



Mémoire de Master

Présenté par :

- **HASSAM Tilleli**

- **MOUHOUB Sarra**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Elaboration des géopolymères pour l'encapsulation d'un rejet de Pb/Zn

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} TOUATI Djahida	Chimie	Présidente
M ^{me} BRAHMI Daouia	Chimie	Examinatrice
M ^{me} BOUGUERMOUH Karima	Génie des procédés	Co-encadreur
M ^{me} AIT BRAHAM Laila	Chimie	Encadreur

2015-2016

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire LTMGP de l'Université A/Mira de Bejaia. Nous tenons à remercier notre promotrice M^mc AIT BRAHAM Laila, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour ces conseils et pour la patience et sa grande disponibilité.

Nos remerciements les plus vifs à notre Co-promotrice M^mc BOUGUERMOUH Karima pour nous avoir suivis le long de ce travail et tous les efforts qu'elle a fait pour son accomplissement.

Nous remercions les techniciennes du laboratoire de chimie, en particulier M^mc SIFAOUI. Toute l'équipe du laboratoire et toute personne qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nos remerciements à tous nos enseignants du département de chimie qui ont contribué à notre formation.

Nous adressons également nos remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger notre travail.

Dédicaces

Dédicaces

*C'est accompagné d'un vent de tendresse et
d'affection que
J'adresse milles merci aux deux êtres qui me sont
les plus chers à
«Mes parents ».*

*Merci à vous de m'avoir laissé la liberté de
choisir, d'avoir
Toujours répondu « présent » quand j'avais
besoin de quoique ce
Soit. Et sachez qu'aucune dédicace et aucun mot
ne pourront
Exprimer la profondeur de mes sentiments pour
vous ;*

*Mes remerciements les plus chaleureux se
dirigent à présent vers
Mon marie, mon frère et mes sœurs comme
témoignage d'amour et
D'affection ;
A ma collègue Sarra et sa famille ;
A tous mes amis (es), pour leur soutien amical et
moral, qu'ils
Soient assurés de ma profonde amitié et ma
sympathie ;
Et enfin à toutes les personnes que j'aime et qui
m'aiment.*

Tilleli

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À

*Mes très chers parents,
Sans qui je ne serais pas ce que je suis
aujourd'hui.*

*Je vous dédie ce premier fruit en
reconnaissance de vos sacrifices et en
témoignage*

*De la profondeur des sentiments que
j'éprouve à votre égard.*

A mes sœurs

A mes frères

*A toute ma famille, mes amis, a tous les
étudiants de notre promotion*

*Et tous ceux qui me sont chers,
Ma collègue Tilleli, ainsi que sa famille.*

*En témoignage de mes sentiments les
meilleurs, qu'ils trouvent dans ce travail les
Expressions de mon dévouement et mon
attachement infini.*

Sarra

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale1

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les argiles et kaolins

I.1. Les argiles.....2

I.1.1. Origine.....2

I.1.2. Définition des argiles.....2

I.1.3. Minéraux argileux.....3

I.1.4. Structure cristalline des argiles.....3

I.1.5. Classification des argiles5

I.1.6. Les type de minéraux argileux.....5

I.1.7. Propriétés des argiles.....8

I.2. Les kaolins9

I.2.1. Origine.....9

I.2.2. Définition.....9

I.2.3. Composition et usages.....9

I.2.4. Structure de Kaolinite.....10

I.2.5. Formation du kaolin.....11

I.2.6. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels.....12

I.2.7. Utilisation des argiles kaolinitiques.....12

I.3. Les gisements des kaolins en Algérie.....13

I.4. Le Kaolin KT3.....	14
I.5. Réactivités des argiles en milieu alcalin.....	14

Chapitre II : Généralités sur les géopolymères et encapsulation de déchets

II.1. Définition et Historique.....	16
II.1.1. Définition.....	16
II.2. Mécanisme de formation.....	17
II.3. Terminologie et chimie des géopolymères.....	18
II.4. Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères.....	20
II.4.1. Matériaux aluminosilicates.....	21
II.4.2. Solutions alcalines.....	21
II.5. Méthodes de caractérisation des géopolymères.....	21
II.6. Propriétés des géopolymères.....	22
II.7. Facteurs influençant les propriétés des géopolymères.....	23
II.8. Utilisations des géopolymères.....	24
II.9. Géopolymères et encapsulation de déchets.....	25

Chapitre III : matériels et méthodes

III.1. Matériels utilisés.....	28
III.2. Réactifs utilisés.....	28
III. 3. Matières premières.....	29
III.4. Préparation et traitement mécanique de la matière première.....	31
III.5. Elaboration de géopolymères.....	34
III. 6. Nomenclature.....	35
III.7. Tests et analyses effectués sur les Géopolymères.....	37

III.7.1. Test TCLP.....	37
III.7.2. Techniques de caractérisation.....	37
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Caractérisations des matières des matières premières.....	42
IV.1.1. Analyse minéralogique DRX.....	42
IV.1.2. Analyse spectroscopique IR.....	43
IV.2. Caractérisation des géopolymères.....	46
II.2.1. Caractérisation des échantillons témoins.....	46
IV.2.1.1. Aspect physique des échantillons.....	46
IV.2.1.2. Perte en masse, retrait linéaire des échantillons.....	48
IV.2.1.3. Analyse minéralogique DRX.....	52
IV.2.1.4. Analyse spectroscopique IR.....	53
IV.2.1.5. Caractérisation par MEB.....	55
IV.2.2. Caractérisation des échantillons après le test TCLP.....	57
IV.2.2.1. Aspect physique des échantillons.....	57
IV.2.2.2. Perte en masse.....	57
IV.2.2.3. Analyse spectroscopique IR.....	59
IV.2.2.4. Durabilité des échantillons dans les milieux de dissolution.....	60
IV.2.2.5. Dosage de Pb et Zn dans les différents milieux de lixiviations.....	64
Conclusion générale.....	65

Liste des figures

Figure I.1: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.....	3
Figure I.2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.....	4
Figure I.3 : Structure des minéraux 1/1 (exemple de la Kaolinite).....	6
Figure I.4 : Structure des minéraux 2/1.....	7
Figure I.5 : Les minéraux fibreux : (a) Palygorskite; (b) Sépiolite.....	7
Figure I.6 : Structure minéralogique de la kaolinite.....	11
Figure II.1 : Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al.....	16
Figure II.2 : Les étapes essentielles de géopolymérisation.....	18
Figure II.3 : Structure de base du réseau sialate (tétraèdres SiO ₄ et AlO ₄).....	19
Figure II.4 : Structure des poly(sialates).....	19
Figure II.5 : Structure de base tridimensionnelle de la notation Q ⁿ (mAl).....	20
Figure II.6 : Diffractogrammes de matériaux géopolymériques.....	22
Figure II.7 : Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate).....	25
Figure III.1 : Photos du kaolin KT3 et du métakaolin MKT3.....	29
Figure III.2 : photos du déchet Pb/Zn de Oued Amizour.....	30
Figure III .3 : photo de l'étuve.....	31
Figure III .4 : photo de pilon /mortier en porcelaine.....	32
Figure III.5 : photo de tamis 80µm.....	33
Figure III.6 : Photo du four.....	33
Figure III.7. Schéma du protocole de synthèse des matériaux géopolymères	34
Figure III.8. Schéma du protocole des tests et d'analyses effectué sur les échantillons NaG X%.....	36
Figure III.9 : Photo d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.....	39

Figure III.10 : Photo d'un appareil DRX.....	40
Figure III.11 : photo d'un Appareil IR.....	41
Figure III.12 : photo d'un appareil MEB.....	41
Figure IV.1 : Diffractogrammes des RX de KT3 et MKT3.....	42
Figure IV.2 : Diffractogrammes des RX du déchet.....	43
Figure IV.3 : Spectre IR de (a) : KT3, (b) : MKT3.....	44
Figure IV.4 : Spectre IR du déchet.....	45
Figure IV.5. Pertes en masse des échantillons témoins avec : (A) Géopolymères âgés de 24heures, (B) âgés de 28jour.....	49
Figure IV.6: Retraits linéaires des échantillons témoins : (A) âgés de 24heures, (B) âgés de 28jours.....	51
Figure IV.7 : Diffractogrammes des RX de (a) : NaG0%, (b) : NaG5%, (c) : NaG10% et (d) : NaG15%.....	52
Figure IV.8 : Spectre IR de NaG 0%.....	54
Figure IV.9 : Spectres IR de (a) : NaG5%, (b) : NaG10%, (c) : NaG15%.....	54
Figure IV.10 : Micrographie (MEB et EDX) de NaG5%.....	55
Figure IV.11 : Micrographie (MEB et EDX) de NaG10%.....	56
Figure IV.12 : Micrographie MEB et EDX de NaG15%.....	56
Figure IV.13. Pertes en masse des échantillons après le test TCLP avec : (A) Géopolymères âgés de 24heures, (B) âgés de 28jours.....	58
Figure IV.14 : Spectre IR de géopolymères (A) frais âgés de 24h, (B) âgés de 28 jours, avec (a) : NaG10% (eau distillée), (b) : NaG10% (HCl), NaG10% (NaOH).....	59
Figure IV. 15 : Conductivité et pH des milieux acides (HCl) avec : Série 1 : géopolymères âgés de 24 heures et Série 2 : Géopolymères âgés de 28 jours.....	61

Figure IV. 16 : Conductivité et pH des milieux basiques (NaOH) avec : Série 1 : géopolymères âgés de 24 heures et Série 2 : Géopolymères âgés de 28 jours.....62

Figure IV. 17 : Conductivité et pH des milieux neutres (Eau distillé) avec : Série 1 : géopolymères âgés de 24 heures et Série 2 : Géopolymères âgés de 28 jours.....63

Figure VI. 18 : Résultats du dosage du Zn dans les différents milieux de lixiviations avec Série 1 : Géopolymères âgés de 24 heures, Série 2 : Géopolymères âgés de 28 jours.....64

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux types des minéraux argileux.....	8
Tableau III.1 : composition chimique et la valeur de pH de la solution de silicate de sodium.....	28
Tableau III. 2 : Caractéristiques physico-chimiques des matières premières.....	30
Tableau III.3 : Composition chimique de déchet.....	31
Tableau IV.1 : Photos des échantillons témoins.....	47
Tableau IV.2 : Photos des échantillons témoins âgés de 28 jours.....	48
Tableau IV.3 : Photos des échantillons avant et après le test TCLP.....	57

Introducción générale

Introduction générale

Les applications recherchées pour l'utilisation des matériaux argileux ont porté sur la formulation des géopolymères à base des argiles riches en kaolinites. Les argiles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre et leur rôle dans le biotope est considérable en raison d'un ensemble de propriétés très particulières.

La synthèse des géopolymères consiste une activation alcaline de matériaux aluminosilicates à la température ambiante ou légèrement élevée. Ils sont aujourd'hui des matériaux de choix du fait de leur utilisation pour la construction, et pour l'encapsulation de certains déchets toxiques, et ce grâce à leur résistance mécanique élevée, leur faible retrait, la faible émission de CO₂ au cours de leur synthèse, et leur résistance en milieu acides, ...etc. [1]. L'intérêt des géopolymères dans différentes applications a augmenté, en particulier pour l'encapsulation des déchets. La structure géopolymérique a ainsi été testée pour l'incorporation des déchets nucléaires. L'incorporation d'UO₂ mélangé avec ZrO₂, P₂O₅, Fe₂O₃, SrO et CeO₂ dans la structure géopolymérique a abouti à une résistance chimique suffisante, malgré la présence des phases à base de sodium et de phosphates qui sont plutôt solubles [2].

Notre travail consiste à élaborer des géopolymères à partir d'un kaolin de Tamazert puis tester sa capacité à immobiliser les deux métaux lourds Pb et Zn provenant du déchet d'Amizour. Ce manuscrit est partagé en quatre chapitres :

Les deux premiers chapitres sont consacrés pour une étude bibliographique; le premier chapitre présente des généralités sur les matières premières (les argiles est les kaolins). Le deuxième chapitre présente des généralités sur les géopolymères et leur utilisation pour l'encapsulations des déchets.

Les deux derniers chapitres présentent la partie expérimentale; le troisième chapitre est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux ainsi que le matériel utilisé. Le dernier chapitre est consacré aux résultats et discussions puis on termine par une conclusion.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I

Généralités sur les argiles et les kaolins

Les matières premières à l'origine de l'élaboration des matériaux du système silice-alumine sont très fréquentes dans la nature, ce qui explique en partie l'importance de leurs utilisations : parmi ces matières, se trouve en général les argiles, et en particulier le kaolin, le quartz (source de silice) et des matières premières riches en alumine telles que les sillimanites.

Les matières premières sont rarement pures elles constituent des mélanges complexes naturels souvent riches en phases principales qui permettent de les classer. Par exemple, la kaolinite dans les kaolins, se trouve d'autres composés dans des pourcentages qui peuvent aussi être élevés, par exemple le quartz et les micas dans les kaolins et les argiles [3].

I.1. Les argiles

I.1.1. Origine

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines. La formation des argiles est inscrite dans le cycle géologique de notre planète qui est composée essentiellement de roches silicatées. Les argiles sont issues de l'altération des granites, gneiss, et laves océaniques ou continentales et cela sous l'action des intempéries. Ces dernières sont transportées dans les bassins sédimentaires ou elles se déposent, avec ou sans transformation. Enfin, si les sédiments s'enfuissent vers les zones profondes ou la pression et la température s'élèvent, les argiles recristallisent en illites et chlorites par diagenèse, et ensuite en mica, feldspath et silicates de profondeur. C'est la complexité de l'histoire géologique des phyllo silicates qui en fait la grande diversité de leurs compositions chimiques, minéralogiques, de morphologies et de leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette diversité est aussi la source de leurs multiples applications [4].

I.1.2. Définition des argiles

L'argile est l'une des matières premières les plus utilisées depuis la plus haute antiquité, et le mot argile vient du grec "argilos" dérivé des Argos, qui veut dire blanc ou du latin "argilla".

Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais sont composées des associations complexes de minéraux, ce sont des silicates d'alumine d'une structure à feuillet que l'on appelle phyllosilicates [5].

Le terme argile désigne donc un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux (feldspath, quartz etc.) ainsi que des impuretés (oxyde de fer, titane etc.). Par ailleurs, ce mélange est caractérisé par une certaine plasticité et des grains ayant une taille inférieure à 2 μm . Enfin toutes ces propriétés ont fait que l'argile est la matière première par excellence de plusieurs industries [6].

I.1.3. Minéraux argileux

Les minéraux argileux, sont des silicates en feuillets (ou phyllosilicates) plus ou moins hydratés. Ils sont organisés en couches planes, constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets ou leurs côtés [7].

I.1.4. Structure cristalline des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles, constituent le réseau cristallin fondamental. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre, figure I.1 [8].

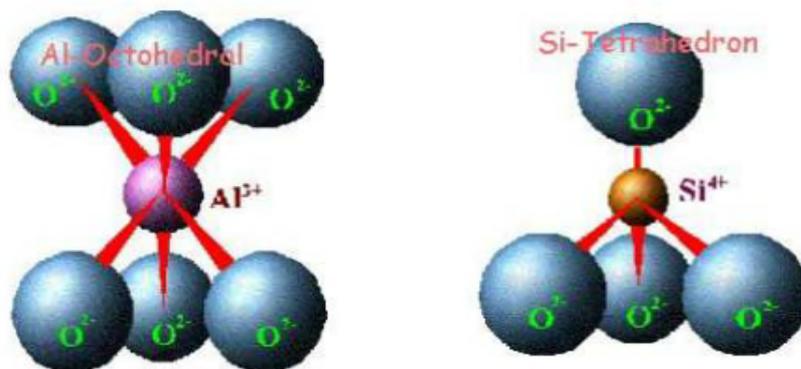


Figure I.1: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles [8].

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale [9].

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

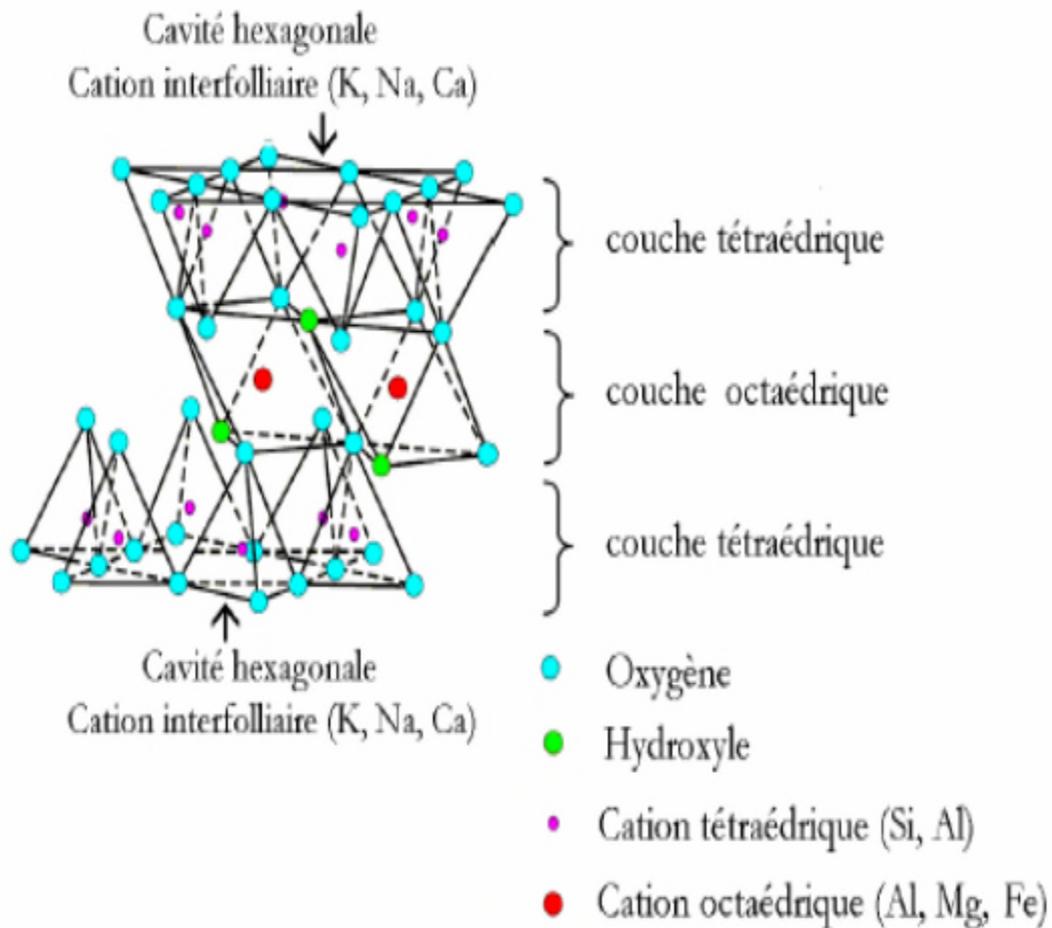


Figure I.2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate [9].

- La couche tétraédrique : est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions de Si^{4+} , Al^{3+} .

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

- Un caractère dioctaédrique : deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations trivalents.

- Un caractère trioctaédrique : trois sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations divalents [10].

I.1.5. Classification des argiles

La classification des argiles dépend des critères suivants :

- Type de feuillets.
- Charge globale du feuillet.
- Nature des cations inter foliaires [11.12].

I.1.6. Les type de minéraux argileux

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types:

- **Les minéraux de type 1 : 1** (ou T-O) à une couche d'octaèdre (O) et une couche de tétraèdre (T). Les minéraux argileux de ce type sont caractérisés par [13]:

- une distance basale (entre les feuilles) comprise entre 7,1 et 7,4Å ;

- un motif élémentaire formé par un empilement de trois plans anioniques : X (atomes d'oxygène, base des tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$), Y (atomes d'oxygène et hydroxyles internes) et Z (hydroxyles externes) et de deux plans cationiques figure I.3 :

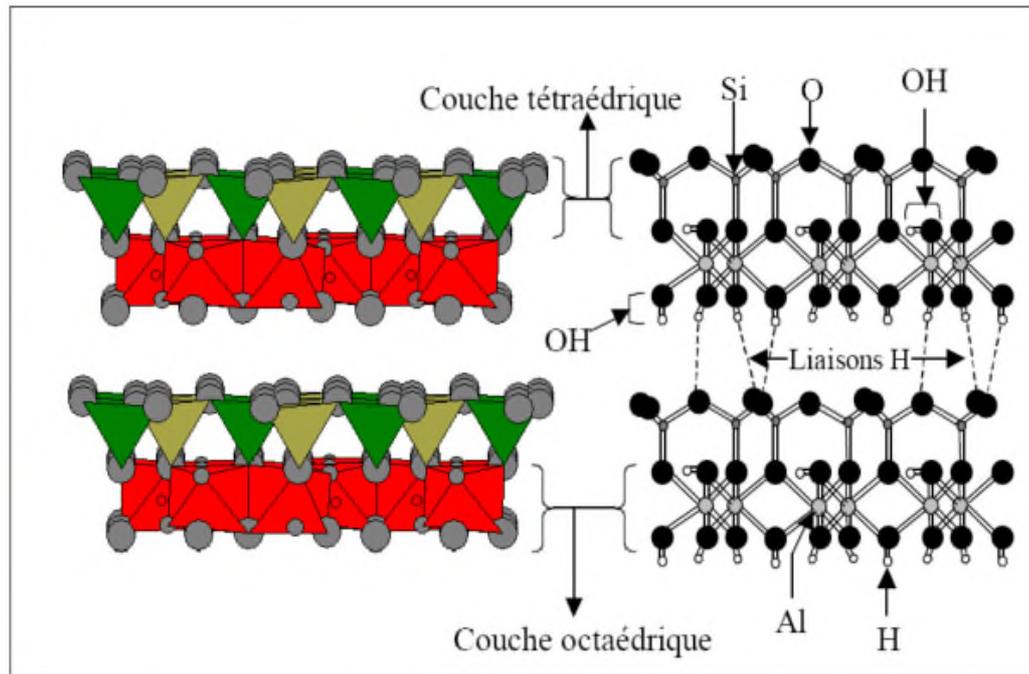


Figure I.3 : Structure des minéraux 1/1 (exemple de la Kaolinite) [13].

- **Les minéraux de type 2 :1** (ou T-O-T) à une couche d'octaèdre (O) encadrée par deux couches tétraédriques. Les feuillets de ces minéraux sont formés par deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique figure I.4.

Le minéral représentatif de ce groupe est la muscovite. Ce minéral s'apparente à la phlogopite mais présente des substitutions tétraédriques : le silicium est remplacé par l'aluminium et le déficit de charge est compensé par l'introduction du potassium (K^+) dans l'espace interfoliaire [13,14].

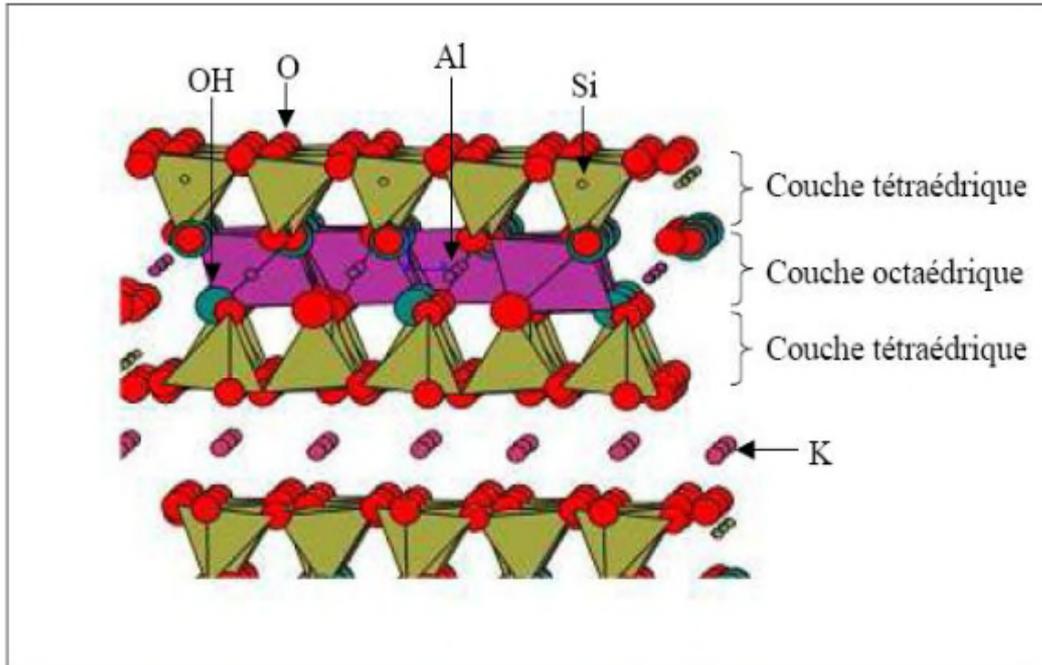


Figure I.4 : Structure des minéraux 2/1[13,15].

