

50376
1993
43

50376
1993
43

N° d'ordre : 1082

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE**

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

spécialité : SPECTROCHIMIE

par

Christophe QUANDALLE



**ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE
L'ACTIVATION ALCALINE DE
SILICOALUMINATE**

SOUTENUE LE 10 FEVRIER 1993

Membres du Jury : MM.

J. PHALIPPOU	Président
A. NONAT	Rapporteur
H. ARRIBART	Examineur
G. PALAVIT	Examineur
J.L. BERNARD	Membre Invité

à Catherine

Cette étude à été supportée par le Centre de Recherche Isover Rantigny du groupe
Saint-Gobain.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur J.L. BERNARD, pour l'intérêt
qu'il a porté à ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et ma sympathie.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Matériaux Vitreux, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, que dirige Monsieur G. PALAVIT.

Je remercie sincèrement Monsieur G.PALAVIT de m'avoir accueilli dans son laboratoire et je lui suis infiniment reconnaissant de la formation scientifique et pédagogique dont il m'a fait bénéficier.

Monsieur le Professeur J. PHALIPPOU du Laboratoire CNRS de Science des Matériaux Vitreux de Montpellier me fait beaucoup d'honneur en acceptant de juger ce mémoire. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de mon plus grand respect.

J'adresse mes remerciements à Monsieur A. NONAT , chargé de Recherche au CNRS au laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Qu'il soit assuré de ma plus vive reconnaissance.

Je suis également très honoré de compter Monsieur H. ARRIBART Directeur du Laboratoire mixte Saint-Gobain-CNRS D'Aubervilliers, parmi les membres du jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération.

Je tiens à renouveler mes remerciements à Monsieur J.L. BERNARD du Centre de Recherche Isover Rantigny, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Que tous les membres du Laboratoire de Chimie des Matériaux Vitreux soient assurés du plaisir que j'ai eu à travailler avec eux. Je suis reconnaissant de l'aide spontanée qu'ils m'ont apportés au cours de ce travail. Je remercie plus particulièrement Madame N. COQUEMAN et à Monsieur E. DEMOLLE pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée.

Je remercie chaleureusement Madame SAINLEGER, qui s'est chargée de l'impression de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION -----	5
--------------------	---

CHAPITRE I. MODELISATION DES ARGILES CALCINEES**PREMIERE PARTIE . DE LA KAOLINITE A LA MULLITE**

I. Mise au point bibliographique -----	10
I.1. Généralités sur la kaolinite	
I.2. Transformation thermique de la kaolinite	
I.3. Caractérisation des phases formées	
I.3.1. Pic endothermique 550/600° C	
I.3.2. Pic exothermique à 980/1000° C	
I.3.2.1. Origine du kaolin	
I.3.2.2. Techniques utilisées	
I.4. Conclusion	

DEUXIEME PARTIE. ETUDE STRUCTURALE DES KAOLINS CALCINES

I. Présentation des kaolins calcinés -----	23
II. Etude thermique -----	25
III. Détermination des phases cristallines présentes -----	26
IV. Etude par spectroscopie vibrationnelle infra-rouge -----	28
IV.1. Etude de AC-750	
IV.2. Etude de AC-1000	
V. Détermination de l'environnement des atomes de silicium et d'aluminium -----	36
V.1. RMN-MAS du silicium	

V.1.1.Introduction

V.1.2.Résultats

V.2. RMN-MAS de l'aluminium

V.2.1. Introduction

V.2.2. Résultats

VI. Modélisation de AC-750 ----- 42

VII. Modélisation de AC-1000 ----- 45

CHAPITRE II. ACTIVATION ALCALINE DES KAOLINS CALCINES

PREMIERE PARTIE. ETUDE DE LA VISCOSITE

I. Introduction ----- 49

II. Protocole expérimental ----- 49

III. Etablissement des courbes d'écoulement ----- 49

IV. Etablissement des courbes de viscosité en fonction du temps de contact ----- 51

V. Discussion ----- 52

DEUXIEME PARTIE. ANALYSE DES PHASES LIQUIDES DE CENTRIFUGATION

I. Introduction ----- 54

II. Analyse des phases liquides ----- 55

II.1. Partie expérimentale

II.2. Analyse de la phase liquide AC-750/KOH-4,5

II.3. Analyse de la phase liquide AC-1000/KOH-4,5

II.4. Caractérisation des ions en solution

II.5. Conclusion

III. Analyse des flocculats ----- 64

III.1. Caractérisation du flocculat AC-750

III.1.1. Etude spectroscopique

III.1.2. Comportement thermique

III.2. Caractérisation du flocculat AC-1000

III.2.1. Etude spectroscopique

III.2.2. Comportement thermique

IV. Discussion ----- 81

TROISIEME PARTIE. ANALYSE DES RESIDUS SOLIDES DE CENTRIFUGATION

I. Partie expérimentale ----- 86

II. Analyse du résidu solide AC-750/KOH-4,5 ----- 86

II.1. Résultat

II.1.1. Etude spectroscopique

II.1.2. Comportement thermique

II.2. Discussion

III. Analyse du résidu solide AC-1000/KOH-4,5 ----- 95

III.1. Résultat

III.1.1. Etude spectroscopique

III.1.2. Comportement thermique

III.2. Discussion

IV. Conclusion ----- 103

CHAPITRE III. REACTIVITE DES SOLUTIONS DE SILICATES AVEC LES KAOLINS CALCINES

I. Introduction -----	106
II. Caractérisation de la solution de silicate de potassium -----	107
II.1. Les silicates en solution	
II.2. Résultats	
II.3. Conclusion	
III. Analyse de la phase liquide, AC-750/silicate de potassium -----	112
III.1. Les gels d'alumino-silicate	
III.2. Résultats	
III.2.1. RMN liquide de ^{29}Si	
III.2.2. RMN liquide de ^{27}Al	
III.3. Caractérisation du gel AC-750/silicate	
IV. Etude comparative des phases liquides AC-750/KOH et AC-750/silicate de potassium -----	121
CONCLUSION -----	122
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----	125
ANNEXE -----	135

INTRODUCTION

Les kaolins se prêtent à de multiples utilisations, leurs emplois en tant que charge minérale se sont généralisés dans des industries très diverses : engrais, phyto-sanitaires, élastomères, colles, papiers... Les débouchés vers l'industrie papetière ont connu depuis une cinquantaine d'années un développement considérable qui la place au premier rang de consommation de kaolins (DELON, 1982).

Les kaolins et les kaolins calcinés peuvent être également utilisés comme source de silice et d'alumine ; dans ce cas, un traitement alcalin est généralement effectué.

Nous pouvons distinguer deux types d'application :

- la première consiste à dissoudre la silice amorphe formée lors du traitement thermique des kaolins à haute température (1000°C), la dissolution de cette silice permet de déterminer la structure des phases formées à cette température (CHAKRABORTY, 1977, 1992 ; SONUPARLAK, 1987 ; OKADA, 1987).

- la seconde application concerne la réactivité des kaolins et des kaolins calcinés qui est connue pour mener, par voie hydrothermale et en présence d'alcalin, à la synthèse de zéolite. La réactivité de ces minéraux argileux a conduit aux Etats-Unis au développement du "Clay-Process" (procédé développé par BRECK, 1974-a).

Il a été montré par BARRER (1974) que le traitement des kaolins et des kaolins calcinés par des solutions de $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Li}(\text{OH})_2$ à 80°C conduit à la synthèse de différentes zéolites. En 1968 ce même auteur avait déjà étudié la réactivité à 100°C des kaolins vis-à-vis des alcalins.

MURAT (1990) montre que la température de préparation et les caractéristiques structurales et minéralogiques du composé de départ sont des paramètres qui déterminent la cristallisation.

Dans la même optique, MADANI (1990) entreprend l'étude du traitement alcalin à 90°C d'un kaolin chauffé entre 400 et $1\ 000^{\circ}\text{C}$. Les résultats montrent également toute l'importance du traitement thermique appliqué au kaolin de départ.

Si la littérature sur le traitement hydrothermal à haute température (80 à 400°C) des kaolins et des kaolins calcinés est relativement abondante, peu d'études ont été envisagées sur la

réactivité de ces minéraux avec les alcalins à basse température.

Nous proposons une étude sur la réactivité des kaolins calcinés avec l'hydroxyde de potassium à basse température (de l'ambiante à 50° C) dans l'objectif de comprendre le mécanisme d'activation alcaline. Pour cela, nous disposons de deux kaolins calcinés à 750 et 1 000° C, d'origine commerciale.

L'étude est principalement axée sur l'analyse des phases liquides et nous utilisons comme technique de séparation la centrifugation.

Dans la mesure où la réactivité des deux kaolins calcinés dépend de leur structure, nous présentons dans le premier chapitre, leur étude spectroscopique afin de les modéliser.

Le second chapitre est consacré à l'étude de la réactivité des kaolins calcinés avec l'hydroxyde de potassium :

- Dans une première partie, nous proposons une étude comparative de la viscosité des mélanges étudiés.
- Dans la seconde partie, nous effectuons l'analyse des phases liquides obtenues par centrifugation.
- La troisième partie est consacrée à l'étude des résidus solides de centrifugation.

Nous envisageons, au troisième chapitre les ajouts soit de solution de silicate ou d'aluminate en milieu basique. Nous avons opté pour l'ajout de silicate qui modifie considérablement la rhéologie des systèmes. Les questions que nous nous sommes posées au cours de ce travail, et principalement au niveau de la phase liquide sont :

- le mécanisme d'activation alcaline passe-t-il par une étape gel ?
- dans quel cas, ce gel est-il un gel de silice ou d'aluminosilicate ?
- quelles-sont les conditions de formation de ce gel ?

CHAPITRE I

Modélisation des kaolins calcinés

PREMIERE PARTIE

De la kaolinite à la mullite

I. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITES SUR LA KAOLINITE

La kaolinite idéalement cristallisée de formule $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se présente sous forme de particules lamellaires hexagonales constituées par l'empilement de feuillets élémentaires, dont la structure est schématisée à la figure 1.

Le feuillet élémentaire est formé par une couche de tétraèdres de silice reposant sur une couche d'octaèdres d'alumine liés par des arêtes communes. Ces polyèdres sont constitués par la superposition de trois couches d'atomes d'oxygènes et de groupements hydroxyles :

- couche supérieure d'oxygènes, non compacte, formant les bases des tétraèdres dont les sommets sont disposés selon un réseau hexagonal régulier ;
- couche médiane compacte hexagonale d'oxygènes et d'hydroxyles disposés de façon à ce que les oxygènes soient les sommets communs aux octaèdres et aux tétraèdres ;
- couche inférieure hexagonale compacte d'hydroxyles formant les bases inférieures des octaèdres.

Les espaces libres laissés entre la couche supérieure et la couche médiane délimitent des cavités tétraédriques où sont logés les atomes de silicium, alors que les cavités hexagonales dans la couche supérieures restent vides.

La superposition de la couche médiane et de la couche inférieure forme des cavités dont les deux tiers sont occupés par les atomes d'aluminium, ce qui assure la neutralité électrique du feuillet.

La maille élémentaire est triclinique, les paramètres cristallographiques sont les suivants:

$$\begin{array}{ll} a_0=5,14\text{\AA} & \alpha=91^\circ 48 \\ b_0=8,93\text{\AA} & \beta=104^\circ 30 \\ c_0=7,37\text{\AA} & \gamma=90^\circ \end{array}$$

L'écart réticulaire entre les deux plans d'oxygènes successifs dans la direction de l'axe c est de 7,2Å.

La liaison entre deux feuillets adjacents serait assurée par des liaisons hydrogènes établies entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique appartenant aux feuillets adjacents. Cette liaison relativement énergétique expliquerait la forte cohésion des empilements.

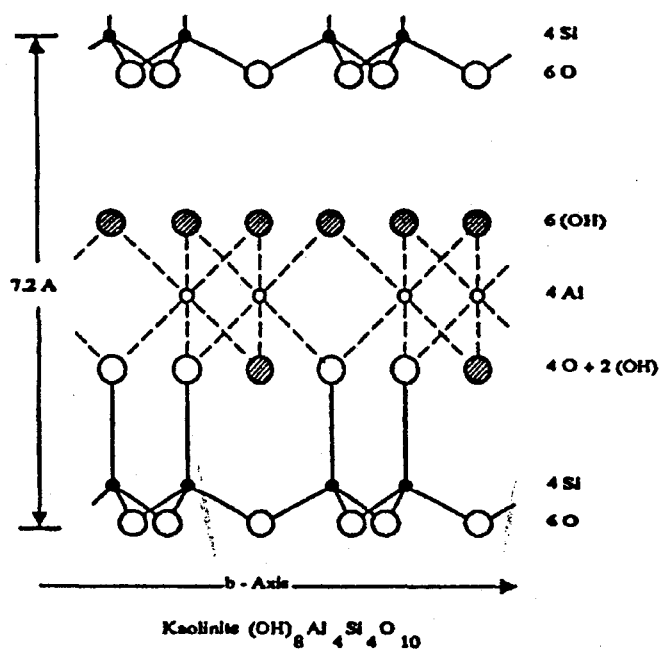


Fig. 1. Schematic of the crystal structure of kaolinite.

I. 2. TRANSFORMATION THERMIQUE DE LA KAOLINITE

L'étude de la transformation thermique de la kaolinite en mullite a fait et fait encore l'objet de nombreuses controverses depuis que LE CHATELIER a publié en 1887 ses travaux sur "DE L'ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ARGILES".

BRINDLEY et NAKAHIRA (1959) résument cette étude comme étant la plus importante dans le domaine de la technologie des céramiques. Elle a probablement été entreprise par plus de chercheurs, et durant une période plus longue que n'importe quelle autre réaction simple ; il reste cependant de nombreux problèmes.

Le tableau 1 résume l'essentiel des études effectuées depuis ces quatre dernières décennies.

Auteurs Année	T < 980° C	T # 980° C	T > 980° C
Richardson 1951	MK	γ Al ₂ O ₃ et SiO ₂	Mullite
Glass 1954	1) MK →	→	Mullite
	2) MK →	γ Al ₂ O ₃ et SiO ₂ →	Mullite
Brindley 1959	K → MK	Spinel: 3SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ Silice: SiO ₂	1) SiO ₂ Al ₂ O ₃ Silice 2) 2SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ Silice
Comer 1961	K →	850° C pendant 20H →	Mullite
Perival 1974	900° : OH résiduels	Cristallisation γ Al ₂ O ₃	1100° C Mullite
	MK → Al ₂ O ₃ + SiO ₂	et mullite (petite quantité)	excès de SiO ₂ cristallise en cristobalite
Bullens 1977	CaO ; MK →	900° C →	Mullite 3:2 et SiO ₂
	MgO ; MK →	900° C → γ Al ₂ O ₃ ; SiO ₂	
Chakraborty 1977	K → MK	Phase cubique type	Mullite sans libération de silice
	Pas de silice	mullite 3:2 Silice amorphe	
Mazumbar 1983	K → MK	Spinel: Al ₂ O ₃ et SiO ₂	Mullite
Mc Kenzy 1985	Al ^{VI} ; Al ^{IV}	SiO ₂ ; Mullite	Mullite 3:2
		Spinel # γ Al ₂ O ₃	

TABLEAU 1 : Etude de la transformation thermique de la kaolinite

PS : K -----> Kaolin

MK ----> Métakaolin

Auteurs Années		T < 980° C	T ≈ 980° C	T > 980° C
Okada	1986	} K → MK	Spinelles # $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	Mullite et cristobalite
Tomura	1986		Silice amorphe	Al_2O_3 Mullite riche en Al Mullite 3:2
Sonaparjak	1987		Spinelles # $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	
Watanabe	1987	915° C séparation Al_2O_3 et SiO_2	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; Mullite et SiO_2 amorphe	Mullite et silice amorphe
Sanz	1988	600° C: séparation des feuillets octaédriques et tétraédriques	Silice amorphe Spinelles (Si-Al) Germes de mullite	Mullite
Lambert	1989	K → MK	Phase intermédiaire	
Rocha	1990	480° C-500° C: Si en Q^4 et Si en Q^3	950-1000° C: mullite et/ou $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	Mullite Si en Q^4
Skde	1990	$(\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}})_{800^\circ\text{C}} >$ $(\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}})_{1050^\circ\text{C}}$		1250° C: Mullite
Srikisna	1990		Phase spinelle (# mullite) Germes de mullite et de cristobalite	1300° C: Cristobalite

TABLEAU 1: Etude de la transformation thermique de la kaolinite (suite et fin)

Le diagramme ATD (figure 2) obtenu sur un kaolin montre la succession de plusieurs phénomènes énergétiques :

- un pic endothermique (éventuel) proche de 100° C, lié à l'élimination d'une faible quantité d'eau adsorbée ;
- un pic endothermique commençant à 430° C dont le maximum se situe entre 550 et 600° C.

Ce pic correspond à une perte de masse enregistrée par analyse thermogravimétrique. L'attribution de ce pic endothermique fera l'objet d'une analyse plus approfondie dans le paragraphe n° 1.3.1 ;

- un pic endothermique de très faible intensité (éventuel) à 975° C auquel est associée une faible perte de masse ;
- un pic exothermique à 980/1 000 ° C dont l'attribution est encore très controversée, ce qui fera également l'objet d'une étude bibliographique plus approfondie.

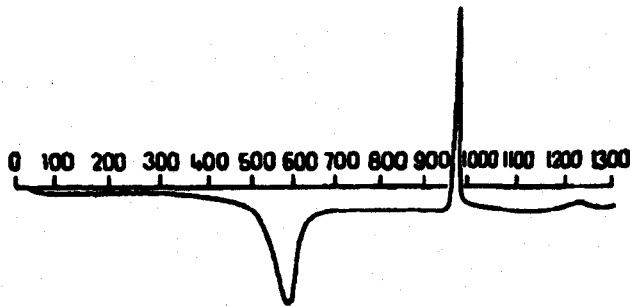


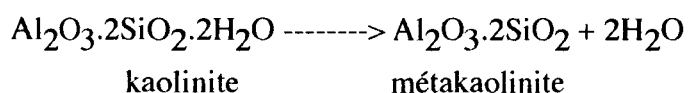
Figure 2 : ATD de kaolin

I. 3. CARACTERISATIONS DES PHASES FORMEES

I. 3. 1. PIC ENDOTHERMIQUE 550/600° C

Ce phénomène endothermique associé à une perte de masse peut être aisément étudié par spectrométrie infra-rouge. Cette technique permet de suivre l'évolution des bandes de vibrations des élongations des liaisons OH au cours de l'élévation de température. Le pic endothermique est attribuable à une élimination d'eau de constitution encore appelée déshydroxylation du kaolin en métakaolin.

L'équation de la réaction s'écrit de la manière suivante :



Il faut cependant noter la présence de groupements hydroxyles résiduels dans la métakaolinite. Leur élimination ne se produit qu'à 975° C (JOUENNE, 1984-a ; PERCIVAL, 1974).

I. 3. 2. PIC EXOTHERMIQUE 980/1 000° C

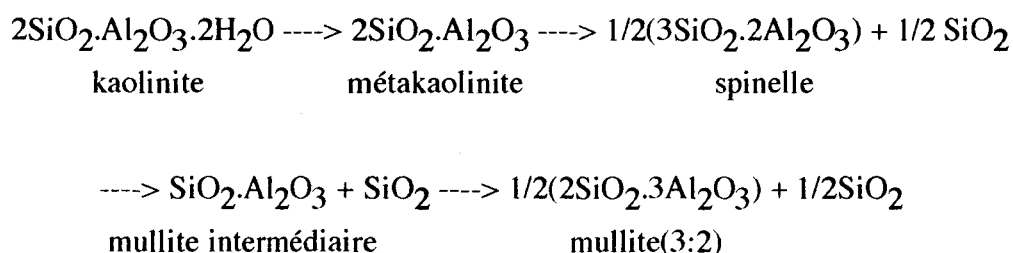
Au cours de ces dix dernières années, plusieurs schémas réactionnels ont été proposés pour décrire la formation de mullite à partir de kaolinite.

RICHARDSON (1951) suppose que la métakaolinite se décompose complètement en alumine-gamma et en silice amorphe. Ces phases se recombinent à plus haute température pour former la mullite.

GLASS (1954) défend l'hypothèse d'une formation de la mullite en deux étapes c'est-à-dire :

- une formation primaire directe à partir du métakaolin
- une formation secondaire par recombinaison d'alumine et de silice.

BRINDLEY et NAKAHIRA (1959) proposent, selon le modèle de la transformation continue, la formation d'une phase spinelle $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ et de silice amorphe à 980° C. Ce modèle de transformation continue est basé sur la réaction suivante :



Selon cette réaction, la transformation de la métakaolinite en mullite s'effectue sans

séparation de silice et d'alumine.

En 1961, COMER a observé la formation de mullite en chauffant la kaolinite à 850° C pendant 20 heures.

SANZ (1988) a constaté ce même phénomène en chauffant ses échantillons à 880° C pendant 36 heures. Ce traitement thermique a donc pour conséquence d'éliminer le pic exothermique à 980° C du thermogramme obtenu lors de l'analyse thermique différentielle (ATD).

Ces premières références montrent des différences au niveau des phénomènes chimiques se produisant au cours du chauffage de la kaolinite.

Ces divergences de points de vue peuvent être liées à l'origine du kaolin, aux impuretés contenues dans ce dernier ; ces deux derniers facteurs étant étroitement liés. Les techniques de caractérisation utilisées peuvent également être déterminantes.

I. 3.2.1. Origine du kaolin

Selon l'origine du kaolin, celui-ci peut avoir différents degrés de cristallinité. La mauvaise cristallinité du kaolin retarde la transformation en mullite (JOHNS, 1953 ; GLASS, 1954 ; BRINDLEY , 1955)

La présence de faibles quantités d'impuretés (généralement des oxydes métalliques) peut avoir un effet marqué sur la formation de mullite à partir de kaolinite.

En général, les oxydes alcalins, d'alcalins-terreux, de fer et de titane facilitent la formation de mullite (CHAUDHURI. 1969).

LEMAITRE J. (1982) a étudié l'influence de minéralisateurs très finement dispersés (MgO et CaO).

L'évolution thermique entre 900° et 1 000° C, suivie par plusieurs techniques physico-chimiques (mesure de densité absolue, distribution électronique radiale, fluorescence de rayons X, spectroscopie infra-rouge) indiquent que la métakaolinite peut se transformer en

mullite selon deux voies parallèles :

- la première comporte la démixtion complète du solide en silice et alumine mal cristallisées, la mullite étant formée au dessus de 1 100° C par recombinaison de ces deux phases ;

- la seconde comporte une transformation en mullite sans démixtion.

L'oxyde de magnésium favorise la démixtion et la formation d'alumine-gamma alors que l'oxyde de calcium favorise la transformation directe en mullite.

I. 3. 2. 2. Les techniques utilisées

Le tableau 2 résume les principales techniques utilisées pour la détermination des phases formées lors du phénomène exothermique observé à 980°C lors de la transformation thermique de la kaolinite.

L'utilisation de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique par transmission a permis à OKADA (1986) d'attribuer le pic endothermique à 980 ° C à la formation d'un spinelle Al-Si de composition $\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Si}_{1,6}\text{Al}_{19,2}\text{O}_{32})$.

Cet auteur montre aussi que la cristallinité du kaolin initial est un facteur prédominant pour la formation du spinelle qui précède celle de la mullite de composition $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ (pour la mullite 3:2 $x=0,25$).

CHAKRABORTY et GHOSH (1977) utilisent l'extraction chimique (élimination de SiO_2 amorphe par attaque à la soude) associée à l'analyse par diffraction des rayons X et la fluorescence X. Ils attribuent la réaction exothermique à 980° C à la transformation de la métakaolinite en spinelle Si-Al (ce spinelle ayant la même composition que la mullite contenant simultanément Al^{IV} et Al^{VI}), à la cristallisation de la mullite et à la libération de silice amorphe . Cependant PERCIVAL(1974), qui utilise la même technique d'extraction que les auteurs précédents, conclut que la seule phase cristalline intermédiaire formée est l'alumine-gamma .

