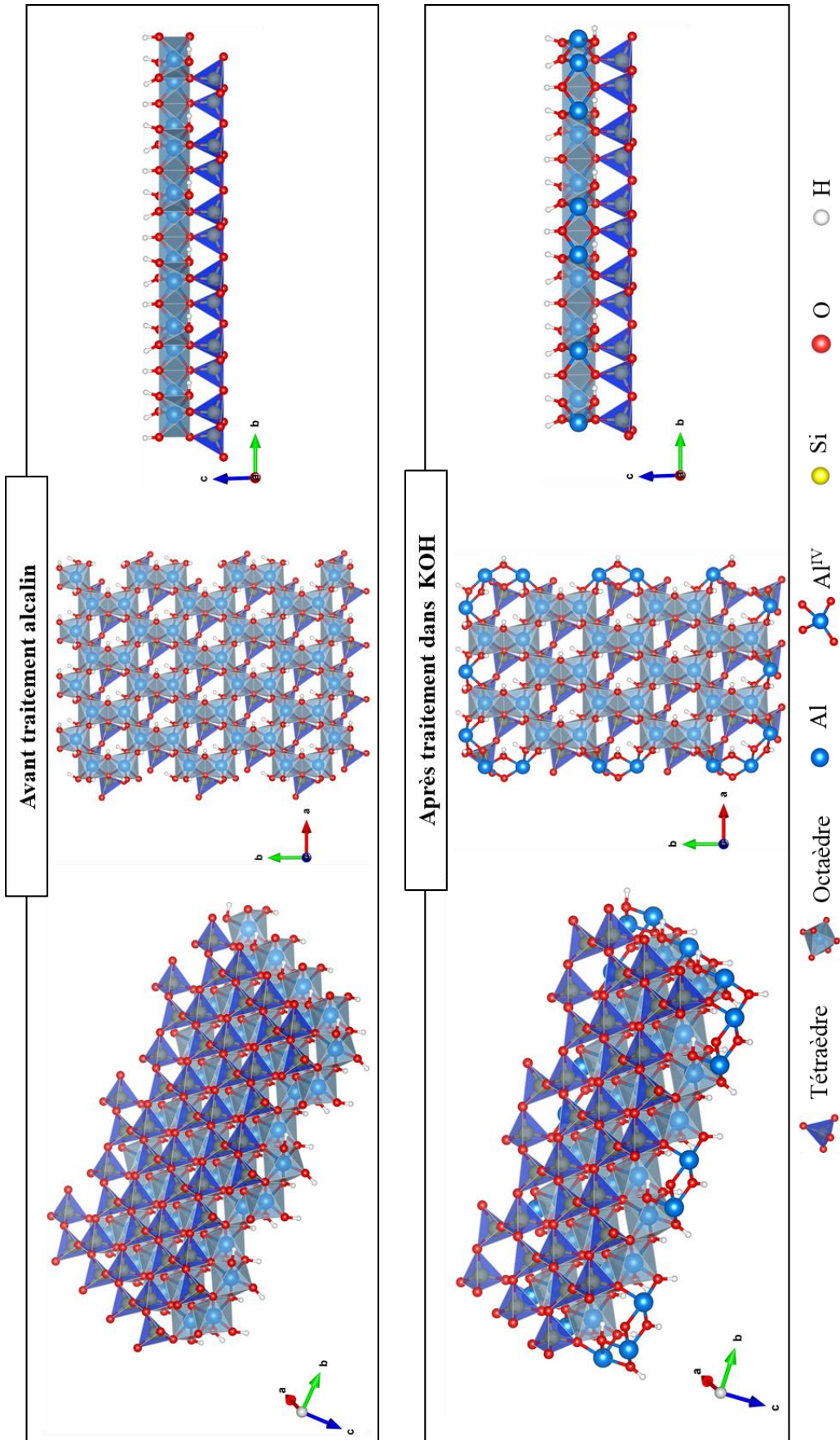


Figure 88 : Structure de la kaolinite sous différents angles avant et après traitement dans KOH.

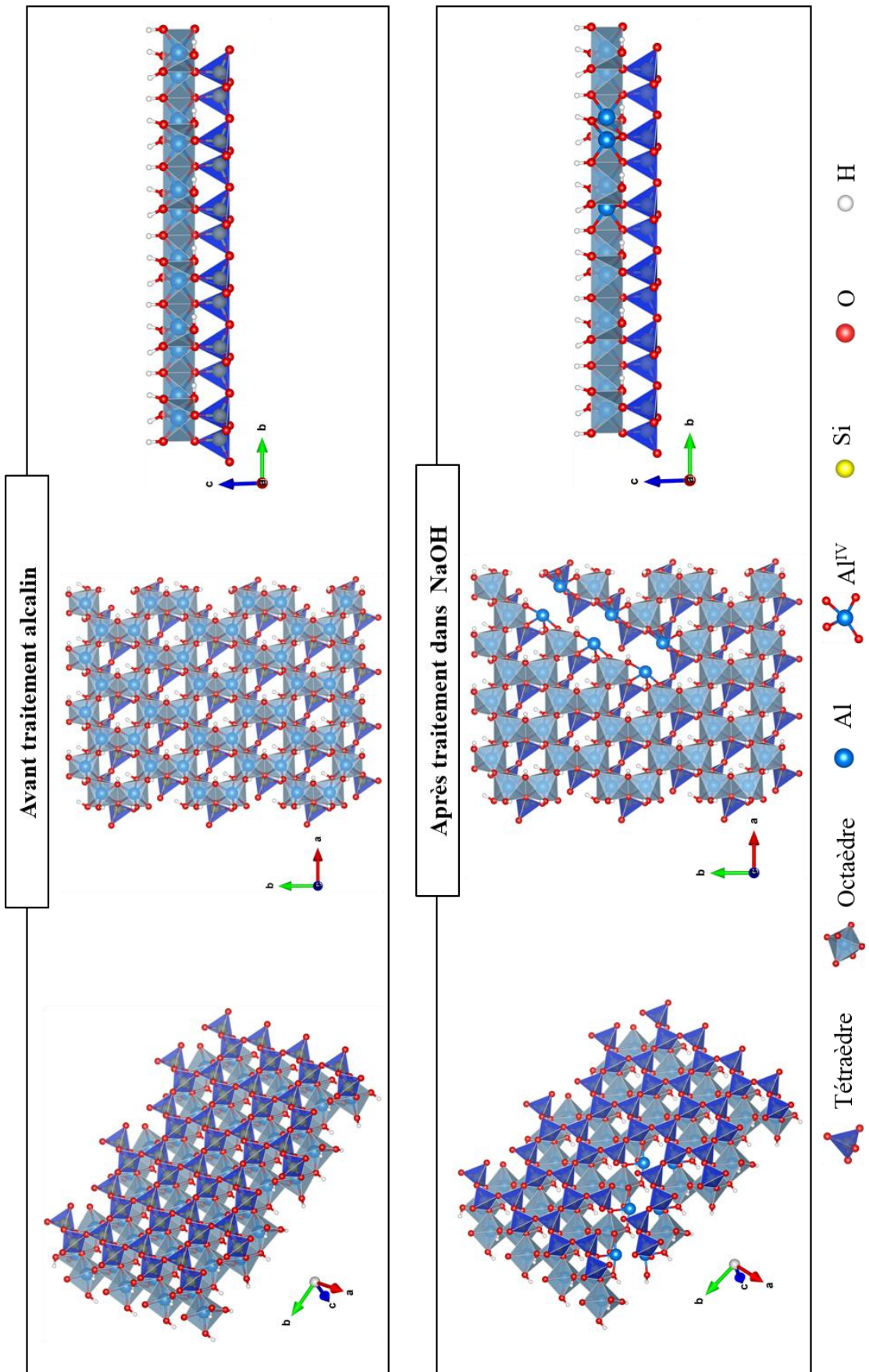


Figure 89 : Structure de la kaolinite sous différents angles avant et après traitement dans NaOH.

2. Dissolution de la smectite

Considérant l'équation de dissolution en milieux alcalins de Stumm et Wollast (1990) (Equation 1), la dissolution de la smectite serait contrôlée et initiée par sa couche octaédrique comme l'affirment Bauer et Berger (1998). Le modèle de dissolution d'une montmorillonite en milieu alcalin proposé par Huertas et al. (2001), prouve qu'il y a une proportionnalité entre le taux de dissolution et la concentration de surfaces complexes $Al-O^-$. En effet ces auteurs montrent que le taux de dissolution augmente avec l'augmentation des sites $Al-O^-$. Ainsi, comme dans le cas de la kaolinite, la dissolution de la smectite est occasionnée par une déprotonation des groupes $Al-OH$ de la couche octaédrique. Puisque la couche octaédrique est enclavée entre les couches tétraédriques, le seul moyen pour les ions OH^- d'y accéder pour assurer la dissolution est de passer par les bords de la structure. Yokoyama et al. (2005) dans leur étude sur la dissolution d'une montmorillonite en milieu alcalin rapportent que le taux de dissolution aux sites de bords est 140 fois supérieur à celui des sites de surface. Ainsi, la dissolution de la smectite se fait essentiellement par ses sites de bord.

L'accessibilité de l'espace interfoliaire des smectites nous mène à se poser des questions quant à son rôle au cours de la dissolution en milieu alcalin. Les couches tétraédriques de la smectite étant chargées négativement, elles ne réagissent en conséquence presque pas en milieu basique. Par conséquent, en se plaçant à l'échelle des OH^- qui assurent la dissolution, il n'y a quasiment pas de différence selon qu'ils se trouvent dans l'espace interfoliaire ou en dehors de cet espace (au niveau des surfaces de base par exemple). L'espace interfoliaire dans ce cas-ci ne contribue donc pas à accélérer ou amplifier la dissolution de la smectite. Dans le même sens, certains auteurs ont observé que normalisés à la surface spécifique (SSA_{BET}), les taux de dissolution des smectites et illites sont très différents tandis que normalisés à la surface des sites de bords (ESA), ces taux de dissolution sont équivalents (Rozalén et al. 2008). Cela s'explique par le fait que la SSA_{BET} généralement mesurée à partir de gaz (N_2), ne témoigne que des surfaces externes et reste questionnable quant à la différence de surface que peuvent occuper l'eau (en occurrence la solution alcaline) et le gaz (Bauer et Berger 1998; Rozalén et al. 2008). En revanche, le fait que les smectites et illites affichent des taux de dissolution équivalents après normalisation aux ESA confirme que :

- (1) la dissolution des TOT en milieux alcalins est essentiellement réalisée aux sites de bords ;
- (2) l'espace interfoliaire des TOT ne participe pas à la dissolution puisque la différence entre l'illite et la smectite est l'accessibilité de leur espace interfoliaire.

***In fine*, les dissolutions de la kaolinite et la smectite sont initiées et régulées au niveau de leur couche octaédrique, seule zone de vulnérabilité de leur structure en milieu basique.**

**CONCLUSION
GENERALE,
PERSPECTIVES ET
PROPRIETE
ANTIFEU DES
GEOPOLYMERES**

Conclusion générale & Perspectives

Le travail effectué au cours de ces trois années de thèse a permis de mieux comprendre les processus et mécanismes de dissolution des aluminosilicates en milieux alcalins. Les questions du début de la thèse ont trouvé des réponses et soulevé de nouvelles questions qui nécessitent des expérimentations et caractérisations supplémentaires.