- Les minéraux de types 2/1/1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres [12]. Les chlorites sont des minéraux 2/1/1 ou T.O.T.O de formule générale : $[\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x \text{O}_{10} \text{Mg}_3(\text{OH})_2][\text{Mg}_{3-x} \text{Al}_x (\text{OH})_6]$ dont les couches tétraédriques sont formées de tétraèdres SiO_4 où Si est souvent substitué par Al^{3+} , plus rarement par Fe^{3+} [14].

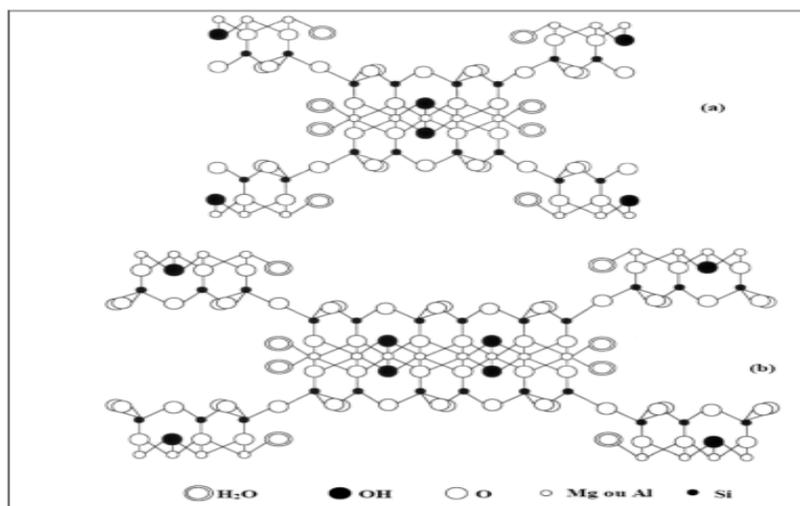


Figure I.5 : Les minéraux fibreux : (a) Palygorskite; (b) Sépiolite [14].

Le tableau 1 résume, selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), les trois types principaux de minéraux argileux.

Tableau I.1 : Principaux types des minéraux argileux [13].

Type	Caractéristiques principales	Exemples types	CEC (meq/100g)	Surface spécifique (m ² /g)
1/1 (T-O)	- Une couche d'octaèdres ; - une couche de tétraèdres ; - 7,1Å d'équidistance.	Kaolinite Serpentinite	1-15	10-20
2 /1 (T-O-T)	-Deux couches de tétraèdres ; - une couche d'octaèdres ; - 9,4 à 15 Å d'équidistance.	Illite Vermiculite Smectite	10-40 130-210 70-150	50-100 10-800 10-800
2/1/1 (T-O-T-O)	- Une couche d'octaèdres ; - deux couches de tétraèdres ; - un interfeuillet d'octaèdres ; - 14 Å d'équidistance.	Chlorite Palygorskite Sépiolite	10-40 5-30 10-45	10-20 150-900 150-900

En plus de ces types simples, il existe des minéraux interstratifiés qui constituent des alternances régulières ou non des minéraux argileux simples différents.

I.1.7. Propriétés des argiles

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles se justifie ; par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles (H₂O) [16 - 18].

I.2. Les kaolins

I.2.1. Origine

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à Proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ [19].

I.2.2. Définition

Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite [20].

Le terme « China Clay » est utilisées comme synonyme de kaolin [21], Selon la dimension des particules de kaolin et la présence de la matière organique, certaines argiles kaoliniques peuvent être très plastiques et prennent le nom de Ball Clay. Fire Clay est un terme général utilisé pour les argiles réfractaires, mais il désigne plus précisément les argiles réfractaires et plastiques. Flint clay désigne une argile réfractaire dure, non plastique, et ressemblante au silex. Les argiles réfractaires qui se forment sous les couches de charbon sont connues sous le nom de « under-clay » [22].

I.2.3. Composition et usages

Les argiles kaoliniques (ou kaolins) sont constituées pour l'essentiel de kaolinite, Il s'agit soit de l'altération physique (désagrégation) d'une roche préexistante, soit de l'altération chimique impliquant une transformation d'un minéral ou une précipitation à partir d'une solution [23].

La composition, exprimée en oxyde, issue de l'analyse chimique élémentaire, d'une kaolinite correspondant à la formule moléculaire théorique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_5$ est la suivante: SiO_2 : 46,5 %; Al_2O_3 : 39,5 %; H_2O : 14,0 %.

La kaolinite est un matériau très utilisé en céramique. Dans ce domaine, la classification pour les divers usages se fait en fonction de la teneur en alumine. Il est

donc utile de compléter l'analyse chimique des matières kaoliniques par une analyse minéralogique.

Les principaux minéraux associés à la kaolinite dans les argiles utilisées en technologie céramique sont [23] :

- Illites, muscovite.
- Smectites, chlorite, inter stratifiés.
- Quartz.
- Feldspaths.
- Carbonates d'alcalino-terreux.

I.2.4. Structure de Kaolinite

La kaolinite de formule chimique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ est donc le minéral majoritaire du kaolin, elle est aussi présente dans des environnements variés. La kaolinite reste fréquemment utilisée et recherchée pour la fabrication des céramiques de grande diffusion mais également des céramiques techniques [4].

La kaolinite présente une structure minéralogique de type 1:1, avec une distance basale d'environ 7\AA et de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois reste vacant). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ varie peu du fait de l'absence de substitution tétraédriques et de rare substitution octaédriques [22].

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdre composé de motifs répétés d'atomes de silicium entourés chacun par quatre atomes d'oxygènes, et d'une couche d'octaèdre d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'atomes d'oxygène organisés en réseau hexagonal, soit de groupement OH en assemblage compact [24,25].

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique de groupe spatial P (C_1). Les paramètres cristallographiques de la maille, d'après l'affinement structural sont présentés sur la figure I.6.

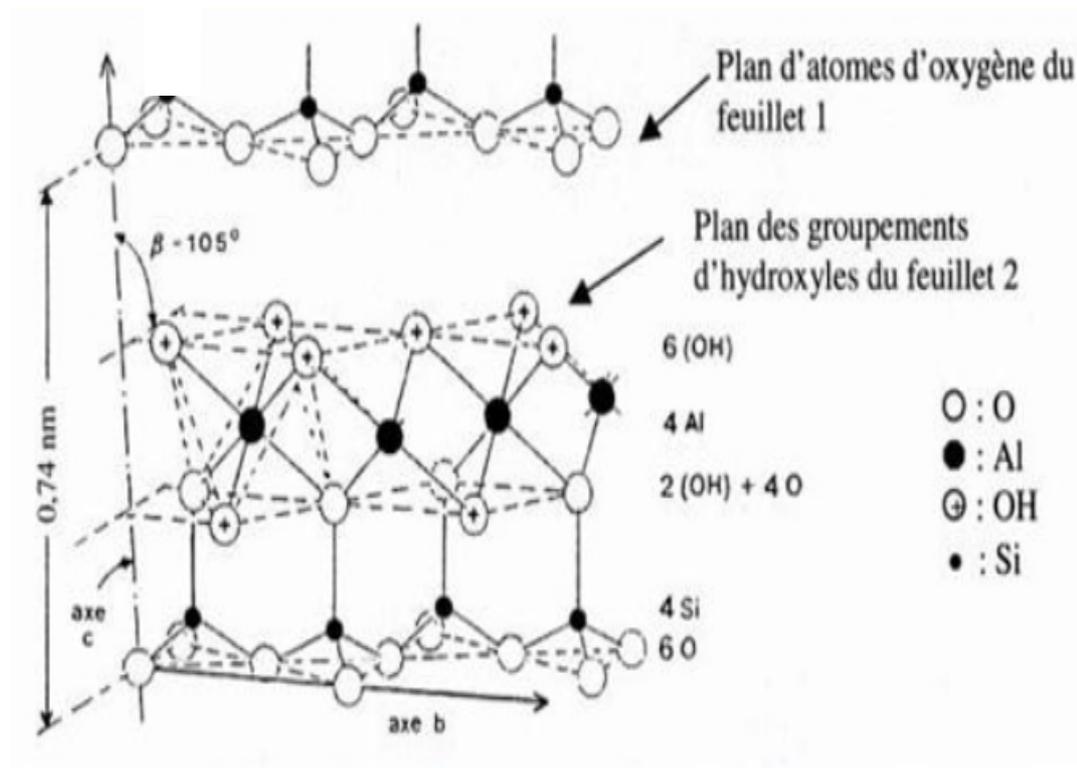


Figure I.6 : Structure minéralogique de la kaolinite [26].

I.2.5. Formation du kaolin

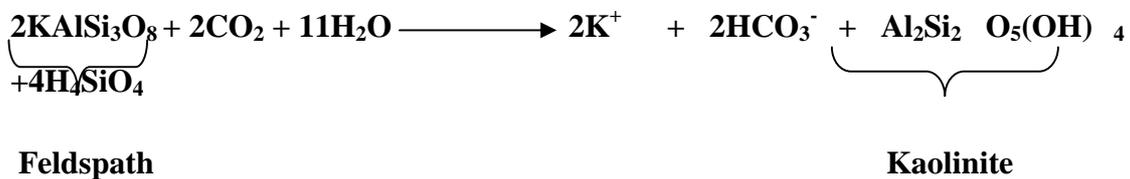
La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, comme le cas des kaolins de Tamazert (Est Algérien), sous l'influence de processus physico-chimiques impliquant les eaux de surface de l'écorce terrestre.

On trouve ce dernier soit dans des gisements dits « primaires », comme le cas du kaolin de Tamazert associé à des paillettes de mica, du sable et du quartz, soit dans des gisements dits « secondaires », comme le kaolin de Djebel Debbagh, qui résultent de l'entraînement du kaolin à partir de gisements primaires, et de sa resédimentation en couches lamellaires appelées phyllosilicates [27].

I.2.6. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. D'après **Helgeson** et **Mackenzie**, la dissolution du gaz carbonique atmosphériques peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite.

En parallèle, si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite suivant la réaction [27]:



I.2.7. Utilisation des argiles kaolinitiques

- **Charge renforçant des gommés naturelles**

Le pouvoir renforçant se traduit par une augmentation des performances mécaniques des produits chargés et il est d'autant plus grand que les argiles utilisées sont pures et bien cristallisées [7].

- **L'industrie papetière**

L'industrie pétrolière a connu depuis une cinquantaine d'années un développement considérable qui la place au premier rang des consommateurs de kaolins [22]. En papeterie, l'utilisation se répartit entre les kaolins de masse, servant à améliorer les propriétés optiques de la trame cellulosique, et les kaolins de couchage qui assurent la qualité et l'aspect esthétique de l'impression. Les kaolinites calcinées sont des produits d'intérêt dans les domaines du papier et des peintures en remplacement de l'oxyde de titane (TiO₂) plus coûteux. En effet, la kaolinite calcinée à 1050 °C donne une phase spinelle/mullite, dont la brillance (de 92 à 95) et l'opacité permettent de l'utiliser en remplacement du TiO₂ à des teneurs de 50 à 60 %. Cette utilisation se développe en raison de l'accroissement des prix du TiO₂.

- **Electricité**

Les kaolinites calcinées à 650 °C, du fait de leur capacité diélectrique importante et de leur propriété d'isolant thermique, sont également utilisées comme charge dans les plastiques destinés au revêtement des fils conducteurs et dans la formulation des peintures. Le développement des nanocomposites polymère-argile a permis d'ouvrir pour la kaolinite, une nouvelle fenêtre d'usage dont l'exploration reste encore marginale en raison du caractère non expansible de la kaolinite. La maîtrise des mécanismes de liaison interfoliaires constitue donc un enjeu majeur pour vaincre ce handicap [7].

I.3. Les gisements des kaolins en Algérie

En Algérie, le kaolin est décelé dans quatre gisements qui sont situés à : Sidi Ali Bounab (Tizi Ouzou), Djbel Tamazert (El Milia, wilaya de Jijel), Chekfa et Collo. Mais des études effectuées sur des échantillons provenant de ces quatre gisements révèlent que l'unique gisement ayant un potentiel en argile kaolin est celui de Djbel Tamazert et que les autres ne répondent pas aux standards internationaux pour l'établissement de l'industrie commerciale de kaolin [28].

Le gisement de kaolin de Tamazert, situé dans la région d'El –Milia (Nord-est algérien) et découvert en 1925, est l'un des plus importants d'Algérie, il est exploité à ciel ouvert [29]. La taille du gisement est considérable d'environ 2.5 millions de tonnes exploitables annuellement, mais la roche brute très pauvre en kaolinite si bien que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevée en quartz. La roche primaire essentiellement de feldspath et plus précisément riche en orthose, s'est décomposée en donnant différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques, avec une proportion appréciable d'oxydes de fer. Ce qui entraîne des contraintes significatives quant à son utilisation par l'industrie céramique, en raison de la qualité médiocre de ce kaolin à l'état brut. Dans notre étude on travaillera avec le kaolin KT3.

I.4. Le Kaolin KT3

Le kaolin **KT3** (kaolin Tamazert 3), est produit marchand de meilleure qualité et traité chimiquement. Il possède la concentration la plus élevée en kaolinite. Le kaolin KT3 subit un traitement supplémentaire pour éliminer les oxydes et les hydroxydes de fer libres ce qui lui donne une couleur plus blanche que les autres produits et devrait faciliter son intégration dans les productions céramiques [30].

I.5. Réactivités des argiles en milieu alcalin

L'utilisation des argiles en tant que matière première pour élaborer des géopolymères est basée sur la réactivité qu'elles présentent vis-à-vis des solutions alcalines. En effet, au contact d'un milieu alcalin, un phénomène de dissolution aura lieu. Plusieurs études [31 - 33] ont mis en exergue que la cinétique de cette dissolution dépend essentiellement de la valeur du pH de la solution alcaline, de la température et de la nature du minéral argileux. En effet, plus la valeur de pH et la température sont élevées, plus la dissolution est favorisée. La nature du minéral argileux conditionne également la dissolution. Il est montré dans ce contexte que la kaolinite se dissout rapidement que l'illite et la montmorillonite [34] en présentant des cinétiques de dissolution proches à des valeurs de pH supérieures à 11.

Plus particulièrement, lors de la dissolution de la kaolinite en milieu basique, il y a un déplacement préférentiel des atomes Al vis-à-vis des atomes Si à l'interface entre la solution et le minéral. Le taux de dissolution des atomes Al et des atomes Si augmente avec la valeur de Ph lorsque cette dernière est supérieure à huit. En effet, il a été montré que la solubilité des tétraèdres SiO_4 dans une solution alcaline de KOH est due à la facilité des groupes SiO_2 à s'hydrater et donc à entraîner la déshydroxylation complète et par conséquent la destruction de la structure. Ceci induit le changement de coordination de l'aluminium de coordinance 6 en coordinance 5 et 4 comme dans la métakaolinite. Bauer et al. [33] ont étudié la dissolution de la kaolinite et de la smectite pour des solutions de KOH allant de 0,1 à 4,0 M. Les résultats mettent en évidence que la smectite se dissout plus rapidement que la kaolinite. Cela est attribué à des différences structurales et des attaques préférentielles de la couche tétraédrique. Cependant, Pentrak et al. [35],

au cours d'une étude similaire mais avec du KOH, ont montré que la dissolution était plus rapide lorsque la kaolinite présente un arrangement structural instable, un grand nombre de défauts, une petite taille de particules, et une forme irrégulière. Le mode de dissolution est incongruent et il y a plus d'atomes de silicium que d'atomes d'aluminium en solution.

De plus, Feng et al. [36] ont étudié l'effet des ultrasons sur la dissolution du métakaolin dans des solutions alcalines, dans le cadre d'une étude plus large concernant leur influence sur les matériaux géopolymères. La quantité initiale d'atomes d'aluminium dans la solution est élevée, alors que la concentration en silicium augmente lentement pendant cinq heures, avant d'atteindre l'équilibre. Après huit heures, les concentrations en silicium et en aluminium sont semblables.

Ces résultats sont en accord avec le mécanisme de désalumination déduit de l'étude de plusieurs aluminosilicates [37]. Ceci démontre que le comportement du métakaolin en milieu basique peut être potentiellement déduit des études réalisées sur les autres sources d'aluminosilicates pour un même procédé de déshydroxylation.

Chapitre II

généralités sur les géopolymères

Au cours des dernières années, une recherche fondamentale sur les géopolymères a été menée. L'intérêt des géopolymères dans différentes applications a augmenté, en particulier pour l'encapsulation des déchets. La structure géopolymérique a ainsi été testée pour l'incorporation des déchets nucléaires [38]. L'incorporation d'UO₂ mélangé avec ZrO₂, P₂O₅, Fe₂O₃, SrO et CeO₂ dans la structure géopolymérique a abouti à une résistance chimique suffisante, malgré la présence des phases à base de sodium et de phosphates qui sont plutôt solubles.

II.1. Définition

Les géopolymères sont une classe de matériaux aluminosilicates semi-cristallins, généralement synthétisés à la température ambiante ou légèrement élevée par une réaction chimique entre une poudre d'aluminosilicate amorphe et une solution alcaline très concentrée. Ils ont la formule générale $M^{+n} \{(SiO_2)_z, AlO_2\}_n, w H_2O$ où z est le rapport molaire Si/Al, M^+ le cation monovalent, n le degré de polymérisation et w la quantité d'eau. Les géopolymères se différencient par le rapport molaire Si/Al. Ce rapport est à l'origine de leur nomenclature. La Figure II.1 présente quelques exemples de composés de la famille des géopolymères [39]:

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

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

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

(iv) Si/ Al = 21 nommé GPS (géopolymère avec une haute teneur en silicate) caractérisé par sa faible quantité d'aluminium [40].

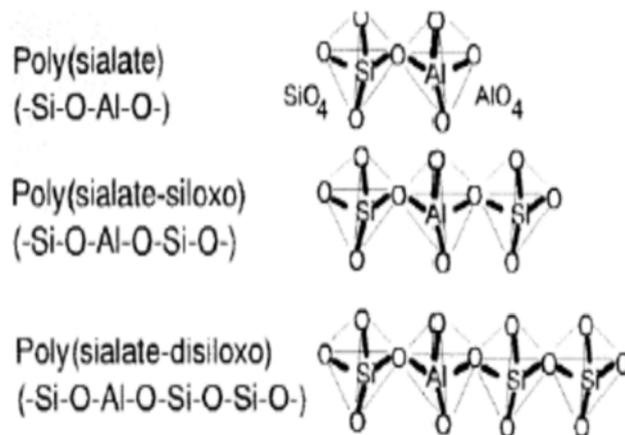


Figure II.1 : Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al [40].

II.2. Mécanisme de formation

Le mécanisme de géopolymérisation est particulièrement complexe à étudier en raison de la rapidité de la réaction. Cependant, la plupart des auteurs s'accordent à la décrire comme un mécanisme de dissolution, suivi d'une polycondensation sous forme de gel [41].

En 1950, Glukhovsky [42] proposa un modèle pour l'activation alcaline de matériaux silico-alumineux réactifs. Son modèle comprenait alors trois étapes de formation : 1) destruction/coagulation, 2) coagulation/condensation, 3) condensation/cristallisation. Ce modèle a été par la suite ré-exploité, en se basant sur les connaissances acquises sur la synthèse des zéolites, afin de définir la réaction de géopolymérisation dans son ensemble [43 - 47].

La Figure II.1 présente une schématisation du processus proposée par [48]. Dans un premier temps, la dissolution (1) de la source d'aluminosilicate par hydrolyse alcaline consomme une partie de l'eau du mélange et produit des aluminates et des silicates. Ces espèces passées en solution par dissolution sont ensuite incorporées à la phase aqueuse, qui contient normalement le silicium déjà présent dans la solution d'activation. Un mélange complexe de silicates, d'aluminates et d'aluminosilicates est alors formé, dont l'équilibre de spéciation a été déjà largement étudié (2) [49, 50]. La dissolution d'aluminosilicate amorphe est particulièrement rapide pour de hautes valeurs de pH, créant ainsi une solution d'aluminosilicate sursaturée. La solution étant particulièrement concentrée, il en résulte la formation d'un gel constitué d'un large réseau d'oligomères condensées (3). Le temps nécessaire pour atteindre la sursaturation dépend fortement des matières premières, de la composition et des conditions de synthèse [51, 52]. Après la formation du gel, le système poursuit sa cinétique de réaction par un réarrangement et par une réorganisation (4), augmentant la connectivité du réseau du gel et formant un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates. Durant les étapes 4 et 5, l'eau consommée par la dissolution est en partie éliminée du matériau. Cependant, une partie reste bloquée dans les pores formant un matériau bi-phasique, où le liant et l'eau forment les deux composants. Ce mécanisme de réorganisation structurale détermine la microstructure et la distribution des pores dans le matériau, qui sont des paramètres majeurs des propriétés physiques [53].

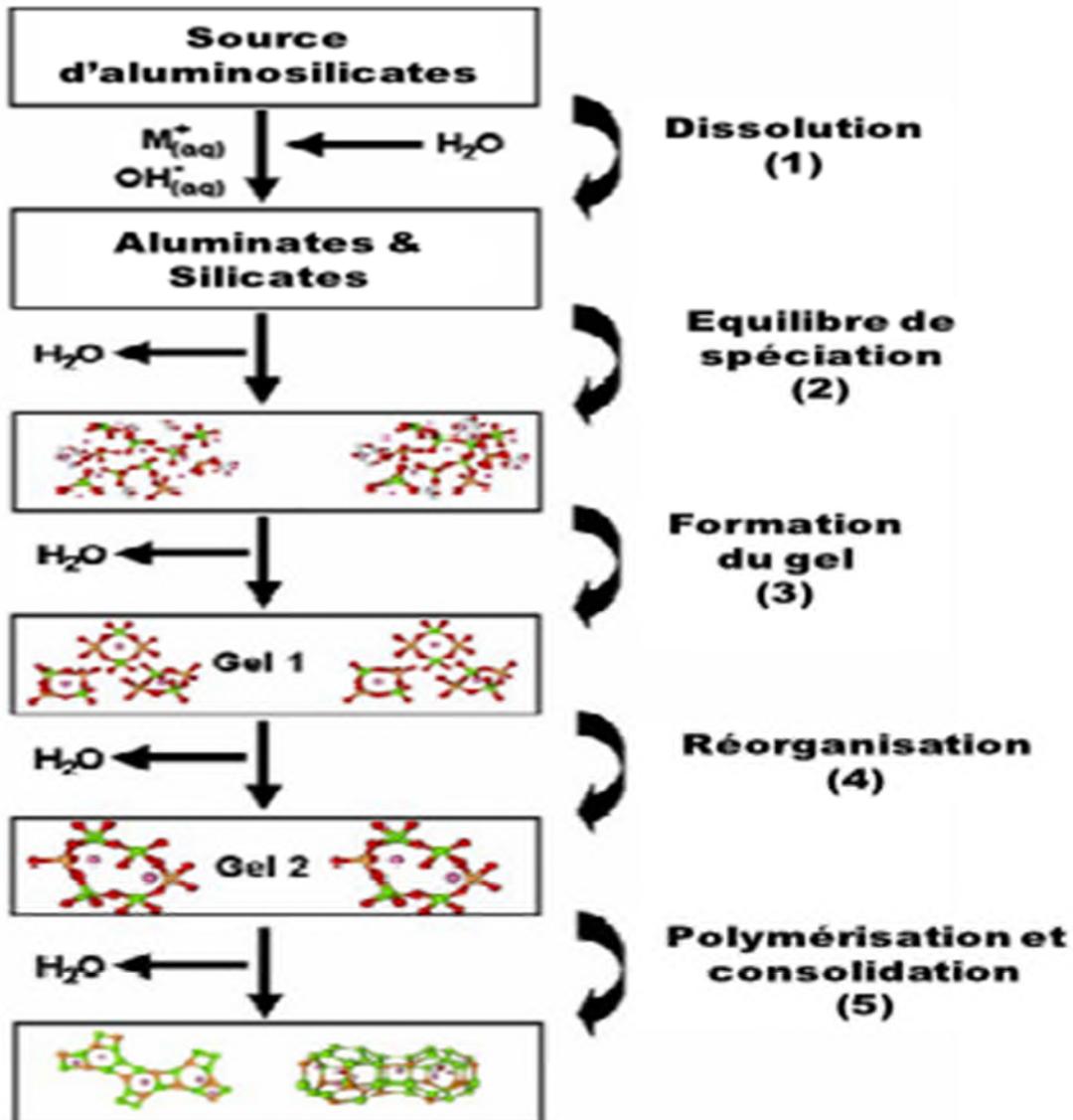


Figure II.2 : les étapes essentielles de géopolymérisation [53].