Il utilise la spectroscopie vibrationnelle infra-rouge pour la caractérisation de cette phase.

METHODES	OBJECTIFS
Mesure de densité Dilatométrie Analyse Thermique Différentielle (ATD)	Détermination des étapes se produisant au cours de la transformation thermique de la kaolinite.
Solubilité de SiO_2 et Al_2O_3	Détermination de l'état et de la nature des phases intermédiaires.
Diffraction des rayons X: -diagramme de poudre -étude de monocristaux -diffraction des électrons	Identification des phases cristallines, dimension des cellules, structure.
Microscopie optique et électronique	Etude morphologique des phases formées.
Approche thermodynamique	Calcul théorique des changements d'énergie libre, de la chaleur de réaction, des énergies de réseau etc, des différentes voies possibles de la décomposition de la kaolinite.
Analyses spectroscopiques (IR, XRF, RMN-MAS...)	Etude du changement de la coordination des atomes de silicium et d'aluminium.
Extraction alcaline	Estimation de la quantité de silice libre libérée durant le chauffage de la kaolinite.

TABEAU 2 : Techniques utilisées pour la caractérisation des phases formées au cours du phénomène exothermique à 980° C.

On peut noter la difficulté que représente la caractérisation de phases mal cristallisées, voire totalement amorphes, tant par diffraction des rayons X, que par spectroscopie vibrationnelle infra-rouge. De même, l'analyse par fluorescence X utilisée pour la détermination de la coordination de l'aluminium dans la métakaolinite est elle-même rendue difficile.

Depuis ces dix dernières années, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide et à l'angle magique (RMN-MAS) est effectuée à la fois sur l'atome d'aluminium (^{27}Al) et du silicium (^{29}Si). Ceci s'avère être la technique la plus appropriée pour l'étude de la transformation de la kaolinite en mullite.

L'association de cette technique à la diffraction des rayons X permet à BROWN et MACKENZIE (1985) de mettre en évidence l'élimination des groupements hydroxyles résiduels à 970° C. Cette élimination précède la libération de quantités importantes de silice amorphe, la formation de mullite faiblement cristallisée et d'une phase spinelle. Cette dernière contient une quantité trop faible de silicium pour pouvoir être détectée par la RMN-MAS du silicium, le spectre obtenu en RMN-MAS de l'aluminium étant semblable à celui de l'alumine-gamma.

SANZ (1988) met en évidence la présence d'atomes d'aluminium tétraédrique et pentaédrique dans la métakaolinite.

L'évolution des glissements chimiques de l'atome d'aluminium permet d'associer le pic endothermique à 980° C au passage des aluminiums tétraédriques et pentaédriques à des aluminiums possédant un environnement octaédrique. L'observation du glissement chimique de l'atome de silicium révèle une séparation des feuilletts de la kaolinite à 600° C se poursuivant jusque 900° C.

Cependant, ROCHA (1990-a) met en évidence la présence de silicium en Q^4 (c'est-à-dire $\text{Si}(\text{OSi})_4$) et en Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3$) dès 480/500° C. A 950/1 000° C, la RMN-MAS du silicium montre à la fois des résonances caractéristiques de Silicium en Q^4 ainsi que ceux de la mullite. Il apparaît également des germes de cristobalite. Les résonances de l'aluminium dans cette même zone de température montrent une disparition de l'aluminium pentaédrique.

L'aluminium tétraédrique décroît légèrement pour garder une valeur constante. En ce qui concerne la quantité d'aluminium octaédrique, celle-ci augmente (figure 3).

Les évolutions de l'aluminium IV et VI correspondent en fait à la formation de nouvelles espèces tétra- et octaédriques correspondant aux espèces présentes dans la mullite.

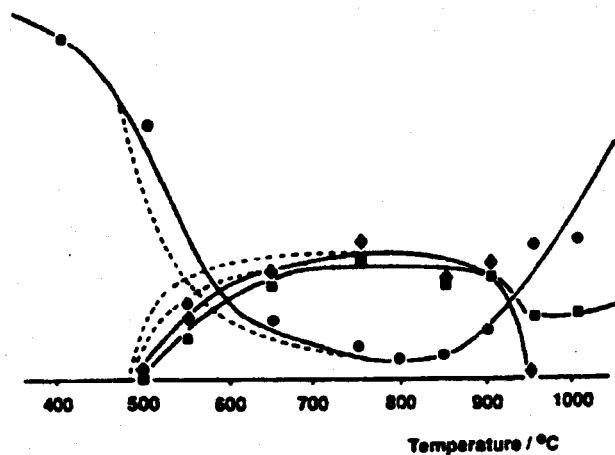


Figure 3 : Evolution de la coordination de l'aluminium en fonction de la température de deux argiles (traits continus et pointillés)
Points : aluminium octaédrique
Carrés : aluminium tétraédrique
Losanges : aluminium pentaédrique

I. 4. CONCLUSION

Cette étude bibliographique souligne les difficultés rencontrées pour déterminer la nature des phases formées au cours du phénomène exothermique à 980° C qui apparaît lors de la calcination des kaolins.

L'exposé des différents résultats marque combien il est important de connaître la composition chimique du kaolin avant la calcination, ce qui permet d'avoir une meilleure idée sur l'orientation de la décomposition thermique de l'argile.

D'autre part, l'état amorphe des phases qui se forment lors de la décomposition du kaolin entre 600 et 1 000° C rend difficile leur caractérisation. Afin de mieux définir ces phases, il est nécessaire d'utiliser des techniques complémentaires ; pour la caractérisation des deux kaolins calcinés dont nous disposons, nous utiliserons les techniques énoncées ci-dessous :

- la microscopie électronique à balayage ;
- la diffraction des rayons X ;
- la spectroscopie vibrationnelle infra-rouge ;
- la résonance magnétique nucléaire à l'état solide du silicium et de l'aluminium.

Pour compléter ces techniques, nous mettrons en application l'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à une analyse thermogravimétrique (ATG).

DEUXIEME PARTIE

Etude structurale des kaolins calcinés

I. PRESENTATION DES KAOLINS CALCINES

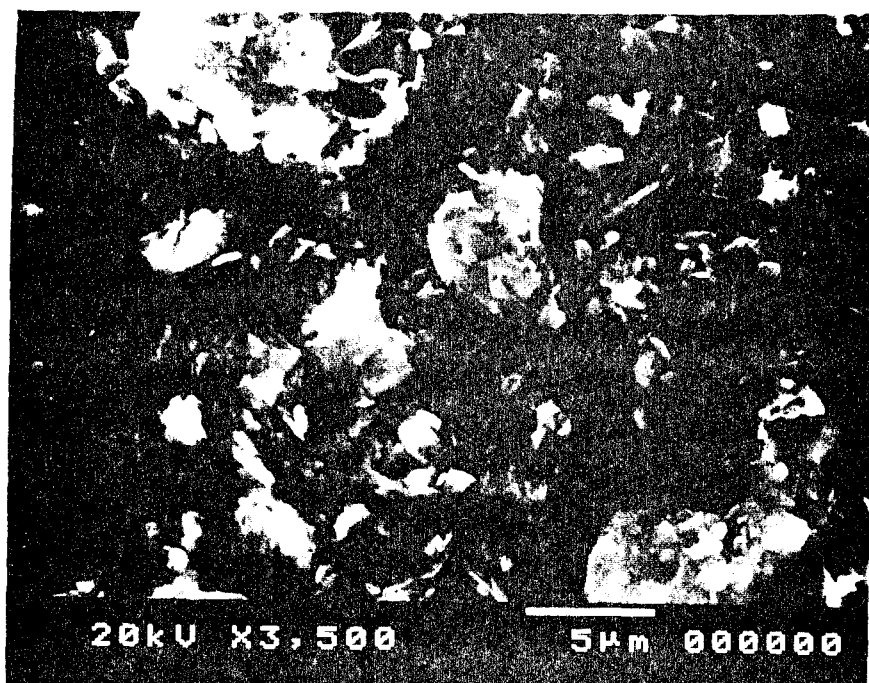
Pour cette étude nous disposons de deux kaolins calcinés d'origine industrielle. Ceux-ci proviennent du même kaolin, seule la température de calcination les différencie. Le peu d'information délivré par le fournisseur ne nous permet pas de connaître le procédé de calcination. Néanmoins, les températures de calcination sont de 750 °C pour le premier kaolin et de 1000° C pour le second. Nous convenons de les appeler respectivement AC-750 et AC-1000 (AC=Argile Calcinée).

Les analyses chimiques élémentaires de AC-750 et de AC-1000 sont données dans le tableau 3.

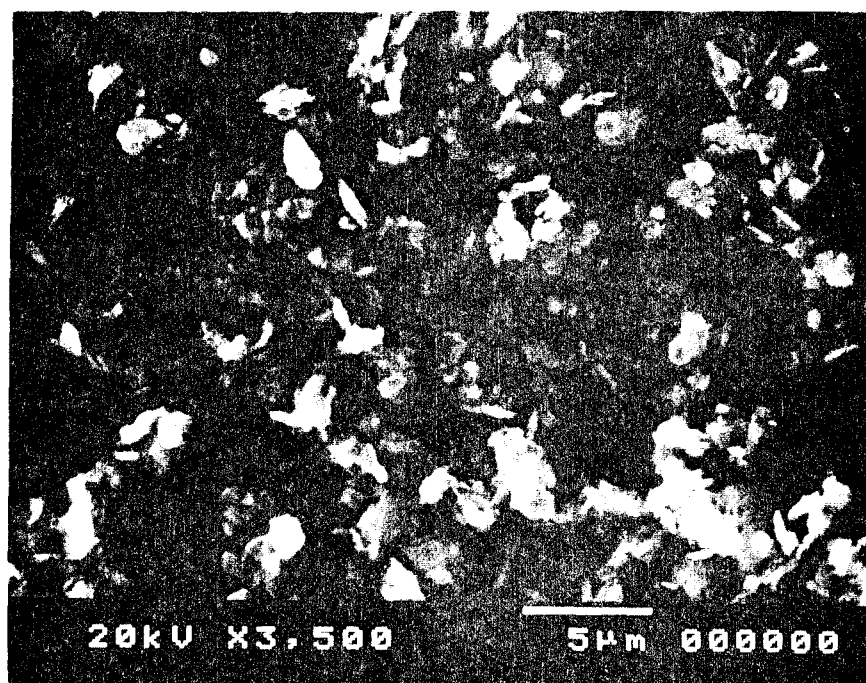
COMPOSANTS MAJORITAIRES	AC-750 AC-1000
SiO ₂	53,0 +/-0,5
Al ₂ O ₃	43,0 +/-0,5
K ₂ O	2,42
Fe ₂ O ₃	0,66
MgO	0,41
CaO	0,10
TiO ₂	0,08
Na ₂ O	0,06
Tot	99,73

**TABLEAU 3: Analyses chimiques : AC-750
AC-1000**

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) ne montre pas de différence fondamentale sur la morphologie des deux poudres (Figure 4). Il est à signaler que le faciès lamellaire des grains de AC-750 est plus prononcé que celui de AC-1000.



AC-750



AC-1000

Figure 4 : Observation au MEB des deux kaolins calcinés

II. ETUDE THERMIQUE

Pour chaque étude une masse d'échantillon de 25 mg est disposée dans un creuset en platine. L'analyse s'effectue sous air avec une montée en température de 10°C par minute.

Les enregistrements des analyses thermiques des deux kaolins calcinés sont présentés à la figure 5. Il est à noter qu'aucune perte de masse n'est enregistrée sur les thermogrammes. L'analyse thermique différentielle permet d'observer une différence fondamentale entre AC-750 et AC-1000. En effet la température de calcination de AC-1000 entraîne l'élimination du pic exothermique à 980° C, ce qui n'est pas le cas pour AC-750. Pour les deux échantillons la déshydratation à 550/600° C est complète.

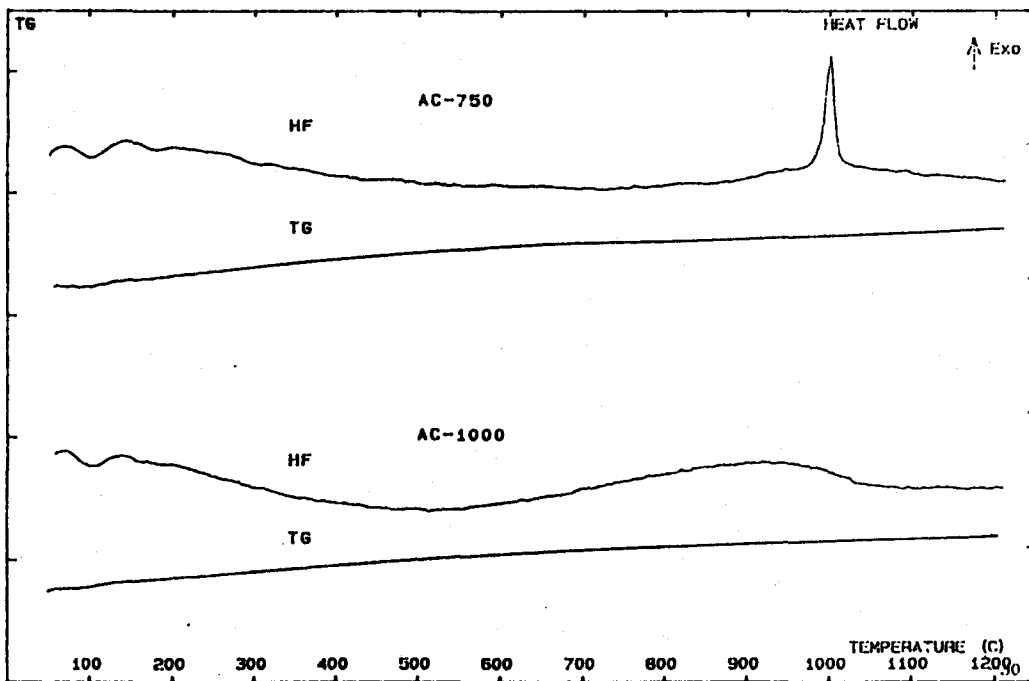


Figure 5 : Diagrammes ATD-ATG des deux kaolins calcinés

III. DETERMINATION DES PHASES CRISTALLINES PRESENTES

Les diffractogrammes sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS PW 1010 (utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre avec filtre de nickel, $\lambda = 0,154178$ nm).

L'état de désorganisation total d'un métakaolin ne permet pas de les caractériser par diffraction des rayons X. Néanmoins, cette technique permet de déceler et d'identifier les espèces cristallines présentes dans les deux kaolins calcinés.

Les diffractogrammes ainsi que les valeurs des distances interréticulaires sont respectivement présentés à la figure 6 et au tableau 4.

Dans les deux kaolins calcinés nous mettons en évidence la présence de cristaux de quartz ($d=3,33\text{\AA}$ et $d=4,21\text{\AA}$: fiche ASTM n°5-490). La présence de ce quartz est due au fait que le kaolin est une argile naturelle pouvant contenir des traces de quartz.

Les autres pics de diffraction observés pour AC-750 correspondent à la muscovite ($d=10,15\text{\AA}$, $d=3,33\text{\AA}$ et $d=5,03\text{\AA}$: fiche ASTM n°7-42). Dans le cas de l'AC-1000, ces pics de diffraction sont absents puisque la muscovite se décompose entre 800°C et 900°C (JOUENNE, 1981-b). Il est à noter que la faible teneur en K_2O de AC-750 (2,42%) fait que la muscovite est à l'état de traces.

L'analyse du diffractogramme de l'AC-1000 montre la présence de pics caractéristiques du quartz, mais également de deux pics de diffraction diffus et de faible intensité ($d=26,1\text{\AA}$ et $d=16,3\text{\AA}$), ce qui est significatif d'une espèce très mal cristallisée. L'attribution de ces deux pics de diffraction sera précisée dans le paragraphe II-4-2.

D'autre part, aux valeurs de $2\theta=67^{\circ}$, $2\theta=46^{\circ}$ et $2\theta=37^{\circ}$ correspondent trois pics de diffraction également diffus et de très faible intensité, qui sont attribués à $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ou à un spinelle Si-Al (COMOFERO, 1948 et OKADA, 1986).

AC-750		AC-1000	
2 θ	d en Å	2 θ	d en Å
8,7	10,25	16,3	5,43
17,6	5,03	21,1	4,21
21,1	4,21	23,6	3,77
23,6	3,77	26,1	3,41
26,7	3,33	26,7	3,33
27,5	3,24	27,5	3,24

TABLEAU 4 : Valeurs des distances interéculaires de AC-750 et AC-1000

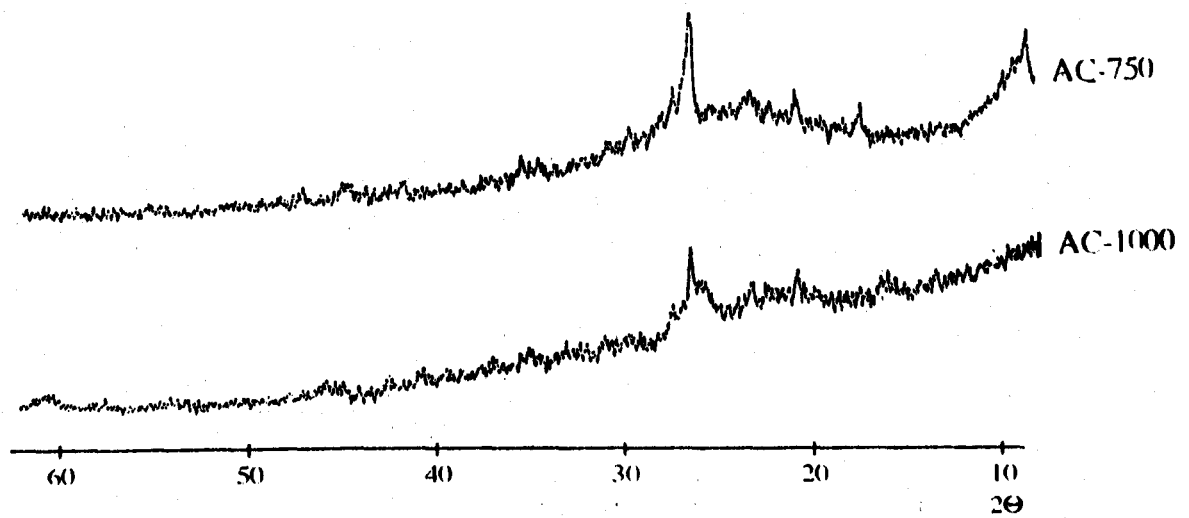


Figure 6 : Diffractogrammes X des kaolins calcinés

IV. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE INFRA-ROUGE

IV.1. ETUDE DE AC-750

L'AC-750 est chauffé à différentes températures sous air dans une nacelle en platine pendant 1 heure.

Les spectres infra-rouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (PERKIN-ELMER M1710). L'échantillon est dispersé dans du KBr puis pressé sous la forme d'une pastille. La résolution des spectres est de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres obtenus sont présentés à la figure 7, l'ensemble des fréquences de vibration est résumé au tableau 5.

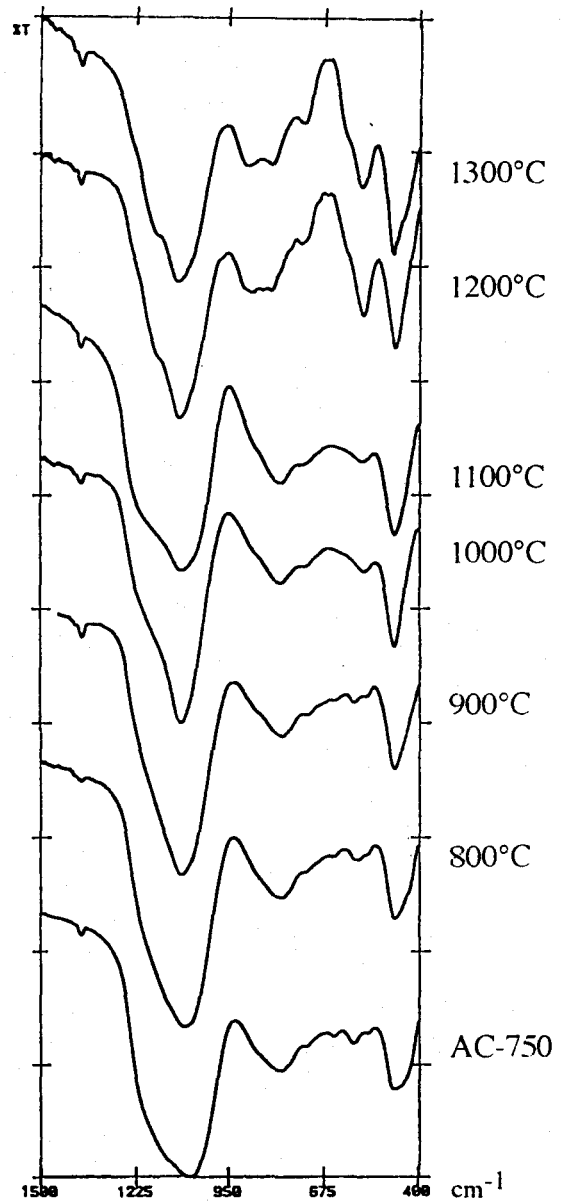
	FREQUENCES DE VIBRATION EN CM^{-1}								
AC-750	1120 E	1065 TF	875 E	805 M	730 E	645 Tf	588 f	541 Tf	465 F
800°C	1120 E	1076 TF	875 E	805 M	730 E	645 Tf	581 f	546 Tf	465 F
900°C	1120 E	1087 TF	875 E	805 M	730 E	642 Tf	584 f	548 Tf	465 F
1000°C	1192 E	1087 TF	875 E	805 M	733 f		560 f		465 F
1100°C	1181 E	1087 TF	875 E	805 M	733 f		560 f		465 F
1200°C	1156 E	1094 TF	888 M	830 M	739 f		560 f		465 F
1300°C	1156 E	1091 TF	892 M	830 M	739 f		560 f		465 F

T: Très- F: Forte- E: Epaulement- M: Moyenne- f: faible

TABLEAU 5 : Evolution des fréquences de vibration de AC-750 en fonction de la température

Le spectre AC-750 non chauffé présente des bandes de vibration larges, caractéristiques d'un composé amorphe, et centrées vers 1060 cm^{-1} , 810 cm^{-1} et 450 cm^{-1} . On observe également des bandes de vibration de faible intensité entre 540 cm^{-1} et 729 cm^{-1} .

Figure 7 : Spectres infra-rouge de l'AC-750 en fonction de la température



Le caractère amorphe de AC-750 rend difficile l'attribution de ces différentes bandes de vibration. Afin de faire la meilleure attribution possible, nous suivons l'évolution thermique de ces bandes de vibration jusque la cristallisation de la mullite. Nous utiliserons également la diffraction des rayons X (figure 8).