En effet nous avons démontré que la réactivité des aluminosilicates en milieux alcalins dépend essentiellement de trois paramètres clés que sont la nature de l'aluminosilicate, la température de déshydroxylation et la nature du cation alcalin. Concernant la nature de l'aluminosilicate, notre étude a montré que la réactivité des kaolinites augmente lorsque leur cristallinité est faible et que la taille moyenne des particules diminue. Dans le cas des smectites, les réactivités sont relativement équivalentes mais les taux de dissolution diffèrent selon la taille moyenne des particules. Lorsque les particules sont de petite taille, le taux de dissolution des smectites augmente. La réactivité des aluminosilicates augmente également avec l'augmentation de la température de déshydroxylation. Cependant, selon la nature de l'aluminosilicate, il existe une température optimale où la réactivité est maximale. Dans notre étude nous avons mis en évidence les températures de 550 °C pour les kaolinites et 800 °C pour les smectites. Enfin, la réactivité des aluminosilicates augmente selon la nature du cation alcalin présent dans la solution de traitement. Nous avons observé que la réactivité des aluminosilicates est plus importante en présence du Na^+ à cause de sa forte énergie de dissociation. En revanche, la présence du K^+ limite la réactivité des aluminosilicates.

Ce travail de thèse a également permis de mettre en évidence selon le cation alcalin, deux mécanismes de dissolution qui n'ont jamais encore été soulignés dans la littérature. Il s'agit d'une dissolution isotrope et homogène en présence du K^+ , et d'une dissolution anisotrope et orientée en présence du Na^+ . Ces mécanismes ont été observés au cours de la dissolution des kaolinites et métakaolinites. Compte tenu de la situation sanitaire relative au COVID-19, dans notre étude sur les smectites et métasmectites, nous n'avons pas été capables de réaliser des études microscopiques. Ces études auraient permis de démontrer que la dissolution isotrope dans le KOH et anisotrope dans le NaOH, concerne aussi bien les argiles de type 1:1 que 2:1. Certains auteurs ont déjà démontré la présence de puits de dissolution au cours du traitement alcalin d'argiles de type 2:1 dans le NaOH (Kurganskaya et al. 2012; Kurganskaya et Lutge 2013; Kuwahara 2008; Yokoyama et al. 2005). En revanche aucune étude microscopique sur la dissolution des argiles de type 2:1 dans le KOH n'existe dans la littérature en vue d'une confrontation avec les nombreuses études microscopiques sur la dissolution dans le NaOH. Confirmer des mécanismes de dissolution différents en présence de K^+ et Na^+ pour tout type d'argile constitue ainsi un champ de recherche intéressant pour la suite de cette thèse. Par ailleurs, en vue de mieux comprendre la dissolution orientée et les puits de dissolution au niveau des résidus du traitement des kaolinites et métakaolinites dans le NaOH, des caractérisations en microscopie à force atomique (AFM) ont récemment débuté, et mériteraient d'être poursuivies dans la suite de cette thèse. Ces caractérisations nous donneront les dimensions des puits ainsi que les différentes directions selon lesquelles la vitesse de dissolution des particules est maximale. Ces caractérisations pourraient également être étendues à l'étude de dissolution des smectites et métasmectites dans un souci de comparaison entre argiles de types 2:1 et 1:1.

Le traitement alcalin des aluminosilicates crée des modifications structurales. Dans le cas des kaolinites, nous avons démontré qu'il y a des modifications qui s'opèrent au niveau de la couche

octaédrique avec un changement progressif de coordination de l'aluminium au cours du temps de traitement. Il passe ainsi de Al^{VI} avant traitement alcalin à Al^{VI} et Al^{IV} après traitement alcalin. Par ailleurs, les caractérisations RMN des kaolinites brutes, notamment celle de la kaolinite synthétique, nous ont permis de mettre en évidence du Al^{IV} initialement présent en faible proportion dans les kaolinites. Ainsi il est possible, contrairement à ce qui est mentionné dans la littérature, que le Al^{IV} dans les kaolinites brutes ne soit pas seulement dû à la présence de phases annexes, mais également lié à des défauts structuraux dans les kaolinites. Au cours des études de réactivité des métakaolinites, smectites et métasmectites, nous n'avons pas eu l'opportunité de réaliser des caractérisations structurales MAS-RMN. Ces caractérisations, notamment celle du silicium et de l'aluminium sont nécessaires pour une meilleure compréhension de l'impact du traitement alcalin sur ces sources aluminosilicatées. C'est d'ailleurs ce que montrent les études récentes de Garg et Skibsted (2019b) sur des aluminosilicates différents des nôtres. Il serait davantage challengeant de réaliser dans le cadre des études de dissolution des smectites et méta-argiles, des simulations en dynamique moléculaire comme l'ont réalisé certains auteurs sur les kaolinites (Naderi Khorshidi et al. 2017, 2018). Ces simulations serviraient à la compréhension du mécanisme de dissolution de ces aluminosilicates, particulièrement à travers le mouvement des atomes de Si et Al pendant le traitement alcalin. Cela constitue donc une perspective d'étude pour la suite de cette thèse.

Au cours du traitement alcalin des métasmectites obtenues entre 900 et 1000 °C, nous avons souligné une diminution de la proportion d'éléments relargués en solution. Bien que cette diminution d'éléments en solution se justifie par la formation de phases alumineuses et / ou siliceuses au cours du traitement thermique des smectites, nous n'avons pas été capables d'identifier ces dites phases. Ceci relève sûrement de la limite de détection des techniques de caractérisation employées au cours de la thèse. Nous suggérons donc des techniques de caractérisation plus fines comme le MET... capables de détecter de fines particules pour la suite.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons également mené des études de synthèse minérale, et avons réussi à suivre le processus de cristallisation d'une kaolinite synthétique, tout en optimisant son temps de synthèse à trois jours. Aussi, pour une meilleure compréhension du comportement en milieu alcalin de cette kaolinite synthétique, des caractérisations structurales supplémentaires comme la spectroscopie infrarouge all range, etc... sont envisageables.

In fine, au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur le rôle de : la nature de l'aluminosilicate, la température de déshydroxylation et la nature du cation lors du traitement alcalin. Le rôle d'autres paramètres clés comme : le rapport solide-liquide, la température de la solution de traitement (25 °C par exemple) ou encore la concentration de la solution de traitement mériteraient d'être évalués pour la suite de ces travaux de thèse. Toutes ces données contribueraient à une caractérisation plus accrue et une meilleure compréhension du comportement des aluminosilicates en milieux alcalins. Ces données pourraient servir à l'élaboration d'un abaque de réactivité des aluminosilicates, aiguillant ainsi le choix d'un aluminosilicate et les paramètres de traitement alcalin adéquats pour toutes réactions de géopolymérisation.

Propriété antifeu des géopolymères

Ce travail de thèse inscrit dans le projet INIFUGE avait pour but de se focaliser uniquement sur la caractérisation de matières premières servant à l'élaboration de géopolymères avec des propriétés antifeu. Ainsi, dans la continuité de ce travail, Petlitckaia et al. (2020) du laboratoire IRCER ont formulé des géopolymères et évalué leur propriété antifeu. Les travaux de ces collaborateurs présentent une application des matières premières minérales aluminosilicatées, i.e. des mélanges de kaolin et d'argilite (en proportions variables : 33, 50 et 67 %) pour l'élaboration de géopolymères résistant au feu. Les mélanges kaolin et argilite ont d'abord été traités thermiquement à 600 et 750 °C pendant 4 h. Ces températures ont été choisies en vue de permettre une décomposition des carbonates contenus dans l'argilite (environ 26 % de calcite et dolomite).

Les auteurs montrent dans un premier temps que selon la température de calcination et le type de traitement thermique (four statique, rotatif ou flash), la décarbonatation de l'argilite est différente. Ainsi la décarbonatation est maximale (97 %) pour un traitement thermique à 750 °C dans un four statique, en comparaison avec une décarbonatation partielle avec les fours rotatif (87 % de décarbonatation) et flash (57 % de décarbonatation).

Ensuite, les auteurs observent que l'activation alcaline (silicate de potassium + KOH) des mélanges de kaolin et argilite calcinés à 600 et 750 °C entraîne la formation de matériaux consolidés (géopolymères). Ces géopolymères présentent des structures essentiellement composées de quartz, muscovite déshydroxylée, calcite, arcanite, hématite et phases amorphes. De plus, les résistances mécaniques des géopolymères sont très proches. Dans le cas d'un géopolymère obtenu à partir d'un mélange à 33 % de kaolin et 67 % d'argilite calcinés à 750 °C en four statique, rotatif et flash par exemple, les résistances mécaniques sont respectivement égales à 22, 23 et 26 MPa.

Enfin, les auteurs mettent en évidence la résistance des géopolymères aux hautes températures à travers la calcination à 1000 °C pendant 15 min (test préliminaire de tenu au feu). Par exemple, le géopolymère obtenu à partir d'un mélange à 33 % de kaolin et 67 % d'argilite calcinés à 750 °C présente une bonne résistance au feu sans afficher la moindre fissure. De plus, sa résistance mécanique évolue globalement de 15 MPa avant calcination à environ 35 MPa après calcination. Les auteurs attribuent ces propriétés aux changements structuraux intervenant lors de la calcination, avec la formation de zéolite (KAlSiO_4), leucite (KAlSi_2O_6) et wollastonite (CaSiO_3) jouant le rôle de renfort mécanique. Par ailleurs, les auteurs montrent également qu'il est possible d'obtenir des géopolymères à base de mélanges de kaolin et de carbonates calcinés à 600 et 750 °C résistant à 1000 °C. En revanche ces géopolymères présentent après calcination des fissures.