II.3. Terminologie et chimie des géopolymères

Les géopolymères résultent d'une réaction chimique entre les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines concentrées ; encore appelées solutions activantes.

Le nom chimique utilisé pour désigner les géopolymères est poly(sialate). Sialate est une abréviation de silicon-oxo-aluminate et le réseau sialate est constitué des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés alternativement par la mise en commun de tous les atomes d'oxygène [54]. La figure II.3 présente la structure de base du réseau sialate.

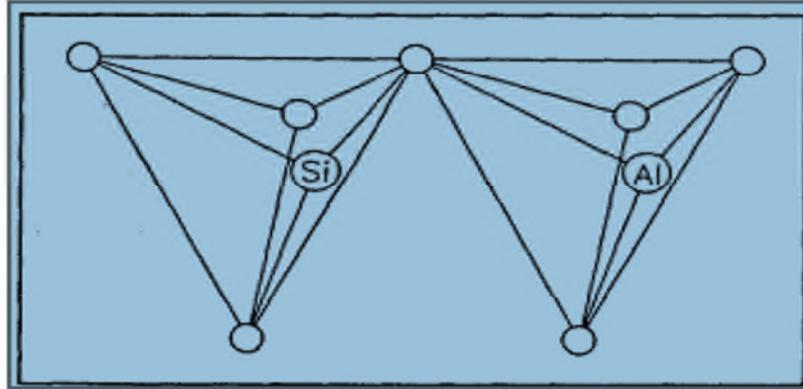
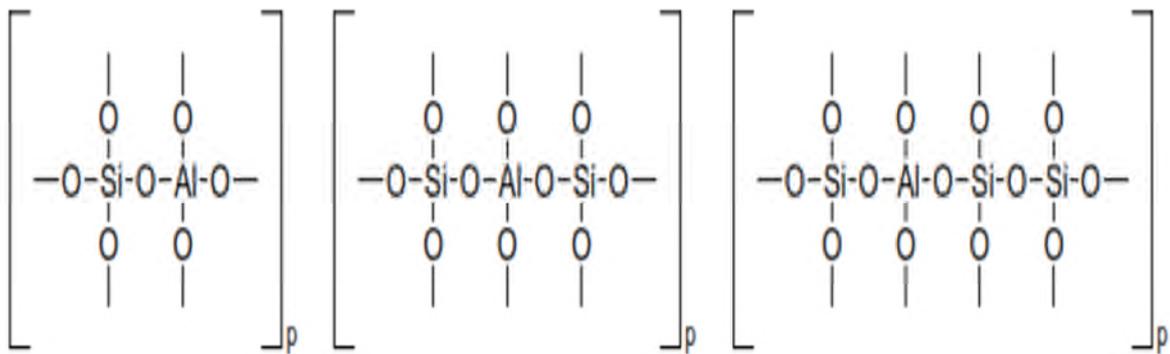


Figure II.3 : Structure de base du réseau sialate (tétraèdres SiO₄ et AlO₄) [54].

Les poly(sialates) ont pour formule empirique : $M_p\{(SiO_2)_zAlO_2\}_p \cdot wH_2O$ où M désigne un cation, P est le degré de polycondensation, z valant 1, 2 ou 3 et w décrivant l'hydratation du composé. Les poly(sialates) sont décrits comme étant des chaînes et des anneaux de polymères avec des cations Si⁴⁺ et Al³⁺ en coordination IV, avec des anions O²⁻ [54]. La figure II.4 présente la structure de ces polymères inorganiques.



Z=1 : Poly(sialate)

Z=2 : Poly(sialate-siloxo)

Z=3 : Poly(sialate-disiloxo)

Figure II.4 : Structure des poly(sialates) [54].

La structure sialate comporte une charge négative qui est compensée par un cation, tels que : Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ NH₄⁺ ou H₃O⁺ [54].

Les poly(sialates) n'autorisent pas la formation des liaisons Al-O-Al. Bien qu'elles soient thermodynamiquement défavorables ; elles ne sont pas impossibles [55]. Quelque temps après que Davidovits ait utilisé la nomenclature poly(sialates) pour décrire la structure des géopolymères, de nombreuses études sur les zéolites et les minéraux aluminosilicates ont été menées.

Une nouvelle notation a été introduite par Engelhardt, pour décrire les squelettes des aluminosilicates alcalins : la notation $Q^n(mAl)$, où n est le nombre de coordination de l'atome central de silicium (Si) avec des atomes de Si ou d'aluminium (Al) comme seconds voisins, m étant le nombre de Al second voisin, avec $0 \leq m \leq n \leq 4$ [55].

La figure II.5 présente la structure de base tridimensionnelle de la notation $Q^n(mAl)$ où n est égal à 4, correspondant à la valeur observée dans la matrice géopolymère.

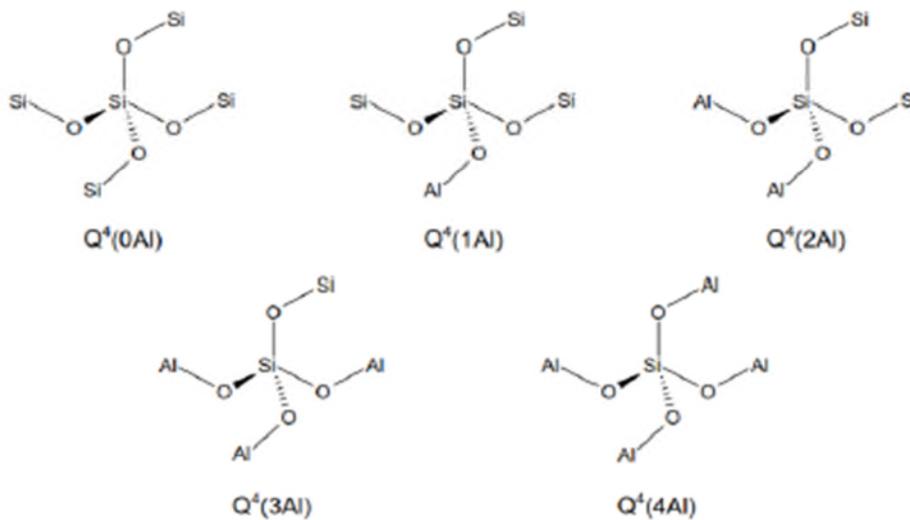


Figure II.5 : Structure de base tridimensionnelle de la notation $Q^n(mAl)$ [55].

II.4. Matières premières utilisées pour élaborer les géopolymères

Les matières premières utilisées pour synthétiser des géopolymères sont de deux types : les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines.

II.4.1. Matériaux aluminosilicates

La kaolinite et la mètakaolinite ont été les premières à être utilisées comme sources d'aluminosilicate pour la synthèse des géopolymères [56]. Les travaux de [57], ont montré qu'en plus de la kaolinite ou de la mètakaolinite, un grand nombre de matériaux naturels aluminosilicates peuvent être potentiellement utilisés pour la synthèse des géopolymères. Nous pouvons citer entre autres : la stilbite, la sodalite, l'augite, l'andalusite, l'illite, et l'anorthite [55]. En plus de ces minéraux naturels, de nombreux autres matériaux riches à la fois en oxydes de silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3) peuvent être utilisés : les cendres volantes, les scories volcaniques, les laitiers des hauts fourneaux, les pouzzolanes et les cendres des cosses du riz [57]. Notons qu'il reste impossible de prédire quantitativement si un matériau aluminosilicate est indiqué pour la géopolymérisation [55].

II.4.2. Solutions alcalines

Les solutions alcalines (solution activatrice) utilisées pour la synthèse des géopolymères, sont des mélanges d'hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3). Des travaux ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle ne contenant que l'hydroxyde alcalin [54]. De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium par rapport à celle d'hydroxyde de potassium favorise la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères [55].

II.5. Méthodes de caractérisation des géopolymères

Les principales méthodes de caractérisation des géopolymères utilisent les informations tant sur le plan de la structure que de la microstructure. Sur le plan structural, le premier moyen de caractérisation utilisé est la DRX (Diffraction de Rayons X) ; ainsi, les diffractogrammes des géopolymères présentent généralement un halo diffus (tel que 2θ max compris entre 18 et 40° sur anticathode de cuivre) plutôt que des raies pointues fini [54].

L'utilisation de cette méthode de caractérisation aboutit à la conclusion que les géopolymères sont des matériaux semi amorphes. Ainsi toute discussion sur la structure des géopolymères basée sur la DRX n'est pas précise, car elle offre une faible résolution pour les matériaux amorphes et elle n'est pas capable de détecter les cristaux d'une taille de 5-10 nm [55]. La figure II.6 présente le diffractogrammes de quelques géopolymères.

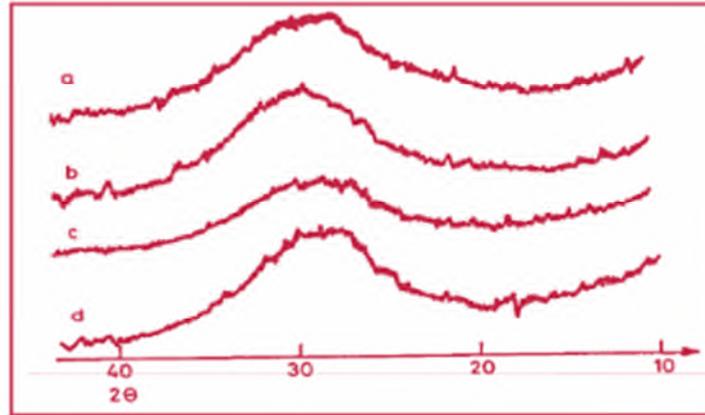


Figure II.6 : Diffractogrammes de matériaux géopolymériques [43].

La DRX est désormais associée à d'autres méthodes spectroscopiques tels que : l'infrarouge par transformée de Fourier (IRTF), qui permet de définir les différentes liaisons dans le matériau et la résonance magnétique nucléaire RMN-MAS (Magic-Angle-Spinning) qui fournit des données structurales utiles sur les matériaux d'aluminosilicates (zéolites, argiles, céramiques, ciments, géopolymères) et en particulier la RMN-MAS du silicium (^{29}Si) et de l'aluminium (^{27}Al) [54].

Sur le plan microstructural, les techniques microscopiques principalement utilisées pour l'analyse des géopolymères sont: la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) [55].

En plus des méthodes d'analyse citées précédemment, plusieurs autres méthodes sont utilisées complémentirement pour la caractérisation des géopolymères; il s'agit des analyses thermiques (ATD, ATG et analyses dilatométriques) et des mesures mécaniques [58,55].

II.6. Propriétés des géopolymères

La synthèse des géopolymères à partir de diverses sources de matières premières aluminosilicates offre la possibilité d'obtenir des matériaux possédant des propriétés physiques et/ou chimiques variables. En effet la réaction de géopolymérisation a lieu à une température inférieure à 100 °C. En fonction des conditions de synthèse, les produits obtenus peuvent acquérir 70% de leurs propriétés mécaniques finales durant les quatre premières heures [59]. En particulier, certains ciments géopolymères présentent une résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa après 4 heures de maintien à 20°C. Après 28 jours, l'on obtient une résistance à la compression de l'ordre de 70 à 100 MPa [43]. Par ailleurs, les géopolymères

résistent assez au feu et aux attaques acides, présentent un faible retrait et une bonne résistance aux cycles gel-dégel [60]. Plusieurs travaux montrent que la structure des géopolymères présente une faible perméabilité, favorisant leur utilisation pour l'immobilisation des métaux toxiques. D'après Davidovits, l'utilisation du ciment géopolymère dans le génie civil pourrait réduire les émissions de CO₂ de l'industrie cimentière actuelle de 80 % [43].

II.7. Facteurs influençant les propriétés des géopolymères

Ces dernières années, dans le souci de comprendre le mécanisme de la géopolymérisation, plusieurs études ont été menées sur les facteurs influençant les propriétés des géopolymères.

Duxson [55], a étudié la géopolymérisation de 15 minéraux naturels d'aluminosilicates. Il ressort de ces travaux qu'une solubilité accrue de ces minéraux dans la solution alcaline, améliore la résistance à la compression des géopolymères obtenus. Par ailleurs, cette étude montre que la résistance à la compression des géopolymères est influencée par des facteurs tels que : le pourcentage de CaO et de K₂O, le rapport molaire Si/Al dans le minéraux ; le type de solution alcaline (NaOH ou KOH) et le ratio Si/Al de la solution activatrice [55].

Les travaux de Davidovits [54], ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution activatrice contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle ne contenant que de l'hydroxyde alcalin [54].

Rovnanik [40] a étudié l'effet de la température sur les propriétés des géopolymères à base de mètakaolinite. Il ressort de ses travaux que l'augmentation de la température de synthèse des géopolymères améliore leur propriété mécanique et augmente la taille et le volume total des pores [40]. Une étude similaire réalisée par [39]. A montré qu'il existe une température optimale de traitement (60°C) à laquelle les géopolymères présentent de meilleures propriétés mécaniques et physiques [54].

Sindhunata et al. [61], ont montré que l'augmentation de la température de traitement accroît la dissolution des précurseurs et le taux de polycondensation dans la réaction de géopolymérisation [40]. Comportement thermique des géopolymères obtenus à partir d'une argile kaolinite

Van Jaarsveld et al [57], ont montré qu'une vitesse de chauffage et/ou une température élevée font apparaître des craquelures et ont un effet négatif sur les propriétés physiques des géopolymères à base du mélange cendres volantes/kaolinite [39].

Duxson [55] a étudié l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure des géopolymères à base de métakaolinite pour des rapports Si/Al compris entre 1,15 et 2,15. Il obtient une meilleure résistance à la compression pour un rapport Si/Al égale 1,90. Les analyses microstructurales montrent que les matériaux présentent une porosité importante et sont peu structurés pour $\text{Si/Al} \leq 1,40$, tandis que pour $\text{Si/Al} \geq 1,65$ les matériaux ont des pores de l'ordre du micron et sont plus homogènes [55].

De Silva et al. [62] ont étudié le rôle de la silice (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3) dans la cinétique de la géopolymérisation. Ils ont remarqué que le temps de prise augmente avec le ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [62].

II.8. Utilisations des géopolymères

Compte tenu des propriétés physiques et chimiques des géopolymères, des progrès technologiques ont été faits dans le sens du développement de leurs applications : génie civil, automobile, aérospatiale, métallurgie, fonderie non-ferreuse, plastiques, gestion des déchets, architecture, restauration des bâtiments etc [57].

- ❖ Dans le génie civil, on note l'élaboration de nouveaux ciments géopolymères à l'instar du ciment américain PYRAMENT ultra rapide et à haute performance, commercialisé aux États-Unis depuis 1988. Il est un produit idéal pour la réparation et la construction des pistes d'atterrissage en bétons [55].
- ❖ Dans l'aérospatiale, on note l'utilisation des moules et des outils en géopolymères réfractaires pour le coulage en toute sécurité des alliages très corrosifs Aluminium/Lithium à l'état liquide [62].
- ❖ Dans le domaine automobile, on note l'utilisation des composites carbone/géopolymères pour la protection thermique des voitures de courses [62].
- ❖ Dans le domaine du traitement des déchets, on note l'utilisation des ciments géopolymères pour l'encapsulation des déchets toxiques et radioactifs [63,64].

La figure II.7 résume les applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate).

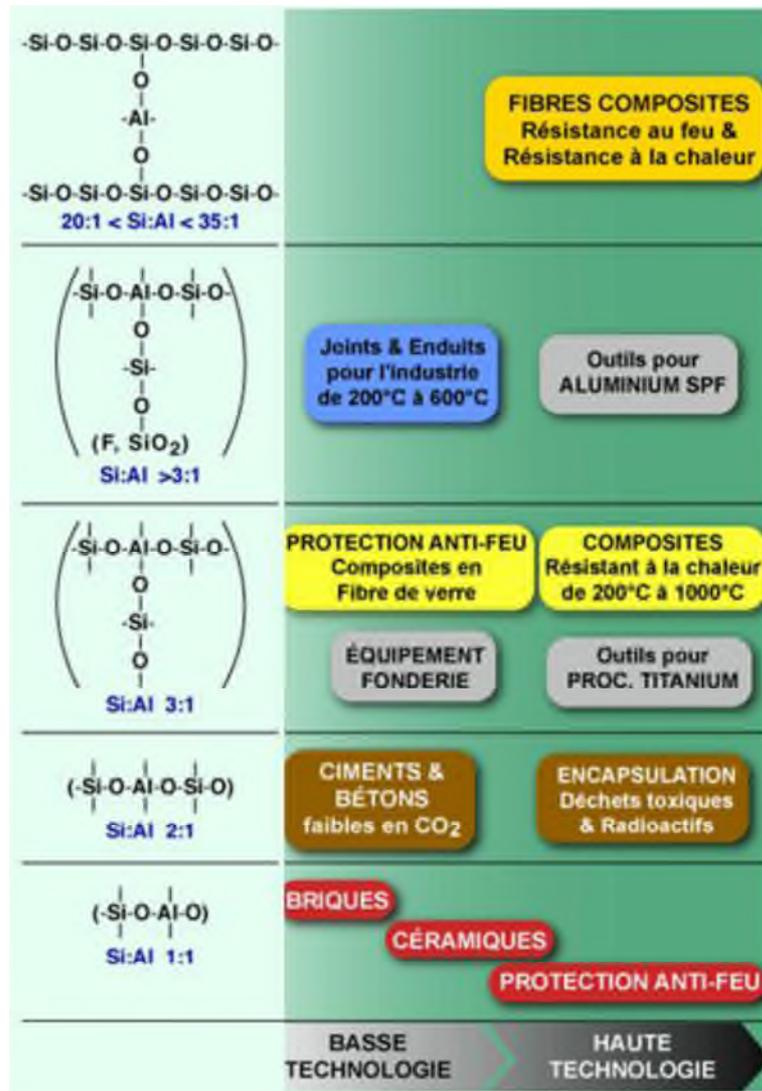


Figure II.7 : Applications des géopolymères en fonction du ratio Si/Al dans la structure poly(sialate) [62].

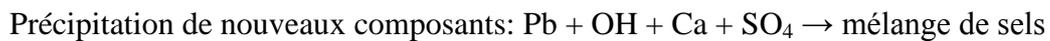
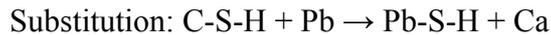
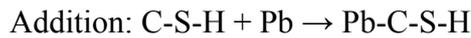
II.9. Géopolymères et encapsulation de déchets

L'immobilisation des métaux lourds doit être durable et résistante contre la lixiviation. Les études ont montré que les matériaux géopolymériques peuvent subir des conditions agressives durant plusieurs mois sans altération en surface contrairement au ciment Portland. La réaction alcaline pendant la formation des géopolymères influence la densité, limite l'infiltration des éléments acides et sulfates dans le système géopolymère et empêche donc la dégradation potentielle. La résistance contre l'attaque chimique est importante du point de vue du relâchement des éléments toxiques dans l'environnement, comme par exemple par dégradation de la structure par les conditions hydrométéorologiques quand le pH peut baisser

jusqu'à une valeur de 3. Davidovits a analysé la résistance chimique des géopolymères et en même temps la résistance du ciment Portland en utilisant 5% de HCl et 5% de H₂SO₄. Les résultats ont révélés que les géopolymères ne montrent pas de changement important contrairement aux ciments Portland [65]. Stenee et al. ont utilisé comme test de lixiviation une exposition au sulfate et à l'acide. Les échantillons avec les cendres volantes riches en silicates ont été immergés dans 0,5-2% d'acide sulfurique et 5% de solution de sulfates pendant 1 à 12 mois. Les résultats ont montré que le géopolymère possède une excellente résistance dans un environnement de sulfates. D'autre part, l'attaque acide a endommagé la surface des éprouvettes et réduit de façon significative la résistance à la compression. L'évaluation de la résistance du géopolymère à l'attaque d'acide sulfurique avec une concentration de 10% a été étudiée par Song et al.[66]. L'échantillon a été lixivié pendant 2 mois. Ce sont les ions Na⁺ et Al³⁺ qui ont été lixiviés, mais la surface observée avec un microscope à balayage n'a montré aucune dégradation. Il a été observé que l'augmentation de la résistance chimique des géopolymères est en relation avec la teneur en calcium. Suivant Buchwald et al. [67], l'ajout de CaOH ne montre aucune détérioration sur la structure ni augmentation des éléments relâchés après lixiviation.

Il existe deux possibilités d'immobilisation des métaux lourds. Une des possibilités est l'immobilisation physique par la capture des éléments toxiques dans l'espace des pores vides dans la matrice solide. Une autre possibilité est l'immobilisation des métaux lourds par leur remplacement d'un composant avec la même valence. La fonction de Pb ou de Cd sera après de compenser la charge négative d'aluminium. Les métaux lourds comme le Pb ou Cd ont deux cations (divalent), ce qui est identique à Ca. Nous pouvons supposer que ces métaux lourds pourraient remplacer Ca pendant la structuration de la matrice. Ca²⁺ se comporterait comme Na⁺ c'est-à-dire, il compenserait la charge négative de l'ion d'aluminium [68], qui forme un hydroxyde tétravalent (Al(OH)₄). Une étude sur la fixation des métaux lourds dans les matériaux géopolymériques basés sur les cendres volantes de lignite a été réalisée par l'équipe de F. Skvara [69]. Ils ont regardé l'efficacité d'immobilisation du Cd, Cu, Cr, Pb et Zn face à la lixiviation dans l'eau déionisée puis réalisé des analyses par spectrométrie d'absorption atomique. Les valeurs de lixiviation étaient différentes pour chaque métal. Les résultats de l'immobilisation les plus prometteurs étaient pour le zinc, qu'il n'est pas possible de solidifier dans le ciment Portland. Pour les autres métaux (Pb, Cd ...) la matrice du ciment Portland a montré de meilleurs résultats en lixiviation que les géopolymères. Les métaux lourds présents dans le géopolymère riche en Ca sont contenus dans la phase C-S-H, plus précisément il y a

une création d'hydrures de calcium et de métal. Similairement aux résultats de [70], ils ont conclu qu'en ajoutant le calcium (sous forme de MIOM, ou gypse) aux cendres volantes (riches en Si), les résultats de lixiviation des géopolymères étaient améliorées [69]. Il a été observé que l'addition des métaux lourds n'avait pas causé de formation de nouvelles phases cristallines. Palomo et al. [71], Ont proposé les trois possibilités suivantes d'incorporation du Pb dans le système de C-S-H :



La résistance chimique est ensuite dépendante des solubilités de ces nouveaux composants. Dans le cas des géopolymères, la solubilité est dépendante des composants qui se forment pendant la réaction alcaline. Par exemple la capacité d'immobilisation des métaux lourds (Pb et Cu) dans les géopolymères à base de sources riches en silicates, a été observée par [72]. Leur teneur dans le mélange était de 0,1-0,3 poids% en ajoutant $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. L'efficacité d'incorporation a été déterminée par TCLP à 98,5%. L'ajout de la composition de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans le système avec suffisamment de silicates a formé un composé de Pb_3SiO_5 . Ce composé est capable d'immobiliser le plomb durablement, car il est très insoluble [73]. L'influence des différents paramètres sur l'immobilisation des métaux lourds (Mn, Zn, Pb, Cu, Fe et Ni) a été observée en Inde par l'équipe de Srivastava [74]. La synthèse des géopolymères a été effectuée à partir des REFIOM riches en silicates. Le pH faible a causé le plus important relâchement de métaux lourds. L'ordre dans la capacité de fixer des métaux lourds a été le suivant : $\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Pb}$. Selon le pH, l'efficacité d'immobilisation du Pb peut varier de 20% (pH=4) à 99% avec l'influence de la composition. Le zinc semble être un métal facilement immobilisé, ce qui est en contradiction avec les résultats de Minaríková [69]. Les géopolymères possèdent un grand potentiel pour l'immobilisation des métaux toxiques dans leur structure. Il y a une grande possibilité d'encapsulation dans la structure de géopolymère avec de bons résultats à la lixiviation [75]. Cependant les échantillons contenant du kaolin et du métakaolin, une fois exposés à la lixiviation, ont relâché des métaux lourds en excès, donc ils ne sont pas recommandés comme source de géopolymères pour l'encapsulation des métaux lourds.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III

Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit les matières premières utilisées pour la synthèse des différents échantillons géopolymères et leur méthode d'élaboration ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimique.