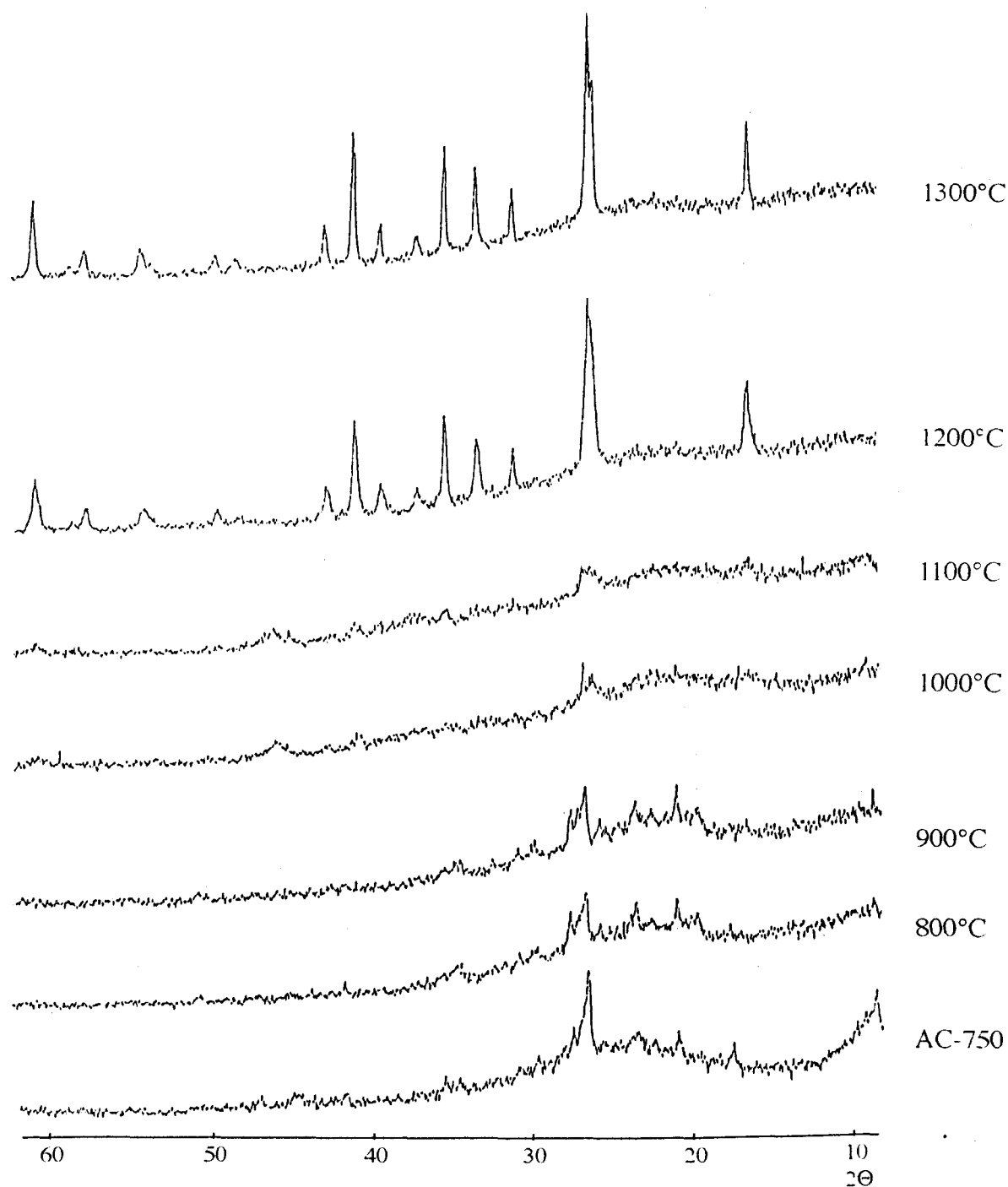


Figure 8 : Diffractogrammes X de l'AC-750 en fonction de la température

La bande de vibration située à 805 cm^{-1} est attribuée aux élongations symétriques des liaisons Si-O et Al-O (BACHIORINI ET MURAT, 1986).

Pour des températures inférieures à $1\ 000^\circ\text{C}$, seule la bande de vibration à 540 cm^{-1} subit un glissement de 19 cm^{-1} . Lorsque l'échantillon est chauffé jusque 1300°C cette bande de vibration ne change pas de fréquence, cependant, il faut noter qu'au delà de 1200°C son intensité augmente fortement. Cette augmentation d'intensité correspond à la cristallisation de la mullite (seul composé cristallisé à cette température).

Cette évolution correspond dans un premier temps à l'élimination des groupements hydroxyles résiduels qui persistent jusque 980°C . Ces hydroxyles sont liés aux atomes d'aluminium octaédriques. Par conséquent la bande de vibration à 540 cm^{-1} est attribuable aux vibrations des $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ résiduels (FREUND, 1967). La bande de vibration à 560 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$ présents dans la mullite.

La cristallisation de la mullite s'accompagne également de l'apparition de nouvelles fréquences de vibration à 892 cm^{-1} , 830 cm^{-1} et 740 cm^{-1} . Les deux dernières sont attribuées aux vibrations $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ des tétraèdres AlO_4 de la mullite (PERCIVAL, 1974).

L'attribution de la bande à 892 cm^{-1} reste plus délicate. Les diffractogrammes de AC-750 chauffés à $1\ 000^\circ\text{C}$ et $1\ 100^\circ\text{C}$ montrent la présence de pics de diffraction diffus aux $2\theta=67^\circ$, 46° et 37° , attribués à $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ou au spinelle Si-Al (avec une teneur en silicium inférieure à 10%). Les spectres infra-rouge correspondants montrent un épaulement à 875 cm^{-1} . Lorsque le traitement thermique est effectué de 1200°C à 1300°C , cet épaulement subit un glissement de 18 cm^{-1} (892 cm^{-1}) et son intensité augmente, ce qui correspond en diffraction des rayons X à la disparition de cette *phase aluminée* et à la cristallisation de la mullite. En conséquence, l'épaulement à 875 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations des $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ de la phase *aluminée*. Toutefois, cette phase ne peut être assimilée à l'alumine-gamma pure puisque dans ce cas, la fréquence de vibration observée est à 907 cm^{-1} (PERCIVAL, 1974). Nous choisissons le terme de phase aluminée pour décrire une phase ayant une structure voisine de celle de l'alumine- γ , mais comme nous le signalons en fin de paragraphe celle-ci contient une faible quantité de silicium.

La bande de vibration à 892 cm^{-1} peut être attribuée grâce des données de TARTE (1967), qui détermine respectivement les fréquences de vibration des AlO_4 condensés et isolés entre 900 cm^{-1} - 700 cm^{-1} et 800 cm^{-1} - 650 cm^{-1} . Par conséquent, la fréquence de vibration observée à 892 cm^{-1} peut être attribuée à la formation d'une phase riche en alumine-gamma.

Au cours du traitement thermique, seules les bandes de vibration situées entre 500 cm^{-1} et 900 cm^{-1} sont affectées. L'évolution de ces bandes de vibration est due principalement au changement de coordination de l'aluminium.

Dans le même temps, les bandes de vibration de valence (ν asy) des liaisons Si-O (au delà de 1000 cm^{-1}) et de déformation (δ) des liaisons Si-O et Al-O à 465 cm^{-1} (BACHIORRINI ET MURAT, 1986) sont peu affectées par le traitement thermique. On peut cependant noter un déplacement de la bande de valence à 1065 cm^{-1} vers 1091 cm^{-1} .

Il apparaît par conséquent que les modes à haute fréquence semblent localisés au sein des groupements tétraédriques silicatés, qui se distinguent entre eux par leur environnement avec l'atome d'aluminium. Ce comportement a déjà été signalé par B. PIRIOU et P. Mc MILLAN (1983) dans une étude spectroscopique vibrationnelle de silicates.

L'étude de AC-750 par spectroscopie vibrationnelle infra-rouge montre la présence de groupements hydroxyles résiduels (541 cm^{-1}). Elle permet également de supposer des traces d'une phase aluminée (875 cm^{-1}) qui peut être un spinelle Si-Al, dans ce cas, selon OKADA (1986), la teneur en SiO_2 n'excède pas 8 % en masse. La structure de ce spinelle est très proche de celle de l'alumine-gamma.

L'attribution des bandes de vibration de AC-750 est présentée dans le tableau 6.

FREQUENCES DE VIBRATION DE AC-750 (CM ⁻¹)	ATTRIBUTION
1120 E	ν (asy) Si-O
1065 TF	ν (asy) Si-O
875 E	ν Al ^{IV} -O
805 M	ν Al ^{IV} -O
	ν (sym) Si-O
730 E	Al ^{IV} -O
646 Tf	
588 Tf	
541 Tf	Al ^{VI} -O
465 F	δ (Si,Al)-O

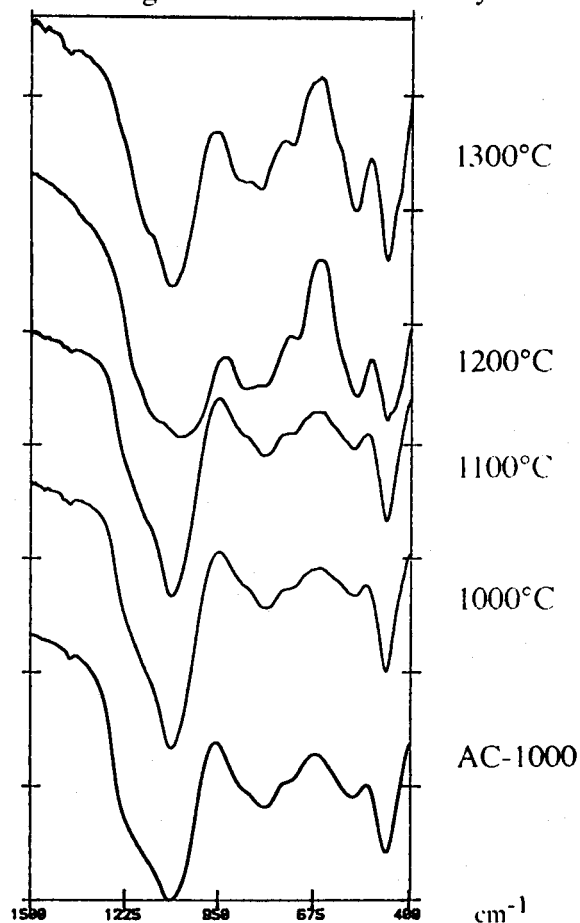
T:Très- F: Forte-M: Moyenne- E: Epaulement-f:faible

TABLEAU 6 : Fréquences de vibration de AC-750

IV.2. ETUDE DE AC-1 000

Dans cette étude, nous utilisons la même démarche qu'au paragraphe précédent (II.4.1). Les résultats obtenus en spectroscopie vibrationnelle infra-rouge et en diffraction des rayons X sont présentés aux figures 9, 10 et tableau 7.

Figure 9 : Spectres infra-rouge de l'AC-1000 en fonction de la température



	FREQUENCES DE VIBRATION EN CM ⁻¹							
AC-1000	1220 E	1094 TF	881 E	812 M	740 E	566 f	469 F	
1000°C	1220 E	1091 TF	880 E	809 M	740 E	563 f	469 F	
1100°C	1170 E	1087 TF	880 E	816 M	736 E	563 f	469 F	
1200°C	1163 E	1087 TF	891 M	845 M	740 f	563 M	469 F	
1300°C	1156 E	1087 TF	881 E	830 M	736 f	560 M	469 F	
T:Très-F:Forte-M:Moyenne-E:Epaulement-f:faible								

TABLEAU 7 : Evolution des fréquences de vibration de AC-1000 en fonction de la température.

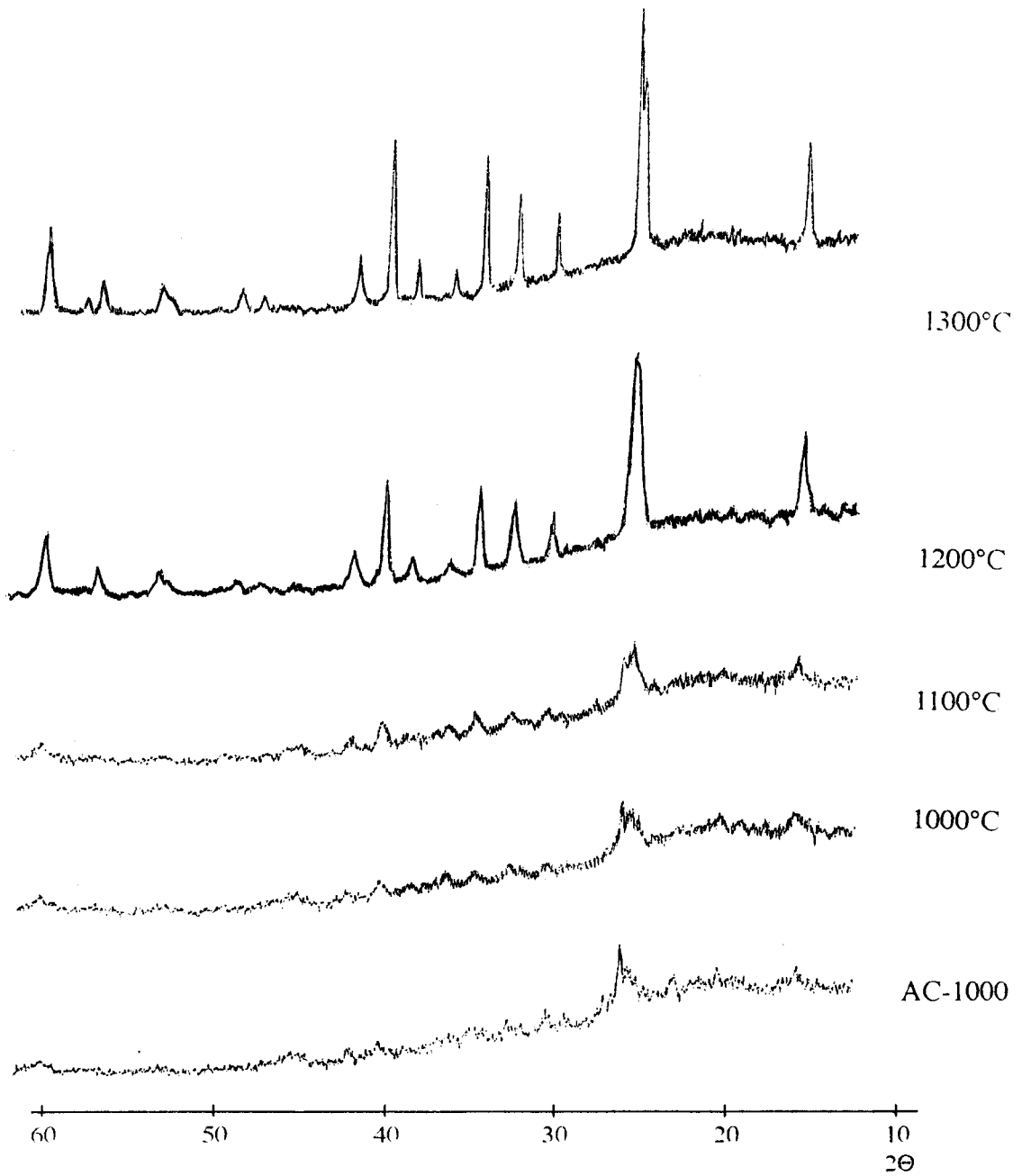


Figure 10 : Diffractogrammes X de l'AC-1000 en fonction de la température

Le spectre infra-rouge de AC-1000 souligne la présence de bandes de vibration à 566 cm^{-1} , 743 cm^{-1} associées respectivement aux vibrations des liaisons $\text{Al}^{\text{VI}}-\text{O}$ et $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$. La fréquence de vibration des élongations des liaisons Si-O à $1\,220\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique de silice amorphe à haut degré de polymérisation (B. PIRIOU, 1983, PERCIVAL, 1974 et M. KRISHNA MURTHY, 1961).

L'augmentation de la température n'engendre aucun glissement des fréquences situées à 566 cm^{-1} et 743 cm^{-1} , seule l'intensité de la première croît à une température supérieure à 1100°C .

Cette élévation de température provoque un déplacement de 65 cm^{-1} vers les basses fréquences des élongations des liaisons Si-O de la silice amorphe. Ce déplacement peut être lié à la participation de la silice amorphe dans la formation de la mullite.

En effet, la combinaison de la silice avec l'aluminium octaédrique ou tétraédrique modifie l'environnement des groupements tétraédriques silicatés, ce qui a pour conséquence de diminuer les fréquences de vibration des élongations des liaisons Si-O.

L'évolution des bandes à 881 et 812 cm^{-1} est la même que celle observée dans l'AC-750.

En résumé, cette étude révèle :

- l'absence de groupement résiduel hydroxyle dans l'AC-1000 ;
- la présence de germes de mullite dans AC-1 000. En effet, le diffractogramme RX obtenu signale la présence de deux pics de diffraction de faible intensité ($2\theta=26,1^\circ$ et $16,3^\circ$) dont l'intensité augmente lorsque la température croît, et qui correspondent à la mullite.
- La présence de quantité importante de silice amorphe ;
- La présence d'un spinelle caractérisé par la bande de vibration des élongations des liaisons $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$ à 881 cm^{-1} .

L'attribution des bandes de vibration de AC-1 000 est proposée dans le tableau 8.

FREQUENCES DE VIBRATION DE AC-1000 (CM ⁻¹)	ATTRIBUTION
1220 E	v (asy) Si-O
1094 TF	v (asy) Si-O
881 E	Al ^{IV} -O
812 M	v Al ^{IV} -O
	v (sym) Si-O
743 E	Al ^{IV} -O
566 f	Al ^{VI} -O
469 M	δ (Si,Al)-O

T: Très-F: Forte-M: Moyenne-E: Epaulement- f: faible

TABLEAU 8 : Fréquences de vibration de AC-1000

V. DETERMINATION DE L'ENVIRONNEMENT DES ATOMES DE SILICIUM ET D'ALUMINIUM.

V.1. RMN-MAS DU SILICIUM

V.1.1. Introduction

Une exploitation importante de la RMN-MAS du silicium ²⁹ est réalisée en chimie des matériaux. Elle repose essentiellement sur l'information retirée du déplacement chimique de ce noyau de spin 1/2.

Cette information porte sur plusieurs effets subis par le silicium. En prenant pour exemple les silicates constitués de tétraèdres SiO₄, trois paramètres vont influencer son déplacement chimique.

Le paramètre dominant est le nombre d'oxygènes impliqués dans un pont Si-O-Si, autour d'un atome central de silicium dans SiO_4 . Ce nombre d'oxygènes peut varier de 0 à 4, la notation utilisée pour décrire un site SiO_4 connecté à d'autres sites par des ponts oxygènes est Q^n (LIPPMAA, 1980)

Les seconds paramètres responsables de variations du déplacement chimique sont la distance de la liaison Si-O (HIGGINS ET WOESSNER, 1982), ainsi que l'angle de la liaison Si-O-T (T=Si ou AL) (JV SMITH, 1983 ; KIRPATRICK 1985 a).

Enfin, si le second atome voisin de l'oxygène n'est pas un silicium, mais par exemple un atome d'aluminium, alors la nomenclature devient $\text{Si}(n\text{Al})$, n étant le nombre d'atome d'aluminium lié à l'atome de silicium via les oxygènes. Cette nomenclature est spécifique des aluminosilicates tridimensionnels. Les déplacements chimiques du silicium varient environ de 5 à 6 ppm par unité de n. Comme le silicium a été remplacé par un atome de degré d'oxydation III, la densité électronique vue par le noyau atomique du silicium central augmente avec le nombre d'aluminium connectés. Par conséquent, le déplacement chimique du silicium devient moins négatif (LIPPMAA, 1981 ; KINSEY 1985).

L'utilisation de la rotation à l'angle magique (MAS), permet une augmentation de la résolution due à l'élimination partielle de l'anisotropie du glissement chimique et du couplage dipolaire.

V.1.2. Résultats

Le signal obtenu en RMN-MAS du silicium 29 pour l'AC-750 est centré autour de -100,5 ppm, et la largeur à mi-hauteur est de 22 ppm (figure 11).

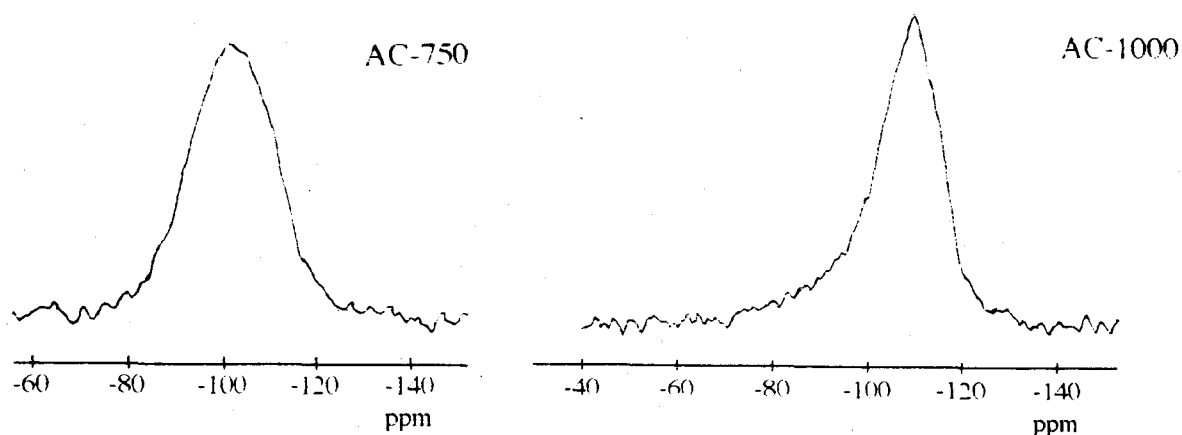


Figure 11 : RMN-MAS du silicium 29 des kaolins calcinés (paramètres expérimentaux en ANNEXE)

Une telle largeur du signal est néanmoins caractéristique d'un composé amorphe. Cependant son attribution reste difficile, plusieurs possibilités peuvent être envisagées :

-ENGELHARDT (1987) attribue le déplacement chimique à -100,5 ppm au silicium en $Q^3(1Al)$ ou $Q^4(1Al)$;

-MACKENZIE (1985) pense que la structure en feuillet du silicium est préservée, mais que l'angle des liaisons Si-O-Si se trouve augmenté, ce qui occasionne l'aplatissement des feuillets.

L'épaulement à -110 ppm est caractéristique d'un silicium dont l'environnement est en Q^4 .

Le tableau 9 résume les valeurs des glissements chimiques du silicium ainsi que la largeur à mi-hauteur des signaux en fonction de la température. Lorsque l'AC-750 est chauffé au delà de 700° C, le signal du silicium conduit à un déplacement chimique de -100,5 ppm à 108,5 ppm à 1000° C. Ce dernier déplacement chimique est caractéristique d'un silicium entouré par quatre tétraédres SiO_4 , ce qui indique des modifications importantes au niveau de l'environnement du silicium. Ces changements sont associés à la séparation des couches tétraédriques, ce qui favorise la formation de silice amorphe.

Lorsque la température est supérieure à 900° C, la largeur à mi-hauteur du signal diminue de 5 ppm, ce qui signifie que des germes cristallins se sont formés (ROCHA, 1990).

Etant donné les conditions opératoires dans lesquelles nous agissons, la seule explication objectivement concevable est la formation de cristaux de mullite. Ces résultats sont en accord avec ceux de la diffraction des rayons X et ceux de la spectroscopie vibrationnelle infra-rouge.

Pour AC-1000, le déplacement chimique du silicium est centré à -109,5 ppm, ce qui est caractéristique d'un silicium entouré de quatre autres silicium (via les oxygènes) - figure 11. Ce signal est caractéristique de la présence de silice amorphe, ce qui confirme les résultats obtenus en spectroscopie vibrationnelle infra-rouge.

L'épaulement à -100 ppm est attribué au silicium en $Q^4(1Al)$ (LAMBERT, 1989).

Lorsque l'échantillon est chauffé au delà de 1000° C, les valeurs de la largeur à mi-hauteur

ainsi que le déplacement chimique restent constants (Tableau 9).

La résolution moyenne obtenue et la faible quantité des germes de mullite ne nous permettent pas l'observation du signal caractéristique de la mullite à - 88 ppm (SANZ, 1988).