Références bibliographiques

- Adamo, Ilaria, Christian Ghisoli, et Franca Caucia. 2010. « A contribution to the study of FTIR spectra of opals ». *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geoche* 187(1):63-68. doi: 10.1127/0077-7757/2010/0161.
- Adams, J. M., D. A. Haselden, et A. W. Hewat. 1982. « The structure of dehydrated Na zeolite A (SiAl= 1.09) by neutron profile refinement ». *Journal of solid state chemistry* 44(2):245–253.
- Aldabsheh, Islam, Hani Khoury, Jan Wastiels, et Hubert Rahier. 2015. « Dissolution Behavior of Jordanian Clay-Rich Materials in Alkaline Solutions for Alkali Activation Purpose. Part I ». *Applied Clay Science* 115:238-47. doi: 10.1016/j.clay.2015.08.004.
- Alemi, Abdolali, Zahra Hosseinpour, Mahboubeh Dolatyari, et Akbar Bakhtiari. 2012. « Boehmite (γ -AlOOH) Nanoparticles: Hydrothermal Synthesis, Characterization, PH-Controlled Morphologies, Optical Properties, and DFT Calculations ». *Physica Status Solidi (b)* 249(6):1264-70. doi: 10.1002/pssb.201147484.
- Amoureux, Jean-Paul, Christian Fernandez, et Stefan Steuernagel. 1996. « ZFiltering in MQMAS NMR ». *Journal of magnetic resonance. Series A* 123(1):116-18. doi: 10.1006/jmra.1996.0221.
- Aparicio, P., E. Galán, et R. E. Ferrell. 2006. « A New Kaolinite Order Index Based on XRD Profile Fitting ». *Clay Minerals* 41(04):811-17. doi: 10.1180/0009855064140220.
- Arancibia-Miranda, Nicolás, Mauricio Escudey, Mauricio Molina, et María Teresa García-González. 2011. « Use of Isoelectric Point and PH to Evaluate the Synthesis of a Nanotubular Aluminosilicate ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 357(7):1750-56. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.012.
- Arikan, Metin, Konstantin Sobolev, Tomris Ertün, Asim Yeğınobalı, et Pelin Turker. 2009. « Properties of Blended Cements with Thermally Activated Kaolin ». *Construction and Building Materials* 23(1):62-70. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.02.008.
- Artioli, G., M. Bellotto, A. Gualtieri, et A. Pavese. 1995. « Nature of Structural Disorder in Natural Kaolinites: A New Model Based on Computer Simulation of Powder Diffraction Data and Electrostatic Energy Calculation ». *Clays and Clay Minerals* 43(4):438-45. doi: 10.1346/CCMN.1995.0430407.
- Autef, Alexandre, Emmanuel Joussein, Gilles Gasgnier, Stéphane Pronier, Isabella Sobrados, Jésus Sanz, et Sylvie Rossignol. 2013. « Role of Metakaolin Dehydroxylation in Geopolymer Synthesis ». *Powder Technology* 250:33-39. doi: 10.1016/j.powtec.2013.09.022.
- Awad, Mahmoud E., Alberto López-Galindo, Massimo Setti, Mahmoud M. El-Rahmany, et César Viseras Iborra. 2017. « Kaolinite in Pharmaceutics and Biomedicine ». *International Journal of Pharmaceutics* 533(1):34-48. doi: 10.1016/j.ijpharm.2017.09.056.
- Badogiannis, E., G. Kakali, et S. Tsivilis. 2005. « Metakaolin as Supplementary Cementitious Material: Optimization of Kaolin to Metakaolin Conversion ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 81(2):457-62. doi: 10.1007/s10973-005-0806-3.

- Bailey, S. W. 1963. « Polymorphism Of The Kaolin Minerals ». *American Mineralogist* 48(11-12):1196-1209.
- Barbosa, Valeria F. F., et Kenneth J. D. MacKenzie. 2003. « Thermal Behaviour of Inorganic Geopolymers and Composites Derived from Sodium Polysialate ». *Materials Research Bulletin* 38(2):319-31. doi: 10.1016/S0025-5408(02)01022-X.
- Bauer, A., et B. Velde. 1999. « Smectite Transformation in High Molar KOH Solutions ». *Clay Minerals* 34(2):259-73. doi: 10.1180/000985599546226.
- Bauer, Andreas, et Gilles Berger. 1998. « Kaolinite and Smectite Dissolution Rate in High Molar KOH Solutions at 35° and 80°C ». *Applied Geochemistry* 13(7):905-16. doi: 10.1016/S0883-2927(98)00018-3.
- Bauer, Andreas, Bruno Lanson, Eric Ferrage, Katja Emmerich, Heiner Taubald, Dieter Schild, et Bruce Velde. 2006. « The Fate of Smectite in KOH Solutions ». *American Mineralogist* 91(8-9):1313-22. doi: 10.2138/am.2006.2151.
- Bauer, Andreas, Bruce Velde, et Gilles Berger. 1998. « Kaolinite Transformation in High Molar KOH Solutions ». *Applied Geochemistry* 13(5):619-29. doi: 10.1016/S0883-2927(97)00094-2.
- Belver, Carolina, Miguel Angel Bañares Muñoz, et Miguel Angel Vicente. 2002. « Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions ». *Chemistry of Materials* 14(5):2033-43. doi: 10.1021/cm0111736.
- Benharrats, Nassira, André Legrand, et Mohammed Belbachir. 2002. « ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Study of Alkali Leached Kaolinite and Metakaolinite ». P. 491-96 in.
- Bérend, Isabelle, Jean-Maurice Cases, Michèle François, Jean-Pierre Uriot, Laurent Michot, Armand Masion, et Fabien Thomas. 1995. « Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites: 2. The Li⁺ Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺-Exchanged Forms ». *Clays and Clay Minerals* 43(3):324-36. doi: 10.1346/CCMN.1995.0430307.
- Bergaya, F., P. Dion, J. F. Alcover, C. Clinard, et D. Tchoubar. 1996. « TEM Study of Kaolinite Thermal Decomposition by Controlled-Rate Thermal Analysis ». *Journal of Materials Science* 31(19):5069-75. doi: 10.1007/BF00355907.
- Bibi, I., J. Icenhower, N. K. Niazi, T. Naz, M. Shahid, et S. Bashir. 2016. « Chapter 21 - Clay Minerals: Structure, Chemistry, and Significance in Contaminated Environments and Geological CO₂ Sequestration ». P. 543-67 in *Environmental Materials and Waste*, édité par M. N. V. Prasad et K. Shih. Academic Press.
- Bich, Ch., J. Ambroise, et J. Péra. 2009. « Influence of Degree of Dehydroxylation on the Pozzolan Activity of Metakaolin ». *Applied Clay Science* 44(3-4):194-200. doi: 10.1016/j.clay.2009.01.014.
- Boek, E. S., P. V. Coveney, et N. T. Skipper. 2002. « Monte Carlo Molecular Modeling Studies of Hydrated Li-, Na-, and K-Smectites: Understanding the Role of Potassium as a Clay Swelling Inhibitor ». Consulté 17 août 2020 (<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00155a025>).
- Bouchet, Alain, Alain Meunier, et Paul Sardini. 2000. *Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X*. Vol. 23. Editions Elf Exploration.

- Bouzerara, F., A. Harabi, S. Achour, et A. Larbot. 2006. « Porous Ceramic Supports for Membranes Prepared from Kaolin and Dolomite Mixtures ». *Journal of the European Ceramic Society* 26(9):1663-71. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.244.
- Brady, Patrick V., et John V. Walther. 1989. « Controls on Silicate Dissolution Rates in Neutral and Basic pH Solutions at 25°C ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53(11):2823-30. doi: 10.1016/0016-7037(89)90160-9.
- Brandt, Felix, Dirk Bosbach, Evelyn Krawczyk-Bärsch, Thuro Arnold, et Gert Bernhard. 2003. « Chlorite Dissolution in the Acid pH-Range: A Combined Microscopic and Macroscopic Approach ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(8):1451-61. doi: 10.1016/S0016-7037(02)01293-0.
- Brantley, Susan L., Stephanie R. Crane, David A. Crerar, Roland Hellmann, et Robert Stallard. 1986. « Dissolution at Dislocation Etch Pits in Quartz ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50(10):2349-61. doi: 10.1016/0016-7037(86)90087-6.
- Breck, D. W., W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, et T. L. Thomas. 1956. « Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A ». *Journal of the American Chemical Society* 78(23):5963-72. doi: 10.1021/ja01604a001.
- Brindley, G. W., et M. Nakahira. 1957. « Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite ». 40(10):5.
- Brindley, G. W., et M. Nakahira. 1959. « The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems ». *Journal of the American Ceramic Society* 42(7):311–314.
- Buchwald, Anja, Mónica Vicent, Ralf Kriegel, Christian Kaps, Maria Monzó, et Antonio Barba. 2009. « Geopolymeric Binders with Different Fine Fillers — Phase Transformations at High Temperatures ». *Applied Clay Science* 46(2):190-95. doi: 10.1016/j.clay.2009.08.002.
- Bundy, Wayne M., et Joseph N. Ishley. 1991. « Kaolin in Paper Filling and Coating ». *Applied Clay Science* 5(5):397-420. doi: 10.1016/0169-1317(91)90015-2.
- Bustillo, Maria Angeles, Rafael Fort, et Manuel Bustillo. 1993. « Specific Surface Area and Ultramicroporosity in Polymorphs of Silica ». *European Journal of Mineralogy* 1195-1204. doi: 10.1127/ejm/5/6/1195.
- Byrne, R. S., et P. B. Deasy. 2005. « Use of porous aluminosilicate pellets for drug delivery ». *Journal of Microencapsulation* 22(4):423-37. doi: 10.1080/02652040500100196.
- Carroll, Susan Ann, et John V. Walther. 1990. « Kaolinite dissolution at 25 degrees, 60 degrees, and 80 degrees C ». *American Journal of Science* 290(7):797–810.
- Carroll-Webb, Susan A., et John V. Walther. 1988. « A Surface Complex Reaction Model for the pH-Dependence of Corundum and Kaolinite Dissolution Rates ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52(11):2609-23. doi: 10.1016/0016-7037(88)90030-0.
- Cases, Jean-Maurice, Olivier Liétard, Jacques Yvon, et Jean-François Delon. 1982. « Étude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées ». *Bulletin de Minéralogie* 105(5):439-55. doi: 10.3406/bulmi.1982.7566.

- Chakraborty, A. K., et D. K. Ghosh. 1978. « Reexamination of the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series ». *Journal of the American Ceramic Society* 61(3-4):170-73. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09264.x>.
- Chapoulade, Elodie. 2019. « Optimisation de l'instrumentation pour le suivi et l'évaluation de l'état des alvéoles de stockage de déchets radioactifs ». PhD Thesis, Université Clermont Auvergne.
- Chavali, Rama Vara Prasad, Sai Kumar Vindula, Hari Prasad Reddy P, Ambili Babu, et Rakesh J. Pillai. 2017. « Swelling Behavior of Kaolinitic Clays Contaminated with Alkali Solutions: A Micro-Level Study ». *Applied Clay Science* 135:575-82. doi: 10.1016/j.clay.2016.10.045.
- Chen, Xuejing, Jianguo Jiang, Feng Yan, Sicong Tian, et Kaimin Li. 2014. « A Novel Low Temperature Vapor Phase Hydrolysis Method for the Production of Nano-Structured Silica Materials Using Silicon Tetrachloride ». *RSC Advances* 4(17):8703-10. doi: 10.1039/C3RA47018K.
- Cheng, T. W., et J. P. Chiu. 2003. « Fire-Resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag ». *Minerals Engineering* 16(3):205-10. doi: 10.1016/S0892-6875(03)00008-6.
- Chipera, Steve J., et D. L. Bish. 2001. « Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-Ray Diffraction Analyses ». *Clays and Clay Minerals* 49(5):398-409. doi: 10.1346/CCMN.2001.0490507.
- Christidis, G. E. 2011. « The concept of layer charge of smectites and its implications for important smectite-water properties ».
- Davidovits, J. 1991. « Geopolymers ». *Journal of Thermal Analysis* 37(8):1633-56. doi: 10.1007/BF01912193.
- Davidovits, Joseph. 2018. « Geopolymers Based on Natural and Synthetic Metakaolin a Critical Review ». P. 201-14 in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, édité par W. M. Kriven, N. P. Bansal, M. Kusnezoff, T. Ohji, Y. Zhou, K. Il Moon, J. Matyas, K. Shimamura, S. Kiriwara, S. Gupta, et J. Wang. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Debray, J. 2010. « Conception d'une Expérience de Topographie Aux Rayons X : Application à l'étude de Défauts Intrinsèques et Extrinsèques Dans Les Cristaux ». *Undefined*. Consulté 29 octobre 2020 (/paper/Conception-d%27une-exp%C3%A9rience-de-topographie-aux-X-%3A-Debray/09b589f6fe8499d06db384dab875e3641df8cf9e).
- Delgado, R., G. Delgado, A. Ruiz, V. Gallardo, et E. Gamiz. 1994. « The Crystallinity of Several Spanish Kaolins: Correlation with Sodium Amylobarbitone Release ». *Clay Minerals* 29(5):785-97. doi: 10.1017/S0009855800028302.
- Derkowski, A., V. A. Drits, et D. K. McCarty. 2012. « Nature of Rehydroxylation in Dioctahedral 2:1 Layer Clay Minerals ». *American Mineralogist* 97(4):610-29. doi: 10.2138/am.2012.3871.
- Devidal, Jean-Luc, Jean-Louis Dandurand, et Robert Gout. 1996. « Gibbs Free Energy of Formation of Kaolinite from Solubility Measurement in Basic Solution between 60 and 170 °C ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(4):553-64. doi: 10.1016/0016-7037(95)00430-0.