III.1. Matériels utilisés

- Mortier et pilon en porcelaine
- Tamis 80 μ m
- Une plaque chauffante menée d'un agitateur
- pH-mètre
- Conductimètre
- Balance analytique
- Pied à coulisse
- Etuve
- Four

III.2. Réactifs utilisés

- Hydroxyde de sodium NaOH (97% de pureté)
- Nitrate de zinc Zn(NO₃)₂ (98.5% de pureté)
- Nitrate de plomb Pb(NO₃)₂ (99% de pureté)
- Acide nitrique HNO₃
- Acide chlorhydrique HCl (37,25% de pureté)
- Solution Silicate de sodium SiNa fournis par WVR dont la composition chimique est donnée dans le tableau (III.1)

Tableau III.1 : composition chimique et la valeur de pH de la solution de silicate de sodium.

%massique Solution	SiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	H ₂ O (%)	Si/Na (%)	pH
SiNa	27.5	8.3	64.2	1.7	11.33

III. 3. Matières premières

- **Kaolin**

Le kaolin KT3 présenté sur la figure III.1 provient de Tamazert situé à El-melia, Jijel au nord-ouest de l'Algérie. Il est d'abord concassé puis broyé (tamisé sur 80 μm) pour avoir un lot d'échantillon homogène prêt à être utilisé. Les kaolin de Tamazert sont utilisés essentiellement dans l'industrie des céramiques, ont été choisie pour leur richesse en kaolinite. Dans cette étude le kaolin est utilisé après calcination à 750°C, il est ainsi nommé MKT3.

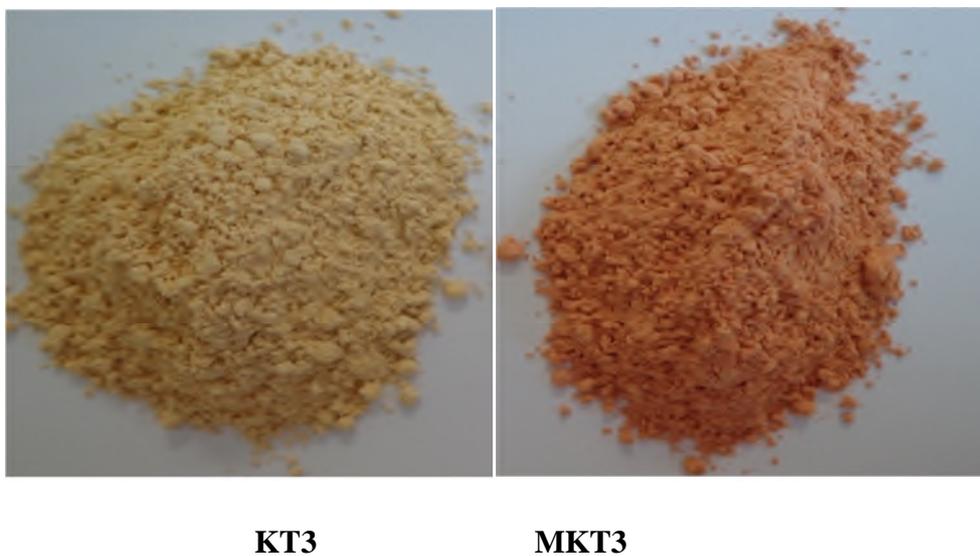


Figure III. 1 : Photos du kaolin KT3 et du métakaolin MKT3.

La composition chimique du kaolin KT3 (en % massique) déterminées par fluorescence X est reportée dans le Tableau III.2). KT3 est composé essentiellement de silice 48,50 % et d'alumine 33,9 %. On peut remarquer que les teneurs en cations alcalins de type potassium est relativement élevée. Il est à noter la présence d'hématite (Fe_2O_3) relativement importante (2,25-2,50 %) ce qui est responsable de la couleur beige.

Tableau III. 2 : Caractéristiques physico-chimiques de KT3 [78].

Caractéristiques physico-chimiques	Paramètres	KT3
Composition chimique (teneurs en % massique)	SiO ₂	48,50
	Al ₂ O ₃	33,90
	Fe ₂ O ₃	2,25-2,50
	TiO ₂	0,21
	CaO	0,08
	MgO	0,39
	K ₂ O	2,75-3,10
	Na ₂ O	0,08
	PF	10,50
Composition minéralogique (teneurs en %)	Kaolinite	65-70
	Micacés	15-22
	Argile grésante	10
	Quartz	6-10
	Feldspath	3,4

- Les déchets



Figure III.2 : Photo du déchet Zn/Pb de Oued Amizour.

Les déchets sont des poudres des produits toxiques Pb/Zn (figure III.2) qui provient de gisement d'Amizour situé à 10 km de la ville de Béjaia et à 2 Km de la route national N° 26, découvert vers les années 80. Sa composition chimique sont données dans le tableau III.

Tableau III.3 : Composition chimique de déchet [82].

Composé	Teneurs (%)	Composé	Teneurs (%)
Na ₂ O	1.552	PbO	0.498
MgO	0.270	TiO ₂	0.557
Al ₂ O ₃	12.741	MnO	12.34
SiO ₂	49.994	Fe ₂ O ₃	6.849
P ₂ O ₅	0.334	CuO	0.069
SO ₃	0.578	ZnO	5.965
K ₂ O	1.896	As ₂ O ₃	0.178
CaO	8.038	Rb ₂ O	0.022
SrO	0.021		

III.4.Préparation et traitement mécanique de la matière première

- **Séchage à l'étuve**

Cette étape sert à réduire le taux de l'humidité dans la poudre de kaolin pour faciliter le broyage et le tamisage. Consiste à introduit une quantité de KT3 dans des creusets en porcelaines, et les mettre dans une étuve (Figure III.3) à température de 70°C pendant 24 heures.



Figure III .3 : Photo de l'étuve.

- **Broyage**

Cette opération sert à réduire les dimensions des grains de la matière première, à une granulométrie assez fine de l'ordre de quelques micromètres à l'aide d'un broyage manuel en utilisant un mortier et un pilon en porcelaine (Figure III .4).



Figure III .4 : Photo de pilon /mortier en porcelaine.

- **Tamissage**

Le tamissage est le passage d'un produit solide ou d'une suspension à travers un tamis pour réaliser la séparation et éventuellement l'analyse granulométrique de certains éléments, l'écartement des mailles du tamis est généralement compris entre quelques millimètres et quelques micromètres.

On récupère les échantillons après tamissage à l'aide d'un tamis d'ouverture de maille 80 μ m (figure III.5) dans des sachets hermétiquement fermés.



Figure III.5 : Photo du tamis 80 μ m.

- **Calcination**

La calcination est un traitement thermique effectué en présence de l'air sur des corps solides utilisée en métallurgie, pour transformer les métaux en leurs oxydes ou la transformation du calcaire en chaux et la destruction totale de la matière organique, qui en présence d'oxygène, conduit à sa volatilisation sous forme de dioxyde de carbone. La calcination consiste à introduire une quantité de poudre de kaolin (tamisée à 80 μ m) dans un four (Figure III.6) à 750°C pendant 4 heures.



Figure III.6 : Photo du four.

III.5. Elaboration des géopolymères

- **Mode opératoire**

Le mélange réactif est obtenu en dissolvant d'abord l'hydroxyde de sodium dans le silicate de sodium, puis la poudre de métakaolin MKT3 mélangé préalablement avec la poudre du déchet Pb/Zn est ajouté et mélanger pendant 30 min et une quantité d'eau a été ajusté. La pâte ainsi obtenu est versée dans des tubes cylindriques en polystyrène (15 mm de diamètre et 30 mm de hauteur) puis conservés à l'étuve à 70°C pendant 24 heures.

Le schéma (figure III.7) montre les principales étapes pour l'élaboration des géopolymères à base de kaolin KT3 et à différents pourcentage de déchet.

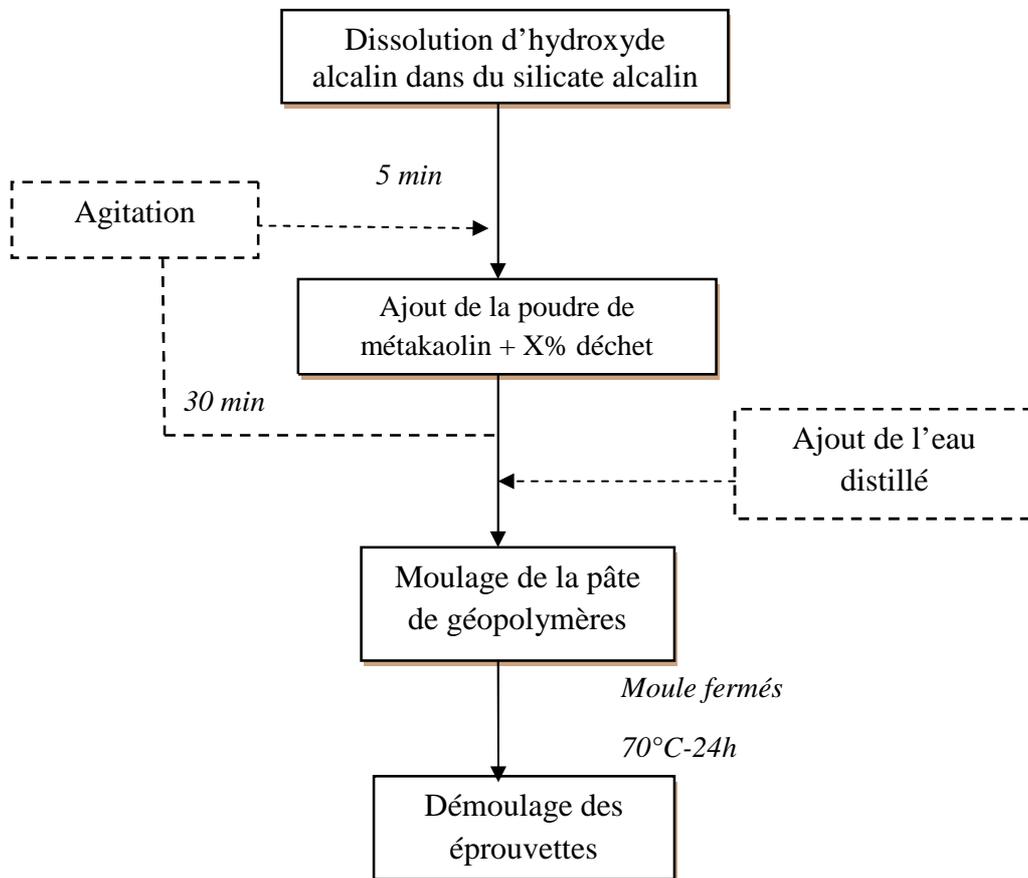


Figure III.7 : Schéma du protocole de synthèse des matériaux géopolymères.

III. 5. Nomenclature

Plusieurs nomenclatures ont été adoptées pour désigner les différentes argiles et les matériaux géopolymères. Le kaolin est désigné par KT3. Le kaolin après calcination est désigné par MKT3. Les matériaux consolidés synthétisés à base du métakaolin MKT3, déchet Pb/Zn d'Amizour et solutions silicate alcalines de sodium par NaG X% avec :

Na : Sodium.

G : Géopolymère.

X% : Pourcentage massique du déchet Pb/Zn d'Amizour.

Exemple :

Mélange : solution silicate de sodium alcalin+ MKT3 + 5% déchet Pb/Zn.

Nomenclature : NaG 5%.

III.6. Tests et analyses effectués sur les Géopolymères

Le schéma de la figure III.8 montre les tests et les analyses effectués sur différents échantillons NaG X%. Dans notre étude on a travaillé avec une formulation géopolymère dont Si/Al égale à 2 [40], et des ajouts de déchet Pb/Zn de 5 %, 10 % et 15 %. Pour cela deux lots d'échantillons ont été identifiés :

- Echantillons frais âgés de 24 heures désignés par NaG5%, NaG10% et NaG15%.
- Echantillons âgés de 28 jours désignés par NaG5%, NaG10% et NaG15%.

Chaque lot d'échantillon est divisé en deux : échantillons destinés pour le test TCLP et échantillons témoins.

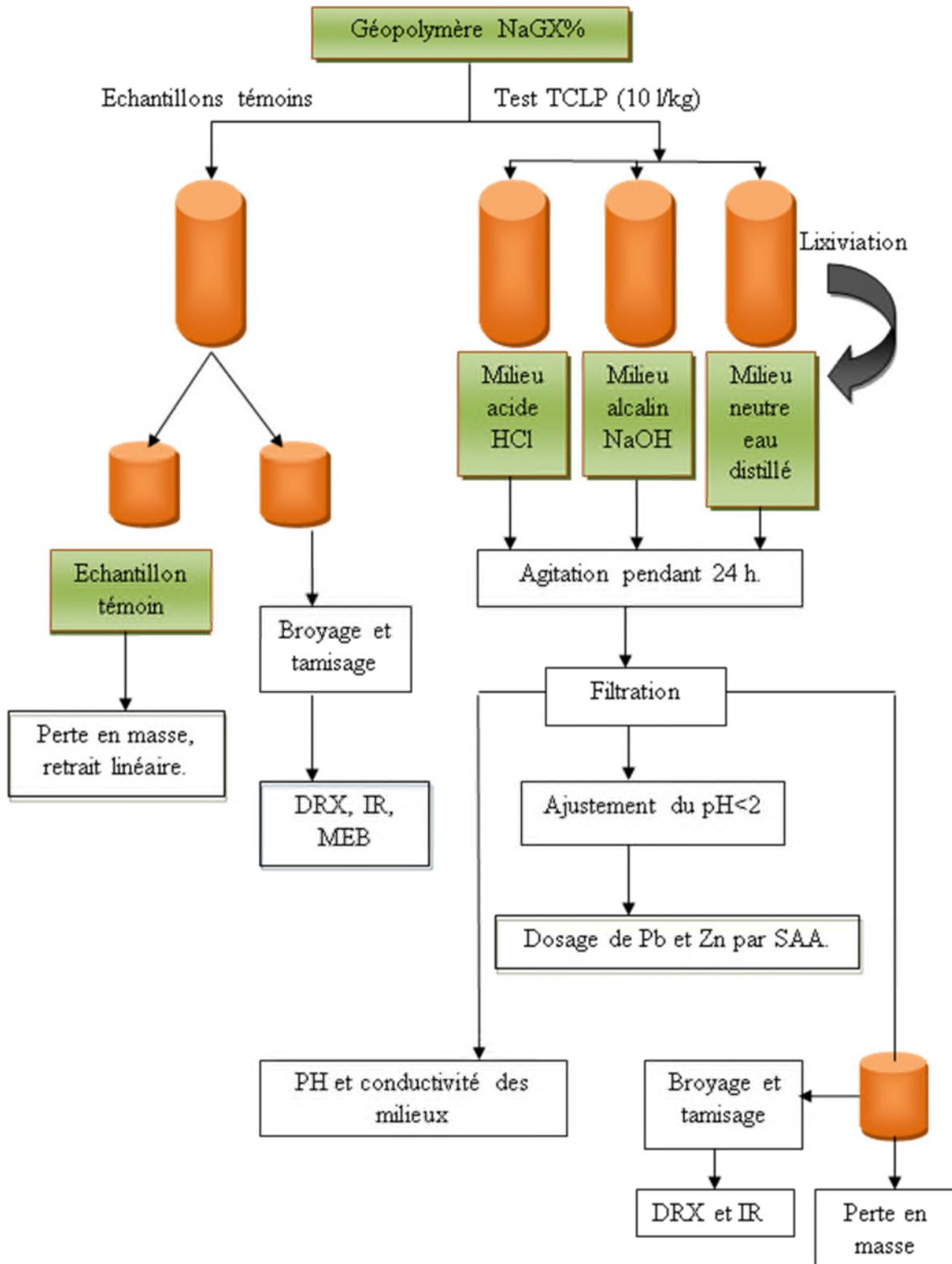


Figure III.8 : Schéma du protocole des tests et d'analyses effectués sur les échantillons NaG X%

III.6.1. Test TCLP

L'une des méthodes applicables pour déterminer l'immobilisation des différents ions de métaux lourds est le test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) qui permet de déterminer la stabilité et l'efficacité d'immobilisation chimique sur les matrices de géopolymères à différents pourcentages de déchets non radioactifs Pb/Zn.

Le test TCLP consiste à plonger dans trois milieux différents l'échantillon NaG X% dont la masse du milieu est égale à 10 fois celle de l'échantillon. Le rapport de liquide/solide est de 10 litres / 1 kg [88,89]. Les récipients en plastique sont hermétiquement fermés et laissés sous agitation magnétique avec une vitesse de 200 tpm pendant 24 heures. Juste après le test on a mesuré la conductivité et le pH de chaque solution puis le contenu des récipients a été filtré afin de faire l'analyse SAA.

- **Préparation des milieux de dissolution**

- **Milieu acide**

Dans une fiole de 1 litre on introduit un volume de 8.2 ml d'acide chlorhydrique HCl (pureté=37.25%, densité=1.2g/ml) prélevé à l'aide d'une pipette de 10ml puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution HCl 0.1M.

- **Milieu alcalin**

Dans une fiole jaugée de 1 litre on introduit une masse de 3.9990 g d'hydroxyde de sodium NaOH (pureté=97,0%) ensuite on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution NaOH 0.1M.

- **Milieu neutre**

Pour le milieu neutre on a utilisé de l'eau distillée pH = 6,75.

III.6.2. Techniques de caractérisation

Les propriétés des matériaux obtenus ont été évaluées à l'aide des analyses et mesures suivantes : DRX, MEB, IRTF, SAA, retrait linéaire, perte de masse, pH et conductivité.

a- Mesure du pH et de la Conductivité des milieux de lixiviation

- **Définition du pH**

Le pH mesure l'acidité ou l'alcalinité d'une solution en fonction de sa concentration en ions hydrogènes et suivant une échelle logarithmique de un à quatorze.

- **Définition de la conductivité**

La conductivité mesure la capacité d'une solution à conduire le courant entre deux électrodes [86].

Dans notre travail on a mesuré le pH et la conductivité des milieux de dissolution des échantillons NaG X% à différentes pourcentage de déchets avant et après le test TCLP par un pH-mètre à affichage numérique de marque BOECO BT-675 muni de deux électrodes combinées, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température et un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA EC215 muni d'une électrode en verre pour la mesure de la conductivité.

b- Détermination des pertes en masse et retraits linéaires

Les mesures de perte en masse (Pm) et de retrait linéaire (RL) des échantillons témoins sont effectuées à l'aide d'une balance analytique (marque KERN ACS 220-4 de poids maximum 220g et d'une précision de $\pm 0.1\text{mg}$) et d'un pied à coulisse respectivement sur les éprouvettes géopolymères cylindriques maintenues à la température ambiante du laboratoire. Pour chaque éprouvette, La perte en masse et le retrait linéaire sont calculé par les relations (III.1) et (III.2) :

$$Pm = ((m_0 - m) / m_0) * 100 \dots \dots \dots (III.1)$$

$$RL = ((L_0 - L) / L_0) * 100 \dots \dots \dots (III.2)$$

En désignant par :

m₀: la masse de l'échantillon au démoulage (g).

m: la masse de l'échantillon à une date déterminée (g).

L₀: la longueur de l'éprouvette au démoulage (mm).

L: la longueur de l'éprouvette à une date déterminée (mm).

c-Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La SAA est une méthode d'analyse quantitative des solutions aqueuses ou organique repose sur des mesures d'absorption d'une radiation lumineuse, réalisées sur une substance ramenée à l'état d'atomes libre, elle nous permet de déterminer les quantités des éléments chimiques dans une solution suivant la relation de beer-lambert [82] :

$$\text{Log } I_0/I = K.L.C \dots \dots \dots \text{relation (III.3)}$$

En désignant par :

I₀ : intensité de courant du flux incident.

I : intensité de courant du flux après absorption.

K : constante dépendant de la fréquence caractéristique de l'élément à doser.

C : concentration de l'élément à doser.

L : longueur du trajet optique dans la flamme contenant l'élément à doser.

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU type AA6501F (Figure III.9).



Figure III.9 : Photo d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

d-Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière. Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident et du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) d'un cristal ou d'une poudre, il y a interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg [81]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \dots \dots \dots \text{relation (III.4)}$$

En désignant par :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désigné. Conventionnellement par les indices de Miller $h, k, l(\text{Å})$.

θ : angle de diffraction.

Les différents diffractogrammes des poudres présentés ont été obtenus sur un appareil Brucker D 8 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406 \text{ Å}$) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 5 et 60° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 8 s . Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) (Figure III.10).

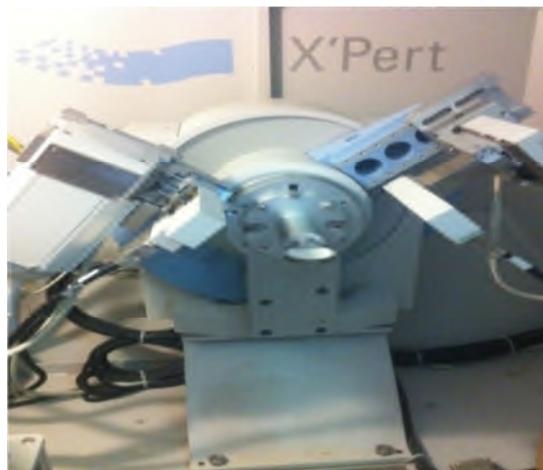


Figure III.10 : Photo d'un appareil DRX.

e- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui identifie les groupes fonctionnels des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de la lumière absorbée par un matériau ou d'une substance en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [47].

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) FTIR, de type SCHIMADZU8400 (Université A. Mira Bejaia) (Figure III.11).



Figure III.11 : Photo d'un appareil IR.

f- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un moyen de produire une image avec un signal détectable et résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon cible.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La microscopie électronique à balayage donne des informations sur les caractéristiques microstructurales d'un matériau [63,81].

Dans notre travail, seuls les échantillons témoins de 24 heures ont été observés au MEB type Quanta 200, il est équipé d'un système de microanalyse (EDS) spectroscopie d'énergie dispersive (Figure III.12).



Figure III.12 : Photo du MEB.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Caractérisations des matières premières

IV.1.1. Analyse minéralogique DRX

Les spectres DRX ont été obtenus sur les poudres tamisées à 80 μ m de KT3 et MKT3 et du déchet Pb/Zn de Oued Amizour. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures IV.1 et IV.2 respectivement.

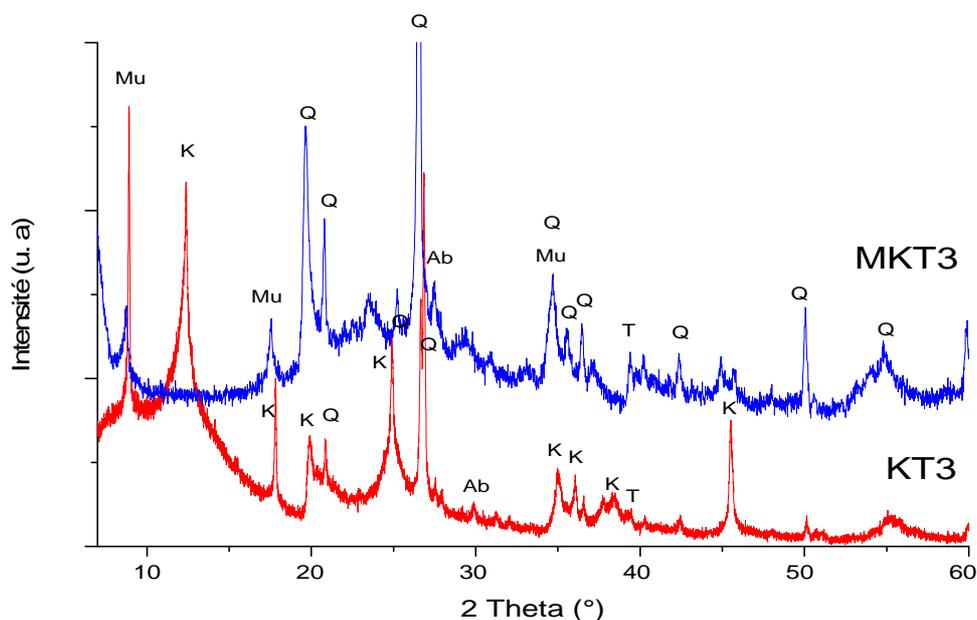


Figure IV.1 : Diffractogrammes des RX de KT3 et MKT3. (K: Kaolinite (00-001-0527), Q: Quartz (00-001-0649), Mu : Muscovite (00-002-0467), Ab : Albite (00-009-0466), T: Orthoclase (00-019-0931)).