TEMPERATURE °C	AC-750		AC-1000	
	δ ²⁹ Si en ppm	largeur à mi-hauteur	δ ²⁹ Si en ppm	largeur à mi-hauteur
800	-104,5	23,5		
900	-107	22,5	-110	16,5
1000	-108,5	17,5	-109	16,5
1100	-109	17,1	-107,4	16,5
	-106 E		-110 E	
	-94 E			
1200	-108	17	-110	16,5
	-89 E		-107 E	
1300	-108	17	-108,5	16,5
	-93 E			
	-88 E			

E: Epaulement

TABLEAU 9: Résultats de la RMN-MAS de ²⁹ Si pour AC-750 et AC-1000

V.2. RMN-MAS DE L'ALUMINIUM

V.2.1 Introduction

L'abondance naturelle de l'isotope 27 de l'aluminium est de 100%, ce qui est un facteur très favorable pour son étude en résonance magnétique nucléaire. Néanmoins, l'aluminium possède un spin $I=5/2$ entraînant l'apparition d'un gradient de champ électrique qui se matérialise sous la forme d'interaction quadrupolaire, principale cause de l'élargissement des signaux. Pour l'obtention d'un signal exploitable, nous utilisons d'une part la rotation à l'angle

magique afin d'atténuer l'anisotropie de glissement chimique, le couplage dipolaire et l'effet quadratique du premier ordre. La vitesse de rotation utilisée n'est plus de 3-3,5 KHz comme c'est le cas pour l'atome de silicium mais de 15 KHz.

D'autre part, l'interaction quadrupolaire du second ordre est inversement proportionnelle au champ magnétique appliqué, par conséquent pour minimiser celui-ci, les échantillons sont soumis à un champ très intense.

Le spectre ainsi obtenu permet de différencier les symétries tétraédriques, pentaédriques et octaédriques de l'aluminium par la mesure du déplacement chimique. On peut également qualitativement comparer la densité électronique autour de l'aluminium et identifier l'ion présent dans la seconde sphère de coordination. Enfin, par la mesure de la largeur de raie, on peut estimer le taux d'asymétrie du nuage électronique au voisinage du noyau. Dans le cadre de notre étude nous nous intéresserons uniquement à la détermination de la coordination de l'aluminium.

V.2.2. Résultats

Les spectres de RMN-MAS de l'aluminium 27 des échantillons AC-750 et AC-1000 sont présentés à la figure 12.

Le spectre de l'AC-750 met en évidence trois résonances à 3 ppm, 27 ppm et 55 ppm.

Le premier déplacement chimique est attribué à l'aluminium octaédrique (MUELLER, 1981).

L'aluminium tétraédrique présente un déplacement chimique à 55 ppm (MEINOLD, 1985).

Enfin nous mettons également en évidence l'aluminium pentaédrique à 27 ppm (SANZ 1988, LIPPMAA, 1986).

Il est montré que la formation du métakaolin s'accompagne d'une diminution de 80 à 90% du signal total de l'aluminium. Nous montrons ainsi que l'utilisation d'un champ très fort et de la rotation à l'angle magique (à grande vitesse) permettent une détermination facile de la coordination de l'aluminium.

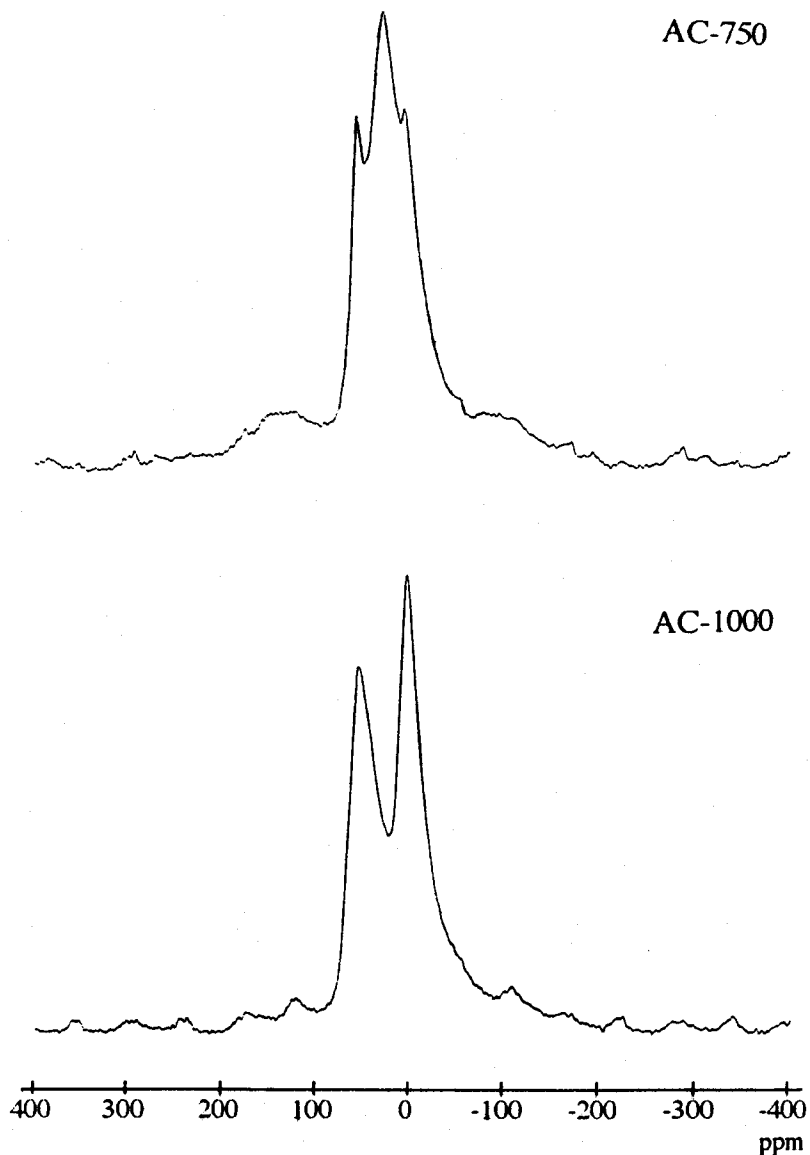


Figure 12 : RMN-MAS de l'aluminium 27 des kaolins calcinés (paramètres expérimentaux en ANNEXE)

Le spectre de RMN-MAS de l'aluminium pour l'AC-1000 présente sans ambiguïté deux composantes à 2 ppm et 55 ppm.

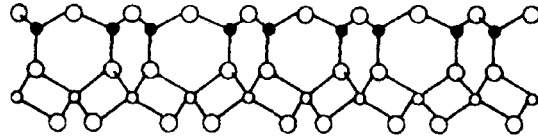
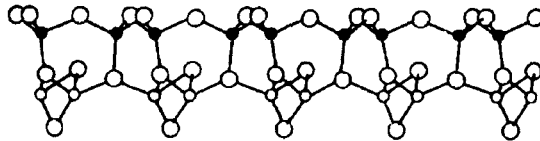
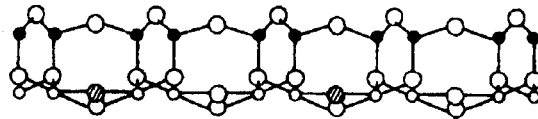
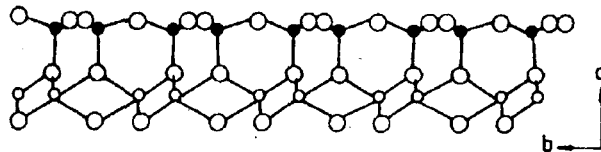
Ces déplacements chimiques sont respectivement associés à l'aluminium octaédrique et tétraédrique.

A cette température de calcination (1000°C) plusieurs cas de figure sont envisageables quant à la formation des phases. Effectivement, nous pouvons être en présence de germes cristallins de mullite. dans ce cas trois déplacements chimiques peuvent être observés à 0 ppm, 40 ppm et 60 ppm (SANZ, 1988). Les déplacements chimiques enregistrés pour l'AC-1000 semblent donc exclure la présence de mullite. Cependant la diffraction des rayons X et la spectroscopie vibrationnelle infra-rouge nous permettent de déceler la présence de ces germes. La contradiction de ces résultats semble être la conséquence de la faible teneur en germes, ce qui rend difficile leur caractérisation par la RMN-MAS de l'aluminium 27.

La seconde possibilité est la formation de l'alumine gamma, qui présenterait deux signaux à 5-7 ppm et 70-75 ppm (ROCHA, 1990). L'allure du spectre de RMN-MAS de l'aluminium 27 de l'AC-1000 est plus cohérent avec la formation de l'alumine gamma. Cependant, si cette phase est pure nous ne devrions pas avoir des glissements chimiques aussi importants entre les deux coordinations. Nous suggérons donc que le spectre RMN-MAS de l'aluminium 27 de l'AC-1000 est caractéristique d'une phase riche en aluminium. Cette phase est considérée par OKADA (1986) comme étant un spinelle de structure voisine de celle de l'alumine-gamma et dont la teneur en silicium n'excède pas 8% en masse.

VI. MODELISATION DE AC-750

Plusieurs modèles de métakaolinite ont déjà été proposés dans la littérature (TSCHEISCHWILI, 1939 ; BRINDLEY NAKAHIRA, 1959 ; PAMPUCH, 1965 ; IWAI, 1971). La particularité de ces modèles réside dans la régularité des arrangements entre les différents atomes, ce qui est en contradiction avec le caractère amorphe des métakaolins (figure 13).

Modèle de TSCHEISCHWILI**Modèle de BRINDLEY****Modèle de PAMPUCH****Modèle de IWAI****Figure 13 : Modèles de métakaolin**

Il semble plus judicieux de définir un métakaolin comme un composé constitué de plusieurs domaines.

Les résultats obtenus en spectroscopie vibrationnelle infra-rouge montrent la présence de groupements hydroxyles. D'autre part, si l'attribution du signal de RMN-MAS du silicium reste délicate, nous pouvons en partie l'expliquer par la présence d'un silicium en Q^3 . Ces deux résultats montrent ainsi que des traces de kaolinite peuvent encore être présentes dans l'AC-750. La présence d'aluminium octaédrique confirme cette hypothèse. Cette interprétation reste cohérente avec le fait que la majeure partie de la kaolinite peut être reconstituée par traitement hydrothermal de la métakaolinite obtenue par calcination de la kaolinite à 650°C ROCHA (1990-b). Par conséquent, la présence dans la métakaolinite de régions ayant la même symétrie que la kaolinite peut être précurseur de la reconstitution de la kaolinite.

Néanmoins, la mise en évidence de traces de kaolinite ne peut être la seule cause du

déplacement chimique observé à -100,5 ppm. Nous pensons que le silicium se trouve également engagé avec l'aluminium de façon à ce qu'il soit en conformation en $Q^4(1Al)$ (c'est à dire Si en $Si(1Al)$) ou en $Q^4(2Al)$ ($Si(2Al)$) (figure 14).

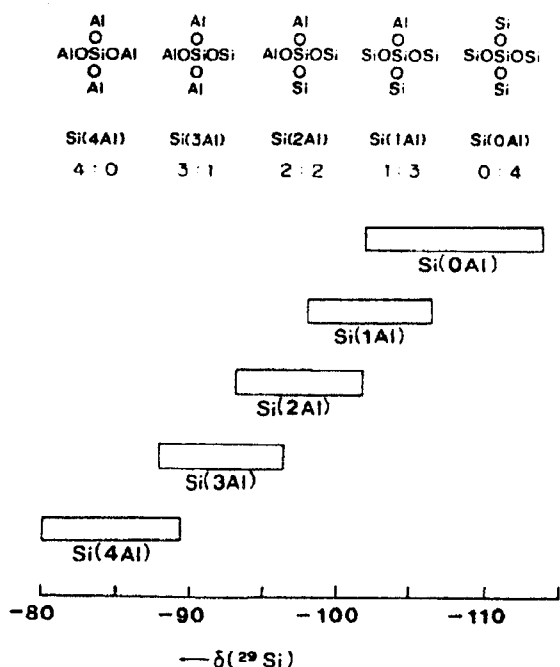


Figure 14 : Valeurs des déplacements chimiques du silicium suivant son environnement

La détection d'un épaulement à -110 ppm montre la formation d'un silicium en Q^4 caractéristique de silice amorphe (SMITH; BLACKWELL, 1983). ROCHA (1990-a) signale que 50% du silicium possède un environnement en Q^4 à 850°C.

Il est admis que la déshydroxylation de la kaolinite s'effectue par élimination des groupements hydroxyles voisins (MAC KENZIE, 1985). Il est donc logique de trouver l'aluminium sous forme tétraédrique et pentaédrique dans l'AC-750.

D'autre part la présence d'un silicium en Q^4 est significative du début de la séparation des feuilletés tétraédriques de silicium et octaédrique d'aluminium, ce qui présage également la

formation de domaine riche en aluminium.

La modélisation que nous proposons pour l'AC-750 est la suivante :

- Zone dans laquelle se trouve principalement des Si(1Al) ou Si(2Al) ;
- Domaine riche en aluminium où l'on retrouve des liaisons Al-O-Al (et/ou Al-(OH)-Al) ;
- Traces de kaolinite ;
- Ségrégation de silice amorphe.

VII. MODELISATION DE AC-1 000

La température de calcination de AC-1000 a pour première conséquence d'éliminer les OH résiduels.

L'étude par RMN-MAS à l'état solide des atomes de silicium 29 et d'aluminium 27 ne nous permet pas d'accéder à la caractérisation des germes cristallins de mullite. Ces germes sont en trop faible quantité pour être détectés par cette technique.

En revanche, la diffraction des rayons X et la spectroscopie vibrationnelle infra-rouge apparaissent plus appropriées pour leur détection.

Cependant l'étude de l'environnement du silicium révèle une importante quantité de silice amorphe (Si en Q⁴).

L'aluminium se trouve essentiellement engagé dans une phase spinelle Si-Al possédant une structure proche de celle de l'alumine-gamma et où le silicium se trouve en faible quantité (moins de 10% en masse). Le modèle que nous proposons pour caractériser l'AC-1000 consiste donc en une phase essentiellement composée de silice amorphe et d'un spinelle riche en aluminium. On y trouve également des germes de mullite en faible quantité.

CHAPITRE II

Activation alcaline des kaolins calcinés

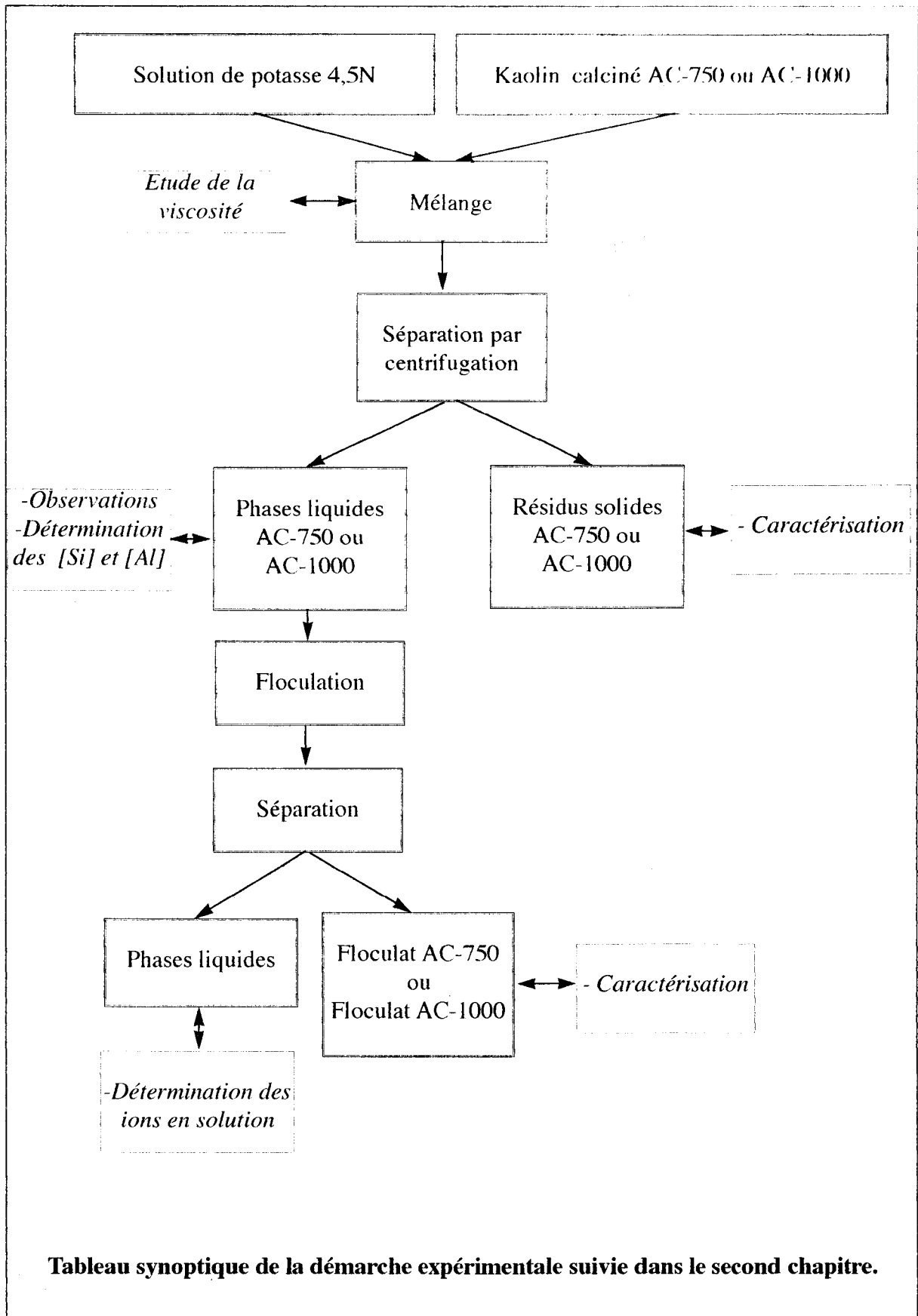


Tableau synoptique de la démarche expérimentale suivie dans le second chapitre.

PREMIERE PARTIE

Etude de la viscosité

I. INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'illustrer par des mesures de viscosité, la différence de réactivité induite par le traitement thermique des kaolins quand ceux-ci sont traités par une solution de potasse. A cet effet nous avons envisagé d'effectuer une étude plus comparative, qu'une étude rhéologique en tant que telle.

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La viscosité des différents mélanges a été mesurée à la température ambiante, sur un viscosimètre HAAKE RV20 de type Searle à cylindres coaxiaux.

Pour chaque expérience, le rapport massique solution de potasse sur kaolin calciné est pris égal à deux ($L/S=2$). La réaction est effectuée à la température ambiante.

III. ETABLISSEMENT DES COURBES D'ECOULEMENT : $\tau=f(D)$

Nous avons établi les courbes $\tau=f(D)$ avec une vitesse de rotation de 0 à 100 trs/min, la montée est effectuée en 90 secondes (τ représente le taux de cisaillement et D le gradient de vitesse).

Les courbes représentant $\tau=f(D)$ sont enregistrées pour différents temps de contact t_c entre le kaolin calciné et la solution de potasse 4,5N (figures 15 et 16).

Le mélange AC-750/KOH-4,5 présente quelque soit le temps de contact, une viscosité qui décroît lorsque le gradient de vitesse augmente. Ce type de comportement est caractéristique d'un fluide rhéofluidifiant.

Le mélange AC-1000/KOH-4,5 fait apparaître une évolution des courbes $\tau=f(D)$ lorsque le temps de contact augmente.

En effet, pour des temps de contact faibles ($t_c=1H$, $t_c=15H$ et $t_c=24H$) les courbes sont représentatives d'un fluide rhéofluidifiant. Pour des valeurs de t_c plus importantes ($t_c=65H$, $t_c=4J$ et $t_c=6J$) le taux de cisaillement croît linéairement avec le gradient de vitesse. Ce comportement est analogue à celui des fluides newtoniens.

Enfin lorsque le temps de contact est élevé ($t_c=9J$, $t_c=10J$ et $t_c=11J$) la viscosité s'élève lorsque le gradient de vitesse augmente, ce qui tend vers le comportement d'un fluide rhéoépaississant.

Figure 15 : Taux de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de AC-750/KOH

A : 1 heure
B : 15 heures
C : 18 heures
D : 24 heures
E : 65 heures

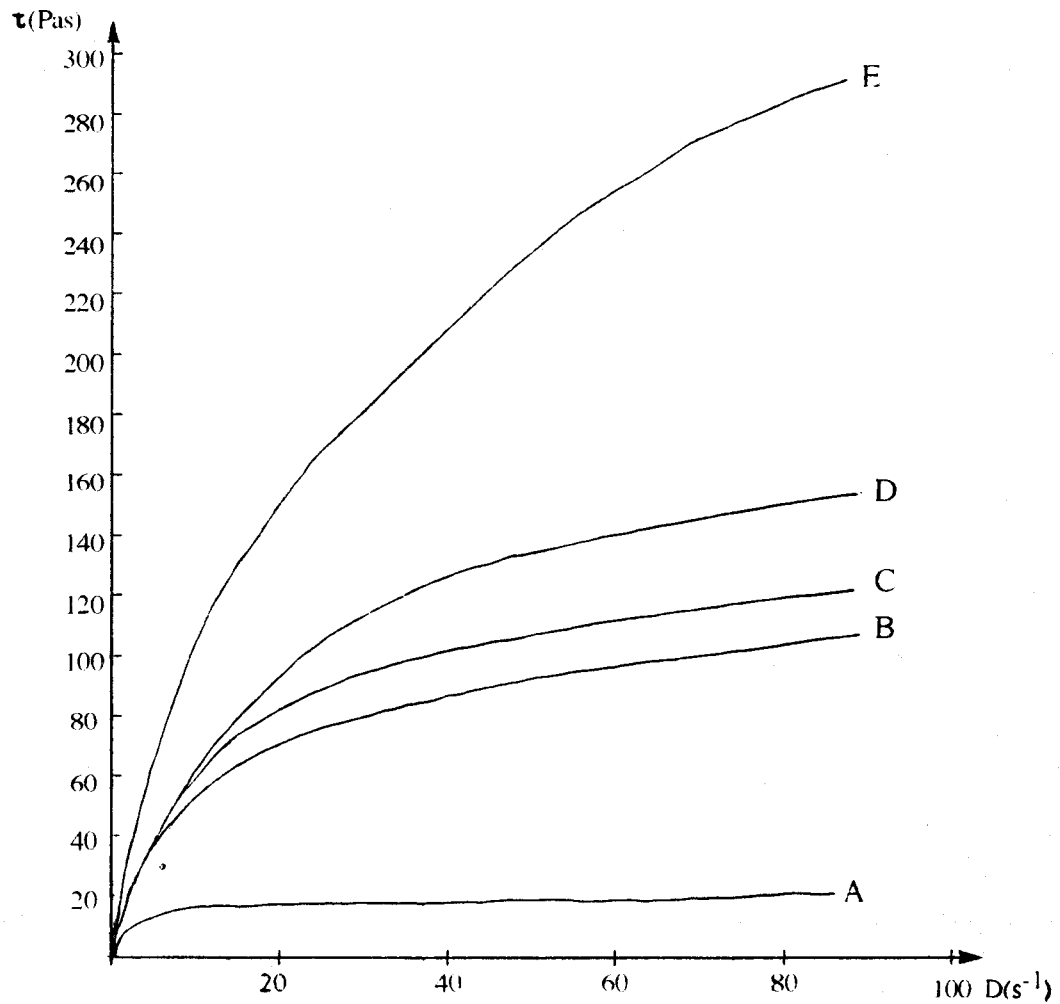
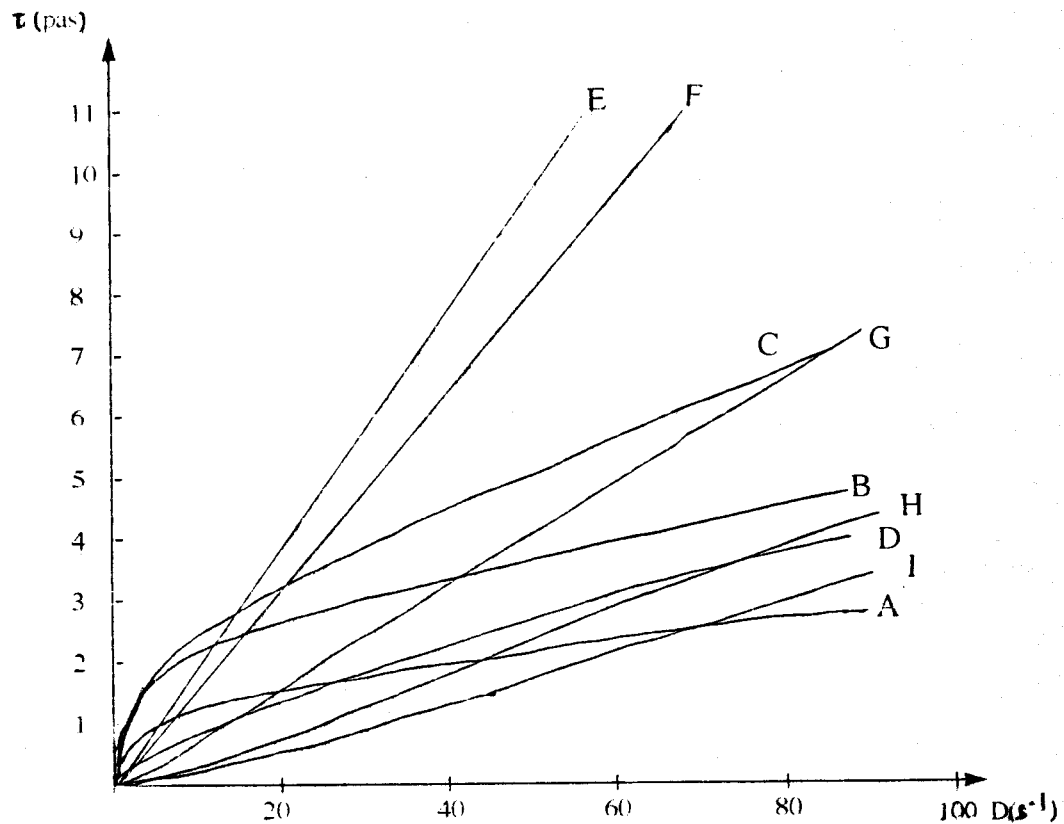


Figure 16 : Taux de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de AC-1000/KOH

A : 1 Heure
B : 15 Heures
C : 24 Heures
D : 65 Heures
E : 4 Jours
F : 6 Jours
G : 9 Jours
H : 10 Jours
I : 11 Jours



IV. ETABLISSEMENT DES COURBES DE VISCOSITE EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT

Les valeurs de la viscosité apparente sont données par le calcul des pentes des courbes $\tau=f(D)$. Pour les fluides non newtoniens, il est nécessaire de définir une zone de gradient de vitesse dans laquelle le liquide peut être considéré comme un fluide newtonien.