- Douglas, Supaporn, Noppadon Cheamsawat, et Kanokorn Hussaro. 2006. « Synthesis of Zeolite A from Aluminium Etching By-Product ». 5.
- Drits, V. A., G. Besson, et F. Muller. 1995. « An Improved Model for Structural Transformations of Heat-Treated Aluminous Dioctahedral 2:1 Layer Silicates ». *Clays and Clay Minerals* 43(6):718-31. doi: 10.1346/CCMN.1995.0430608.
- Drits, Victor A., Arkadiusz Derkowski, Boris A. Sakharov, et Bella B. Zviagina. 2016. « Experimental Evidence of the Formation of Intermediate Phases during Transition of Kaolinite into Metakaolinite ». *American Mineralogist* 101(10):2331-46. doi: 10.2138/am-2016-5776.
- Drits, Victor A., Holger Lindgreen, Alfred L. Salyn, Robert Ylagan, et Douglas K. McCarty. 1998. « Semiquantitative Determination of Trans-Vacant and Cis-Vacant 2:1 Layers in Illites and Illite-Smectites by Thermal Analysis and X-Ray Diffraction ». *American Mineralogist* 83(12):1188-98. doi: 10.2138/am-1998-1207.
- Duan, Ping, Chunjie Yan, Wei Zhou, et Wenjun Luo. 2015. « Thermal Behavior of Portland Cement and Fly Ash–Metakaolin-Based Geopolymer Cement Pastes ». *Arabian Journal for Science and Engineering* 40(8):2261-69. doi: 10.1007/s13369-015-1748-0.
- Dupuy, Colin, Myriam Fricheteau, Manon Elie, Ameni Gharzouni, Nathalie Texier-Mandoki, Xavier Bourbon, et Sylvie Rossignol. 2019. « Thermal Resistant Alkali-Activated Materials Using Argillite and Two Types of Solution ». P. 197-208 in *Proceedings of the 42nd International Conference on Advanced Ceramics and Composites*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Dupuy, Colin, Ameni Gharzouni, Nathalie Texier-Mandoki, Xavier Bourbon, et Sylvie Rossignol. 2018. « Thermal Resistance of Argillite-Based Alkali-Activated Materials. Part 1: Effect of Calcination Processes and Alkali Cation ». *Materials Chemistry and Physics* 217:323-33. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.06.079.
- Duxson, Peter. 2006. « The Structure and Thermal Evolution of Metakaolin Geopolymers ».
- Ehrmann, W. 2000. « Smectite content and crystallinity in sediments from CRP-2/2A, Victoria Land Basin, Antarctica ». *Terra Antarctica* 7(4):575–580.
- Emmerich, K. 2013. « Chapter 2.13 - Full Characterization of Smectites ». P. 381-404 in *Developments in Clay Science*. Vol. 5, *Handbook of Clay Science*, édité par F. Bergaya et G. Lagaly. Elsevier.
- Emmerich, Katja, Annett Steudel, et Daniela Merz. 2017. « Dehydroxylation of Dioctahedral Smectites in Water Vapor Atmosphere ». *Applied Clay Science* 137:1-5. doi: 10.1016/j.clay.2016.12.003.
- Esaifan, Muayad, Hubert Rahier, Ahmed Barhoum, Hani Khoury, Mohammed Hourani, et Jan Wastiels. 2015. « Development of Inorganic Polymer by Alkali-Activation of Untreated Kaolinitic Clay: Reaction Stoichiometry, Strength and Dimensional Stability ». *Construction and Building Materials* 91:251-59. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.04.034.
- Fabbri, B., S. Gualtieri, et C. Leonardi. 2013. « Modifications Induced by the Thermal Treatment of Kaolin and Determination of Reactivity of Metakaolin ». *Applied Clay Science* 73:2-10. doi: 10.1016/j.clay.2012.09.019.

- Farmer, V. C., et J. D. Russell. 1964. « The infra-red spectra of layer silicates ». *Spectrochimica Acta* 20(7):1149-73. doi: 10.1016/0371-1951(64)80165-X.
- Farmer, V. C. (Victor Colin). 1974. *Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society.
- Farmer, Victor C., Anthony R. Fraser, et J. Mervyn Tait. 1979. « Characterization of the Chemical Structures of Natural and Synthetic Aluminosilicate Gels and Sols by Infrared Spectroscopy ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43(9):1417-20. doi: 10.1016/0016-7037(79)90135-2.
- Fialips, Claire-Isabelle, Alexandra Navrotsky, et Sabine Petit. 2001. « Crystal Properties and Energetics of Synthetic Kaolinite ». *American Mineralogist* 86(3):304-11. doi: 10.2138/am-2001-2-313.
- Fitzgerald, John J., Abdullatef I. Hamza, Steven F. Dec, et Charles E. Bronnimann. 1996. « Solid-State ²⁷Al and ²⁹Si NMR and H CRAMPS Studies of the Thermal Transformations of the 2:1 Phyllosilicate Pyrophyllite ». *The Journal of Physical Chemistry* 100(43):17351-60. doi: 10.1021/jp961499f.
- Frost, Ray L. 1996. « The Dehydroxylation of the Kaolinite Clay Minerals Using Infrared Emission Spectroscopy ». *Clays and Clay Minerals* 44(5):635-51. doi: 10.1346/CCMN.1996.0440506.
- Garcia-Diaz, Eric. 1995. « Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : Corrélations avec les caractéristiques minéralo-géologiques des kaolinites ».
- Garg, Nishant. 2015. « Structure, reactivity, and dissolution of calcined clays by solid-state NMR ».
- Garg, Nishant, et Jørgen Skibsted. 2014. « Thermal Activation of a Pure Montmorillonite Clay and Its Reactivity in Cementitious Systems ». *The Journal of Physical Chemistry C* 118(21):11464-77. doi: 10.1021/jp502529d.
- Garg, Nishant, et Jørgen Skibsted. 2015. « Heated montmorillonite: structure, reactivity, and dissolution ». P. 117–124 in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer.
- Garg, Nishant, et Jørgen Skibsted. 2016. « Pozzolanic Reactivity of a Calcined Interstratified Illite/Smectite (70/30) Clay ». *Cement and Concrete Research* 79:101-11. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.08.006.
- Garg, Nishant, et Jørgen Skibsted. 2019a. « Dissolution Kinetics of Calcined Kaolinite and Montmorillonite in Alkaline Conditions: Evidence for Reactive Al(V) Sites ». *Journal of the American Ceramic Society* 102(12):7720-34. doi: 10.1111/jace.16663.
- Garg, Nishant, et Jørgen Skibsted. 2019b. « Dissolution Kinetics of Calcined Kaolinite and Montmorillonite in Alkaline Conditions: Evidence for Reactive Al(V) Sites ». *Journal of the American Ceramic Society* 102(12):7720-34. doi: 10.1111/jace.16663.
- Gehlen, M., L. Beck, G. Calas, A. M. Flank, A. J. Van Bennekom, et J. E. E. Van Beusekom. 2002. « Unraveling the Atomic Structure of Biogenic Silica: Evidence of the Structural Association of Al and Si in Diatom Frustules ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(9):1601-9. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00877-8.
- Gharzouni, A., E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, et S. Rossignol. 2015. « The Effect of an Activation Solution with Siliceous Species on the

- Chemical Reactivity and Mechanical Properties of Geopolymers ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 73(1):250-59. doi: 10.1007/s10971-014-3524-0.
- Gogoi, Pradip K., et Ruby Baruah. 2008. « Fluoride removal from water by adsorption on acid activated kaolinite clay ».
- Gören, Remzi, Bahri Ersoy, Cem Özgür, et Talip Alp. 2012. « Colloidal Stability–Slip Casting Behavior Relationship in Slurry of Mullite Synthesized by the USP Method ». *Ceramics International* 38(1):679-85. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.07.056.
- Granizo, M. L., M. T. Blanco-Varela, et A. Palomo. 2000. « Influence of the Starting Kaolin on Alkali-Activated Materials Based on Metakaolin. Study of the Reaction Parameters by Isothermal Conduction Calorimetry ». *Journal of Materials Science* 35(24):6309-15. doi: 10.1023/A:1026790924882.
- Gualtieri, A., et M. Bellotto. 1998. « Modelling the Structure of the Metastable Phases in the Reaction Sequence Kaolinite-Mullite by X-Ray Scattering Experiments ». *Physics and Chemistry of Minerals* 25(6):442-52. doi: 10.1007/s002690050134.
- Gualtieri, A., P. Norby, G. Artioli, et J. Hanson. 1997. « Kinetics of Formation of Zeolite Na-A [LTA] from Natural Kaolinities ». *Physics and Chemistry of Minerals* 24(3):191-99. doi: 10.1007/s002690050032.
- Guédon Fialips, Claire-Isabelle. 1999. « Etude expérimentale de la cristallinité et des conditions de formation de la kaolinite ». Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.
- Guggenheim, Stephen. 2001. « Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Thermal Analysis ». *Clays and Clay Minerals* 49(5):433-43. doi: 10.1346/CCMN.2001.0490509.
- Guo, Jianjun, Hui Lou, Hong Zhao, Xiaoge Wang, et Xiaoming Zheng. 2004. « Novel Synthesis of High Surface Area MgAl₂O₄ Spinell as Catalyst Support ». *Materials Letters* 58(12):1920-23. doi: 10.1016/j.matlet.2003.12.013.
- He, Changling, Emil Makovicky, et Bjarne Osbaeck. 1994. « Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin ». *Applied Clay Science* 9(3):165–187.
- He, Changling, Emil Makovicky, et Bjarne Osbæck. 1996. « Thermal Treatment and Pozzolanic Activity of Na- and Ca-Montmorillonite ». *Applied Clay Science* 5(10):351-68.
- He, Changling, Emil Makovicky, et Bjarne Osbæck. 2000. « Thermal Stability and Pozzolanic Activity of Raw and Calcined Mixed-Layer Mica/Smectite ». *Applied Clay Science* 17(3):141-61. doi: 10.1016/S0169-1317(00)00011-9.
- He, Changling, Bjarne Osbaeck, et Emil Makovicky. 1995. « Pozzolanic Reactions of Six Principal Clay Minerals: Activation, Reactivity Assessments and Technological Effects ». *Cement and Concrete Research* 25(8):1691-1702. doi: 10.1016/0008-8846(95)00165-4.
- He, Man-Chao, Jian Zhao, Zhi-Jie Fang, et Ping Zhang. 2011. « First-Principles Study of Isomorphic ('Dual-Defect') Substitution in Kaolinite ». *Clays and Clay Minerals* 59(5):501-6. doi: 10.1346/CCMN.2011.0590507.