Les résultats de DRX pour la poudre de kaolin avant et après calcination montrent que le kaolin KT3 est riche en kaolinite et en quartz suivie de la muscovite, et moins d'albite et orthoclase. Après calcination, on note la disparition des pics correspondant à la kaolinite cela expliqué par l'amorphisation de la kaolinite en mêtakaolinite par traitement thermique.

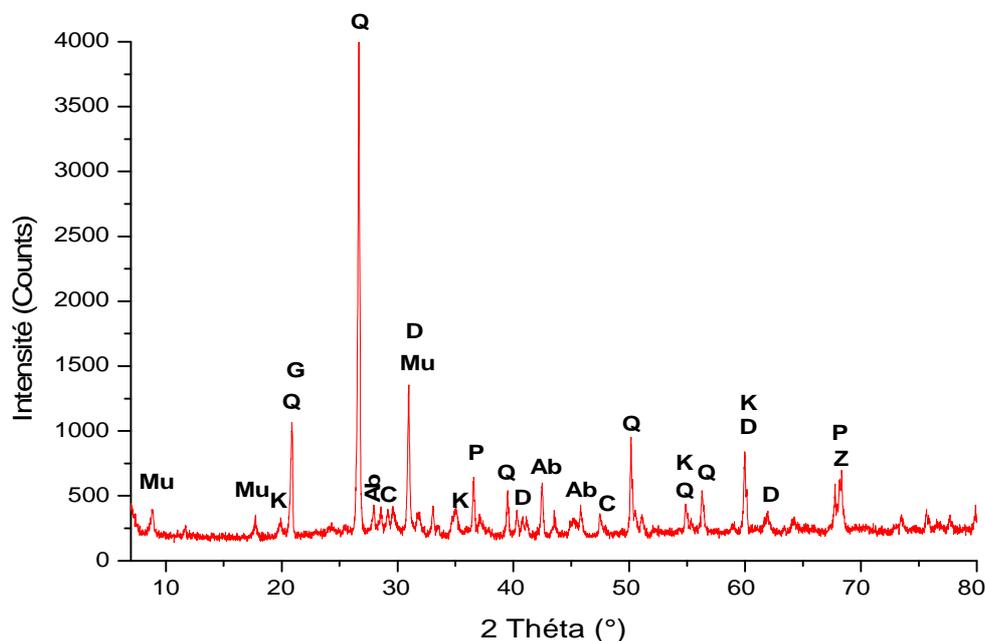


Figure IV.2 : Diffractogrammes des RX du déchet. (K: Kaolinite (00-001-0527), Q: Quartz (00-001-0649), Mu : Muscovite (00-002-0467), Ab : Albite (00-009-0466), G : Gypse (00-021-0816), D : Dolomite (00-036-0426), P : Pyrite (00-002-1366), Z : Zincite (00-003-0752)).

Les résultats montrent aussi que le déchet Pb/Zn (figure IV.2) est constitué du quartz, muscovite, peu de kaolinite, dolomite, ainsi que d'autres phases secondaires telles que l'albite, pyrite et peu de gypse et de zincite.

IV.1.2. Analyse Spectroscopique IR

La spectrométrie IR, permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identifications des bandes d'absorption ou de transmittance. Cette méthode permet d'analyser une pastille formée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à 80 μm avec du bromure de potassium KBr. Le mélange homogène est pressé dans un moule, à quelques MPa. Des pastilles sont réalisées pour permettre l'obtention d'un spectre infra rouge. La transmittance T en % est exprimée en fonction de la fréquence U en cm^{-1} . Les longueurs d'onde sont dans une fourchette de 400 à 4000 cm^{-1} . Les spectres Infrarouges obtenus pour le kaolin et métakaolin sont représentés sur la figure IV.3.

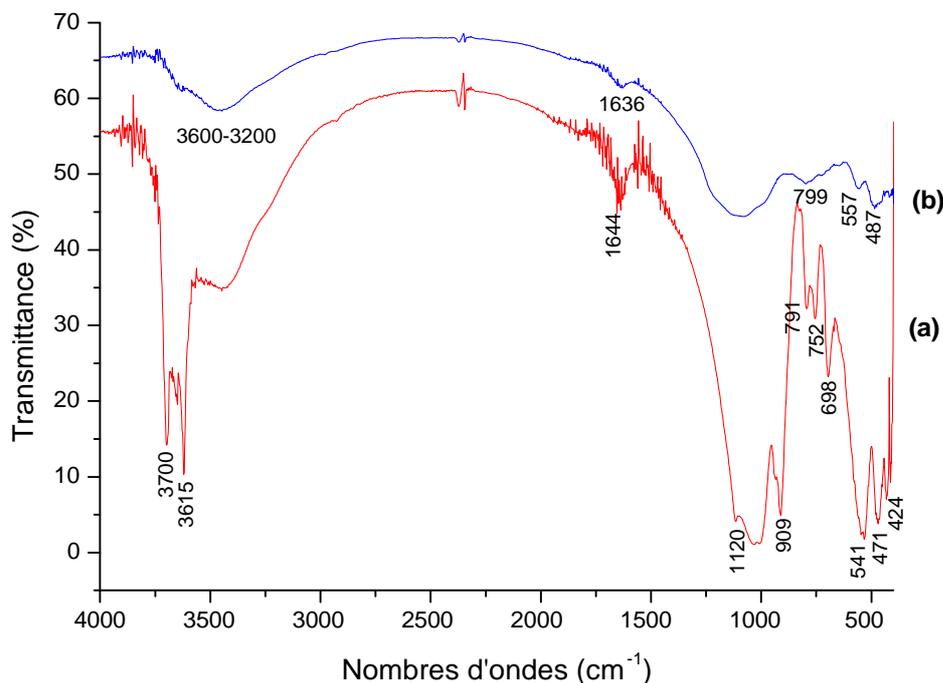


Figure IV.3 : Spectre IR de (a) : KT3, (b) : MKT3.

Les analyses par spectrométrie infrarouge permettent d'identifier les différentes liaisons chimiques existantes, après observation des spectres IR du kaolin KT3 et métakaolin MKT3, les principaux groupements fonctionnels qui existent sont :

- La présence des bandes correspondant aux vibrations de valence de groupements OH. On note que KT3 présente deux bandes localisés à 3615 cm^{-1} et 3615 cm^{-1} , après calcination le métakaolin présente seulement une seule et large bande entre 3200 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} ce qui prouve la déshydroxylation [78,79,81].
- La bande à 909 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des hydroxyles internes de la couche alumineuse Al-OH. La disparition de cette bande dans le métakaolin indique la perte de cette liaison [59, 63,65] dus à la calcination.
- La bande à 1120 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons entre le silicium et les oxygènes (Si-O) [78]
- La bande observée à 752 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Al^{IV} [79,80].
- La bande à 541 cm^{-1} est caractéristique de vibration de déformation de liaison

Si-O-Al^{VI} [89].

- Les bandes à 471 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison Si-O [63].
- La bande à 1644 cm⁻¹ est attribuée à la liaison H-O-H de l'eau [59].

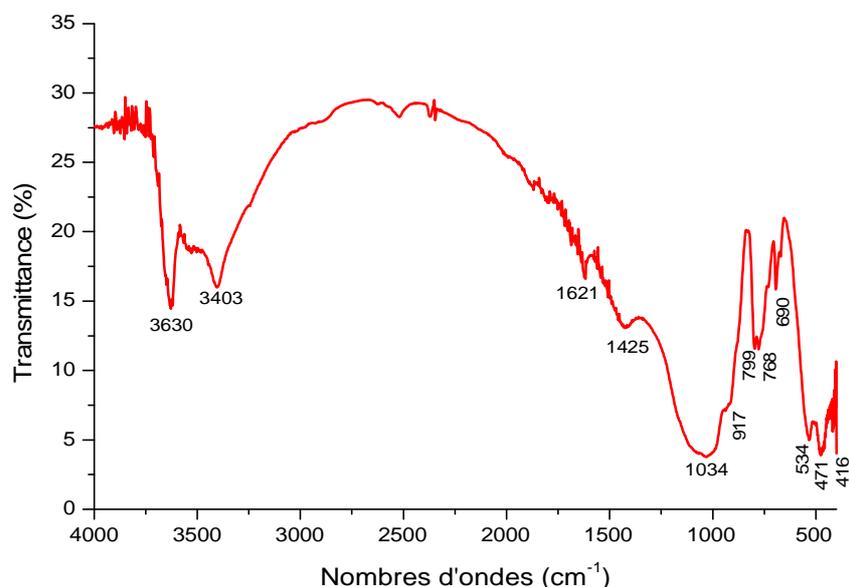


Figure IV.4 : Spectre IR du déchet.

D'après la figure IV.4 nous remarquons que la poudre des déchets Pb/Zn analysée par l'IR contient :

- Deux bandes vers 3403cm⁻¹ et 3630cm⁻¹ correspondent aux vibrations de valence de groupements OH. Et une bande à 1621cm⁻¹ attribuée à la liaison H-O-H de l'eau [56].
- La bande d'absorption située à 1425cm⁻¹ et 768cm⁻¹ correspondent à la vibration de la liaison C-O du carbonate (CO₃)²⁻ [56,82].
- La bande à 1034cm⁻¹ est attribuée à la calcite CaCO₃ et celle à 917cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des hydroxyles internes de la couche alumineuse Al-OH [84,85].
- La bande à 416cm⁻¹ présente la vibration de déformation de la liaison Si-O, et celle à 471cm⁻¹ est attribuée aux vibrations Si-O-Al^{IV} [81].
- La bande à 534cm⁻¹ présente la vibration de déformation de la liaison Si-O-Al^{VI} [56].

IV.2. Caractérisation des géopolymères

IV.2.1. Caractérisation des échantillons témoins

IV.2.1.1. Aspect physique des échantillons (couleur, homogénéité)

Les échantillons témoins sont laissés à température ambiante pendant 28 jours. Au cours de cette période on a suivi les changements physiques qu'ils subissent, et pour cela chaque semaine on mesure les dimensions (longueur et rayon), la masse et des photos ont été prise à l'aide d'un appareil photo de marque Samsung 16Mpixel. Les résultats pour les deux types d'échantillons âgés de 24 heures et 28 jours sont récapitulés dans les tableaux IV.1 et IV.2 respectivement.

- **Echantillons âgés de 24 heures**

Les échantillons âgés de 24 heures sont ceux démoulés 24 heures après élaboration. On note clairement un changement de couleur durant 28 jours qui dépend du (%) de déchet.

Pour NaG5% : la couleur des géopolymères reste la même (marron) pendant 14 jours puis devient marron clair avec formation d'une couche blanche à la surface. Au cours de 28 jours les géopolymères gardent leur homogénéité mais perdent leurs brillances au fil du temps.

Pour NaG10% : Les échantillons ont une surface lisse et possèdent une couleur marron claire pendant 14 jours puis une couche blanchâtre (efflorescence) commence à se former.

Pour NaG 15% : Les géopolymères ont une couleur rose saumon et leur brillance diminue au fil du temps et la couche blanche apparaît au 28^{ème} jour.

- **Echantillons âgés de 28 jours**

Les échantillons âgés de 28 jours sont les échantillons démoulés le 28^{ème} jours après élaboration.

Les échantillons témoins âgés de 28 jours montrent aussi un changement de couleur pendant les 28 jours qui suivent.

Pour NaG 5% : les géopolymères sont rose saumon après démoulage, puis marron foncé le 35^{ème} jours. La couleur s'éclaircit avec le temps, par contre la couche blanche d'efflorescence apparue au démoulage et s'élargit pour recouvrir toute la surface au 46^{ème} jour quant à l'homogénéité, tous les échantillons sont homogènes.

Pour NaG 10% : La couleur des échantillons est marron clair puis s'enfoncé et change pas pour le reste des jours. Tous les géopolymères sont homogènes et partiellement recouvèrent d'une couche blanche.

Les NaG15% sont marrons homogènes. La couche blanche apparait au 35^{ème} jours et augmente de plus en plus pour couvrir toute la surface au 56^{ème} jours.

Tableau IV.1 : Photos des échantillons témoins âgés de 24 heures

Jours NaG	24heures	7jours	14jours	21jours	28jours
NaG5%					
NaG10%					
NaG15%					

Tableau IV.2. Photos des échantillons témoins âgés de 28 jours.

Jours \ NaG	28 jours	35 jours	42 jours	49 jours	56 jours
NaG5%					
NaG10%					
NaG15%					

IV.2.1.2. Perte en masse, retrait linéaire des échantillons

Les pertes en masse et des retraits linéaires des géopolymères témoins à différents pourcentages de déchets, âgés de 24 heures et de 28 jours sont enregistrés chaque semaine pendant 28 jours.

a) Perte en masse

Les échantillons témoins âgés de 24 heures montrent des pertes en masse de l'ordre de 16% enregistré le 7^{ème} jours avec une légère augmentation à partir du 14^{ème} jours. La formulation NaG10% possède la plus petite perte en masse par rapport aux autres. Ces pertes sont dues essentiellement à l'élimination de l'eau contenue dans les géopolymères [80].

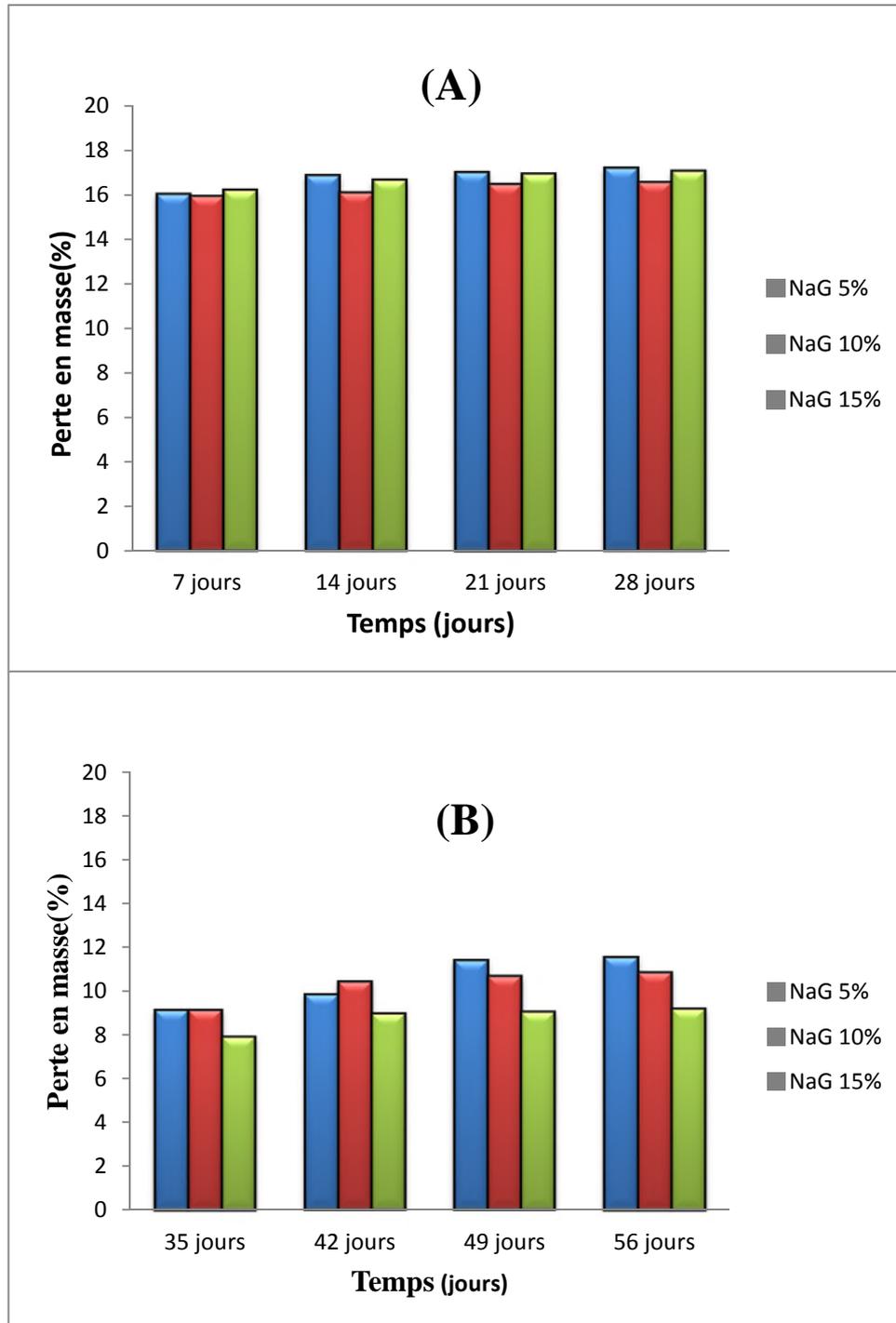


Figure IV.5 : Pertes en masse des échantillons témoins avec : (A) Géopolymères âgés de 24heures, (B) âgés de 28jours.

Dans le cas des échantillons témoins âgés de 28 jours. On observe les mêmes pertes ou 35^{ème} jour pour NaG 5% et NaG 10% et la plus petite perte en masse est enregistré pour NaG15% soit 8%, elle augmente légèrement le 42^{ème} jours puis se stabilise à 8,4%.

Pour NaG5% et NaG10% les pertes augmentent légèrement à partir du 42^{ème} jours pour NaG puis se stabilise à 12 et 11 % respectivement.

D'après ces résultats on peut conclure que les géopolymères âgés de 28 jours ont des pertes en masse inférieures à ceux enregistrés pour les géopolymères âgés de 24 heures qui dépendent du % du déchet Pb/Zn.

b) Retrait linéaire

Le retrait linéaire est la diminution des dimensions des éprouvettes des géopolymères âgés de 24heurs et 28 jours (figure IV.6) par rapport à leurs démontions initiales qui peut être expliqué par la présence de forces de tractions qui se développent par formation de ménisques lorsque l'eau contenue dans les capillaires est évacuée [80].

Pour les géopolymères âgés de 24 heures on remarque que l'éprouvette NaG15% n'a pas subi de changement après 7 jours et la valeur du RL se stabilise à 0,2 % à partir du 14^{ème} jours par contre pour NaG5% et NaG10% des RL de 0,81 et 0,36 % ont été enregistrés le 28eme jours.

Dans le cas des géopolymères âgés de 28 jours on remarque que le retrait linéaire augmente avec le temps pour toutes les éprouvettes avec la plus faible valeur est enregistré pour NaG10% soit 0,35 % le 56^{ème} jours.

D'après ces résultats on peut dire que le retrait linéaire des éprouvettes est trop faible quel que soit l'âge du géopolymères et en augmentant le % du déchet le RL diminue dans le cas de géopolymères frais.

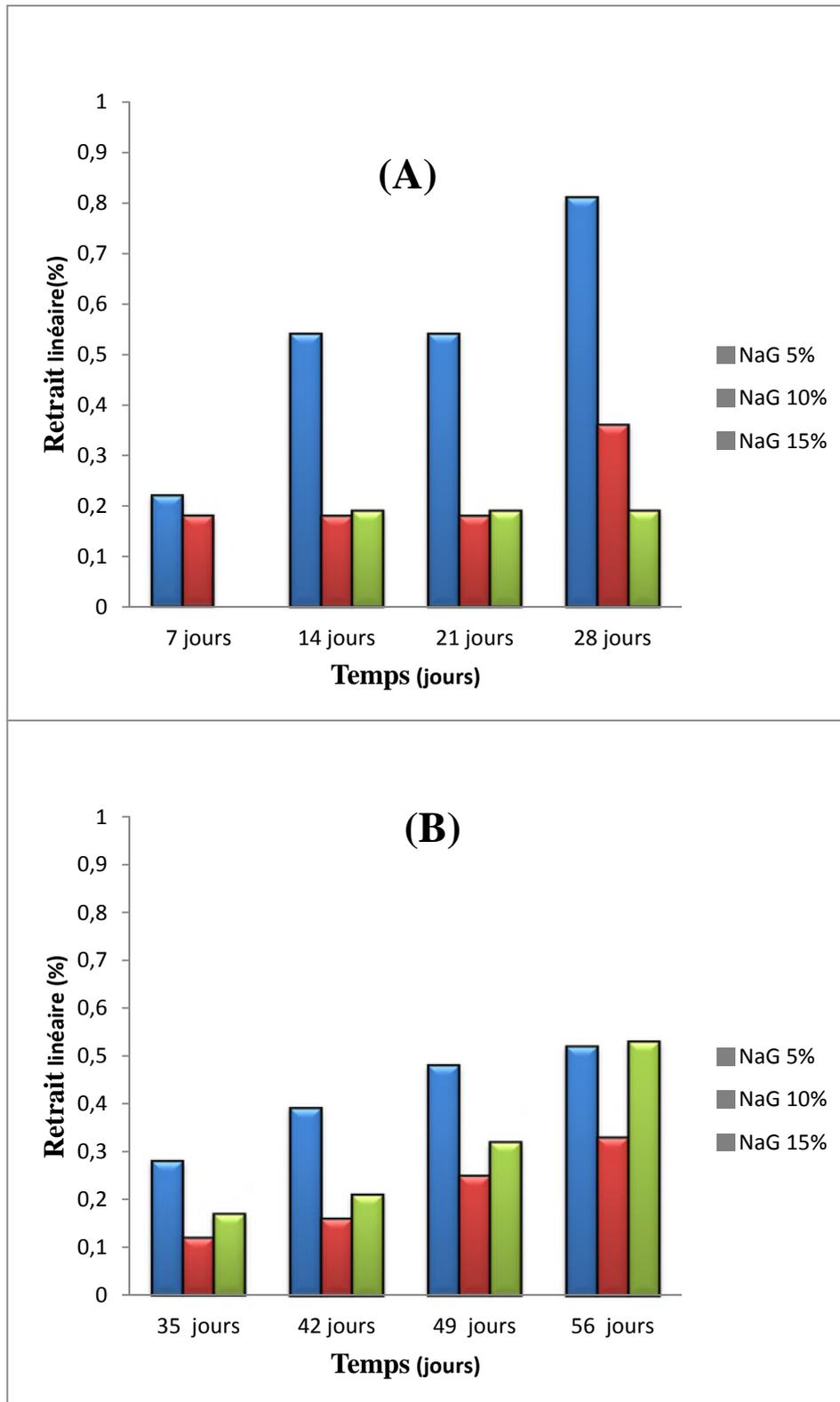


Figure IV.6: Retraits linéaires des échantillons témoins : (A) âgés de 24heures, (B) âgés de 28jours.

IV.2.1.3. Analyse minéralogique DRX

Les diffractogrammes des géopolymères à différents pourcentages de déchets (0%, 5%, 10%, 15%) présentés sur la Figure IV.7 montrent une structure semi-cristalline et quelques pics des matières premières sont toujours présents mais avec une intensité réduite qui est attribuée aux phases cristallines non réagi, tel que le quartz autour de $20^\circ 2\theta$ et de $26^\circ 2\theta$, et la muscovite autour de $35^\circ 2\theta$ ainsi que l'albite, zincite et pyrite dans les diffractogrammes des RX de NaG5%, NaG10% et NaG15%. On note également l'apparition d'un pic qui correspond à l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) et carbonate de sodium (Na_2CO_3), produits résultants de la réaction chimique qui se produit entre l'hydroxyde de sodium (aqueux) résiduel et le dioxyde de carbone de l'air [76,1].