Nous pouvons constater à la figure 17 que la viscosité du mélange réactionnel AC-750/KOH-4,5 augmente rapidement, après 5 jours celui-ci se trouve d'ailleurs à l'état solide, la tenue mécanique reste cependant très faible (friable sous la pression des doigts).

Les variations de la viscosité d'AC-1000/KOH-4,5 sont très faibles. Après 10 jours de contact, la viscosité ne dépasse pas 60 cp.

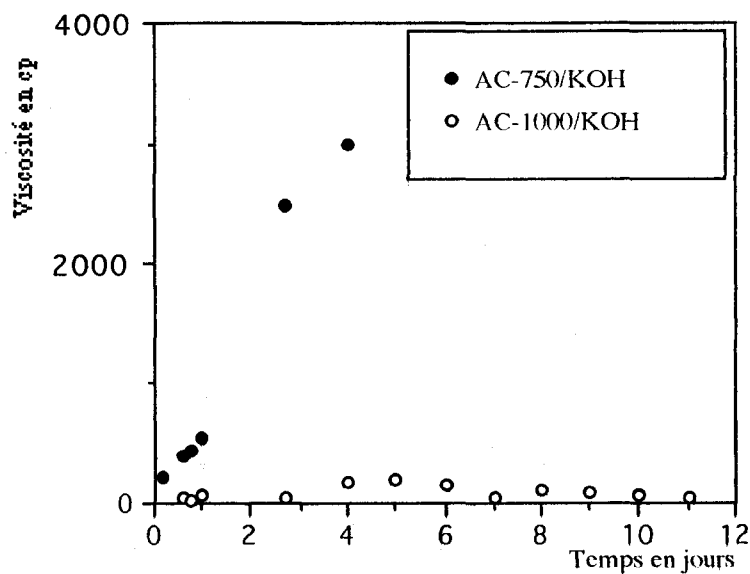


Figure 17 : Evolution de la viscosité en fonction du temps de contact des mélanges kaolins calcinés , solution de potasse

V. DISCUSSION

Le faciès lamellaire des particules de l'AC-750 peut en partie expliquer le comportement rhéofluidifiant du mélange AC-750/KOH-4,5 pour des temps de contact faibles.

Lors de l'augmentation du gradient de vitesse, les particules s'orientent dans le sens de l'écoulement, l'alignement particulaire permet un meilleur glissement des particules provoquant ainsi une viscosité réduite.

Cependant ce concept ne prend pas en considération les modifications chimiques et physiques qui se produisent lorsque les particules de l'AC-750 sont mises en contact avec la solution de potasse.

Lorsque le temps de contact augmente, l'évolution des courbes $\tau=f(D)$ des échantillons AC-1000/KOH-4,5 est significative d'un changement important du comportement rhéologique.

En particulier le changement de comportement rhéologique ne peut il pas s'expliquer par le rôle fluidifiant de la silice (Information Chimique, 1983).

Ainsi nous pouvons tenter d'expliquer le comportement rhéoépaississant comme étant du aux suspensions de concentration élevée dans lesquelles les particules solides sont mélangées avec un liquide agissant comme un plastifiant. La concentration est si dense que le plastifiant est juste suffisant pour remplir les vides entre les particules. Au repos ou aux vitesses de recouvrement lentes, le plastifiant lubrifie pleinement la surface des particules permettant ainsi une grande mobilité quand une contrainte est appliquée. Aux gradients de vitesse bas, de telles suspensions se comportent comme un liquide simple. Aux gradients plus élevés, les particules s'écartent les unes des autres .

A ce stade, la part de plastifiant diminue par rapport au volume total. Il ne peut plus assumer le remplissage complet des vides entre les particules, ni assurer la lubrification entière des surfaces, ce qui a pour conséquence de rendre le mélange plus visqueux.

Cette interprétation reste cohérente avec les résultats obtenus lors du dosage de la phase liquide AC-1000/KOH-4,5. Nous avons pu, à cet effet, mesurer des quantités importantes de silice en solution.

La différence de réactivité entre AC-750 et AC-1000 est essentiellement marquée par une augmentation rapide de la viscosité de l'échantillon AC-750/KOH-4,5, alors que la viscosité d'AC-1000/KOH reste faible au cours du traitement alcalin.

DEUXIEME PARTIE

Analyse des phases liquides de centrifugation

I. INTRODUCTION

A notre connaissance l'attaque alcaline des métakaolins est entreprise dans deux types d'applications :

- La première consiste à faire réagir un kaolin calciné avec les différentes solutions de soude ou de potasse. Cette méthode est fréquemment utilisée pour estimer la quantité de silice amorphe dans les argiles calcinées à 1 000°C ce qui permet dans une seconde étape de déterminer les phases minéralogiques présentes (CHAKRABORTY, 1977, 1992 ; SONUPARLAK, 1987; OKADA et OTSUKA, 1987).

- La seconde voie conduit à la synthèse des zéolites par traitement hydrothermal de kaolin calciné en milieu hydroxyde de sodium ou de potassium (BARRER, 1972 ; KOSORUKOV, 1989 ; MURAT, 1990).

Le tableau 10 résume, selon la voie, les conditions opératoires utilisées :

	Première voie	Seconde voie	Nos conditons expérimentales
H ₂ O (mole)	500	275	18,5
KOH ou NaOH (mole)	9-18 NaOH	2,8-140 KOH	2 KOH
Métakaolin (mole)	1	1	1
Température	90°C	100°C	ambiante
		conditions hydrothermales	

Tableau 10 : Conditions expérimentales utilisées dans les systèmes

Métakaolin-KOH(NaOH)-H₂O.

Les valeurs sont données pour une mole de Métakaolin

Il est à noter que pour la seconde voie, les valeurs énoncées correspondent à la synthèse d'une zéolite d'un rapport Si/Al précis. Par conséquent, ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif, dans le but de montrer que les conditions opératoires diffèrent nettement de la première voie.

Notre objectif est la compréhension du mécanisme d'activation des argiles calcinées par la potasse à température ambiante.

Pour cela nous procédons à une séparation de la phase liquide et du solide par centrifugation. Cette technique de séparation nous paraît être la plus appropriée pour notre étude. En effet, la filtration classique a pour conséquence l'augmentation des échanges entre le mélange réactionnel et l'air, ce qui facilite la carbonatation. Le gaz carbonique est connu pour réagir avec les silicates. K. RUSKIN (1981) montre que deux réactions sont possibles :

- déshydratation physique de la solution de silicate par l'action déshydratante avec le CO_2 .
- neutralisation du silicate et formation d'un gel par réaction chimique avec le CO_2 .

De plus, l'augmentation de la viscosité du mélange au cours de la réaction rend difficile la filtration.

II. ANALYSE DES PHASES LIQUIDES

II.1. PARTIE EXPERIMENTALE

Les paramètres de centrifugation sont les suivants :

- Vitesse de rotation : 15 000 tours/mn.
- Durée de centrifugation : 20 mn.
- Température de centrifugation : 20°C.

Ces paramètres ont été choisis afin d'obtenir une solution limpide sans aucune trace de particule solide.

Pour cette étude, nous utilisons une solution de potasse 4,5N, le rapport massique solution de potasse /kaolin calciné est pris égal à 2 ($L/S = 2$).

Les mélanges sont appelés AC-750/KOH-4,5 ou AC-1 000/KOH-4,5.

Le mélange réactionnel est disposé dans un réacteur en polypropylène afin d'éviter toute contamination avec la silice provenant de l'attaque de la potasse avec la verrerie classique. Ce réacteur est hermétique, pour éviter toute carbonatation. Le mélange est constamment agité.

Après différents temps de contact (t_c) entre le kaolin calciné et la solution de potasse, le mélange est centrifugé dans des tubes en polypropylène. Lorsque la centrifugation est effectuée, le résidu solide est lavé à l'eau bipermutée, filtré puis séché à l'étuve. La partie liquide est stockée dans des tubes à essai en polypropylène hermétiques le pH des solutions est supérieur à 13,5.

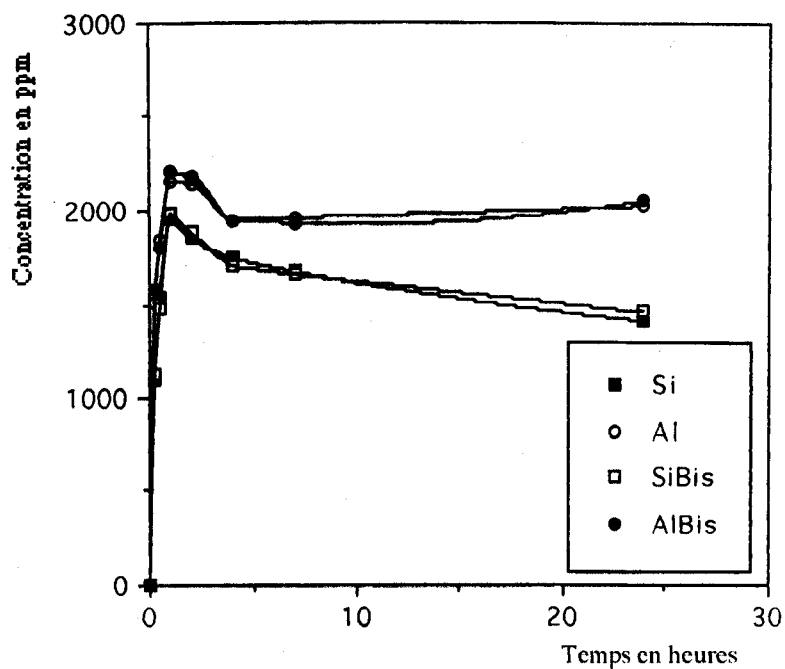
Pour des temps de contact compris entre 15 mn et 24 h, les solutions obtenues par centrifugation sont dosées par absorption atomique, afin de déterminer les concentrations en silicium et en aluminium. Pour cela nous utilisons une torche à plasma (Spectromètre ICP 3510).

Cette technique permet de tracer des courbes d'étalonnage sur lesquelles la zone de linéarité est très importante. Il est donc possible de travailler sur un grand domaine de concentration (en général dans un rapport de concentration de 1 à 1000). D'autre part l'utilisation du plasma permet d'atténuer fortement les phénomènes d'interférence, souvent rencontrés avec d'autres types de sources spectroscopiques : flamme, étincelle, four...

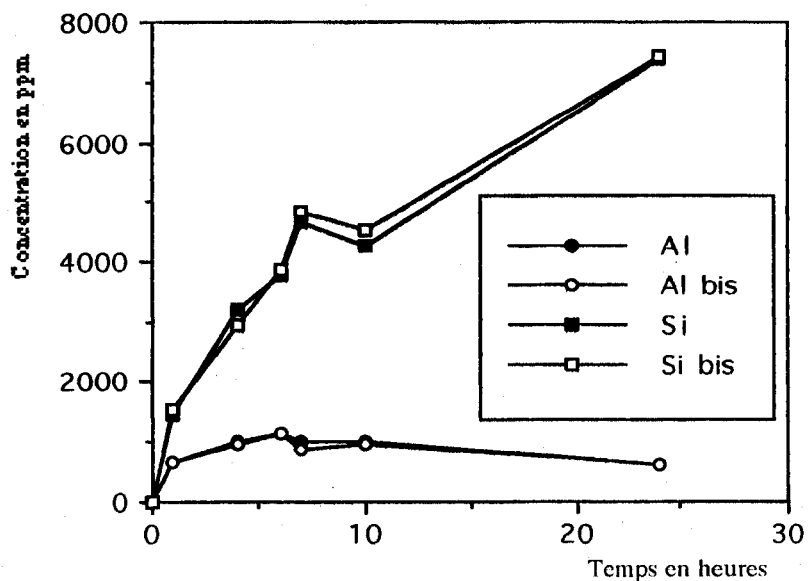
Nous citerons les interférences d'atomisation qui sont très connues dans les flammes classiques utilisées en absorption atomique ou en émission de flamme. Elles sont dues à la formation de combinaisons chimiques relativement stables, et que la température de la flamme ne suffit pas à décomposer. Ce type d'interférence est pratiquement absent dans le plasma.

La seconde interférence qui, pour notre étude peut influencer les mesures, est l'interférence d'ionisation. En effet, dans les flammes chimiques traditionnelles, la présence d'éléments tels que le sodium et le potassium élèvent considérablement la densité électronique et provoquent des déplacements sensibles des équilibres d'ionisation. Dans le plasma la densité électronique apparaît singulièrement stable.

Les prélèvements dans les solutions à doser sont effectués immédiatement après la centrifugation. Les résultats sont présentés à la figure 18.



Phase liquide AC-750/KOH-4,5



Phase liquide AC-1000/KOH-4,5

Figure 18 : Mesure des concentrations en aluminium et en silicium en fonction du temps de contact dans les phases liquides kaolins calcinés-solution de potasse obtenues par centrifugation

Chaque point représente la moyenne de 3 mesures par solution analysée. Le pourcentage d'erreur sur la mesure n'excède pas 2 %. D'autre part, pour s'assurer de la reproductibilité des expériences, l'analyse des solutions est effectuée sur deux mélanges réactionnels différents mais obtenus dans les mêmes conditions, ce qui explique que les courbes sont à chaque fois dédoublées.

II.2. ANALYSE DE LA PHASE LIQUIDE AC-750/KOH-4,5

L'évolution des concentrations du silicium et de l'aluminium en fonction du temps de contact t_c peut être divisée en trois parties :

- La première partie ($0 < t_c < 1h$) montre une augmentation rapide des concentrations de silicium et de l'aluminium. Les vitesses moyennes de dissolution de ces deux constituants calculées durant la première heure du traitement alcalin sont de 2 150 ppm/h pour l'aluminium et de 1 950 ppm/h pour le silicium. La quantité de SiO_2 dissoute est de 1,26 % (en masse) par rapport à la teneur initiale en SiO_2 présente dans AC-750. Parallèlement la quantité d' Al_2O_3 est de 1,72 %.

- La seconde partie de la courbe se situe entre 1 h et 2 h d'attaque alcaline. Cette période correspond d'une part au maximum des concentrations obtenues pour l'aluminium et le silicium, d'autre part, nous observons la formation d'une phase aluminosilicatée. Il est toutefois important de noter que la floculation est maximale pour cette période. Les clichés photographiques (figure 19) rendent compte de ce phénomène. La formation de la phase aluminosilicatée se fait entre 1 h et 2 h après la centrifugation.

Pour des temps de contact identiques, nous avons réalisé une centrifugation à 4°C. La première série d'échantillons est placée en chambre froide (4°C), la seconde est laissée à la température ambiante (20°C). Nous pouvons remarquer que, quelle que soit la température, les phases liquides floculent de la même façon. Cependant, lorsque la température est de 4°C, la cinétique de précipitation est plus longue.

Ces résultats montrent que la formation de la phase aluminosilicatée est directement liée à la cinétique de dissolution du silicium et de l'aluminium. La température a pour conséquence de retarder ou d'accélérer cette cinétique.

Une analyse structurale de la phase aluminosilicatée est réalisée dans le paragraphe III.1.

- Dans la troisième partie de la courbe ($t_c > 2$ h) la floculation devient très faible, et possède une cinétique de quelques jours. Nous pouvons également constater que les concentrations en silicium et en aluminium subissent des variations moins importantes qu'au cours des deux premières heures de la réaction.

II.3. ANALYSE DE LA PHASE LIQUIDE AC-1000/KOH-4,5

Nous pouvons au même titre que AC-750/KOH-4,5 diviser la courbe en trois parties :

- Au cours de la première partie, les concentrations en silicium et en aluminium sont croissantes ($t_c < 6$ h-7 h). Les calculs des vitesses moyennes de dissolution durant la première heure de réaction sont de 1525 ppm/h pour le silicium et de 650 ppm/h pour l'aluminium. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus avec la phase liquide AC-750/KOH-4,5 montre que ces vitesses de dissolution sont inférieures. Cette différence est très marquée pour la vitesse de dissolution de l'aluminium, qui est trois fois inférieure dans le cas de AC-1000/KOH-4,5. Le fait que ces vitesses de dissolution soient plus faibles a pour conséquence d'augmenter la période de mise en solution de ces deux espèces.

Les quantités de SiO_2 et d' Al_2O_3 dissoutes durant les 6 premières heures sont respectivement de 2,5 % et 0,9 %.

- Dans la seconde partie de la courbe ($6 \text{ h} < t_c < 10 \text{ h}$) on observe de nouveau la formation d'une phase aluminosilicatée (figure 19 bis). Cependant, la durée au cours de laquelle on observe la floculation maximale est de 4 heures alors que celle-ci n'était que d'une heure pour la solution AC-750/KOH-4,5. La solution flocule pour des temps de contact compris entre 6 heures et 10 heures.

- La troisième partie de la courbe est principalement marquée par l'augmentation de la concentration en solution du silicium. Cette augmentation de la concentration est due à la dissolution de la silice amorphe qui possède un silicium dont l'environnement est en Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$). Bien que nos conditions expérimentales initiales soient différentes de celles utilisées pour l'extraction alcaline de la silice amorphe dans les kaolins calcinés à 980°C (tableau 10, 1ère voie). Ce résultat est néanmoins cohérent avec ceux obtenus par les mêmes auteurs (référence au tableau 10).

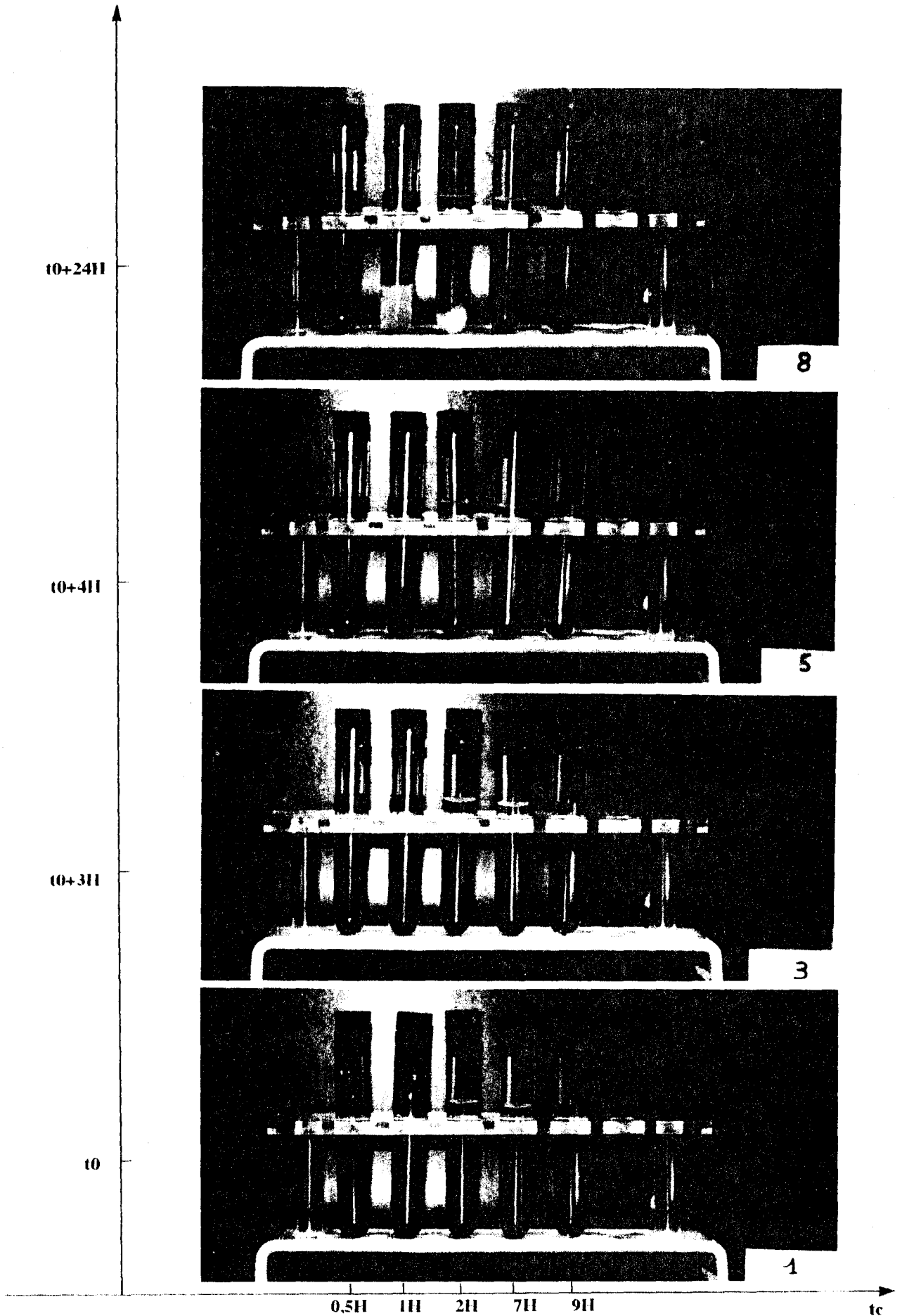


Figure 19 : Observation de la floculation à différents temps après la centrifugation pour la phase liquide AC-750/KOH-4,5
 t_c : temps de contact
 t_0 : temps à partir duquel est effectuée la centrifugation