- Heller-Kallai, L., et I. Lapidés. 2007. « Reactions of Kaolinites and Metakaolinites with NaOH— Comparison of Different Samples (Part 1) ». *Applied Clay Science* 35(1-2):99-107. doi: 10.1016/j.clay.2006.06.006.
- Hinckley, David N. 1963. « Variability in " crystallinity" values among the kaolin deposit of the coastal plain of Georgia and South Carolina ». *Clays & Clay Minerals* 11:229–235.
- Hollanders, Sofie, Rieko Adriaens, Jørgen Skibsted, Özlem Cizer, et Jan Elsen. 2016. « Pozzolan Reactivity of Pure Calcined Clays ». *Applied Clay Science* 132-133:552-60. doi: 10.1016/j.clay.2016.08.003.
- Hu, Mingyu, Xiaomin Zhu, et Fumei Long. 2009. « Alkali-Activated Fly Ash-Based Geopolymers with Zeolite or Bentonite as Additives ». *Cement and Concrete Composites* 31(10):762-68. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.07.006.
- Hubadillah, Siti Khadijah, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, Takeshi Matsuura, A. F. Ismail, Mukhlis A. Rahman, Zawati Harun, Juhana Jaafar, et Mikihiro Nomura. 2018. « Fabrications and Applications of Low Cost Ceramic Membrane from Kaolin: A Comprehensive Review ». *Ceramics International* 44(5):4538-60. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.215.
- Huertas, F. J., E. Caballero, C. Jiménez de Cisneros, F. Huertas, et J. Linares. 2001. « Kinetics of Montmorillonite Dissolution in Granitic Solutions ». *Applied Geochemistry* 16(4):397-407. doi: 10.1016/S0883-2927(00)00049-4.
- Huertas, F. Javier, Lei Chou, et Roland Wollast. 1998. « Mechanism of Kaolinite Dissolution at Room Temperature and Pressure: Part 1. Surface Speciation ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(3):417-31. doi: 10.1016/S0016-7037(97)00366-9.
- Huertas, F. Javier, Lei Chou, et Roland Wollast. 1999. « Mechanism of Kaolinite Dissolution at Room Temperature and Pressure Part II: Kinetic Study ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(19-20):3261-75. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00249-5.
- Ildefonse, P., D. Cabaret, P. Saintavit, G. Calas, A. M. Flank, et P. Lagarde. 1998. « Aluminium X-Ray Absorption Near Edge Structure in Model Compounds and Earth's Surface Minerals ». *Physics and Chemistry of Minerals* 25(2):112-21. doi: 10.1007/s002690050093.
- Ildefonse, Ph, et G. Calas. 1997. « Natural Gels: Crystal-Chemistry of Short Range Ordered Components in Al, Fe, and Si Systems ».
- Ilic, Biljana, Mitrovic Aleksandra, et Milicic Ljiljana. 2010. « Thermal Treatment of Kaolin Clay to Obtain Metakaolin ». *Hemijaska Industrija* 64(4):351-56. doi: 10.2298/HEMIND100322014I.
- Ingram-Jones, Victoria J., Robert C. T. Slade, Thomas W. Davies, Jennifer C. Southern, et Sylvain Salvador. 1996. « Dehydroxylation Sequences of Gibbsite and Boehmite: Study of Differences between Soak and Flash Calcination and of Particle-Size Effects ». *Journal of Materials Chemistry* 6(1):73. doi: 10.1039/jm9960600073.
- Inventaire national Andra – Les Essentiels. 2019. « Inventaire national – Les Essentiels 2019 : des données partagées sur les matières et déchets radioactifs ». *Drupal*. Consulté 10 septembre 2020 (<https://www.andra.fr/inventaire-national-les-essentiels-2019-des-donnees-partagees-sur-les-matieres-et-dechets>).

- Jaber, M., S. Komarneni, et C. H. Zhou. 2013. « Chapter 7.2 - Synthesis of Clay Minerals ». P. 223-41 in *Developments in Clay Science*. Vol. 5, *Handbook of Clay Science*, édité par F. Bergaya et G. Lagaly. Elsevier.
- Jämsä-Jounela, Sirkka-Liisa, Jose Valentin Gomez Fuentes, Jonathan Hearle, David Moseley, et Alexander Smirnov. 2018. « Control strategy for a multiple hearth furnace in kaolin production ». *Control Engineering Practice* 81:18-27. doi: 10.1016/j.conengprac.2018.08.020.
- Janackovic, Dj., V. Jokanovic, Lj. Kostic-Gvozdencovic, et D. Uskokovic. 1998. « Synthesis of Mullite Nanostructured Spherical Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis ». *Nanostructured Materials* 10(3):341-48. doi: 10.1016/S0965-9773(98)00074-9.
- Jesse, Rosner George. 1958. « Manufacture of improved doughnut sugar and the resulting product ».
- Karnland, Ola, et Martin Birgersson. 2006. « Montmorillonite Stability with Special Respect to KBS-3 Conditions ».
- Karnland, Ola, Siv Olsson, Ulf Nilsson, et Patrik Sellin. 2007. « Experimentally Determined Swelling Pressures and Geochemical Interactions of Compacted Wyoming Bentonite with Highly Alkaline Solutions ». *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32(1):275-86. doi: 10.1016/j.pce.2006.01.012.
- Kim, W., D. Choi, et S. Kim. 2010. « Sonochemical synthesis of zeolite A from metakaolin in NaOH solution ». *Materials Transactions* 51(9):1694-98. doi: 10.2320/matertrans.M2010191.
- Kogure, Toshihiro. 2011. « Stacking Disorder in Kaolinite Revealed by Hrtm: A Review ». *Clay Science* 15(1):3-11. doi: 10.11362/jcssjclayscience.15.1_3.
- Köhler, Stephan J., Dirk Bosbach, et Eric H. Oelkers. 2005. « Do Clay Mineral Dissolution Rates Reach Steady State? » *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(8):1997-2006. doi: 10.1016/j.gca.2004.10.015.
- Komnitsas, Kostas, et Dimitra Zaharaki. 2007. « Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry ». *Minerals Engineering* 20(14):1261-77. doi: 10.1016/j.mineng.2007.07.011.
- Komnitsas, Kostas, Dimitra Zaharaki, Antigoni Vlachou, Georgios Bartzas, et Michalis Galetakis. 2015. « Effect of Synthesis Parameters on the Quality of Construction and Demolition Wastes (CDW) Geopolymers ». *Advanced Powder Technology* 26(2):368-76. doi: 10.1016/j.apt.2014.11.012.
- Kong, Daniel L. Y., Jay G. Sanjayan, et Kwesi Sagoe-Crentsil. 2008. « Factors Affecting the Performance of Metakaolin Geopolymers Exposed to Elevated Temperatures ». *Journal of Materials Science* 43(3):824-31. doi: 10.1007/s10853-007-2205-6.
- Kristensen, Jakob, Torben Schæfer, et Peter Kleinebudde. 2002. « Development of Fast-Disintegrating Pellets in a Rotary Processor ». *Drug Development and Industrial Pharmacy* 28(10):1201-12. doi: 10.1081/DDC-120015353.
- Kurganskaya, Inna, Rolf S. Arvidson, Cornelius Fischer, et Andreas Luttge. 2012. « Does the Stepwave Model Predict Mica Dissolution Kinetics? » *Geochimica et Cosmochimica Acta* 97:120-30. doi: 10.1016/j.gca.2012.08.033.

- Kurganskaya, Inna, et Andreas Luttge. 2013. « A comprehensive stochastic model of phyllosilicate dissolution: Structure and kinematics of etch pits formed on muscovite basal face ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 120:545-60. doi: 10.1016/j.gca.2013.06.038.
- Kuwahara, Yoshihiro. 2006. « In-Situ AFM Study of Smectite Dissolution under Alkaline Conditions at Room Temperature ». *American Mineralogist* 91(7):1142-49. doi: 10.2138/am.2006.2078.
- Kuwahara, Yoshihiro. 2008. « In Situ Observations of Muscovite Dissolution under Alkaline Conditions at 25–50 °C by AFM with an Air/Fluid Heater System ». *American Mineralogist* 93(7):1028-33. doi: 10.2138/am.2008.2688.
- Laird, David A. 2006. « Influence of Layer Charge on Swelling of Smectites ». *Applied Clay Science* 34(1):74-87. doi: 10.1016/j.clay.2006.01.009.
- Lebon, Patrick. 2009. *Laboratoires souterrains pour l'étude du stockage géologique des déchets à vie longue*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Lee, W. K. W., et J. S. J. van Deventer. 2007. « Chemical Interactions between Siliceous Aggregates and Low-Ca Alkali-Activated Cements ». *Cement and Concrete Research* 37(6):844-55. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.03.012.
- Lietard, Olivier. 1977. « Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins ». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, France.
- Lippmaa, E., M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, et A. R. Grimmer. 1980. « Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution Silicon-29 NMR ». *Journal of the American Chemical Society* 102(15):4889-93. doi: 10.1021/ja00535a008.
- Lippmaa, E., M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, et G. Engelhardt. 1981. « Investigation of the Structure of Zeolites by Solid-State High-Resolution Silicon-29 NMR Spectroscopy ». *Journal of the American Chemical Society* 103(17):4992-96. doi: 10.1021/ja00407a002.
- Littlewood, Janice, Samuel Shaw, Pieter Bots, Caroline L. Peacock, Divyesh Trivedi, et Ian T. Burke. 2015. « Effect of Solution Composition on the Recrystallization of Kaolinite to Feldspathoids in Hyperalkaline Conditions: Limitations of Pertechnetate Incorporation by Ion Competition Effects ». *Mineralogical Magazine* 79(6):1379-88. doi: 10.1180/minmag.2015.079.6.13.
- MacKenzie, K. J. D., I. W. M. Brown, R. H. Meinhold, et M. E. Bowden. 1985. « Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ²⁹Si and ²⁷Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite ». *Journal of the American Ceramic Society* 68(6):293–297.
- Madejová, Jana, et Peter Komadel. 2001. « Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods ». *Clays and Clay Minerals* 49(5):410-32.
- Malden, P. J., et R. E. Meads. 1967. « Substitution by Iron in Kaolinite ». *Nature* 215(5103):844-46. doi: 10.1038/215844b0.
- Maleki, Ali, Zoleikha Hajizadeh, Vajihesh Sharifi, et Zeynab Emdadi. 2019. « A Green, Porous and Eco-Friendly Magnetic Geopolymer Adsorbent for Heavy Metals Removal from