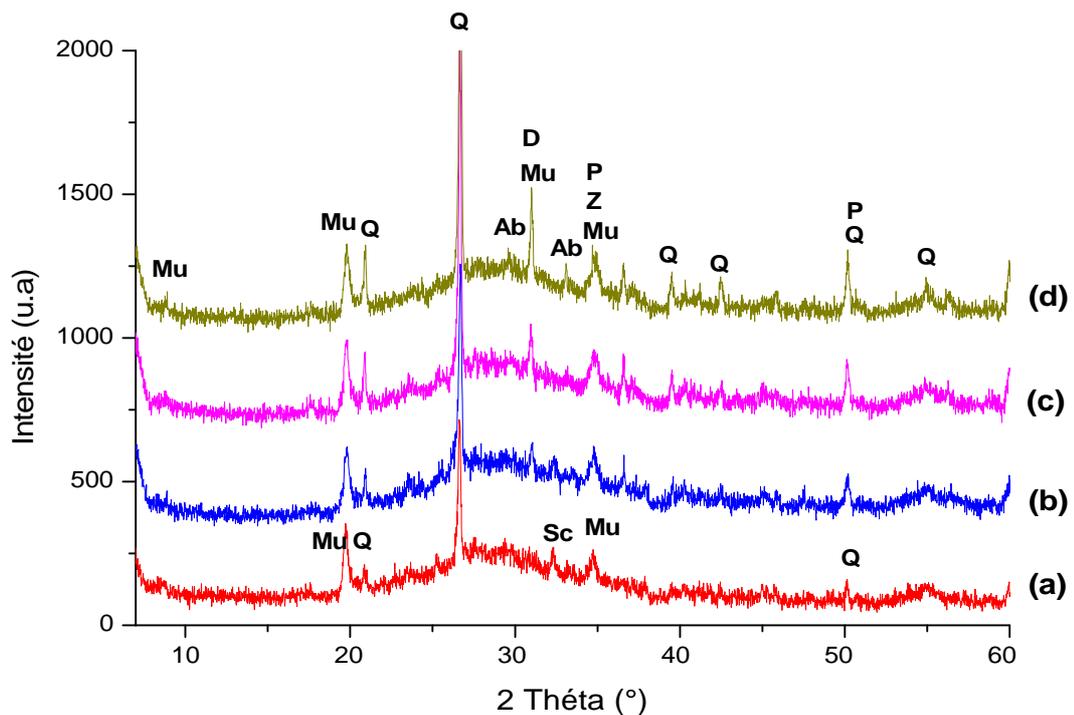


Figure IV.7 : Diffractogrammes des RX de (a) : NaG0%, (b) : NaG5%, (c) : NaG10% et (d) : NaG15%. Q: Quartz (00-001-0649), Mu : Muscovite (00-002-0467), Ab : Albite (00-009-0466), D : Dolomite (00-036-0426), P : Pyrite (00-002-1366), Z : Zincite (00-003-0752), SC: NaHCO_3 (00-002-0712), Na_2CO_3 (00-037-0451)).

Des travaux antérieurs [84] ont montré que le quartz est non réactif. Selon Zhang et Al [85] la persistance des pics correspondant au quartz et muscovite dans les diffractogrammes des rayons X des quatre types de géopolymères indique que ces phases ne participent pas au processus de géopolymérisation, mais leurs intensités sont réduites dues à l'effet de dilution [86,87]. On note également la présence de dômes entre $22-35^{\circ}2\theta$, qui est le modèle typique de DRX pour un géopolymère [84].

IV.2.1.4. Analyse spectroscopique IR

Les spectres IR des géopolymères témoins présentés sur les figures IV.8 et IV.9 présentent les principales bandes de transmittance qui correspondent à :

- Les bandes situées vers $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des vibrations des liaisons -OH .
- Les bandes localisées à 1652 cm^{-1} et 2371 cm^{-1} correspondent aux déformations des liaisons H-O-H des molécules d'eau [78,80].
- Les bandes situées à 1441 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} et 1456 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C-O du carbonate $(\text{CO}_3)^{2-}$ et traduisent la présence du carbonate de sodium [79].
- Les bandes à 1010 cm^{-1} et 1003 cm^{-1} sur les spectres IR des géopolymères expriment la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-M ($\text{M} : \text{Si, Al, Na}$) caractéristique de la géopolymérisation [80,78].
- La bande à 882 cm^{-1} et 862 cm^{-1} est attribuée à la vibration asymétrique de $\text{Si-O-Al}^{\text{IV}}$.
- Les bandes à 706 cm^{-1} correspondent à la vibration de liaison $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ [79].
- Les bandes localisées à 565 cm^{-1} , 549 cm^{-1} et 549 cm^{-1} expriment la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O [78].
- Les bandes de transmittance observées à 471 cm^{-1} et 479 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si et $\text{Si-O-Al}^{\text{IV}}$.
- Les bandes 400 cm^{-1} et 408 cm^{-1} indiquent la vibration de déformation dans le plan de liaison Si-O-Si .

D'après ces résultats on note la disparition des bandes correspondant à la vibration asymétrique de $\text{Si-O-Al}^{\text{IV}}$ dans les spectres IR de NaG10% et NaG15%.

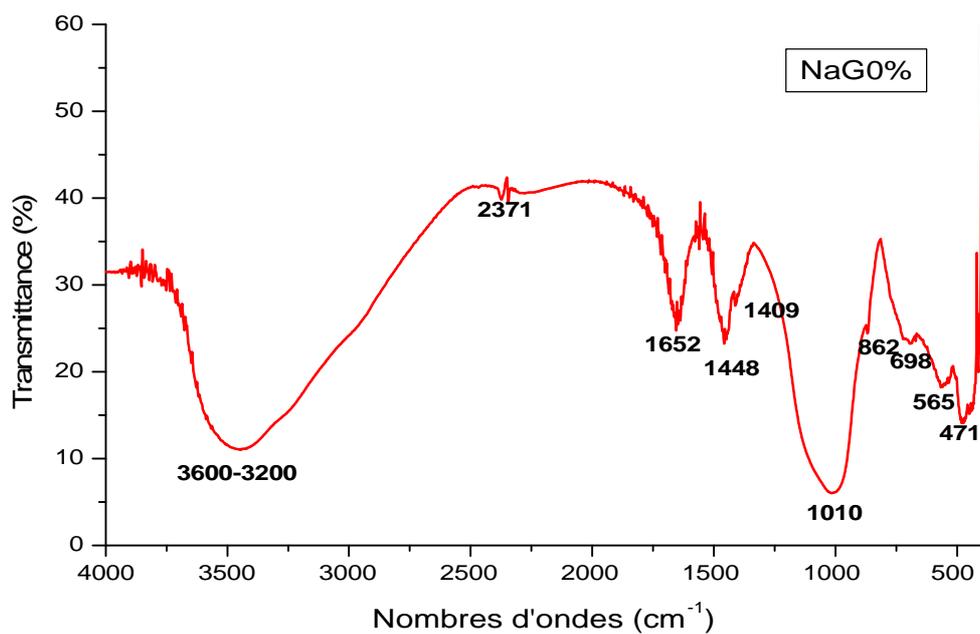


Figure IV.8 : Spectre IR de NaG 0%.

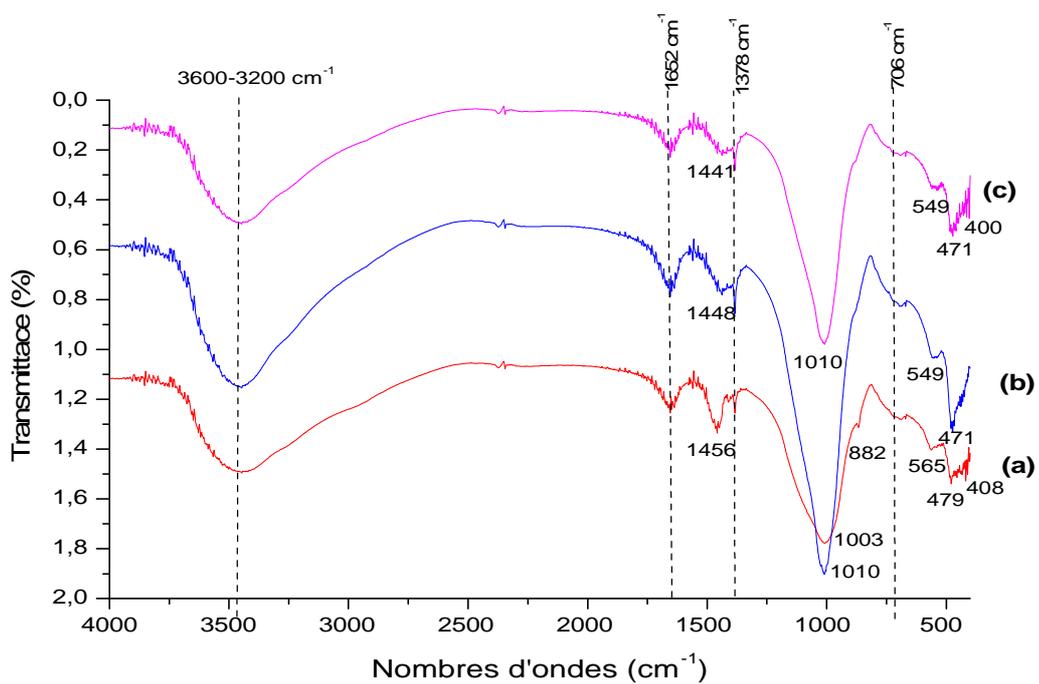


Figure IV.9 : Spectres IR de (a) : NaG5%, (b) : NaG10%, (c) : NaG15%.

IV.2.1.5. Caractérisation par MEB

Les micrographies MEB ainsi que l'EDX des échantillons témoins NaG5%, NaG10% et NaG15% sont illustrés sur les figures IV.10, IV.11 et IV.12 respectivement.

Les résultats obtenus par micrographes MEB montrent des surfaces homogènes pour NaG5% et NaG10% ; Les géopolymères élaborés ont une morphologie que celle décrite en littérature [79] prouvées par le spectre EDX de la zone de géopolymère indiqué par 2 cadré sur la figure IV.10 et 11 où Si, Al, Na et O sont les principaux éléments. Par contre NaG15% présente deux particules différentes. L'EDX obtenu à partir d'un groupe de ces particules montre qu'en plus des éléments principaux (par exemple Al, Si et O) Na et C sont les éléments principaux. Les particules aiguille formés sont Na_2CO_3 et/ou NaHCO_3 , ces résultats sont conforme à l'analyse DRX et FTIR.

L'analyse par EDX des différents géopolymères nous apporte l'information sur la chimie de différentes inclusions. On remarque que dans ces trois matériaux une faible teneur d'oxyde de zinc (ZnO) et sulfure de plomb (PbS) [76,78].

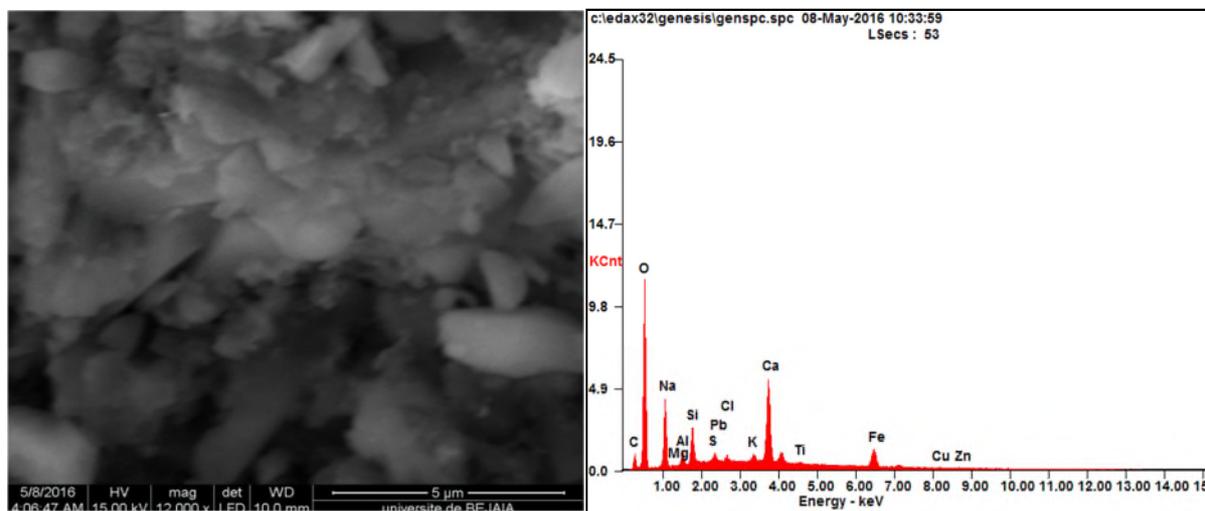


Figure IV.10 : Micrographie (MEB et EDX) de NaG5%.

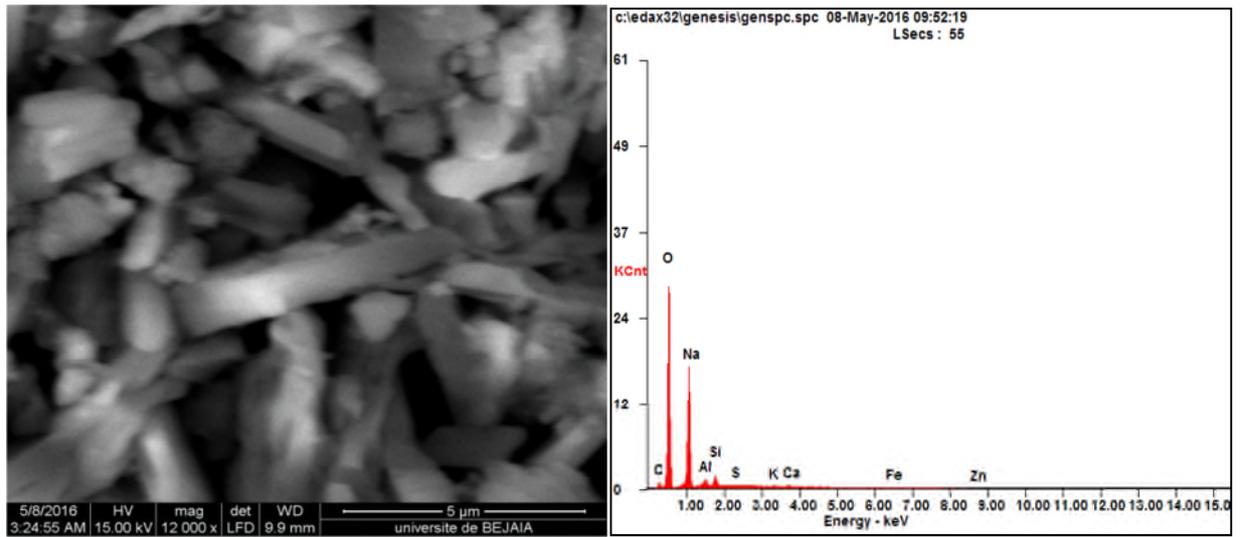


Figure IV.11 : Micrographie (MEB et EDX) de NaG10%.

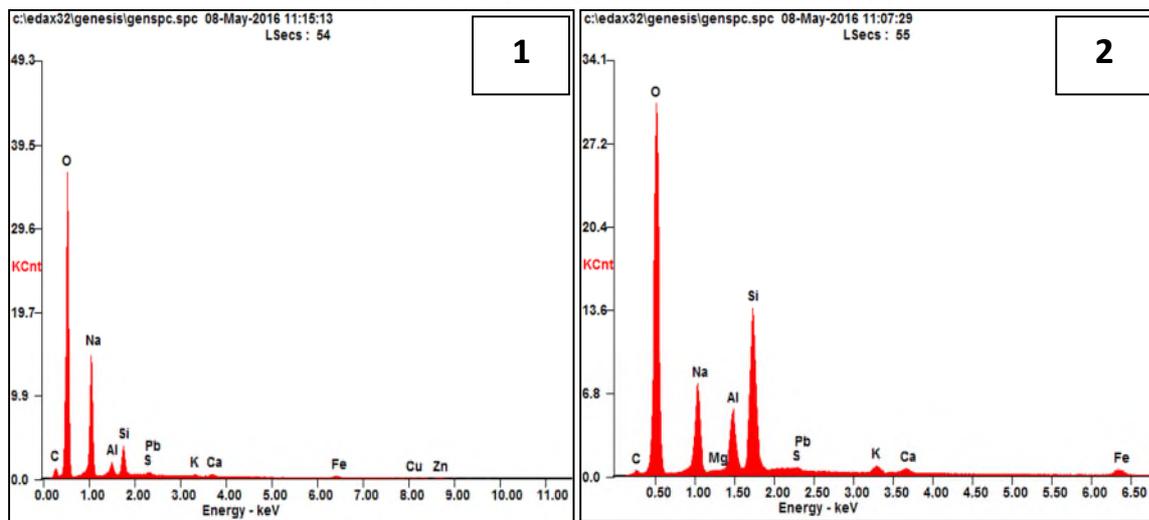
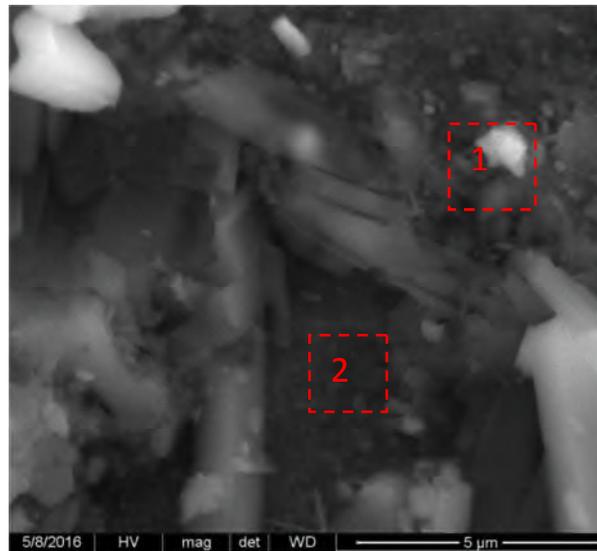


Figure IV.12 : Micrographie MEB et EDX de NaG15%.

IV.2.2. Caractérisation des échantillons après le test TCLP

IV.2.2.1. Aspect physique des échantillons

Tableau IV.3 : Photos des échantillons avant et après le test TCLP.

Milieu % déchets	Témoin	Solution HCl	Solution NaOH	Eau distillé
5%				
10%				
15%				

D'après les photos du tableau IV.3 On voit clairement que tous les échantillons sont homogènes, et aucune couche blanche n'est apparue.

Après 24 heures sous agitation dans différents milieux soient : eau distillé, HCl et NaOH on note qu'il y a pas de changement général des échantillons sauf la couleur qui s'éclaircisse et devient homogène et cela quel que soit l'âge du géopolymère.

IV.2.2.2. Perte en masse

D'après les résultats de la figure IV.13 on note que la perte en masse diminue avec l'augmentation du % massique du déchet Pb/Zn dans les échantillons et les valeurs les plus faibles sont enregistrés pour l'environnement acide (HCl) et cela quel que soit l'âge du géopolymère. Cette perte en masse ou détérioration s'effectue par dépolymérisation des

aluminosilicates, en libérant dans le milieu de l'acide silicique et en remplaçant le sodium Na dans le réseau par des ions hydronium. Par ailleurs, les petits pores rendent la structure beaucoup plus résistante. Il est apparu que plus le gel aluminosilicate est ordonné, plus la résistance est élevée [20]

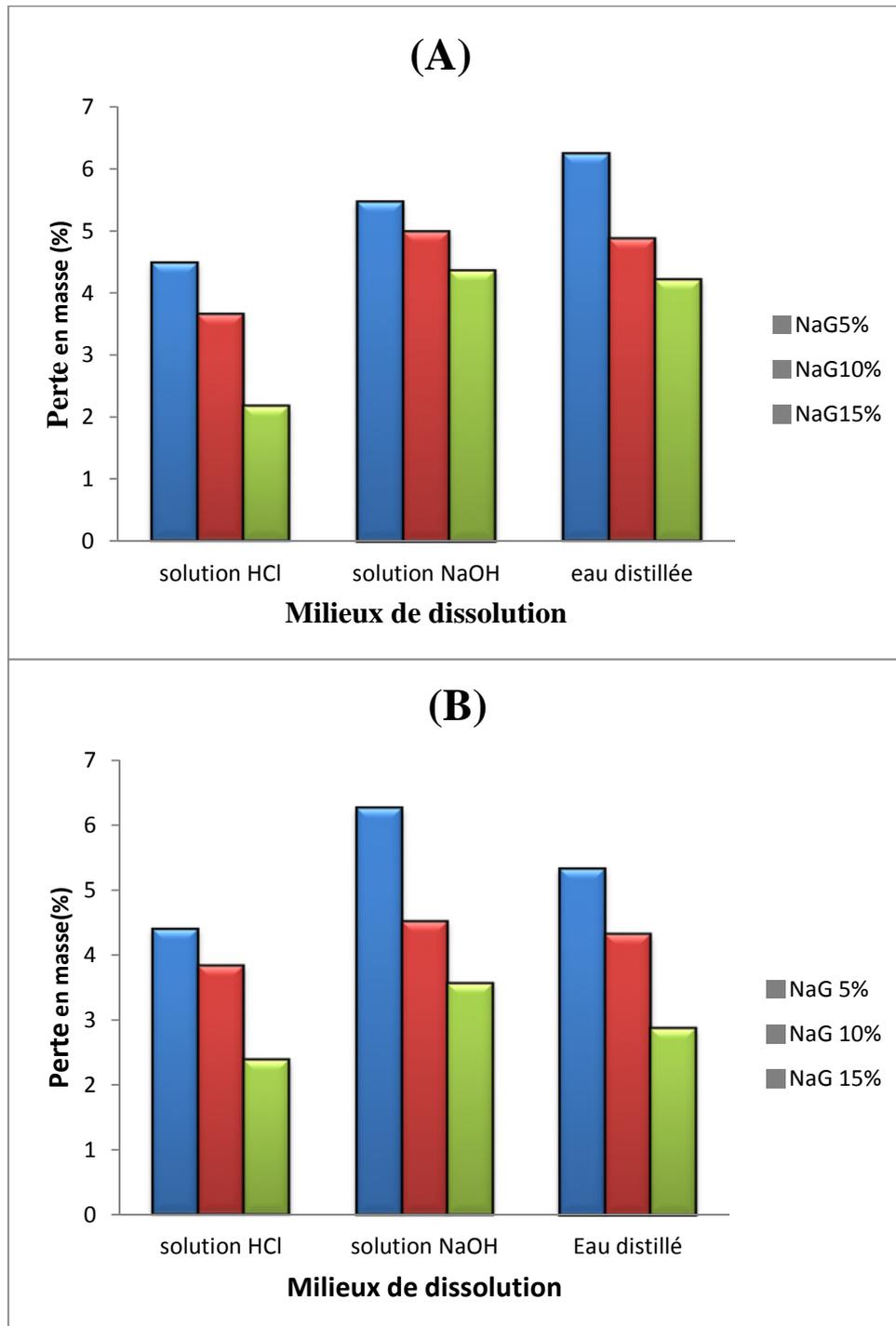


Figure IV.13 : Pertes en masse des échantillons après le test TCLP avec : (A) Géopolymères âgés de 24heures, (B) âgés de 28jours.