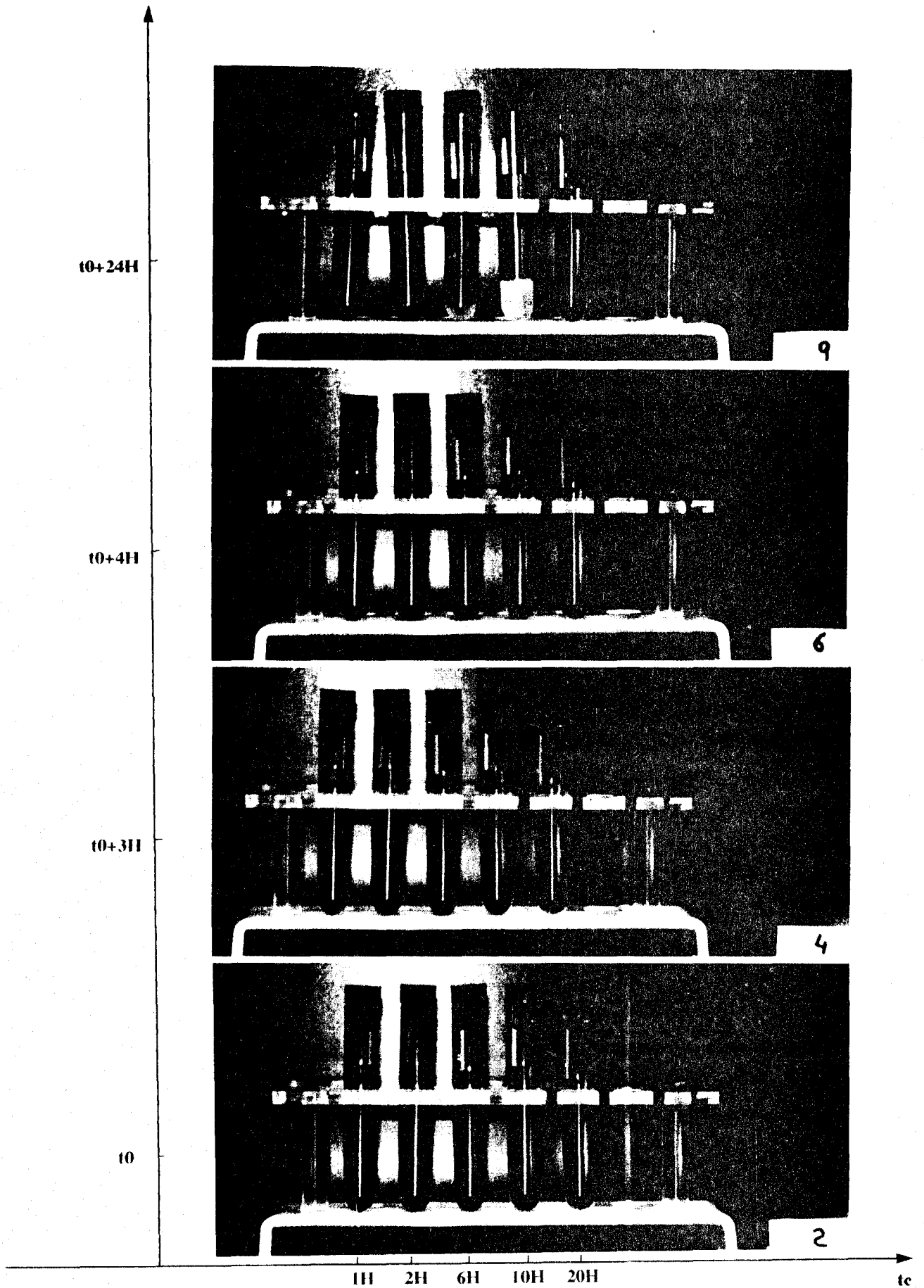


Figure 19 bis : Observation de la floculation à différents temps après la centrifugation pour la phase liquide AC-1000/KOH-4,5
 t_c : temps de contact
 t_0 : temps à partir duquel est effectuée la centrifugation

II.4. CARACTERISATION DES IONS EN SOLUTION

Cette étude a pour objet de caractériser les ions mis en solution lors de l'attaque alcaline des deux argiles calcinées AC-750 et AC-1000.

Nous avons préféré, comme technique d'analyse, la spectroscopie RAMAN à la spectroscopie infra-rouge. Une étude de ces solutions par spectroscopie infra-rouge est rendue très difficile par la forte absorption de l'eau des solutions. La transmission entre 600 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} ne devient acceptable que pour des épaisseurs de solution inférieures à 20 et 30 μm . Cette faible épaisseur associée à la nécessité d'utiliser des fenêtres en AgCl d'indice de réfraction très élevé, est à l'origine de phénomènes d'interférences difficiles à éliminer qui modulent le spectre d'absorption. Enfin, dans ces conditions les concentrations des espèces en solution ne sont plus suffisantes pour donner lieu à des spectres exploitables. Ces difficultés, en particulier celles liées à l'absorption de l'eau, peuvent être atténuées avec l'utilisation de la spectroscopie RAMAN laser.

Le choix des solutions à analyser est effectué de façon à ce que celles-ci soient exemptes de précipité et possèdent des concentrations en Al et Si maximales. Par conséquent nous avons choisi les phases liquides obtenues pour des temps de contact supérieur à ceux de la précipitation ($t_c=4\text{H}$ pour le surnageant AC-750/KOH-4,5 et $t_c=10\text{H}$ pour le surnageant AC-1000/KOH-4,5). Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre trimonochromateur (RTI DILOR) équipé d'un photomultiplicateur. La source excitatrice est un Laser Argon ionisé Spectro-Physics. Les spectres sont présentés à la figure 20.

Le spectre RAMAN du surnageant AC-750/KOH-4,5 montre une bande intense à 622 cm^{-1} caractéristique de l'anion monomère $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (GUTH, 1980) (figure X). Les trois autres bandes de plus faible intensité sont dues à la présence du monomère $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ (770 cm^{-1} , 930 cm^{-1} et 1066 cm^{-1} ; FREUND, thèse, Paris VI, 1974).

Le spectre RAMAN du surnageant AC-1000/KOH-4,5 ne montre que les bandes caractéristiques du monomère $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$. L'absence de l'anion aluminate est probablement due à sa trop faible concentration.

Mais malgré l'important gain de sensibilité que permet la spectroscopie RAMAN laser appliquée à ces solutions aqueuses par rapport à la spectroscopie vibrationnelle infra-rouge et à la RMN, les spectres ne font pas apparaître la présence d'anions aluminosilicates complexes rapportée par GUTH (1980, IV).

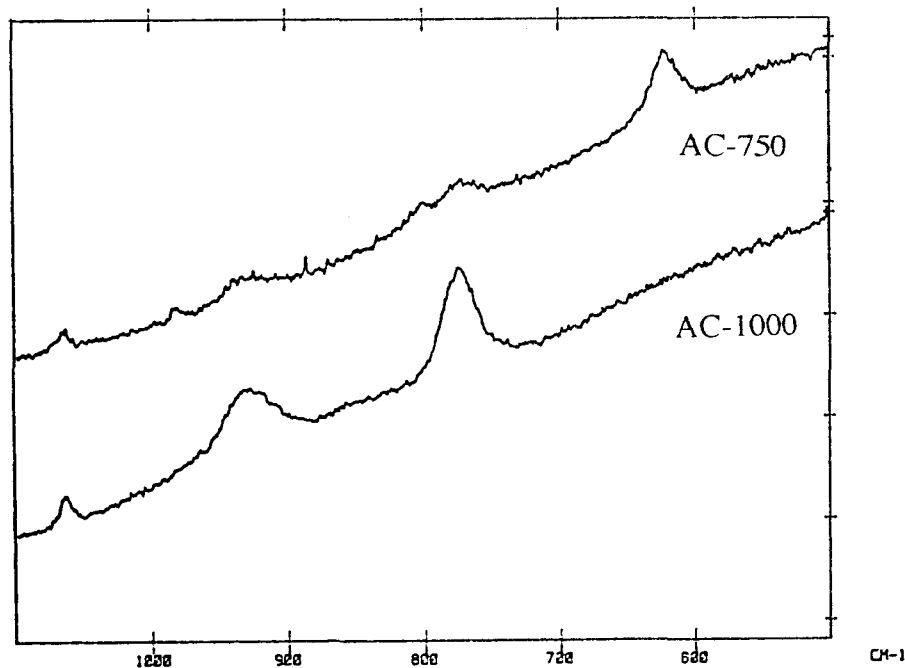


Figure 20 : Spectres RAMAN des phases liquides AC-750/KOH-4,5 et AC-1000/KOH-4,5
 (Résolution de 4 cm^{-1} , excitatrice 514,5 nm, puissance à l'échantillon 250 mV, constante de temps 1 seconde)

II.5. CONCLUSION

Ces premiers résultats montrent que la mise en solution du silicium et de l'aluminium se fait plus facilement lorsque l'argile est calcinée à 750°C . La formation de nouvelles phases lors du traitement thermique de l'argile à $1\ 000^\circ \text{C}$ (spinelles, germe de mullite) rend plus difficile la mise en solution de l'aluminium.

La présence d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et de $\text{SiO}_2(\text{OH})^{2-}$ occasionne la floculation d'une phase aluminosilicate. Ce floculat fait l'objet d'une étude plus approfondie dans le paragraphe III.

III. ANALYSE DES FLOCULATS

Pour cette étude nous avons choisi deux phases liquides:

- AC-750/KOH-4,5 avec $t_c=1H$
- AC-1000/KOH-4,5 avec $t_c=6H$

Le choix de ces solutions est effectué de façon à travailler avec des concentrations maximales en aluminium et en silicium.

La mesure de la concentration en potassium est faite par absorption atomique, l'erreur sur la mesure est de 5%.

Afin de simplifier l'étude, nous étudierons séparément les deux phases liquides.

Les floculats obtenus dans les phases liquides AC-750/KOH-4,5 et AC-1000/KOH-4,5 sont respectivement appelés floculat AC-750 et floculat AC-1000.

III.1. CARACTERISATION DU FLOCULAT AC-750

III.1.1. ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Après centrifugation du mélange AC-750/KOH-4,5 ($t_c=1H$), la phase liquide est répartie dans des réacteurs en polypropylène fermés, ces derniers sont placés dans une enceinte thermostatée à $20^{\circ}C (\pm 2^{\circ}C)$.

La solution est composée de :

95,7% de K_2O

2,7% de SiO_2

1,6% de Al_2O_3

Cette composition est donnée en pourcentage molaire pour une solution à plus de 97% en H_2O (% molaire).

En fonction du temps de maturation, le floculat est récupéré par filtration puis lavé à l'eau bipermutée jusqu'à élimination des alcalins.

Etude par diffraction des rayons X

Le floculat est analysé par diffraction des rayons X, les diffractogrammes sont présentés à la figure 21.

Aucune phase cristalline n'est détectée avant 15 jours, seule la présence d'un composé amorphe est observée. Au delà de 15 jours, le floculat amorphe est substitué par une phase cristallisée. Les pics de diffraction sont caractéristiques de la zéolite Q de composition molaire $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,2SiO_2 \cdot 4,3H_2O$. La zéolite Q cristallise dans le système quadratique, les paramètres cristallochimiques sont :

$$- a=13,5\text{\AA}$$

$$- c=35,2\text{\AA}$$

Cependant la structure zéolitique reste inconnue (BRECK, 1974-b).

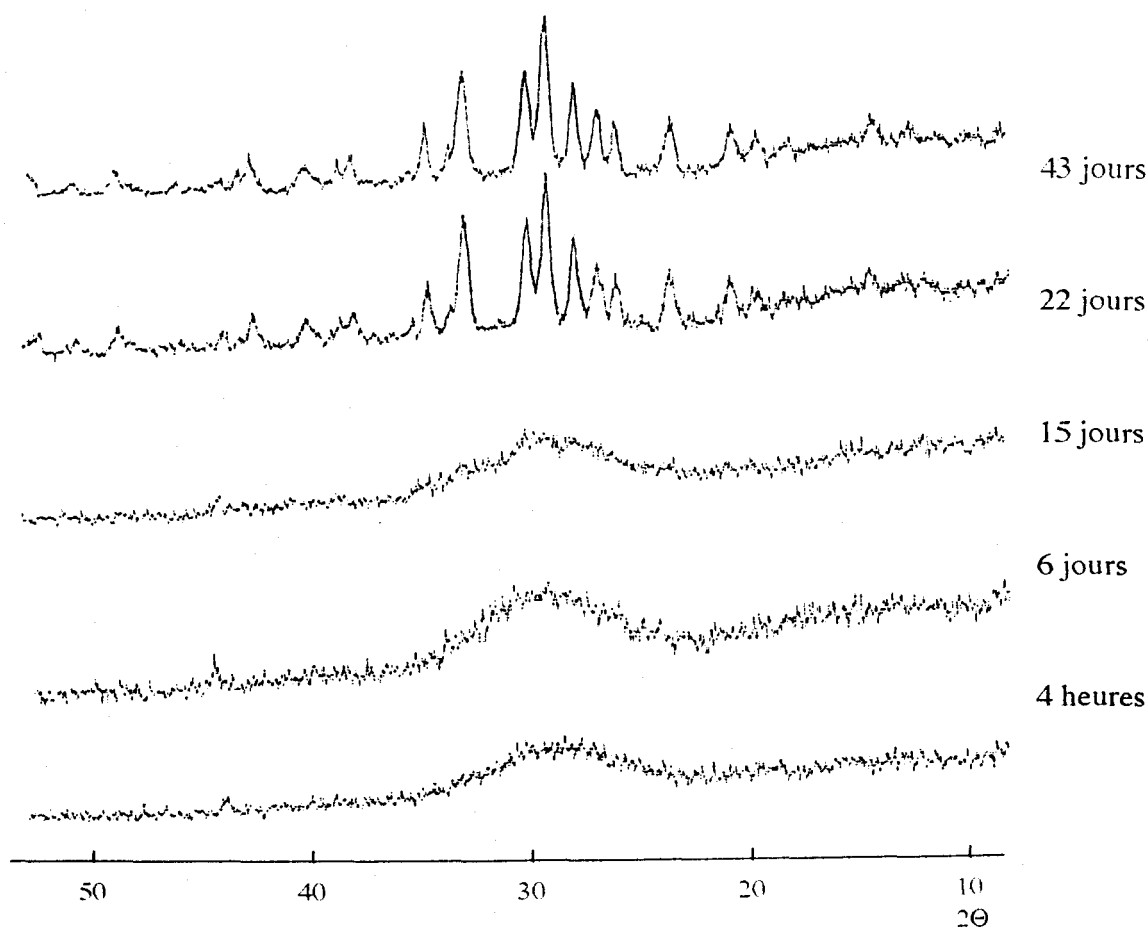
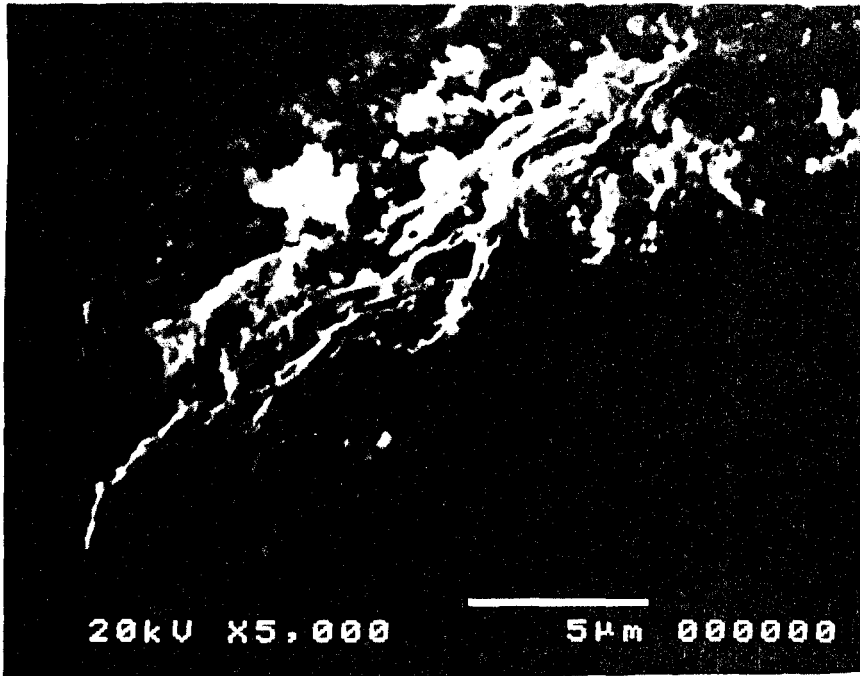


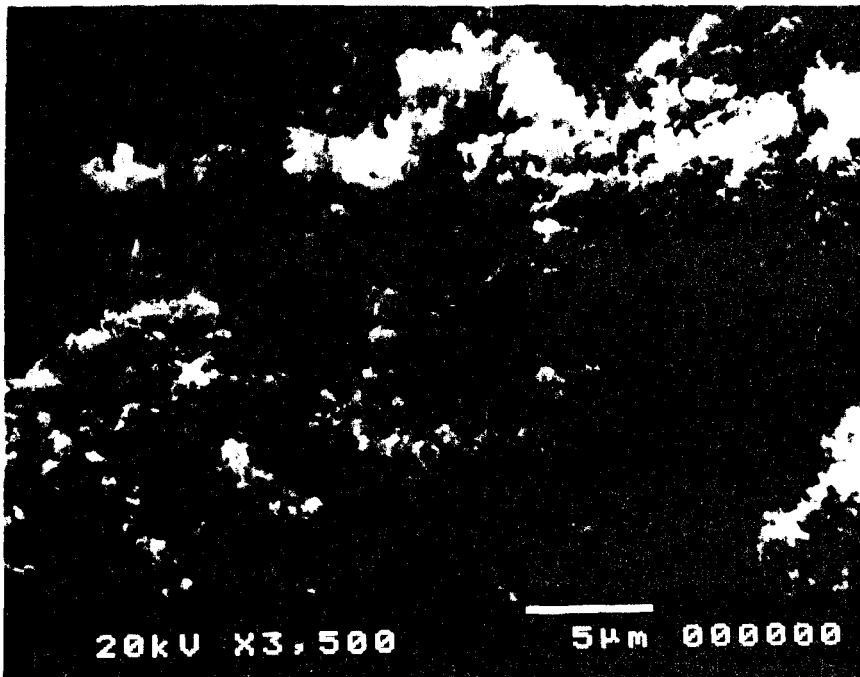
Figure 21 : Diffractogrammes X des floculats AC-750 en fonction du temps de maturation

Observation par microscopie à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage de ces deux composés ne montre aucune différence morphologique. Dans les deux cas, les particules se présentent sous la forme de microplaquettes (Figure 22).



Floculat amorphe



Floculat cristallisé

Figure 22 : Observation au MEB du floculat AC-750 amorphe et cristallisé

Etude de l'environnement du silicium et de l'aluminium

L'étude de l'environnement du silicium par RMN-MAS du flocculat amorphe montre un déplacement chimique de -85 ppm, caractéristique d'un Si(4Al) [Si(OAl)₄].

Malgré la largeur des signaux nous pouvons détecter la présence de trois épaulements dans le flocculat amorphe:

- un à -90 ppm qui reste quelque soit le temps de maturation et qui s'affine lors de la cristallisation de la zéolite Q, ce signal est caractéristique d'un atome de silicium en Q⁴(3Al),

- deux autres à -82 ppm et - 78 ppm qui disparaissent au cours du temps, ces déplacements sont respectivement attribuables aux atomes de silicium en Q²(2Al) et Q¹(0Al) (ENGELHARDT V.G. 1982).

L'aluminium se trouve en position tétraédrique quel que soit le degré de cristallisation. On peut cependant noter la présence de traces d'aluminium octaédrique dans le flocculat amorphe (figure 24).

68

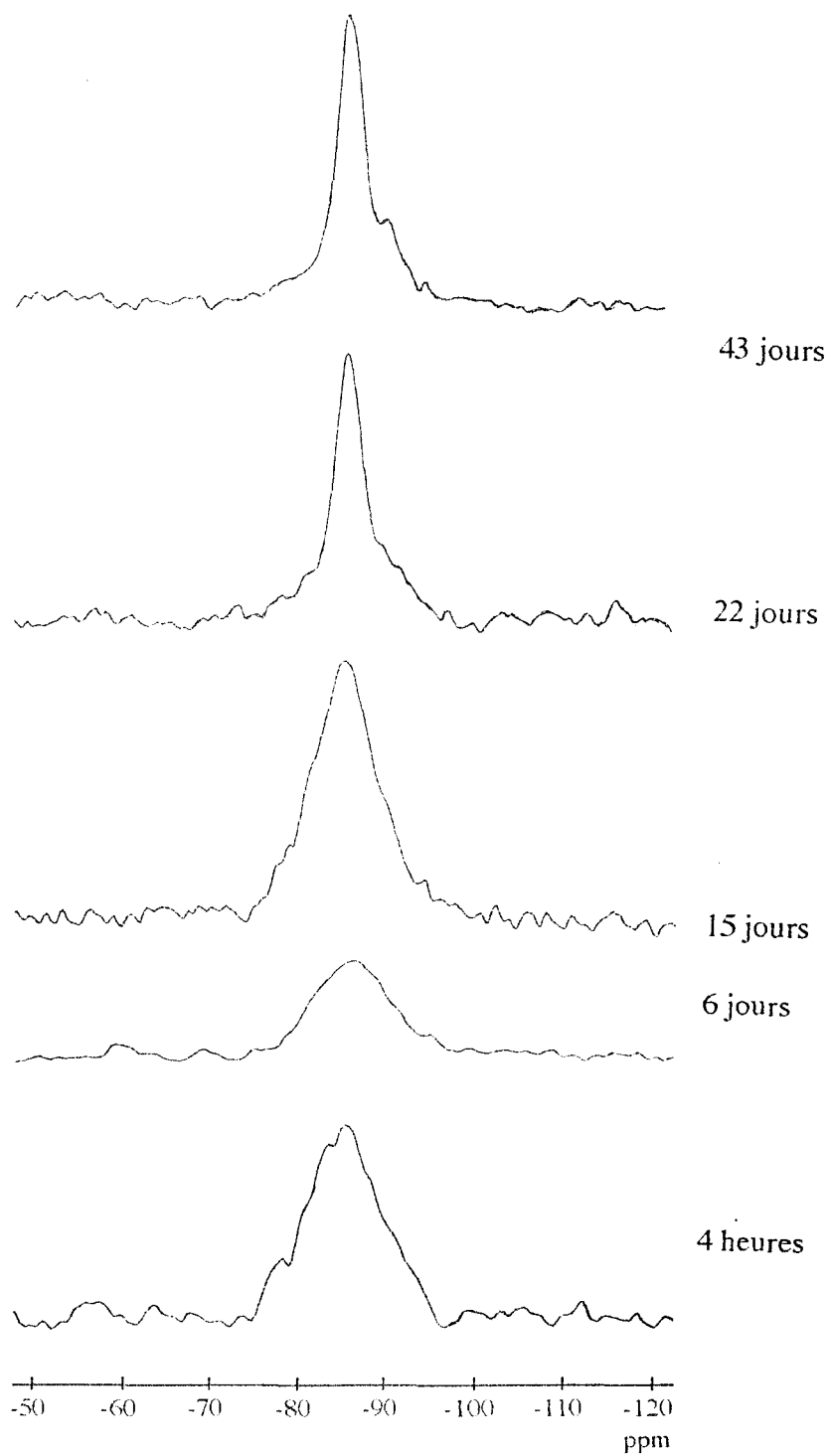


Figure 23 : RMN-MAS du silicium des floculats AC-750 en fonction du temps de maturation(paramètres expérimentaux en ANNEXE)