- Aqueous Solutions ». *Journal of Cleaner Production* 215:1233-45. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.084.
- Mani, T. V., P. Krishna Pillai, A. D. Damodaran, et K. G. K. Warner. 1994. « Dependence of Calcination Conditions of Boehmite on the Alumina Particulate Characteristics and Sinterability ». *Materials Letters* 19(5):237-41. doi: 10.1016/0167-577X(94)90163-5.
- Mantovani, Marco, Alberto Escudero, et Ana Isabel Becerro. 2009. « Application of ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Spectroscopy to the Study of the Reaction Mechanism of Kaolinite to Illite/Muscovite ». *Clays and Clay Minerals* 57(3):302-10. doi: 10.1346/CCMN.2009.0570303.
- Marsh, A., A. Heath, P. Patureau, M. Evernden, et P. Walker. 2018. « A mild conditions synthesis route to produce hydrosodalite from kaolinite, compatible with extrusion processing ». *Microporous and Mesoporous Materials* 264:125-32. doi: 10.1016/j.micromeso.2018.01.014.
- Massiot, Dominique, Pascal Dion, Jean François Alcover, et Faiza Bergaya. 1995. « ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR Study of Kaolinite Thermal Decomposition by Controlled Rate Thermal Analysis ». *Journal of the American Ceramic Society* 78(11):2940-44. doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb09067.x.
- Mazumdar, S., et B. Mukherjee. 1983. « Structural Characterization of the Spinel Phase in the Kaolin-Mullite Reaction Series Through Lattice Energy ». *Journal of the American Ceramic Society* 66(9):610-12. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10607.x>.
- Mecif, Abba, Julien Soro, Abdelhamid Harabi, et Jean Pierre Bonnet. 2010. « Preparation of Mullite- and Zircon-Based Ceramics Using Kaolinite and Zirconium Oxide: A Sintering Study ». *Journal of the American Ceramic Society* 93(5):1306-12. doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03595.x.
- Medek, Ales, John S. Harwood, et Lucio Frydman. 1995. « Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR: A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids ». *Journal of the American Chemical Society* 117(51):12779-87. doi: 10.1021/ja00156a015.
- Medri, V., S. Fabbri, A. Ruffini, J. Dedecek, et A. Vaccari. 2011. « SiC-based refractory paints prepared with alkali aluminosilicate binders ». *Journal of the European Ceramic Society* 31(12):2155-65. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.006.
- Meier, W. M., et D. H. Olson. 1974. « Zeolite Frameworks ». P. 155-70 in *Molecular Sieve Zeolites-I*. Vol. 101, édité par E. M. Flanigen et L. B. Sand. WASHINGTON, D. C.: American Chemical Society.
- Mermut, Ahmet R., et Angel Faz Cano. 2001. « Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements ». *Clays and Clay Minerals* 49(5):381-386.
- Messina, Francesco, Claudio Ferone, Francesco Colangelo, et Raffaele Cioffi. 2015. « Low Temperature Alkaline Activation of Weathered Fly Ash: Influence of Mineral Admixtures on Early Age Performance ». *Construction and Building Materials* 86:169-77. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.069.
- Meunier, Alain. 2003. *Argiles*. Scientifiques GB. Contemporary Publishing international-GB Science publisher.

- Mohammadnejad, Sima, J. Provis, et J. S. V. van Deventer. 2013. « Reduction of gold(III) chloride to gold(0) on silicate surfaces. » *Journal of colloid and interface science*. doi: 10.1016/j.jcis.2012.08.053.
- Moodi, F., A. A. Ramezani pour, et A. Sh. Safavizadeh. 2011. « Evaluation of the Optimal Process of Thermal Activation of Kaolins ». *Scientia Iranica* 18(4):906-12. doi: 10.1016/j.scient.2011.07.011.
- Mosser-Ruck, R., et M. Cathelineau. 2004. « Experimental Transformation of Na,Ca-Smectite under Basic Conditions at 150 °C ». *Applied Clay Science* 26(1):259-73. doi: 10.1016/j.clay.2003.12.011.
- Muller, Fabrice, V. A. Drits, A. Plançon, et J. L. Robert. 2000. « Structural Transformation of 2:1 Dioctahedral Layer Silicates during Dehydroxylation-Rehydroxylation Reactions ». *Clays and Clay Minerals* 48(5):572-85. doi: 10.1346/CCMN.2000.0480510.
- Murat, M., A. Amokrane, J. P. Bast, Ide, et L. Montanaro. 1992a. « Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth ». *Clay Minerals* 119–130.
- Murat, M., A. Amokrane, J. P. Bast, Ide, et L. Montanaro. 1992b. « Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth ». *Clay Minerals* 119–130.
- Murray, Haydn H. 1961. « Industrial applications of kaolin ». *Clays and Clay Minerals* 10(1):291–298.
- Murray, Haydn H. 2000. « Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview ». *Applied clay science* 17(5-6):207–221.
- Murray, Haydn H. 2006a. *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*. Elsevier.
- Murray, Haydn H. 2006b. « Chapter 5 Kaolin Applications ». P. 85-109 in *Developments in Clay Science*. Vol. 2, *Applied Clay Mineralogy*, édité par H. H. Murray. Elsevier.
- Nadeau, P. H., V. C. Farmer, W. J. McHardy, et D. C. Bain. 1985. « Compositional variations of the Unterrupstroth beidellite ». *American Mineralogist* 70(9-10):1004–1010.
- Naderi Khorshidi, Zeinab, Xiaoli Tan, Qi Liu, et Phillip Choi. 2017. « Influence of Structural Al and Si Vacancies on the Interaction of Kaolinite Basal Surfaces with Alkali Cations: A Molecular Dynamics Study ». *Computational Materials Science* 140:267-74. doi: 10.1016/j.commatsci.2017.09.004.
- Naderi Khorshidi, Zeinab, Xiaoli Tan, Qi Liu, et Phillip Choi. 2018. « Molecular dynamics study of the dissolution mechanism of kaolinite basal surfaces in alkali media ». *Applied Clay Science* 152:29-37. doi: 10.1016/j.clay.2017.10.025.
- Nakayama, S., Y. Sakamoto, T. Yamaguchi, M. Akai, T. Tanaka, T. Sato, et Y. Iida. 2004. « Dissolution of Montmorillonite in Compacted Bentonite by Highly Alkaline Aqueous Solutions and Diffusivity of Hydroxide Ions ». *Applied Clay Science* 27(1):53-65. doi: 10.1016/j.clay.2003.12.023.
- Nicolas, Rackel San. 2011. « Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash ».

- Ohmoto, Hiroshi, Kathryn R. Spangler, Yumiko Watanabe, et Gento Kamei. 2003. « Smectite Dissolution Kinetics in High-Alkaline Conditions ». *MRS Online Proceedings Library Archive* 807. doi: 10.1557/PROC-807-723.
- Olvianas, Muhammad, Achmad Widiyatmoko, et Himawan Tri Bayu Murti Petrus. 2017. « IR spectral similarity studies of geothermal silica-bentonite based geopolymer ». *AIP Conference Proceedings* 1887(1):020015. doi: 10.1063/1.5003498.
- Ortiz, O. A., N. D. Martínez, C. A. Mengual, et L. M. Petkovic. 2003. « Performance Analysis of Pilot Rotary Kiln for Activated Carbon Manufacture, Using a Steady State Mathematical Model ». *Latin American Applied Research* 6.
- Ortiz, Oscar A., Nora D. Martínez, Carmen A. Mengual, et Pablo M. Aballay. 2005. « Optimization Study of a Pilot Rotary Kiln for Activated Carbon Production ». 11.
- Păcurariu, Cornelia, Ioan Lazău, et Radu Lazău. 2017. « Kinetic studies of the dehydroxylation and crystallization of raw kaolinite and fluorides-modified kaolinite ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 127(1):239–246.
- Panagiotopoulou, Ch., E. Kontori, Th. Perraki, et G. Kakali. 2007. « Dissolution of Aluminosilicate Minerals and By-Products in Alkaline Media ». *Journal of Materials Science* 42(9):2967-73. doi: 10.1007/s10853-006-0531-8.
- Papulovskiy, Evgeniy, Alexandre A. Shubin, Victor V. Terskikh, Chris J. Pickard, et Olga B. Lapina. 2013. « Theoretical and Experimental Insights into Applicability of Solid-State ^{93}Nb NMR in Catalysis ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 15(14):5115-31. doi: 10.1039/C3CP44016H.
- Pentrák, M., J. Madejová, et P. Komadel. 2009. « Acid and Alkali Treatment of Kaolins ». *Clay Minerals* 44(4):511-23. doi: 10.1180/claymin.2009.044.4.511.
- Percival, H. J., J. F. Duncan, et P. K. Foster. 1974. « Interpretation of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence from Infrared Absorption Spectra ». *Journal of the American Ceramic Society* 57(2):57–61.
- Petlitchkaia, Svetlana, Ameni Gharzouni, Monique Tognonvi Tohoue, Nathalie Texier-Mandoki, Xavier Bourbon, et Sylvie Rossignol. 2020. « Effect of Water on the Thermal Properties of Argillite – Based Geopolymers. » *Journal of Non-Crystalline Solids* 541:120073. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120073.
- Petrus, Himawan Tri Bayu Murti, Joshepine Hulu, Gede S. P. Dalton, Elsa Malinda, et Rizal Agung Prakosa. 2016. « Effect of Bentonite Addition on Geopolymer Concrete from Geothermal Silica ». *Materials Science Forum* 841:7-15. Consulté 19 juin 2020 (MSF.841.7).
- Pinheiro, B. C. A., et J. N. F. Holanda. 2013. « Obtainment of Porcelain Floor Tiles Added with Petroleum Oily Sludge ». *Ceramics International* 39(1):57-63. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.05.092.
- Plançon, A. 1989. « Stacking Faults in the Kaolin-Group Minerals: Defect Structures of Kaolinite ». *Clays and Clay Minerals* 37(3):203-10. doi: 10.1346/CCMN.1989.0370302.
- Plançon, A., R. F. Giese, et R. Synderf. 1988. « The Hinckley Index for Kaolinites ». *Clay Minerals* 23(3):249-60.