IV.2.2.3. Analyse spectroscopique IR

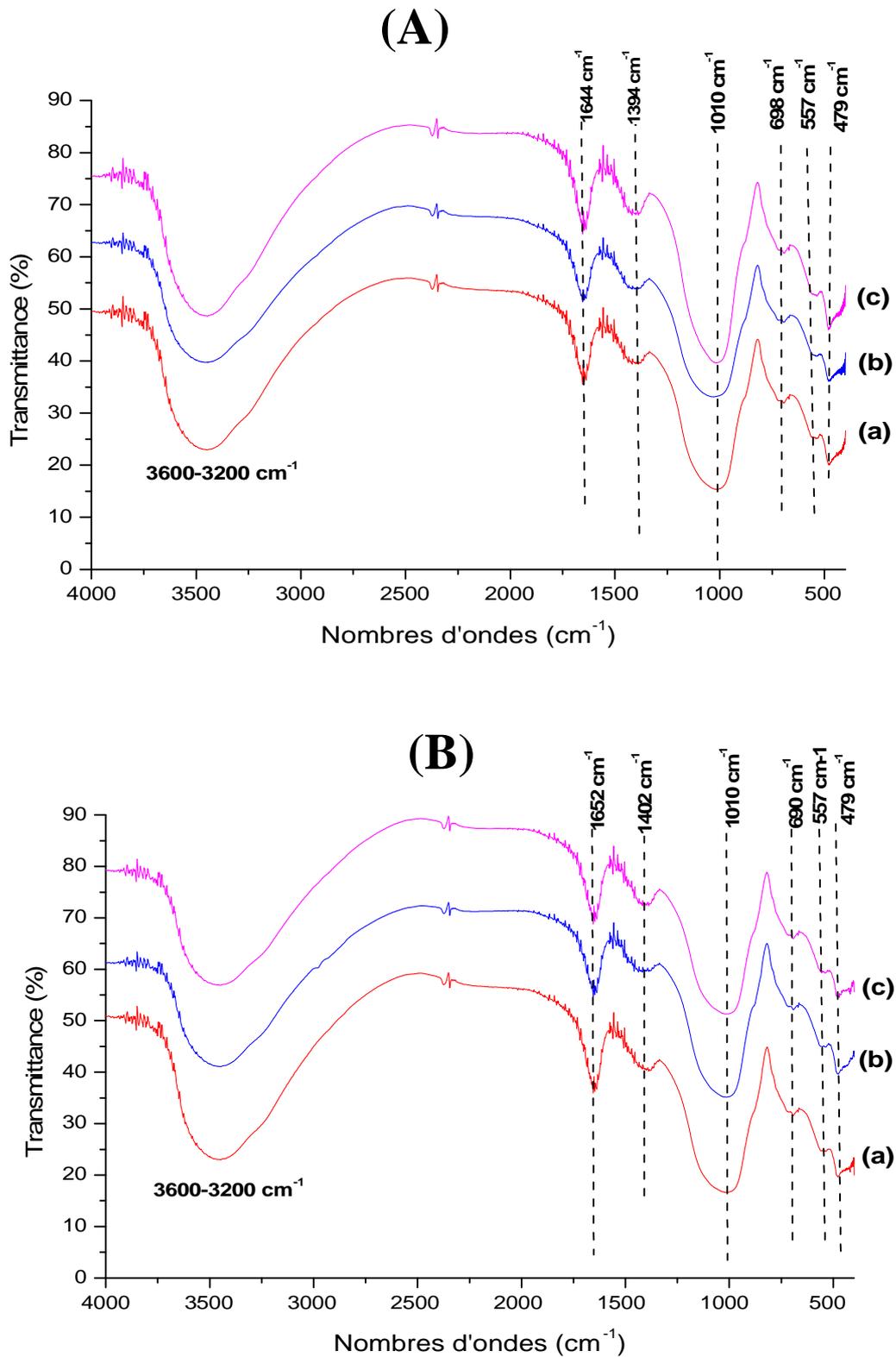


Figure IV.14 : Spectre IR de géopolymères (A) frais âgés de 24h, (B) âgés de 28 jours, avec (a) : NaG10% (eau distillée), (b) : NaG10% (HCl), NaG10% (NaOH).

Le spectre IR des échantillons âgés de 24 heures, puis de 28 jours après le test TCLP présentent les mêmes bandes de transmittance qui sont:

- Les bandes d'absorptions situées vers $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des vibrations de liaisons -OH .
- Les bandes d'absorption situées à 1652 cm^{-1} et 1644 cm^{-1} correspondent aux déformations des liaisons H-OH des molécules d'eau [67,56].
- Les bandes d'absorption situées à 1441 cm^{-1} , 1394 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C-O du carbonate $(\text{CO}_3)^{2-}$ et traduisent la présence du carbonate de sodium [56].
- Les bandes à 1010 cm^{-1} expriment la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-M (M : Si, Al, Na) caractéristique de la géopolymérisation [2,1].
- Les bandes à 698 cm^{-1} et 690 cm^{-1} correspondant à la vibration de liaison $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ [56].
- Les bandes 565 cm^{-1} expriment la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O [56].
- Les bandes de transmittance observées à 479 cm^{-1} sont attribuée aux vibrations Si-O-Si et $\text{Si-O-Al}^{\text{IV}}$.

D'après les résultats de la spectroscopie IR on constate qu'il y a pas de changement entre les géopolymères âgés de 24 heures et ceux âgés de 28 jours et en comparant les résultats de la spectroscopie IR des échantillons témoins avec ceux après le test d'immersion on note que la bande principale localisé à 1010 cm^{-1} devient large.

IV.2.2.4. durabilité des échantillons dans les milieux de dissolution

- **pH et conductivité des milieux**

D'après la figure IV.15, on remarque que le pH augmente après le test de lixiviation dans HCl et inversement proportionnel au % massique du déchet. Le comportement des solutions dans ce cas dépend légèrement de l'âge du géopolymère. Les résultats de la conductivité montrent que celle-ci diminue après le test. En effet, les ions H^+ occupent toute la surface et pores des échantillons empêchant ainsi les ions Na^+ à passer en solution.

Dans le cas du NaOH, on note que le pH des différentes solutions se stabilise à 13 quel que soit le % du déchet et l'âge de géopolymère. La conductivité augmente mais reste à la même valeur soit 30 ms/cm pour les milieux.

Dans le cas de l'eau distillé (figure VI.17), le pH augmente pour tous les milieux et devient basique soit 12,5 qui est le pH naturel des géopolymères. La conductivité augmente traduisant le passage des ions métalliques vers la solution [79].

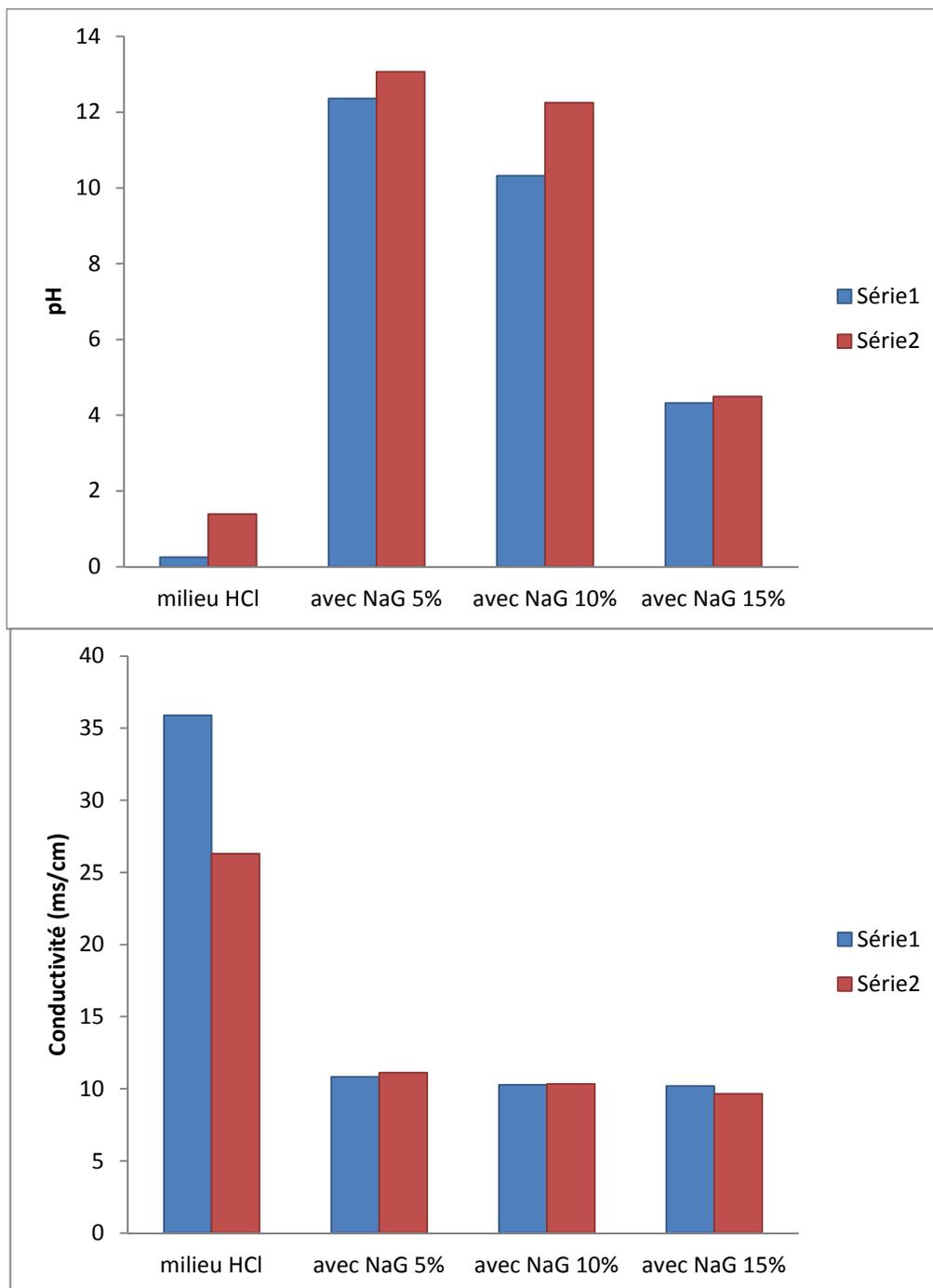


Figure IV. 15 : Conductivité et pH des milieux acides (HCl) avec : Série 1 : géopolymères âgés de 24 heures et Série 2 : Géopolymères âgés de 28 jours.

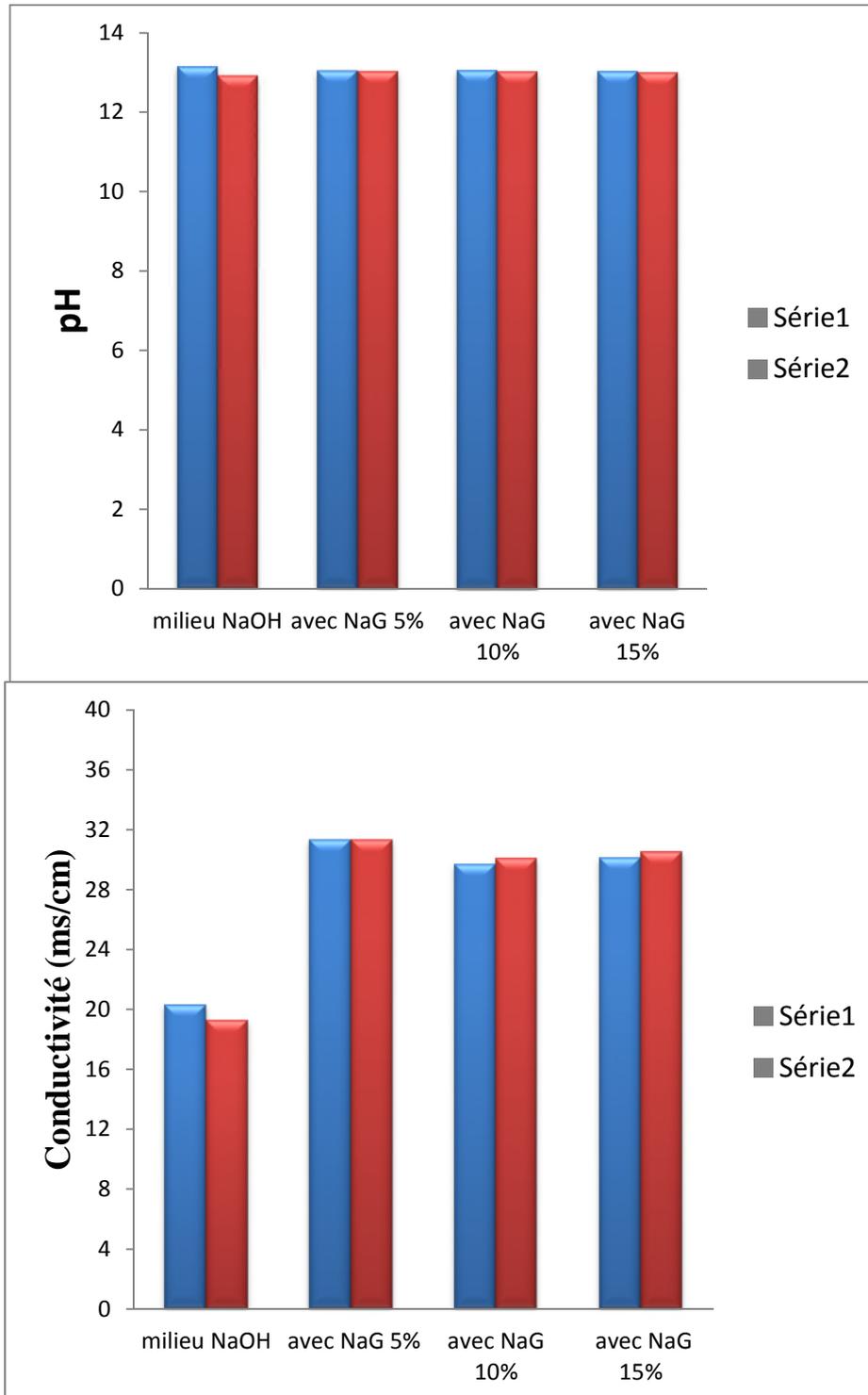


Figure IV. 16 : Conductivité et pH des milieux basiques (NaOH) avec : Série 1 : géopolymères âgés de 24 heures et Série 2 : Géopolymères âgés de 28 jours.

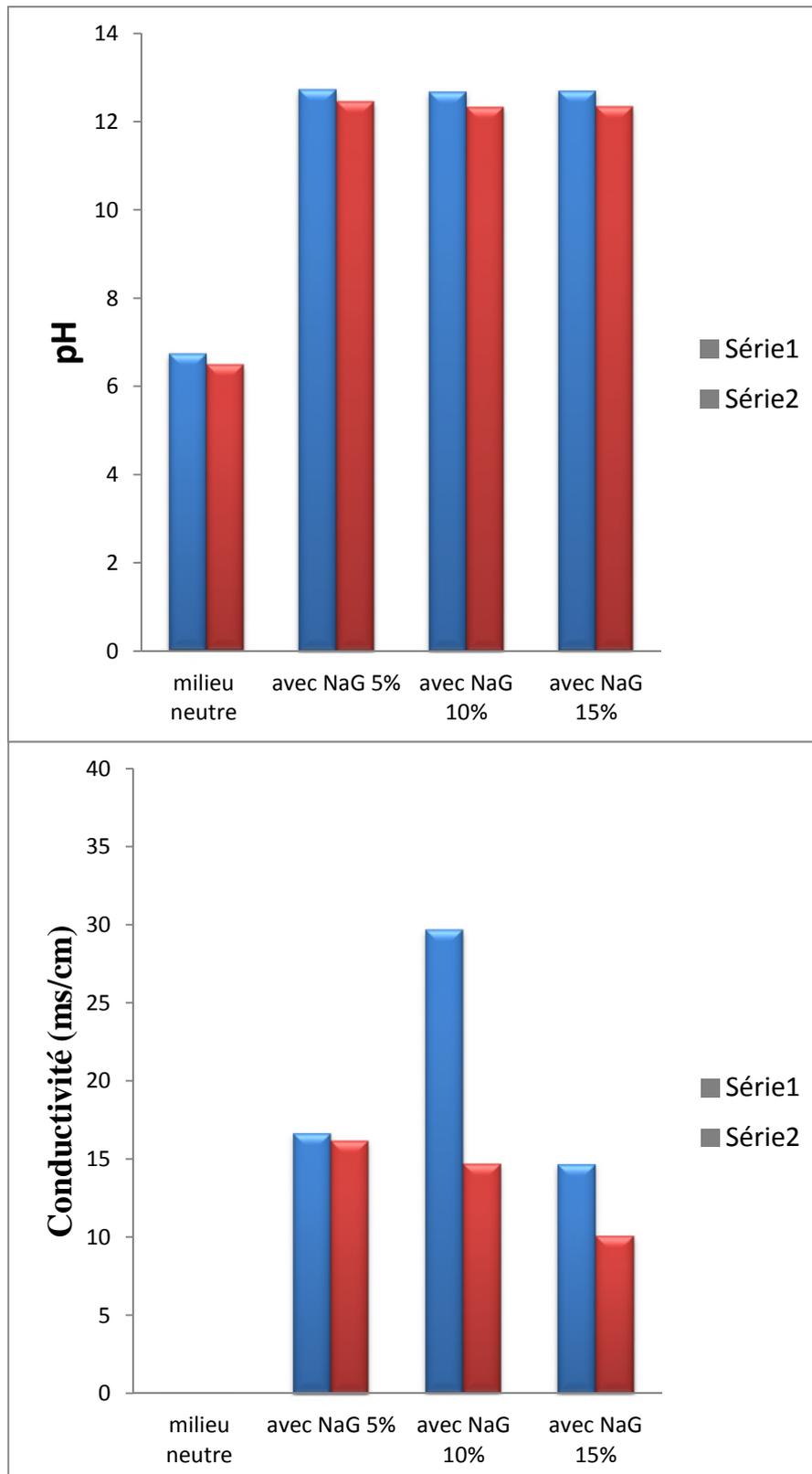


Figure IV. 17 : Conductivité et pH des milieux neutres (Eau distillé) avec : Série 1 : géopolymères âgés de 24 heures et Série 2 : Géopolymères âgés de 28 jours.

IV.2.2.5. Dosage du Pb et Zn dans les différents milieux de lixiviations

Les résultats de la spectroscopie d'absorption atomique ont montré que le plomb Pb est introuvable dans toutes les solutions ce qui prouve leurs encapsulation dans la matrice des géopolymères.

En ce qui concerne le Zn (Figure VI.18), des traces (faible %) ont été détectés dans les différents milieux sachant que les géopolymères âgés de 28 jours donne les % les plus faibles par rapport à ceux âgés de 24 heures.

L'échantillon NaG10% âgé de 28 jours a un comportement stable quel que soit le pH du milieu vis à vis de la capacité à retenir Zn.

La dissolution du Zn dépend du pH du milieu et du % d'incorporation du déchet; Dans un milieu acide on note le % le plus élevé du Zn dans les solutions dans le cas de NaG15% pour les deux lots de géopolymères.

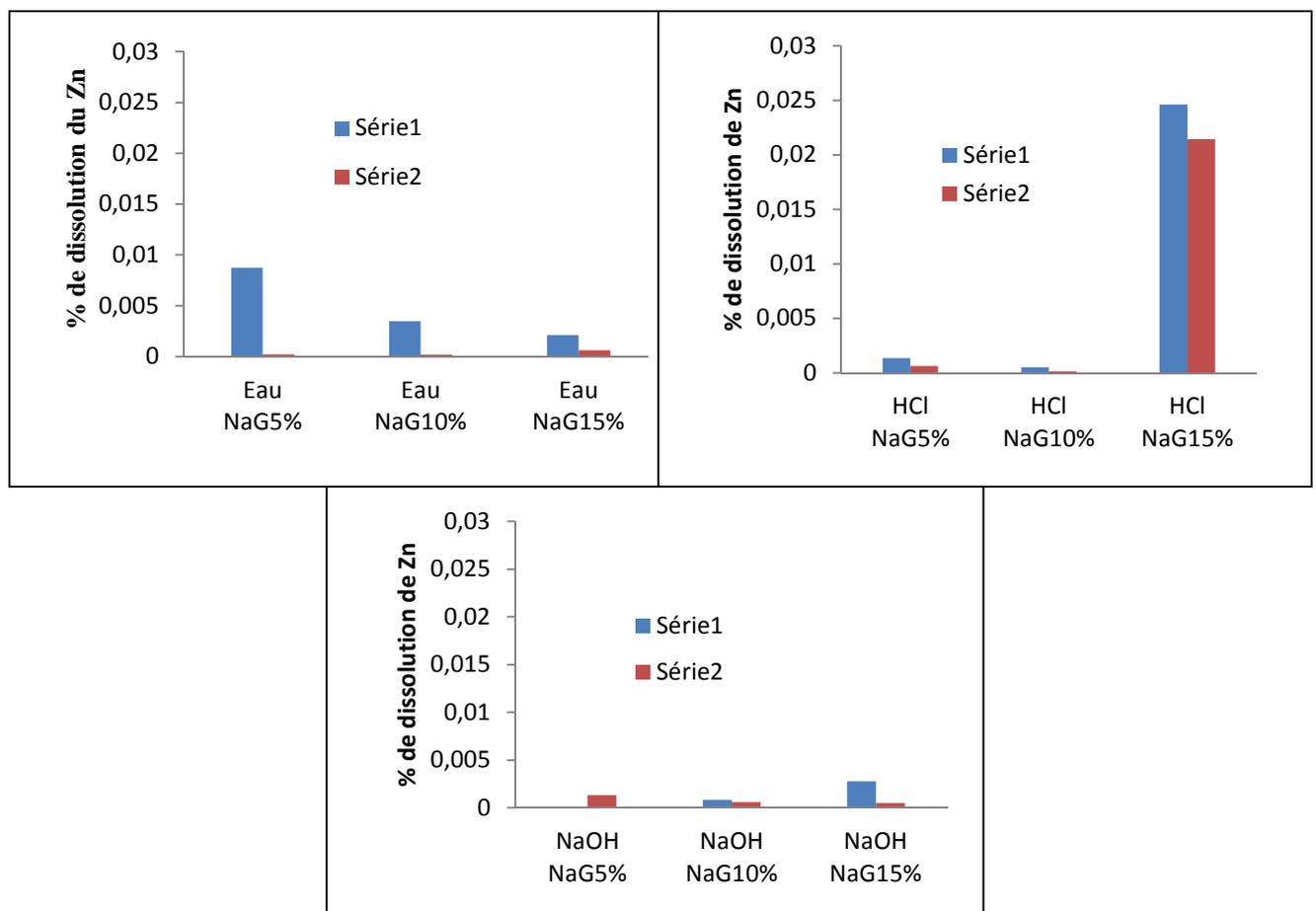


Figure VI. 18 : Résultats du dosage du Zn dans les différents milieux de lixiviations avec Série 1 : Géopolymères âgés de 24 heures, Série 2 : Géopolymères âgés de 28 jours.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de valoriser les géopolymères basé sur le métakaolin de Tamazert dans le domaine d'encapsulation de métaux lourds (Pb/Zn). Les caractérisations physico chimique des matières premières et des matériaux synthétisés avant et après le test TCLP ont montré en outre que :

- Les phases majoritaires du kaolin KT3 sont la kaolinite et le quartz. Après calcination, la kaolinite se transforme en métakaolinite amorphe ce qui est prouvé par les résultats de la spectroscopie IRTF par contre le déchet Pb/Zn d'Amizour est composé principalement du quartz, muscovite, pyrite et zincite.
- La DRX des géopolymères témoins montrent qu'ils ont une structure semi cristalline due à la présence d'un dôme ($22^{\circ}2\theta$ - $34^{\circ}2\theta$) et la persistance des phases secondaires tel que le quartz, muscovite, pyrite et zincite avec l'apparition du pic correspondant à NaHCO_3 formé par la réaction entre l'excès de NaOH n'ayant pas réagit au cours de la réaction de géopolymérisation avec le CO_2 de l'air.
- Les retraits linéaires des géopolymères sont faibles soient 0,2 % enregistré pour le géopolymères NaG15% âgés de 24 h et 0,35 % pour NaG10% âgés de 28 jours.
- La formulation NaG10% possède la plus petite perte en masse par rapport aux autres. Dans le cas géopolymères âgés de 24 heures Dans le cas des échantillons témoins âgés de 28 jours, la plus petite perte en masse est enregistré pour NaG15% soit 8%,
- Le suivi des changements de l'aspect physique des différents géopolymères montre l'apparition d'une couche blanche sur la surface de quelques géopolymères dus à la formation de NaHCO_3 .
- Les résultats de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) ont montré que le plomb Pb est introuvable dans toutes les solutions ce qui prouve son encapsulation dans la matrice des géopolymères. En ce qui concerne le Zn, des traces (faible %) ont été détectés dans les différents milieux sachant que les géopolymères âgés de 28 jours donne les % les plus faibles par rapport à ceux âgés de 24 heures.
- L'échantillon NaG10% âgé de 28 jours a un comportement stable quel que soit le pH du milieu vis à vie de la capacité à retenir Zn. L'analyse IRTF montre qu'il y a pas de changement entre les échantillons témoins avec ceux après le test d'immersion preuve que la structure de base du géopolymère n'a pas été affecté par les différents milieux de lixiviation.