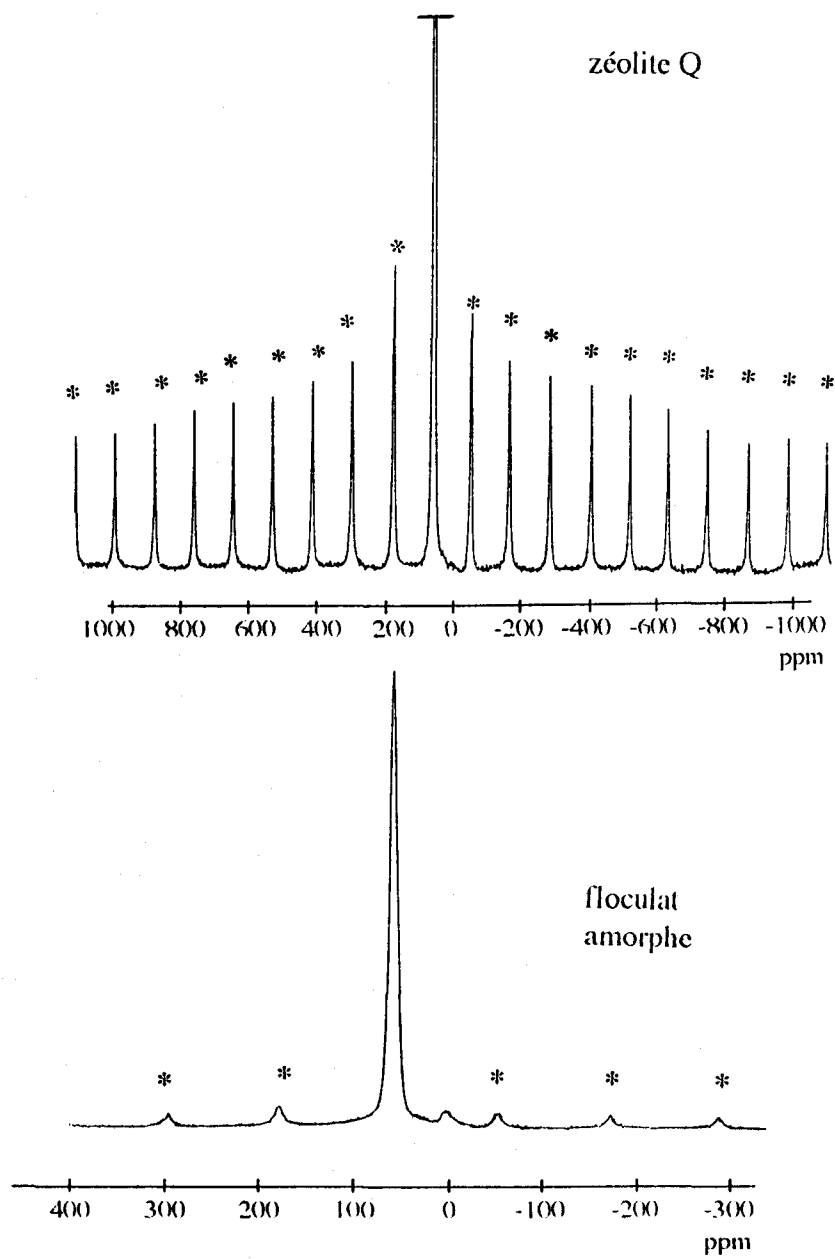


Figure 24 : RMN-MAS de l'aluminium 27 du floculat amorphe et de la zéolite Q
*** : Bandes de rotation**

Spectroscopie vibrationnelle infra-rouge

Afin de comprendre ce mécanisme de condensation, nous avons envisagé l'étude par spectroscopie vibrationnelle infra-rouge du floculat au cours de la cristallisation. Les résultats sont présentés à la figure 25.

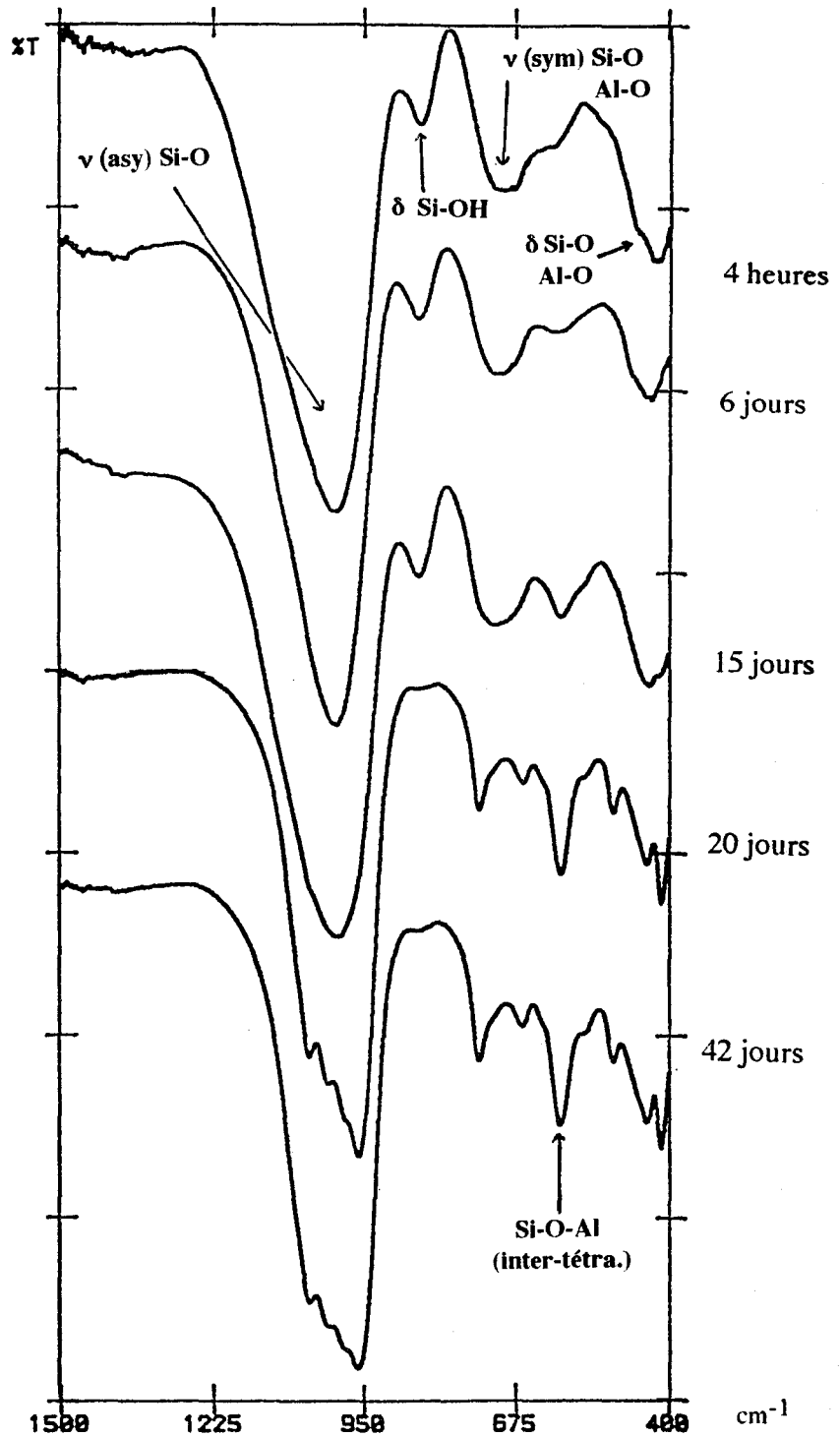


Figure 25

**Spectres infra-rouge
des floculats en
fonction du temps de
maturation**

FLANIGEN (1971) a répertorié (en deux types de vibration) les bandes de vibration comprises entre 420 et 1250cm^{-1} des zéolites. Les premières sont dues aux vibrations internes des tétraèdres (TO_4 avec $\text{T}=\text{Si}$ ou Al). Ces vibrations ne sont pas sensibles aux variations de structure dans la zéolite.

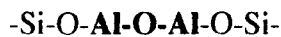
Le second type de vibration est attribué aux vibrations externes entre les tétraèdres, ces vibrations sont sensibles aux modifications du squelette de la zéolite. Les bandes de vibration ne sont pas attribuées spécifiquement aux tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 mais à l'ensemble des tétraèdres TO_4 ($\text{T}=\text{Si}$ ou Al).

Le tableau 11 résume l'ensemble des bandes de vibration observées pour les zéolites dans la zone de fréquence comprise entre 420 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} .

VIBRATIONS INTERNES	
Elongations asymétriques	1250-950
Elongations symétriques	720-650
Déformations T-O	420-500
VIBRATIONS INTER-TETRAEDRES	
Doubles cycles	650-500
Elongations symétriques	750-820
Elongations asymétriques	1050-1150
Tableau 11 : Bandes de vibration observées dans les zéolites (cm^{-1})	

L'analyse des spectres infra-rouge (figure 25), fait apparaître deux changements significatifs lors de la cristallisation. La formation de la zéolite Q provoque la disparition de la bande de vibration à 847 cm^{-1} , et parallèlement l'intensité de la bande de vibration à 596 cm^{-1} augmente.

La bande de vibration à 847 cm^{-1} est due aux déformations des Si-OH (KHATAMI, 1971). Pour l'attribution de la bande de vibration à 596 cm^{-1} , il est nécessaire de rappeler que la structure de la zéolite Q n'est pas connue, par conséquent nous ne sommes pas en mesure de déterminer l'importance des cycles ainsi que des doubles chaînes présentes dans la zéolite. Néanmoins, la présence de cette bande de vibration est caractéristique de la formation d'un enchaînement régulier des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 présents dans le réseau cristallin de la zéolite (WOLF et FUERTY, 1966). Cette condensation ne comprend pas de liaison Al-O-Al, du fait de la règle empirique de LOEWENSTEIN qui interdit dans un aluminosilicate à charpente tridimensionnelle des séquences du type :



Cette règle est la conséquence de la nondimérisation d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

L'étude par spectroscopie vibrationnelle infra-rouge du floculat amorphe nous permet de déceler la présence de groupements fonctionnels Si-OH, d'autre part il est important de noter que les enchaînements des tétraèdres sont peu importants. Lors de la cristallisation la formation de ces enchaînements se fait par une consommation des Si-OH de la phase amorphe.

III.1.2 COMPORTEMENT THERMIQUE

L'analyse thermique différentielle est effectuée à la fois sur la phase amorphe et sur la zéolite Q.

Pour chaque étude, une masse d'échantillon de 12,5 mg est disposée dans un creuset en platine. L'analyse se fait sous air avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les résultats sont présentés à la figure 26.

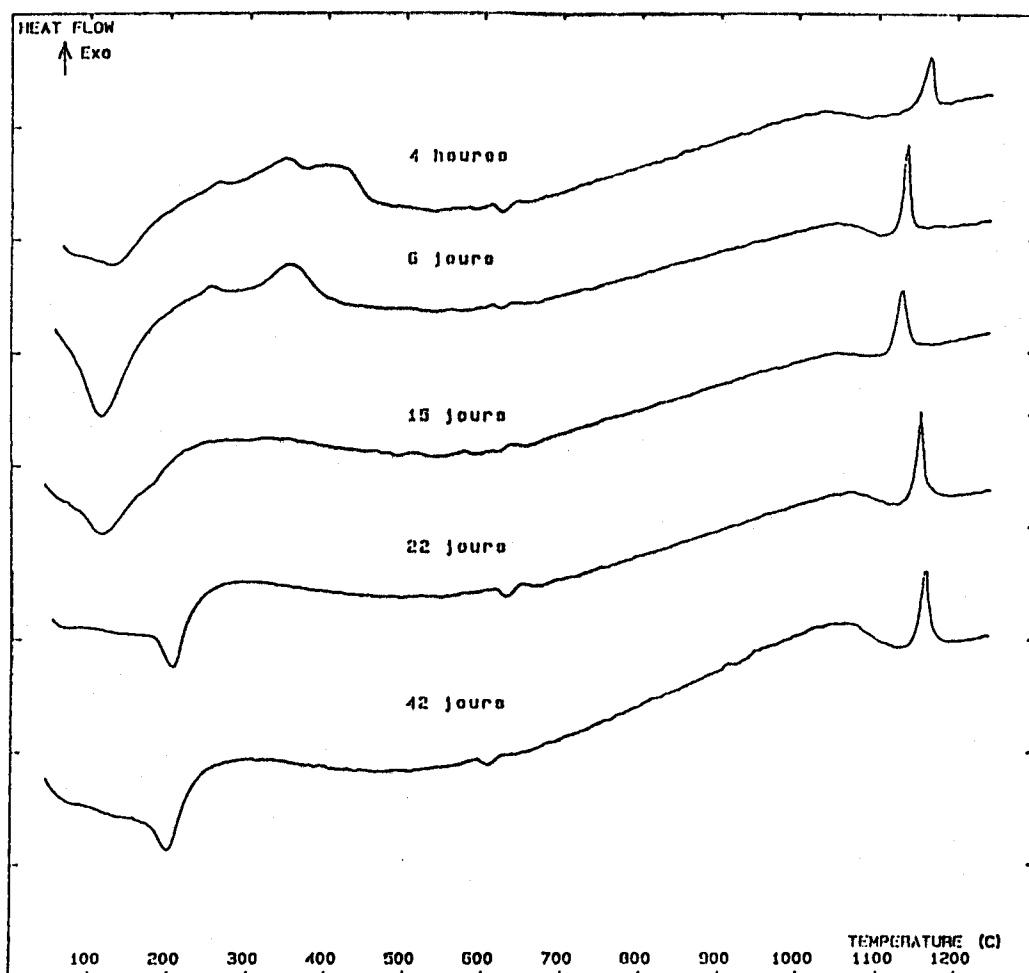


Figure 26 : Diagrammes ATD des flocculats AC-750 amorphes en fonction du temps de maturation

Les thermogrammes de la phase amorphe montrent trois variations ΔT :

- le premier pic endothermique à 100°C est lié à l'élimination d'eau libre ;
- le second phénomène endothermique de faible intensité à 630°C est dû à l'élimination des groupements hydroxyles ;
- le dernier pic endothermique entre 1120°C et 1150°C correspond à la transformation de la phase aluminosilicate amorphe en kaliophilite (Feldspath) de composition molaire, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (figure 27).

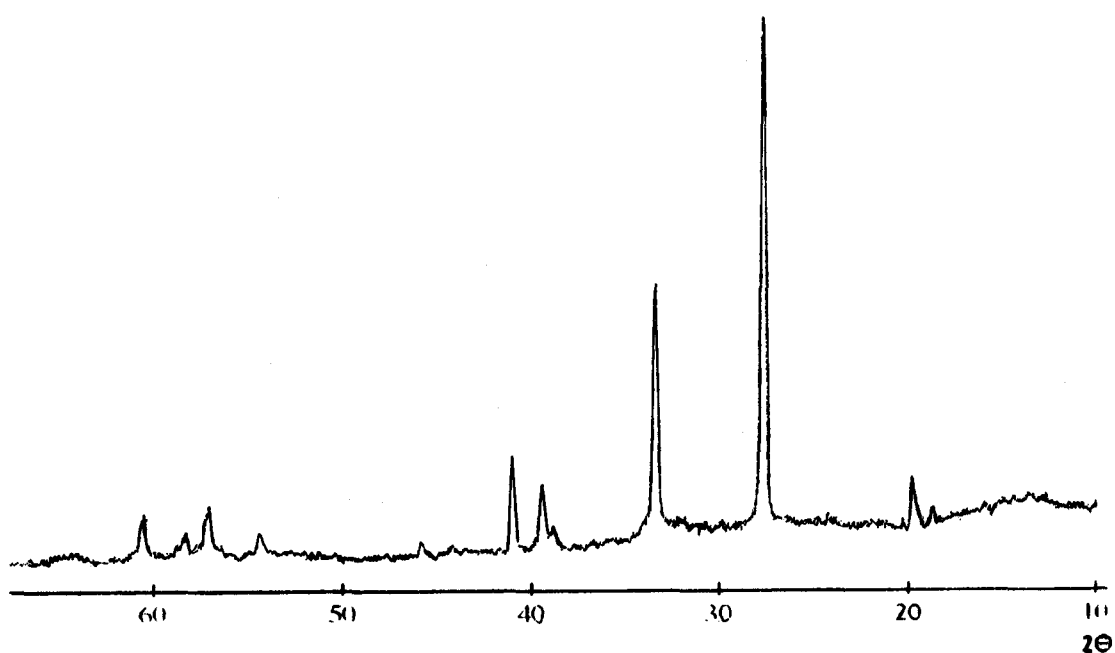


Figure 27 : Diffractogramme de la kaliophilite (fiche ASTM n°11-313)

BARRER (1956) obtient la formation de la kaliophilite par chauffage de la zéolite KF, de composition molaire $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, à 600°C pendant trois jours. En 1972, il détermine par ATD la température de formation de la kaliophilite à 1095°C (la montée en température étant de 16 cm⁻¹). Il montre également que la kaliophilite peut aussi être synthétisée par voie hydrothermale, dans quel cas une augmentation de la température ou de l'alcalinité se révèle nécessaire.

Le traitement thermique de la zéolite Q provoque un premier phénomène endothermique à 200°C correspondant au départ de l'eau zéolitique. Le départ de l'eau zéolitique entraîne la destruction du réseau cristallin de la zéolite. Au delà de 200°C, les variations ΔT sont identiques à celles de la phase amorphe. Cette analyse thermique montre l'instabilité de la zéolite Q qui se transforme dès 200°C en une phase amorphe qui recristallise en kaliophilite à 1140°C (figure 28).

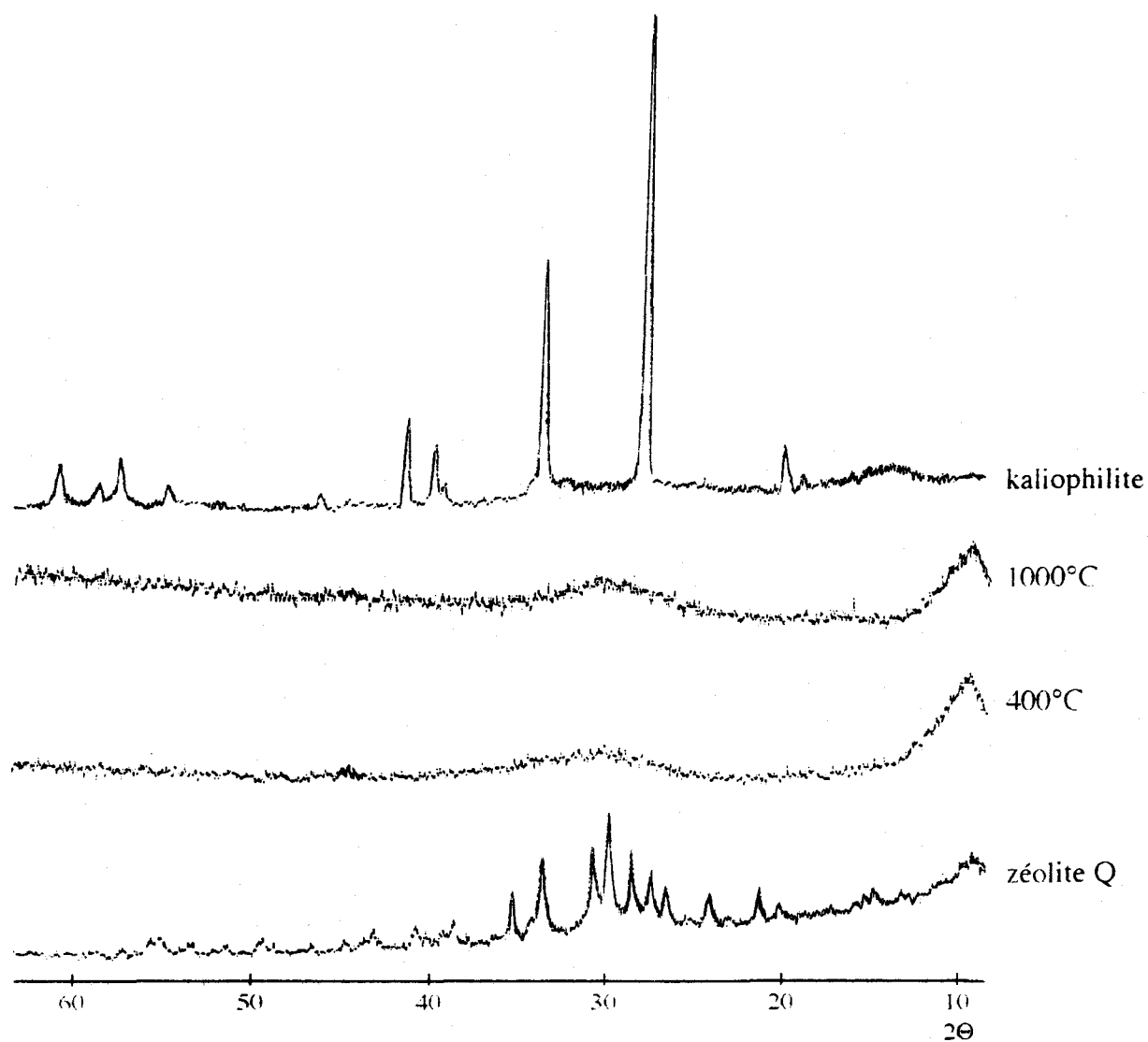


Figure 28 : Diffractogrammes de la zéolite Q chauffée à différente température

III.2. CARACTERISATION DU FLOCULAT AC-1000

III.2.1. ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles du paragraphe II.5.1.1.

La solution est composée de :

93,7% de K_2O

5,4% de SiO_2

0,9% de Al_2O_3

Cette composition est donnée en pourcentage molaire pour une solution à plus de 97% en H_2O (% molaire).

Diffraction des rayons X

L'évolution de cristallisation du flocculat suivie par la diffraction des rayons X est présentée à la figure 29. La cristallisation de la zéolite Q s'effectue entre 12 et 15 jours. Il est à noter que cette cristallisation s'opère plus rapidement que dans la phase liquide AC-750/KOH-4,5 ($t_c=1H$).