- Plançon, A., et C. Tchoubar. 1977. « Determination of Structural Defects in Phyllosilicates by X-Ray Powder Diffraction—II. Nature and Proportion of Defects in Natural Kaolinities ». *Clays and Clay Minerals* 25(6):436-50. doi: 10.1346/CCMN.1977.0250610.
- Pollet-Villard, Marion, Damien Daval, Bertrand Fritz, Kevin G. Knauss, Gerhard Schäfer, et Philippe Ackerer. 2016. « Influence of etch pit development on the surface area and dissolution kinetics of the orthoclase (001) surface ». *Chemical Geology* 447:79-92. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.09.038.
- Pomakhina, Elena, Dimitri Deneele, Anne-Claire Gaillot, Michael Paris, et Guy Ouvrard. 2012. « ²⁹Si Solid State NMR Investigation of Pozzolan Reaction Occurring in Lime-Treated Ca-Bentonite ». *Cement and Concrete Research* 42(4):626-32. doi: 10.1016/j.cemconres.2012.01.008.
- Prodanovic, D., Z. D. Zivkovic, et M. Dumic. 1989. « The Kinetics of Dehydroxylation and Mullitization of Zettlitz Kaolin in the Presence of Calcium (II) as an Ingredient ». *Thermochimica Acta* 156:61-67.
- Ptáček, Petr, František Šoukal, Tomáš Opravil, Jaromír Havlica, et Jiří Brandštetr. 2011. « The Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Kaolinite by DTG Technique ». *Powder Technology* 208(1):20-25. doi: 10.1016/j.powtec.2010.11.035.
- Ptáček, Petr, František Šoukal, Tomáš Opravil, Magdaléna Nosková, Jaromír Havlica, et Jiří Brandštetr. 2010. « The Kinetics of Al–Si Spinel Phase Crystallization from Calcined Kaolin ». *Journal of Solid State Chemistry* 183(11):2565-69. doi: 10.1016/j.jssc.2010.08.030.
- Ravel, B., et M. Newville. 2005. « ATHENA and ARTEMIS: Interactive Graphical Data Analysis Using IFEFFIT ». *Physica Scripta* 2005(T115):1007. doi: 10.1238/Physica.Topical.115a01007.
- Reig, F. Bosch, J. V. Gimeno Adelantado, et M. C. M. Moya Moreno. 2002. « FTIR Quantitative Analysis of Calcium Carbonate (Calcite) and Silica (Quartz) Mixtures Using the Constant Ratio Method. Application to Geological Samples ». *Talanta* 58(4):811-21. doi: 10.1016/S0039-9140(02)00372-7.
- Rickard, William D. A., Les Vickers, et Arie van Riessen. 2013. « Performance of Fibre Reinforced, Low Density Metakaolin Geopolymers under Simulated Fire Conditions ». *Applied Clay Science* 73:71-77. doi: 10.1016/j.clay.2012.10.006.
- Rocha, João, John M. Adams, et Jacek Klinowski. 1990. « The rehydration of metakaolinite to kaolinite: Evidence from solid-state NMR and cognate techniques ». *Journal of Solid State Chemistry* 89(2):260–274.
- Rocha, João, et Jacek Klinowski. 1990. « ²⁹ Si and ²⁷ Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite ». *Physics and Chemistry of Minerals* 17(2):179–186.
- Rodenburg, John. 2018. « A Record-Breaking Microscope ». *Nature* 559(7714):334-35. doi: 10.1038/d41586-018-05711-y.
- Rogalev, Andrei, José Goulon, Chantal Goulon-Ginet, et Cécile Malgrange. 2001. « Instrumentation Developments for Polarization Dependent X-Ray Spectroscopies ». P. 60-86 in *Magnetism and Synchrotron Radiation, Lecture Notes in Physics*, édité par E. Beaurepaire, J. P. Kappler, G. Krill, et F. Scheurer. Berlin, Heidelberg: Springer.

- Rowles, Matthew R., et Brian H. O'Connor. 2009. « Chemical and Structural Microanalysis of Aluminosilicate Geopolymers Synthesized by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite ». *Journal of the American Ceramic Society* 92(10):2354-61. doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03191.x.
- Rozalén, M. Luisa, F. Javier Huertas, Patrick V. Brady, Jordi Cama, Susana García-Palma, et José Linares. 2008. « Experimental Study of the Effect of PH on the Kinetics of Montmorillonite Dissolution at 25°C ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(17):4224-53. doi: 10.1016/j.gca.2008.05.065.
- Rozalén, Marisa, F. Javier Huertas, et Patrick V. Brady. 2009. « Experimental Study of the Effect of PH and Temperature on the Kinetics of Montmorillonite Dissolution ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(13):3752-66. doi: 10.1016/j.gca.2009.03.026.
- Russell, J. D., et A. R. Fraser. 1994. « Infrared Methods ». P. 11-67 in *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Springer, Dordrecht.
- Sakharov, B. A., V. A. Drits, D. K. McCarty, et G. M. Walker. 2016. « Modeling Powder X-Ray Diffraction Patterns of the Clay Minerals Society Kaolinite Standards: KGa-1, KGa-1b, and KGa-2 ». *Clays and Clay Minerals* 64(3):314-33. doi: 10.1346/CCMN.2016.0640307.
- Sánchez, E., J. García-Ten, V. Sanz, et A. Moreno. 2010. « Porcelain Tile: Almost 30 Years of Steady Scientific-Technological Evolution ». *Ceramics International* 36(3):831-45. doi: 10.1016/j.ceramint.2009.11.016.
- Sanz, J., A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya, et S. Aza. 1988. « Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation ». *Journal of the American Ceramic Society* 71(10):C418-21. doi: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb07513.x.
- Sanz, J., et J. M. Serratosa. 1984. « Silicon-29 and Aluminum-27 High-Resolution MAS-NMR Spectra of Phyllosilicates ». *Journal of the American Chemical Society* 106(17):4790-93. doi: 10.1021/ja00329a024.
- Savage, David, Colin Walker, Randy Arthur, Chris Rochelle, Chie Oda, et Hiro Takase. 2007. « Alteration of Bentonite by Hyperalkaline Fluids: A Review of the Role of Secondary Minerals ». *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32(1):287-97. doi: 10.1016/j.pce.2005.08.048.
- Shaqour, F., M. Ismeik, et M. Esaifan. 2017. « Alkali Activation of Natural Clay Using a Ca(OH)₂/Na₂CO₃ Alkaline Mixture ». *Clay Minerals* 52(04):485-96. doi: 10.1180/claymin.2017.052.4.06.
- Shvarzman, A., K. Kovler, G. S. Grader, et G. E. Shter. 2003. « The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite ». *Cement and Concrete Research* 33(3):405-16. doi: 10.1016/S0008-8846(02)00975-4.
- Sieber, Werner, et Walter M. Meier. 1974. « Formation and Properties of Losod, a New Sodium Zeolite ». *Helvetica Chimica Acta* 57(6):1533-49. doi: 10.1002/hlca.19740570608.
- Sivapullaiah, P. V., et Manju. 2007. « Induced Swelling of Kaolinitic Soil in Alkali Solution ». *Soils and Foundations* 47(1):59-66. doi: 10.3208/sandf.47.59.

- Slaty, Faten, Hani Khoury, Jan Wastiels, et Hubert Rahier. 2013. « Characterization of Alkali Activated Kaolinitic Clay ». *Applied Clay Science* 75-76:120-25. doi: 10.1016/j.clay.2013.02.005.
- Soleil-Raynaut, Virginie. 2019. « An Introduction to Metakaolins ».
- Souri, Alireza, Farhad Golestani-Fard, Rahim Naghizadeh, et Sohrab Veisheh. 2015. « An Investigation on Pozzolanic Activity of Iranian Kaolins Obtained by Thermal Treatment ». *Applied Clay Science* 103:34-39. doi: 10.1016/j.clay.2014.11.001.
- Srinivasan, K., et A. Sivakumar. 2012. « Strength Properties of Geopolymer Mortar Containing Binary and Ternary Blends of Bentonite ». Consulté 19 juin 2020 (/paper/STRENGTH-PROPERTIES-OF-GEOPOLYMER-MORTAR-CONTAINING-Srinivasan-Sivakumar/5814afc699bd2ee12010833f978c493573a4b754).
- Sruthi, P. Lakshmi, et Hari Prasad Reddy P. 2017. « Characterization of Kaolinitic Clays Subjected to Alkali Contamination ». *Applied Clay Science* 146:535-47. doi: 10.1016/j.clay.2017.07.012.
- Stewart, A. G., D. J. W. Grant, et J. M. Newton. 1979. « The Release of a Model Low-Dose Drug (Riboflavine) from Hard Gelatin Capsule Formulations ». *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 31(1):1-6. doi: 10.1111/j.2042-7158.1979.tb13410.x.
- Stone, William EE, et Rosa-Maria Torres-Sanchez. 1988. « Nuclear magnetic resonance spectroscopy applied to minerals. Part 6.—Structural iron in kaolinites as viewed by proton magnetic resonance ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 84(1):117–132.
- Stumm, Werner. 1997. « Reactivity at the Mineral-Water Interface: Dissolution and Inhibition ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 120(1-3):143-66. doi: 10.1016/S0927-7757(96)03866-6.
- Stumm, Werner, et G. Furrer. 1986. « The Coordination Chemistry of Weathering: I. Dissolution Kinetics of 6-A12O3 and BeO ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50:14.
- Stumm, Werner, et Roland Wollast. 1990. « Coordination Chemistry of Weathering Kinetics of the Surfacecontrolled Dissolution of Oxide Minerals ». *Reviews of Geophysics* 28:17.
- Sun, Tao, Qin Zhuo, Yingpu Chen, et Zhanjun Wu. 2015. « Synthesis of Boehmite and Its Effect on Flame Retardancy of Epoxy Resin ». *High Performance Polymers* 27(1):100-104. doi: 10.1177/0954008314540312.
- Tajeddine, L., H. Gailhanou, P. Blanc, A. Lassin, S. Gaboreau, et P. Vieillard. 2015. « Hydration–Dehydration Behavior and Thermodynamics of MX-80 Montmorillonite Studied Using Thermal Analysis ». *Thermochimica Acta* 604:83-93. doi: 10.1016/j.tca.2015.02.002.
- Tao, Liu, Tian Xiao-Feng, Zhao Yu, et Gao Tao. 2010. « Swelling of K⁺, Na⁺ and Ca²⁺ - Montmorillonites and Hydration of Interlayer Cations: A Molecular Dynamics Simulation ». *Chinese Physics B* 19(10):109101. doi: 10.1088/1674-1056/19/10/109101.
- Thanh-Nhan, Tran, Thi Pham, Phung le, Thoa Nguyen, et Van Tran. 2013. « Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for

- polymer electrolyte membrane ». *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4:045007. doi: 10.1088/2043-6262/4/4/045007.
- Tironi, Alejandra, M. Trezza, A. N. Scian, et Edgardo Irassar. 2014. « Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117:547-56. doi: 10.1007/s10973-014-3816-1.
- Tironi, Alejandra, Mónica A. Trezza, Alberto N. Scian, et Edgardo F. Irassar. 2012. « Kaolinitic Calcined Clays: Factors Affecting Its Performance as Pozzolans ». *Construction and Building Materials* 28(1):276-81. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064.
- Tognonvi, Tohoue Monique, Svetlana Petlitckaia, Ameni Gharzouni, Myriam Fricheteau, Nathalie Texier-Mandoki, Xavier Bourbon, et Sylvie Rossignol. 2020. « High-Temperature, Resistant, Argillite-Based, Alkali-Activated Materials with Improved Post-Thermal Treatment Mechanical Strength ». *Clays and Clay Minerals* 68(3):211-19. doi: 10.1007/s42860-020-00067-9.
- Tripathy, Shuvendu, et Debasis Bhattacharya. 2013. « Rapid synthesis and characterization of mesoporous nanocrystalline MgAl₂O₄ via flash pyrolysis route ». *Journal of Asian Ceramic Societies* 1. doi: 10.1016/j.jascer.2013.08.006.
- Valentini, Luca, Silvia Contessi, Maria C. Dalconi, Federico Zorzi, et Enrico Garbin. 2018. « Alkali-Activated Calcined Smectite Clay Blended with Waste Calcium Carbonate as a Low-Carbon Binder ». *Journal of Cleaner Production* 184:41-49. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.249.
- Van Jaarsveld, J. G. S., J. S. J. Van Deventer, et L. Lorenzen. 1997. « The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilise Toxic Metals: Part I. Theory and Applications ». *Minerals Engineering* 10(7):659-69. doi: 10.1016/S0892-6875(97)00046-0.
- Van Jaarsveld, J. G. S., J. S. J. Van Deventer, et A. Schwartzman. 1999. « The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilise Toxic Metals: Part II. Material and Leaching Characteristics ». *Minerals Engineering* 12(1):75-91. doi: 10.1016/S0892-6875(98)00121-6.
- Vempati, R. K., Ajoy Rao, T. R. Hess, D. L. Cocke, et H. V. Lauer. 1994. « Fractionation and Characterization of Texas Lignite Class 'F' Fly Ash by XRD, TGA, FTIR, and SFM ». *Cement and Concrete Research* 24(6):1153-64. doi: 10.1016/0008-8846(94)90039-6.
- Wan, Qian, Feng Rao, et Shaoxian Song. 2017. « Reexamining Calcination of Kaolinite for the Synthesis of Metakaolin Geopolymers - Roles of Dehydroxylation and Recrystallization ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 460:74-80. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.024.
- Wang, Hao, Qiming Feng, et Kun Liu. 2016. « The Dissolution Behavior and Mechanism of Kaolinite in Alkali-Acid Leaching Process ». *Applied Clay Science* 132-133:273-80. doi: 10.1016/j.clay.2016.06.013.
- Wang, Hongling, Haihong Li, et Fengyuan Yan. 2005. « Synthesis and Mechanical Properties of Metakaolinite-Based Geopolymer ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 268(1-3):1-6. doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.01.016.
- Wang, Xiaoli, Yan Li, et Hejing Wang. 2020. « Structural Characterization of Octahedral Sheet in Dioctahedral Smectites by Thermal Analysis ». *Minerals* 10(4):347. doi: 10.3390/min10040347.