Perspectives

En perspectives, nous envisageons d'étudier la porosité avec la BET (Brunauer, Emmett et Teller) et la morphologie des différentes formulations géopolymères après le test TCLP en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de voir l'influence des milieux de lixiviation et le % du rejet Pb/Zn sur les propriétés des géopolymères et compléter la caractérisation de ces derniers par compression mécanique.

Annexes

Condition de la SAA

L'analyse SAA suppose une connaissance du milieu à analyser, elle relie la lecture d'absorption à une concentration par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage. Ces courbes dans un domaine d'absorption faible sont en général des droites dont la pente et le début de courbure. À forte adsorbants, elles dépendent étroitement du choix des conditions de la flamme et de la bande passante du spectromètre.

a- Etalonnage

Pour chaque élément à doser on prépare une gamme d'étalons à différentes concentrations (en fonction du type de métal), à partir d'une solution mère de 1000 ppm.

- **Solution mère du Zinc**

Dans une fiole de 1000 ml, on introduit une masse de 3.9975g de nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ (pureté=98.5% ; $M=261.44g/mol$) pesé à l'aide d'une balance analytique puis on ajoute une quantité de l'eau distillée avec agitation manuel pour faire dissoudre les grains de nitrate de zinc ensuite on complète jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution mère du Zinc à 1000 ppm.

- **Solution mère du Plomb**

- **Préparation de la solution de HNO_3 à 1%**

On introduit 1ml de l'acide nitrique HNO_3 52.5% (à l'aide d'une micro pipette graduée à 1ml) dans une fiole de 100 ml puis on ajoute l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- **Préparation de la solution mère de plomb**

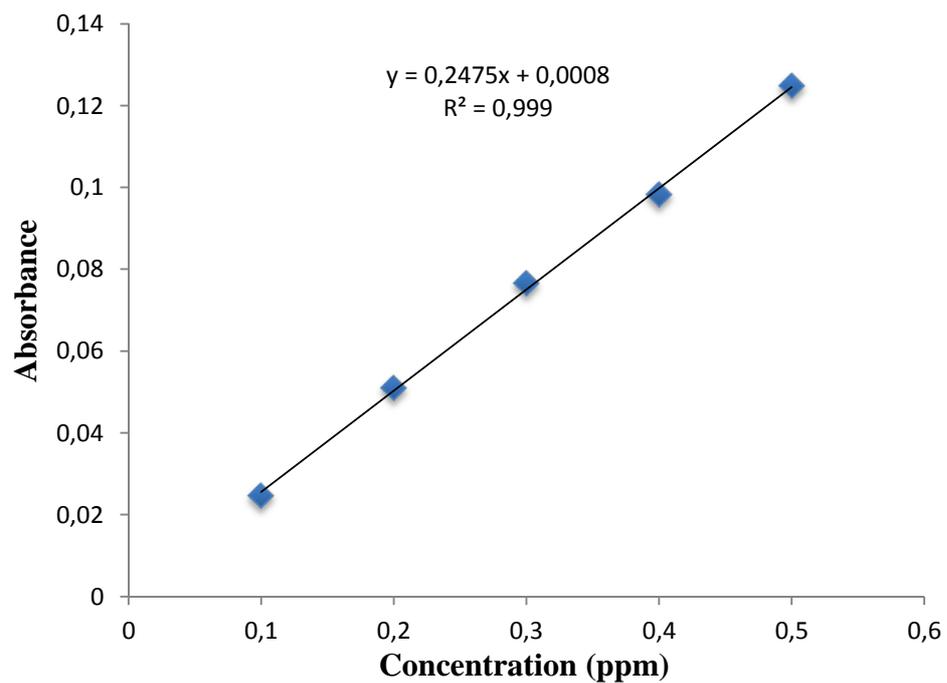
On introduit la solution de HNO_3 1% dans une fiole de 1000 ml puis on ajoute 1,5980 g de nitrate du plomb $Pb(NO_3)_2$ (pureté=99%) et on agite manuellement jusqu'à la dissolution totale des grains, ensuite on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

b- dosage du Pb et Zn

Le tableau A.1 donne les concentrations de plomb et le zinc et leurs absorbances dans les solutions étalons, et les figures A.1 et A. 2 présentent leurs courbes d'étalonnage.

Tableau A.1 : Concentration et absorbances des solutions étalons du Pb et Zn.

N° d'étalon	Concentration (ppm)	Absorbance
Pour le plomb		
1	1	0.0147
2	2	0.0251
3	3	0.0372
4	4	0.0474
5	5	0.0639
6	6	0.0736
7	10	0.1258
Pour le zinc		
1	0.1	0.0247
2	0.2	0.0509
3	0.3	0.0766
4	0.4	0.0982
5	0.5	0.1248

**Figure A.1** : Courbe d'étalonnage du Zn.

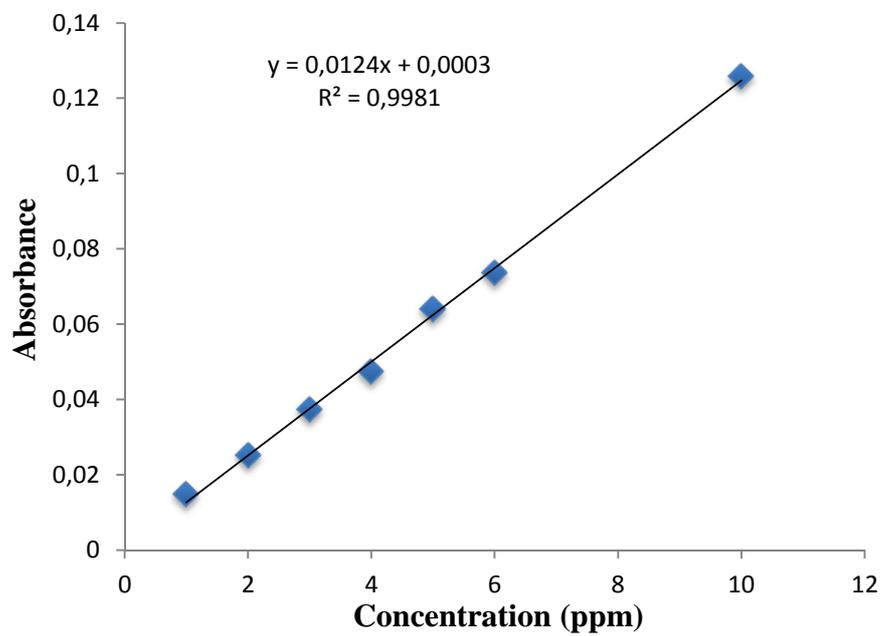


Figure A. 2: Courbe d'étalonnage du Zn.

Références bibliographique

- [1] Jacques Richard MACHE, «MINERALOGIE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SMECTITES DE BANA ET SABGA (CAMEROUN). Utilisation dans la décoloration d'une huile végétale alimentaire » thèse en COTUTELLE présentée à l'Université de Liège. Ecole doctorale du Département de Géologie (2013)
- [2] KATERINA KRAUSOVA RAMBURE, Vers de nouvelles matrices minérales pour l'immobilisation et la valorisation des déchets ultimes de l'incinération des déchets ménagers, thèse de doctorat, université Paris Est, (2013).
- [3] F.H. NORTON, ED. ROBERT E. Krieger, USA, 27 (1987)
- [4] F. GRIDI-BENNADJI. « Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite ». Thèse de doctorat, Université de Limoge. Département Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, (2007).
- [5] M.A.HILMI, «Métallurgie», Ed. Angelot, Egypte, P100-300, (1977).
- [6] A. MICHOT. « Caractéristiques thermo physiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C ». Thèse de Doctorat. (GEMH). ENSCI Limoges (2008).
- [7] J. A. MBEY. « Films composites amidon de manioc-kaolinite : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films ». Thèse de Doctorat Université de Lorraine 11/02/2013.
- [8] MAROUA ZERZOURI. «Valorisation de quelques argiles Marocaines pour, l'élaboration de matériaux géopolymères» Memoire de fin d'études Université de Limoge 2014-2015.
- [9] H. HENON. « Elaboration de matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée », Thèse de doctorat de l'université de limoges (2012).
- [10] N. BELAIDI. « Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane », mémoire de magistère de l'université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen (2010).
- [11] M. REINHOLDT, «Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicate de type Montmorillonite. Etude Structurale par Spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire », Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, (2001).
- [12] G.W.BRINDLEY, « Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates », Journal de chimie-physique, P 1075-1082, (1987).

- [13] F. BERGAYA, B.K.G.THENG, G. LAGALY, Handbook of clay science. Development of clay. Science, vol.1, Amsterdam, p 1224, (2006).
- [14] S.CAILLERE, S.HENIN, M.RAUTUREAU, «Minéralogie des argiles, II : classification et nomenclature». Masson, Paris, p 1-189, (1982).
- [15] P.PIALY, «Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité », Thèse doct. Univ. Limoges, p.1-130, (2009).
- [16] C. ABDELLAOUI, « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges », mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie, (2007).
- [17] S. KRIBI, « Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage », Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliqués de Lyon-France, (2005).
- [18] S.M. AISSA MAMOUNE, « Caractérisation et modélisation des argiles de la région de Tlemcen en utilisant les réseaux de neurones » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie, (2009).
- [19] N.S.SORO, « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite ». Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 12/06/2003.
- [20] C.Y. Heah , H. Kamarudin , A.M. Mustafa AL Bakri , M. Bnhussain , M. Luqman , I. Khairul Nizar , C.M. Ruzaidi , Y.M. Liew, "Study on solid-to-liquid and alkaline activator on kaolin-based geopolymers ". Construction and Building Materials. Vol. 35, p. 912–922, 2012.
- [21] H.H.MURRAY, « Applied clay mineralogy today and tomorrow». Clay Minerals, vol. 34, p. 39-49, (1999).
- [22] M.KONESHLOO, « Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes », Thèse de doctorat de l'école des mines de Paris, 16/11/2007.
- [23] J.YVON, P.GARIN, J.F. DELON AND J.M. CASES, Beneficiation of kaolinitic clays from charentes in natural-rubber. Bulletin de Minéralogie, vol. 105(5), 535-541, (1982).
- [24] A.BOUKHIMIS, « Le gisement de Djebel-Debbagh, Etude stratigraphique de la région», Institut des science de la terre, Parie (1980).
- [25] H.BELKACEM, «Caractérisation et valorisation du kaolin de Tamazert », thèse de Doctorat, Université A. Mira de Béjaia, (2007).

- [26] M.W.LERTWIMOLNUN, « Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion baxis », Thèse doctorat, Ecole des Mines de Paris, F. H. Norton, ed. Robert E. Krieger, USA (1978) 27.16, (2006).
- [27] N.S. SORO, « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite », Thèse de Doctorant, (Responsable : J. P. Bonnet, J.M. Gaillard, P. Blanchart), le group d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH), ENSCI Limoges, (2003).
- [28] H.BAUCHE, S.BENMAMMAR, « Essais de flottation du kaolin de Tamazert, dans le but de l'élimination des impuretés oxydes Fe_2O_3 , MnO et Cr_2O_3 ». Mémoire de fin d'étude de l'université de Béjaia, 2004/2005.
- [29] K.L. KOUASSI, A. V.I. WOGNIN, T. GNAGNE, Y. A. N'GO, J.R COURIVAUD, P. KASSY, M. DEME & K. AKA, « Caractérisation des sables et morphologie du fond du lac du barrage hydroélectrique de Taabo », Sciences & Nature, vol. 4, 93-103, (2007)
- [30] R. LAKHDAR, « Etude thermodynamique de matériaux frittés à base du kaolin Tamazert », Mémoire de magistère, Université de Mentouri-Constantine, (2006).
- [31] M. ROZALEN, F.J. HUERTAS, P.V. BRADY, «Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution». *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol. 73, p. 3752-3766, (2009).
- [32] C. TOURNASSAT, E. FERRAGE, C. POINSIGNON, L. CHARLET, «The titration of clay minerals II.Structure-based model and implications for clay reactivity». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 273, p. 234-246, (2004).
- [33] A. BAUER, G. BERGER, «Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 °C and 80 °C», *Applied Geochemistry*, vol. 13, p. 905-916, (1998).
- [34] J. A. NEYROUD, «Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinitique». Thèse de l'université de l'école Polytechnique Fédérale, Zurich, (1972).
- [35] M. PENTRAK, J. MADEJOVA, P. KOMADEL, «Acid and alkali treatment of kaolins». *Clay Minerals*, vol. 44, p. 511-523, (2009).
- [36] D. FENG, H. TAN, J.S.J. VAN DEVENTER, «Ultrasound enhanced geopolymerization». *Journal of Materials Science*, vol. 39, p. 571-580, (2004).
- [37] E.H. OELKERS, J. SCHOTT, J.L. DEVIDAL, «The effect of aluminum pH and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions», *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 58, p. 2011-2024, (1994).

- [38] T.MALEK, J.D.ASHWELL, R.N.GERMAIN, E.M. SHEVACH et J. MILLER, «The murine interleukin-2 receptor: Biochemical structure and regulation of expression», *Immunology Review*, vol. 92, p. 81-101, (1986).
- [39] V. M. S.MUNIZ, R. A.MANZANO, B. S. SAMPIERI, G-T. J. RAMON, A. J. L.REYES, PEREZ-B. J. J., APATIGA L. M., ZALDIVAR-C. A. AND B. V. AMIGO, «The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer». *Materials Letters*, vol. 65, p. 995-998, (2011).
- [40] P.ROVNANIK, « Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer». *Construction and Building Materials*, 24, 1176-1183, (2010).
- [41] K.E. ATCHLOLI, E. PADAYODI, J.C. SAGOT, T. BEDA, O. SAMAH, J. VANTOMME, «Thermomechanical behavior of the structures of tropical clays from Togo (west Africa) fired at 500 °C, 850 °C and 1060 °C», *Construction and Building Materials*, vol. 27, p. 141-148, (2012).
- [42] S. WILD, J.M. KHATIB, O. FARRELL, «Sulphate resistance of mortar containing ground brick calcined at different temperatures», *Cement and Concrete Research*, vol. 27, p. 697-709, (1997).
- [43] J. DAVIDOVITS, First international conference of alkaline cements and concretes: «Properties of geopolymer cements». Kiev (Ukraine), p. 131-149, (1994).
- [44] L. WENG, K. SAGOE-CRENTSIL, «Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems». *J. Mater. Sci.*, vol. 42, p. 2997-3006, (2007).
- [45] V.D. GLUKHOVSKY, *Soil silicates*. Gosstroyizdat, Kiev, (1959).
- [46] A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. PALOMO, M. CRIADO, «Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive mode». *Cem. Conc. Res*, vol. 35 (6), p. 1204-1209, 2005.
- [47] A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. PALOMO, I. SOBRADOS, J. SANZ, «The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes». *Micropor. Mesopor. Mater*, 91 (1-3), p. 111-119, (2006).
- [48] J.L. PROVIS, G.C. LUKEY, J.S.J. VAN DEVENTER, «Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? Are-examination of existing results». *Chem. Mater*, vol. 17, p. 3075-3085, (2005).

- [49] J.L. PROVIS, P. DUXSON, J.S.J. VAN DEVENTER, G.C. LUKEY, «The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology». *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83 (7A), p. 853-860, (2005).
- [50] J.S.J. VAN DEVENTER, J.L. PROVIS, P. DUXSON, G.C. LUKEY, «Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products» *J. Hazard. Mater.*, vol. 139 (3), 506-513, (2006).
- [51] P. DUXSON A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ J.L. PROVIS, G.C. LUKEY A. PALOMO J.S.J. VAN DEVENTER, «Geopolymer technology: the current state of the art». *J. Mater. Sci.*, vol. 42, p. 2917–2933, (2007).
- [52] T.W. SWADDLE, J. SALERNO, P.A. TREGLOAN, «Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 23 (5), p. 319-325, (1994).
- [53] T.W. SWADDLE, «Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems». *Coord. Chem. Rev.*, vol. 219, p. 221–665, (2001).
- [54] J. DAVIDOVITS, «Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*», vol. 37, p.1633-1656, (1991).
- [55] P.DUXSON, « The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers», Thèse de Doctotat Ph.D., Department of chemical and biomolecular engineering, The University of Melbourne, p.355, (2006).
- [56] J.DAVIDOVITS, « Geopolymer Chemistry and Applications », 3e éd., Institut Géopolymère, France, p. 3-32, (2011).
- [57] J. G. S.VAN JAARSVELD, J. S. J. VAN DEVENTER AND G. C.LUKEY, « The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers». *Chemical Engineering Journal*, vol. 89, p 63-73, (2002).
- [58] N. P.LEMOUGNA, D. J. K. MACKENZIE AND C. U. F.MELO, « Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymer) for structural and refractory applications from volcanic ash». *Ceramics International*, vol.37, p 3011-3018, (2011).
- [59] J. G. S. VAN JAARSVELD AND J. S. J.VAN DEVENTER, «The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I Theory and applications». *Minerals Engineering*, vol. 10, p.659-669, (1996).
- [60] Liew Y. M., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri A. M., Luqman M., KhairulNizar I. and Heah C. Y., Investigating the possibility of utilization of kaolin and the potential of metakaolin to produce green cement for construction purposes. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5, 441-449 (2011).

- [61] SINDHUNATA, J. S. J.VAN DEVENTER, G. C. LUKEY AND H. XU, «Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, p.3559-3568, (2006).
- [62] P. DE SILVA, K. SAGOE-CRENSIL AND V. SIRIVIVATNANON, «Kinetic of géopolymérisation: role of Al_2O_3 and SiO_2 ». *Cement and Concrete Research*, vol.37, p.512-518, (2007).
- [63] E. HERMANN, C.KUNZE, R. GATZWEILER, KIEBIG G. AND J.DAVIDOVITS, «Solidification de différents résidus radioactifs avec le géopolymère pour une stabilité à long-terme». *Géopolymère '99 Proceedings*, p.1-15, (1999).
- [64] J. DAVIDOVITS, «Geopolymer Conference: 30 years of successes and failures in geopolymer applications ». *Market trends and potential breakthroughs*. October 28-29, Melbourne (Australia), p. 16, (2002).
- [65] SENAT ENCADRE N° 12, dossier de presse signature du contrat de delegation de service public pour l'exploitation du centre de traitement et de valorisation energetique des dechets menagers de saint-thibault-des-vignes 1er decembre 2005. Récupéré de < http://www.novergie.fr/pdf/1A_dpLagny011205.pdf >.
- [66] J. SONG X, M. MAROSSZEKY, M. BRUNGS et Z-T. CHANG, «Response of geopolymer concrete to sulphuric acid attack», proceeding, 4th InternationalConference on Geopolymers, Juin 26.- Aout 1, Saint Quentin, France, 4 p, (2005).
- [67] P. STEINS, A. POULESQUEN, F. FRIZON, O. DIAT, J. JESTIN, J. CAUSSE, D. LAMBERTIN AND S. ROSSIGNOL. «Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer». *J of Appl Cryst*, vol. 47. P. 316–324, (2014).
- [68] FANG Y. et KAYALI O, «The fate of water in fly ash-based geopolymers», *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 39, p. 89-94.
- [69] MINARÍKOVÁ M. et ŠKVÁRA F, «Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash», proceeding, 4th International Conference on Geopolymers, Juin 26.- Aout 1, Saint Quentin, France, p.8, (2005).
- [70] XU H. et J.S.J. VAN DEVENTER, «Geopolymerisation of multiple minerals», *Minerals Engineering*, vol. 15, no 12, p. 1131-1139, (2000a).

- [71] A.PALOMO et M. PALACIOS, «Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. Part II. Stabilisation of chromium and lead», *Cement and concrete research*, vol. 33, no 2, p. 289-295, (2003).
- [72] Z. YUNSHENG, WEI S., C.QUIANLI et C.LIN, «Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag geopolymer», *Hazardous Materials*, vol. 143, p. 206-213, (2007).
- [73] M.D.O'DONNELL, R.G.HILL, V. LAW R. et S. FONG, «Raman spectroscopy, 19 F and 31 P MAS - NMR of a series of fluorochloroapatites», *European Ceramic Society*, vol. 29, p. 377- 384, (2009).
- [74] S.SRIVASTAVA, R. CHAUDHARY et D. KHALE, «Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash», *Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, p. 1103-1109.
- [75] Y.LUNA, X.QUEROL, D.ANTENUCCI, JDID EL-AID, C.FERNANDEZ- J.PEREIRA et VALE, «Immobilization of a Metallurgical Waste Using Fly Ash-Based Geopolymers», *World of Coal Ash*, Covington, Mai 7-10, 2007, Kentucky, USA, 17 p, (2007).
- [76] T. Léonel ,« Géopolymères obtenus a partir d'une argile kaolinite » mémoire de master en chimie, Université de youndé I, 2011-2012.
- [77] L. Mahtout, « Influence de la consommation des réactifs de flottation sur la sélectivité des métaux Pb/Zn (MINE AMIZOUR) », thèse de doctorat, Université de Béjaia, 2009.
- [78] F.ZIBOUCHE, « phénomène physico-chimiques liés aux transformations des kaolins».
Thèse de doctorat de l'université de boumerdes, 08/02/2009.
- [79] X.X Michaud, E. Joussein, S. Rossignol. Gao, P. «Behavior of metakaolin-based potassium geopolymers in acidic solutions». *Journal of Non-Crystalline Solids* 380 (2013) 95–102.
- [80] E. KENGNE. «Effets de l'ajout de la bauxite et de la coquille d'huitre sur les propriétés de ciments géopolymères à base de métakaolin ».Mémoire de master de l'université de yaoundé I, 2013.

- [81] H.O. Chee, Master thesis, Faculty of Civil Engineering, University Teknologi, Malaysia, (2006).
- [82] S.leila. «Caractérisation et valorisation des rejets issus du traitement du minerai Pb/Zn (mine d'Amizour)».mémoire de magister de l'université de béjaia (2011-2012).
- [83] M. Zhang, T. El-Korchi, G. Zhang, J. Liang, M. Tao, "Synthesis factors affecting mechanical properties. Microstructure and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers ", *Fuel*. Vol. 134, p. 315–325, 2014.
- [84] D.E. Day. " Mixed alkali glasses - Their properties and uses", *J. Non. Cryst Solids*. Vol. 21, p. 343-372, 1976.
- [85] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, "Study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash ", *Cem. Concr. Res*. Vol. 37, p. 9–671, 2007.
- [86] A. Elimbi, HK. Tchakoute, D. Njopwouo, "Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cement ", *Constr. Build Mater*. Vol. 25, p. 2805–2812, 2011.

Résumé

L'objectif de cette étude est l'encapsulation de deux métaux lourds Pb et Zn provenant d'un déchet Pb/Zn d'Amizour dans un géopolymère élaboré à partir d'un métakaolin de TAMAZERT à base de sodium. Pour cela différents pourcentages massiques soient : 5%, 10% et 15% sont introduit à la pate de géopolymère. A fin de contribuer à cela, la durabilité dans les milieux alcalins, acides et neutres a été étudiée. Les résultats de la SAA montrent l'absence du Pb dans les différentes solutions et un faible % massique du Zinc a été détecté. Les résultats de la spectroscopie IR montre qu'il ya pas de changement de la structure de base des géopolymères NaG10% ce qui prouve la résistance de ces derniers à ces différents milieux par conséquent les géopolymères basés sur le métakaolin KT3 présentent un caractère important à l'encapsulation des déchets ce qui leur attribues un effet environnemental important.

Mot clés : Géopolymère, Déchet Pb/Zn, Encapsulation, SAA, Spectroscopie IR, Environnement.

Abstract

The objective of this study is the encapsulation of two heavy metals Pb and Zn coming from a Pb/Zn waste of Amizour in sodium geopolymer based on metakaolin of TAMAZERT. For that various mass percentages (5%, 10% and 15%) are introduced with the paste of geopolymers and to contribute to that, durability in the alkaline, acid and neutral mediums was studied. The results of AAS show the absence of Pb in the various solutions and small % mass of Zinc was detected. The results of the IR spectroscopy shows that not change in the basic structure of NaG10% geopolymers what proves the resistance of this latter to these various mediums consequently geopolymers based on KT3 mtakaolin present an important character to the encapsulation of waste what allot an important environmental effect to it.

Keywords: Geopolymer, Pb/Zn Waste, Encapsulation, AAS, Infrared spectroscopy, environment..