- Warshaw, Charlotte M., et Rustum Roy. 1961. « Classification and a Scheme for the Identification of Layer Silicates ». *GSA Bulletin* 72(10):1455-92. doi: 10.1130/0016-7606(1961)72[1455:CAASFT]2.0.CO;2.
- Weerasooriya, R., H. U. S. Wickramaratne, et H. A. Dharmagunawardhane. 1998. « Surface complexation modeling of fluoride adsorption onto kaolinite ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 144(1-3):267–273.
- Wigmans, T. 1989. « Industrial Aspects of Production and Use of Activated Carbons ». *Carbon* 27(1):13-22. doi: 10.1016/0008-6223(89)90152-8.
- Williams, L. B., et S. Hillier. 2014. « Kaolins and Health: From First Grade to First Aid ». *Elements* 10(3):207-11. doi: 10.2113/gselements.10.3.207.
- Wolters, Felicitas, et Katja Emmerich. 2007. « Thermal Reactions of Smectites—Relation of Dehydroxylation Temperature to Octahedral Structure ». *Thermochimica Acta* 462(1):80-88. doi: 10.1016/j.tca.2007.06.002.
- Wright, Alan C., William T. Granquist, et James V. Kennedy. 1972. « Catalysis by Layer Lattice Silicates. I. The Structure and Thermal Modification of a Synthetic Ammonium Dioctahedral Clay ». *Journal of Catalysis* 25(1):65-80. doi: 10.1016/0021-9517(72)90202-3.
- Xie, Zhixin, et John V. Walther. 1992. « Incongruent Dissolution and Surface Area of Kaolinite ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(9):3357-63. doi: 10.1016/0016-7037(92)90383-T.
- Xu, H., J. S. J. van Deventer, et G. C. Lukey. 2001. « Effect of Alkali Metals on the Preferential Geopolymerization of Stilbite/Kaolinite Mixtures ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(17):3749-56. doi: 10.1021/ie010042b.
- Xu, Hua, et J. S. J. Van Deventer. 2000. « The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals ». *International Journal of Mineral Processing* 59(3):247-66. doi: 10.1016/S0301-7516(99)00074-5.
- Xu, Hua, et Jannie S. J. Van Deventer. 2002. « Geopolymerisation of multiple minerals ». *Minerals Engineering* 15(12):1131-39. doi: 10.1016/S0892-6875(02)00255-8.
- Xu, Hui, Weiliang Gong, Larry Syltebo, Kevin Izzo, Werner Lutze, et Ian L. Pegg. 2014. « Effect of Blast Furnace Slag Grades on Fly Ash Based Geopolymer Waste Forms ». *Fuel* 133:332-40. doi: 10.1016/j.fuel.2014.05.018.
- Ye, W. M., Y. He, Y. G. Chen, B. Chen, et Y. J. Cui. 2016. « Thermochemical Effects on the Smectite Alteration of GMZ Bentonite for Deep Geological Repository ». *Environmental Earth Sciences* 75(10):906. doi: 10.1007/s12665-016-5716-0.
- Yokoyama, Shingo, Masato Kuroda, et Tsutomu Sato. 2005. « Atomic Force Microscopy Study of Montmorillonite Dissolution under Highly Alkaline Conditions ». Consulté 21 avril 2020 (<https://www.ingentaconnect.com/contentone/cms/ccm/2005/00000053/00000002/art00004>).
- Yoshida, Yuki. 2013. « Analysis of Aluminum in Beverages Using the Agilent 4100 Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (MP-AES) Application Note ». Consulté 29

octobre 2020 (/paper/Analysis-of-aluminum-in-beverages-using-the-Agilent-Yoshida/be90b0df962a264e66ad90ee9c3fa86ccb99bd99).

- Yuan, W., J. Kuang, M. Yu, et Z. Huang. 2019. « Effect of Er(NO₃)₃ on thermal activation of kaolinite and alkaline reaction behavior of metakaolin ». *Powder Technology* 354:727-33. doi: 10.1016/j.powtec.2019.06.042.
- Yunsheng, Zhang, Sun Wei, Chen Qianli, et Chen Lin. 2007. « Synthesis and Heavy Metal Immobilization Behaviors of Slag Based Geopolymer ». *Journal of Hazardous Materials* 143(1):206-13. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.033.
- Yunsheng, Zhang, Jia Yantao, Sun Wei, et Li Zongjin. 2009. « Study of ion cluster reorientation process of geopolymerisation reaction using semi-empirical AM1 calculations ». *Cement and Concrete Research* 39(12):1174-79. doi: 10.1016/j.cemconres.2009.07.022.
- Yven, Béatrice, Stéphane Sammartino, Yves Geraud, Françoise Homand, et Frédéric Villieras. 2007. « Mineralogy, Texture and Porosity of Callovo-Oxfordian Argillites of the Meuse/Haute-Marne Region (Eastern Paris Basin) ». 18.

Caractérisation de la réactivité des matières premières minérales pour le développement d'un liant minéral anti-feu à base d'argilite

L'utilisation potentielle de géopolymères dans le stockage des déchets radioactifs (projet INIFUGE – Andra – programme investissement d'avenir en coopération avec l'ANR) nécessite une meilleure compréhension du comportement des sources aluminosilicatées entrant dans les formulations. Le travail de cette thèse s'est donc intéressé à la compréhension de la réactivité des kaolinites (KGa-1b, KGa-2 et une kaolinite de synthèse) et des métakaolins (450 à 850 °C par pas de 50 °C) en milieu alcalin. Ces matériaux ont été soumis à des solutions 2 M de KOH, NaOH ou d'un mélange KOH + NaOH à 80 °C pendant différents pas de temps (entre 0 et 24 h). De façon similaire, le comportement des smectites (STx-1 et Syn-1) et des métasmectites (600 à 1000 °C par pas de 100 °C), envisagées comme filler ou solution alternative en fonction de leur réactivité, a également été étudié. Pour comprendre la réactivité de ces matériaux, les concentrations en [Si] et [Al] relarguées par chaque aluminosilicate après chaque pas de temps ont été mesurées par MP-AES, et les résidus solides d'attaque alcaline ont été caractérisés par DRX, FTIR, MEB, MET, RMN MAS et XANES. Ce travail montre de façon inédite que pour les (méta)kaolinites, les mécanismes de dissolution sont différents entre KOH (dissolution dans toutes les directions de la particule) et NaOH (dissolution orientée le long des cavités vacantes). De plus, les désordres structuraux engendrés par cette dissolution varient entre les kaolinites naturelles et la kaolinite synthétique testée. Ceci se traduit par une évolution de la spéciation d' Al^{VI} en Al^{IV} , changement d'autant plus important pour le produit synthétique (jusqu'à 60 % d' Al^{IV} vs. 10 % pour les KGa). Ce travail permet aussi de dégager des tendances générales de réactivité quel que soit le type de matière première minérale argileuse testé à l'issue des attaques alcalines avec : (i) l'effet et le rôle du cation de la solution de traitement (Na^+ ou K^+), (ii) l'effet de la cristallinité et la taille des particules de kaolinites ou smectites, (iii) l'effet de la température de déshydroxylation, (iv) des cinétiques de dissolution différentes, et (v) la précipitation de zéolites lors d'attaque dans du NaOH. In fine, l'ensemble des résultats prouve que la cristallogénie des matériaux parentaux contrôle la réactivité des méta-matériaux. Par ailleurs, la comparaison de réactivité entre les sources aluminosilicatées montre qu'il est possible dans certaines conditions d'avoir des réactivités équivalentes entre kaolinite et smectite.

Mots-clés : réactivité, dissolution, kaolinite, smectite, déshydroxylation, effet du cation

Abstract

The potential use of geopolymers for the radioactive waste disposal (INIFUGE project - Andra – ANR) requires a good understanding of the behavior of aluminosilicate sources used for geopolymer synthesis. This thesis was therefore focused on understanding the reactivity of kaolinites (KGa-1b, KGa-2 and a synthetic kaolinite), and metakaolins (450 to 850 °C by steps of 50 °C) in alkali media. These materials were submitted to 2 M KOH, NaOH or a mixture of KOH + NaOH at 80 °C for different step times (0 to 24 h). Similarly, considered as filler or alternative sources, depending on their reactivities, the behavior of smectites (STx-1 and Syn-1) and métasmectites (600 to 1000 °C by steps of 100 °C) was studied. To understand the reactivity of these materials, the released [Si] and [Al] concentrations by each aluminosilicate after each step time were measured by MP-AES. Then, the solid residues of alkali treatment were characterized by XRD, FTIR, SEM, TEM, MAS NMR and XANES. This work exhibits different unprecedented dissolution mechanisms between KOH (dissolution of the particle located in all the directions) and NaOH (dissolution oriented along vacant cavities) for (meta)kaolinites. The structural disorders generated by this dissolution vary between the natural kaolinites and the synthetic kaolinite, symbolized by Al speciation from Al^{VI} to Al^{IV} , with more transformation in the synthetic kaolinite (at least 60 % of Al^{IV} vs 10 % for KGa kaolinites). This work also exhibits general reactivity tendencies in alkali media, whatever the raw materials tested with: (i) the cation effect (Na^+ or K^+), (ii) the effect of crystallinity and particle size of kaolinites or smectites, (iii) the effect of dehydroxylation temperature, (iv) different dissolution kinetics, and (v) the precipitation of zeolites upon treatment in NaOH. In fine, all the results evidence that the crystallogénie of the parental materials controls the reactivity of the meta-materials. Furthermore, the comparison of reactivity between the aluminosilicate sources shows that it is possible under certain conditions to have equivalent reactivities between kaolinite and smectite.

Keywords: reactivity, dissolution, kaolinite, smectite, dehydroxylation, cation effect