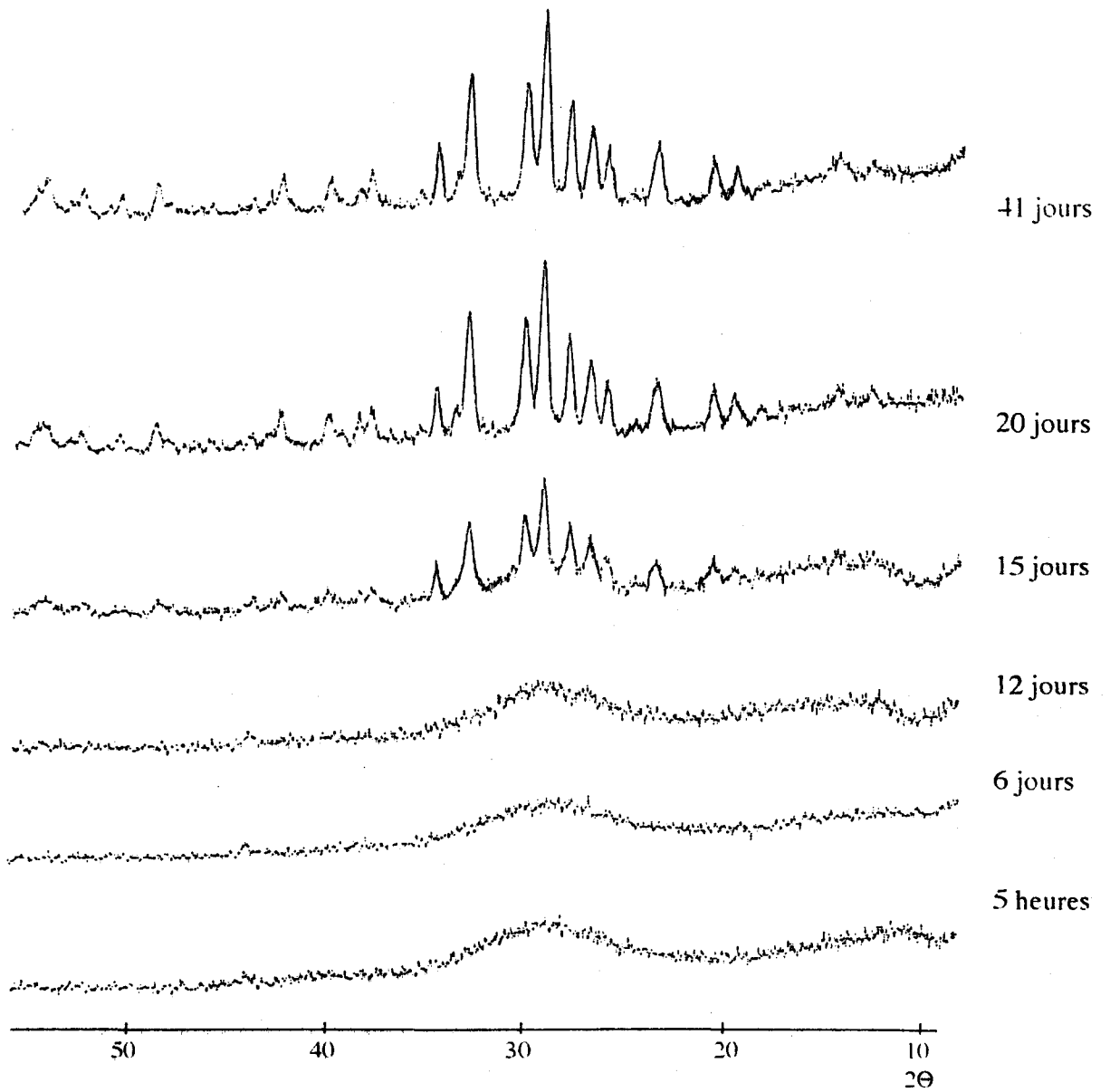
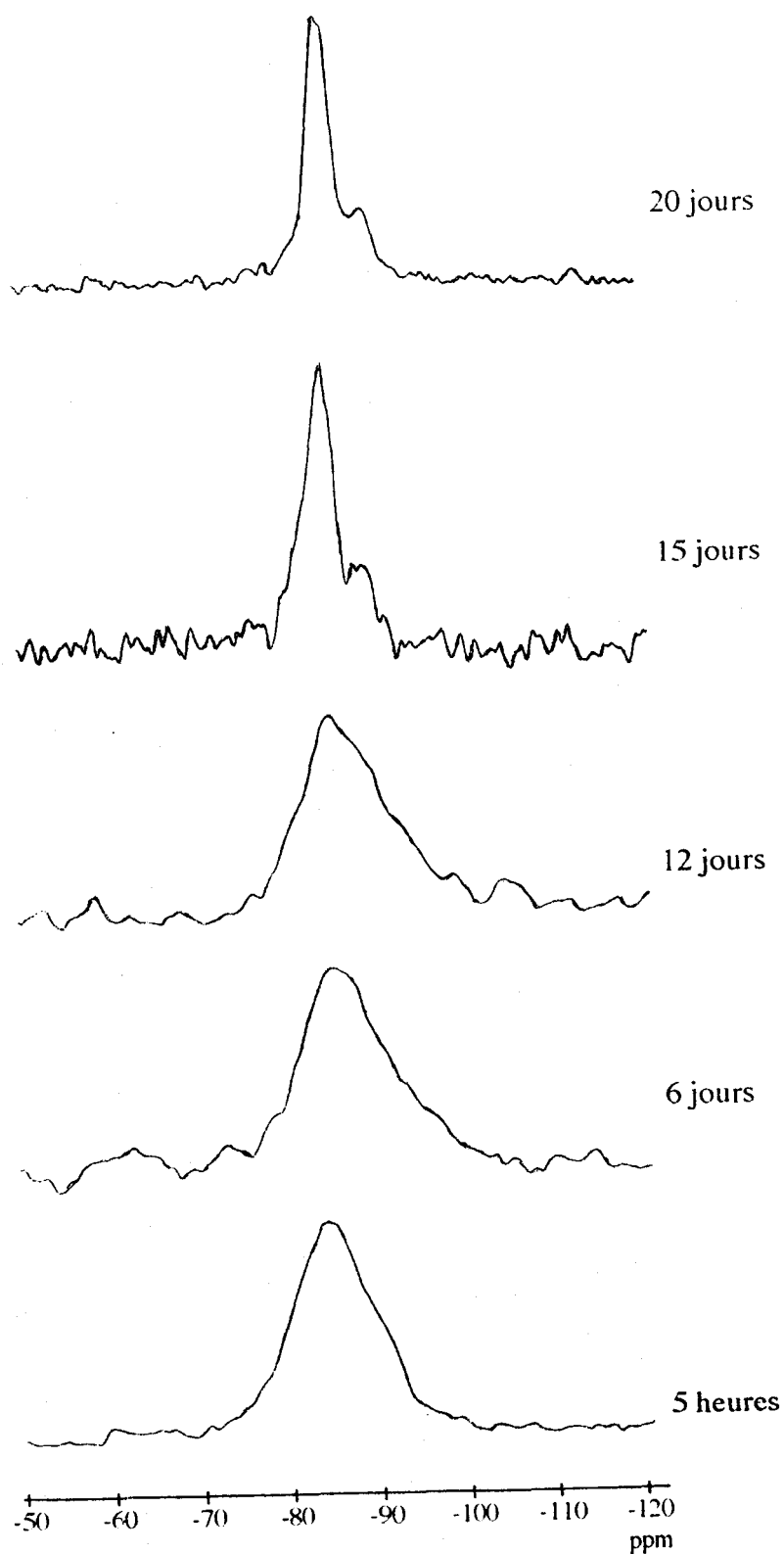


Figure 29 : Diffractogrammes X des floculats AC-1000 en fonction du temps de maturation

Environnement de l'atome de silicium

La détermination de l'environnement du silicium par RMN-MAS de la phase amorphe indique que le silicium possède une conformation en Si(4Al) ($\delta \# -86$ ppm). La cristallisation de la zéolite Q s'accompagne de l'apparition d'un déplacement chimique à -90 ppm (figure 30). L'évolution du signal est la même que pour le floculat AC-750 (pages 67-68).

Figure 30 :
RMN-MAS du
silicium 29 des floculats
AC-1000 en fonction du
temps de maturation



Spectroscopie vibrationnelle infra-rouge

L'évolution de la cristallisation suivie par spectroscopie vibrationnelle infra-rouge montre également une consommation des Si-OH de la phase amorphe lorsque la zéolite Q cristallise (figure 27). La disparition de la bande de vibration de déformation des liaisons Si-OH à 850 cm^{-1} , s'accompagne également de l'augmentation de l'intensité de la bande de vibration à 594 cm^{-1} , caractéristique des vibrations externes entre les tétraèdres TSiO_4 et TAIO_4 . La large bande à 720 cm^{-1} est caractéristique des élongations symétriques des liaisons Al-O et Si-O.

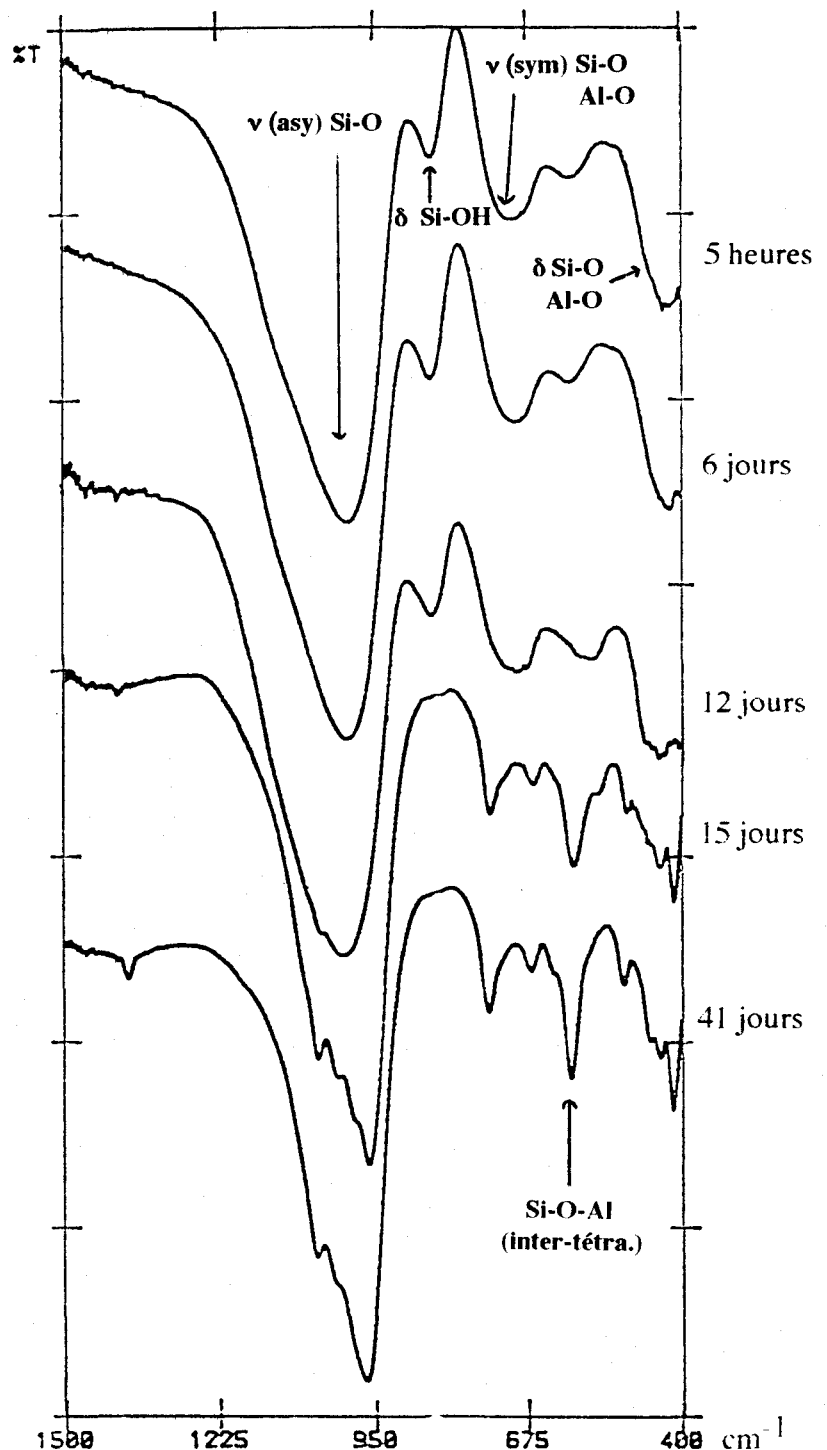


Figure 31 :
Spectres infra-rouge du
floculat AC-1000 en fonction
du temps de maturation

III.2.2. COMPORTEMENT THERMIQUE

Les analyses thermiques différentielles effectuées sur le floculat et la zéolite Q conduisent aux mêmes conclusions qu'au paragraphe II.5.1.2. (figure 32) :

- transformation du floculat amorphe entre 1120°C et 1150°C en kaliophilite (pic exothermique) ;

- décomposition de la zéolite Q (après perte d'eau zéolitique à 220°C, pic endothermique) puis recristallisation à haute température en kaliophilite.

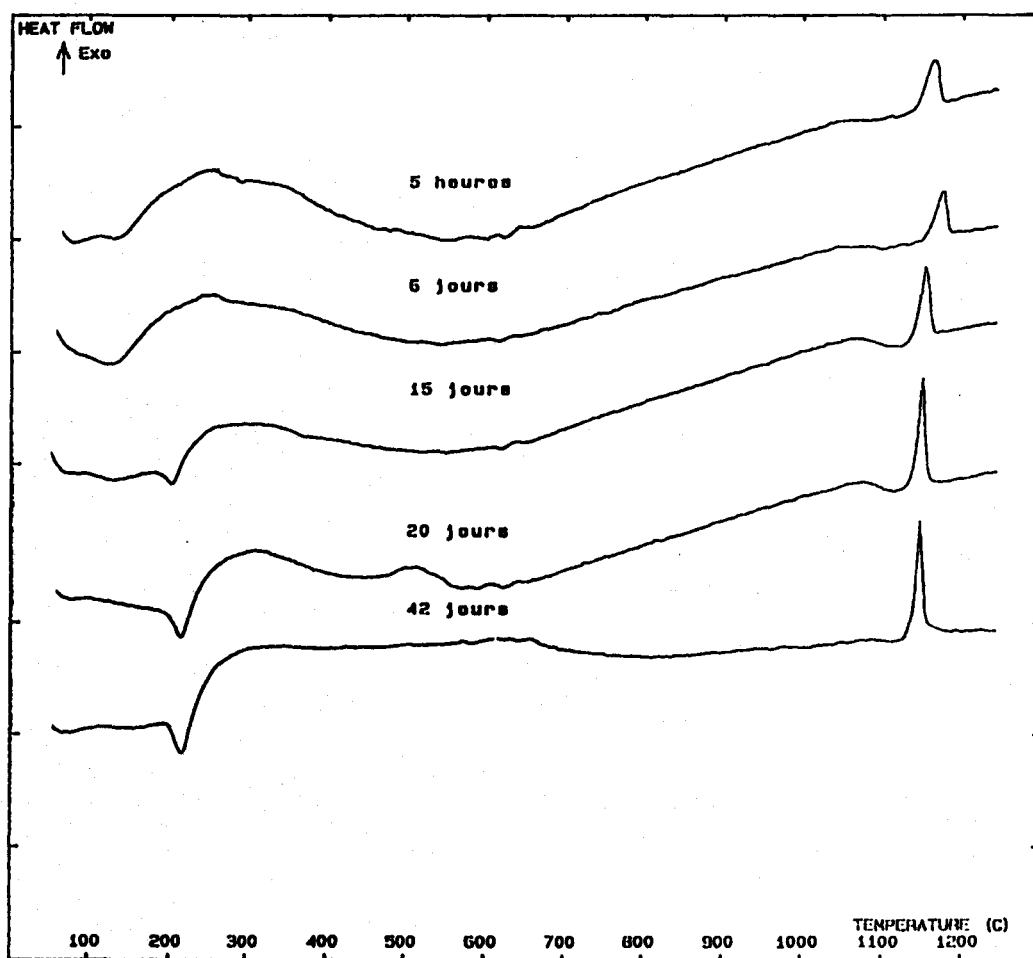


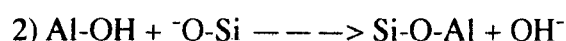
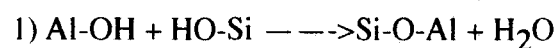
Figure 32 : Diagrammes ATD des floculats AC-1000 en fonction du temps de maturation

IV. DISCUSSION

Nous avons montré que l'aluminium se présente sous forme unique : celle de l'anion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. L'anion silicate est essentiellement sous la forme monomère $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$.

La floculation est le résultat de la condensation des $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$.

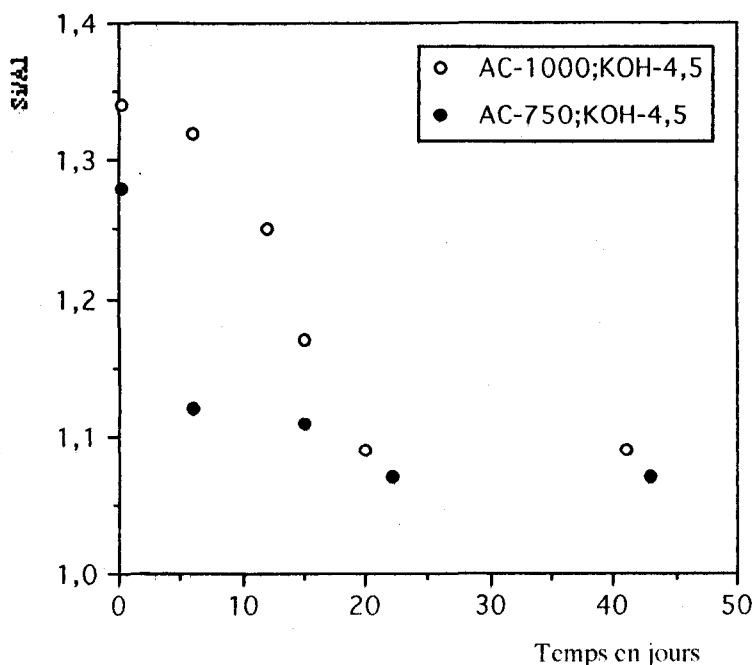
La conformation du silicium en $\text{Si}(4\text{Al})$ dans la phase amorphe signifie que l'on peut envisager la condensation selon deux voies:



Si l'on admet que le silicium se trouve uniquement en $\text{Si}(4\text{Al})$, la mesure du rapport Si/Al devrait être rigoureusement égale à 1. La mesure du rapport Si/Al théorique de la zéolite Q est de 1.07 et dans ce cas nous pouvons observer la présence en RMN-MAS du silicium d'un déplacement chimique à -90 ppm, caractéristique d'un silicium possédant un environnement en $\text{Si}(3\text{Al})$ ce qui est cohérent avec la remarque faite ci-dessus.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons mesuré les rapports Si/Al (dosage par absorption atomique des concentrations en aluminium et en silicium), du floculat au cours de sa cristallisation (figure 33).

Figure 33 :
Evolution du rapport atomique Si/Al des floculats en fonction du temps de maturation

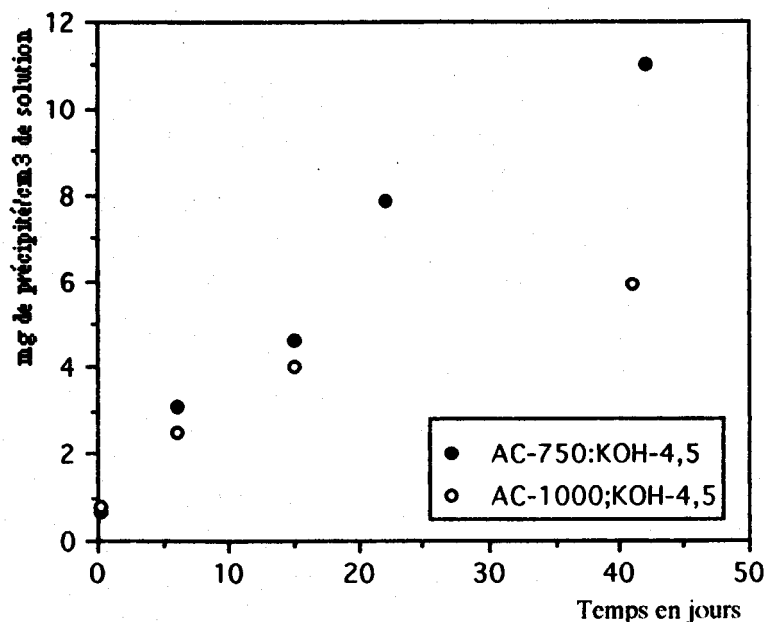


Les résultats montrent sans ambiguïté une diminution du rapport Si/Al durant la cristallisation, ce qui signifie que le silicium présent dans la phase aluminosilicate lors de la précipitation ne possède pas uniquement une conformation en Si(4Al). Nous confirmons ce résultat par la présence de groupements où le silicium se trouve en conformation $Q^4(3Al)$, $Q^2(2Al)$ et $Q^1(0Al)$ qui constituent la surface des particules flocculées et portent les Si-OH.

L'analyse de la figure 34 montre que la masse de flocculat par cm^3 croît de manière constante quel que soit l'état de cristallisation. La différence de masse enregistrée entre les flocculats AC-750 et AC-1000 est la conséquence des différences de concentration des aluminates présents dans les deux phases liquides. De ce fait, il est logique que la masse de précipité recueillie soit inférieure dans le cas de la phase liquide AC-1000/KOH-4,5 puisque la concentration initiale en aluminium est environ deux fois plus faible que dans la phase liquide AC-750/KOH-4,5.

L'augmentation de la masse de flocculat par cm^3 de solution indique que celle-ci est une réserve en ions silicates et aluminates, qui vont participer quel que soit l'état de cristallisation à l'élaboration de l'aluminosilicate à charpente tridimensionnelle.

Figure 34 :
Evolution de la masse de flocculat en fonction du temps de maturation



Ces résultats sont significatifs d'un réarrangement au sein du flocculat amorphe qui conduisent à la cristallisation de la zéolite Q. Cependant, comme nous l'avons signalé ci-dessus, l'évolution du rapport Si/Al dans la phase aluminosilicate diminue jusque la cristallisation, puis reste constant. Cette évolution indique que les anions aluminates et silicates participent également au processus de cristallisation.

H. KACIREK (1975) montre dans l'étude de gels aluminosilicates de sodium que l'ajout de germes cristallins de faujasite entraîne leur croissance. Ce comportement confirme la théorie de la croissance cristalline par réaction des espèces dissoutes à la surface des cristaux.

Après cristallisation, nous pouvons raisonnablement penser que les silicates et aluminates en solution participent uniquement à la croissance des cristaux de la zéolite Q (Si/Al reste constant).

Ainsi durant la période de nucléation, le flocculat se réorganise en réagissant avec $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{SiO}_2(\text{OH})^{2-}$ en solution pour former les cristaux de la zéolite Q.

P.K. DUTTA (1986), propose également un mécanisme similaire au cours duquel le gel se réorganise en réagissant avec $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en solution. Cet auteur fonde son raisonnement sur les résultats obtenus par spectroscopie RAMAN laser, la diffraction des rayons X et par RMN.

Il est cependant nécessaire de situer ce mécanisme par rapport à ceux proposés dans la littérature. En effet deux mécanismes antagonistes sont en général évoqués.

ZHDANOV(1971) suppose que la formation des cristaux de zéolite a lieu en solution, l'apparition de germes cristallisés puis leur croissance étant le résultat des réactions de condensation entre certaines des espèces présentes dans la solution. Le renouvellement de ces espèces se fait par dissolution progressive de la phase solide du mélange réactionnel, cette dernière jouant le rôle d'un réservoir de réactifs.

MAC NICOL(1973), et CULFAZ(1973) admettent que la cristallisation a lieu grâce à une réorganisation progressive de la phase solide, sans que la solution participe directement au processus.

La mise en évidence de la floculation dans les surnageants obtenus par centrifugation des mélanges kaolins calcinés-solution de potasse nous permet d'avancer l'hypothèse du mécanisme de dissolution-condensation-floculation.

Afin de confirmer cette hypothèse, il est nécessaire d'étudier les résidus solides obtenu par centrifugation des argiles calcinées traitées par la solution de potasse. La caractérisation des résidus solides est traitée dans la troisième partie du second chapitre.

TROISIEME PARTIE

Analyse des résidus solides de centrifugation

I. PARTIE EXPERIMENTALE

La démarche expérimentale est la même que celle du paragraphe II.1.

Le mélange initial est composé de :

24% K_2O

52% SiO_2

24% Al_2O_3

Cette composition est donnée en pourcentage molaire pour une solution à plus de 83% de mole d' H_2O . Le rapport massique, solution de potasse 4,5N/kaolin calciné 750 est pris égal à 2. La réaction se fait à température ambiante et sous agitation. Les mélanges sont centrifugés à différents temps de contact (t_c). Les analyses sont effectuées sur la phase solide, qui est lavée afin d'éliminer l'excès d'alcalin, puis filtrée et séchée.

II. ANALYSE DU RESIDU SOLIDE AC-750/KOH-4,5

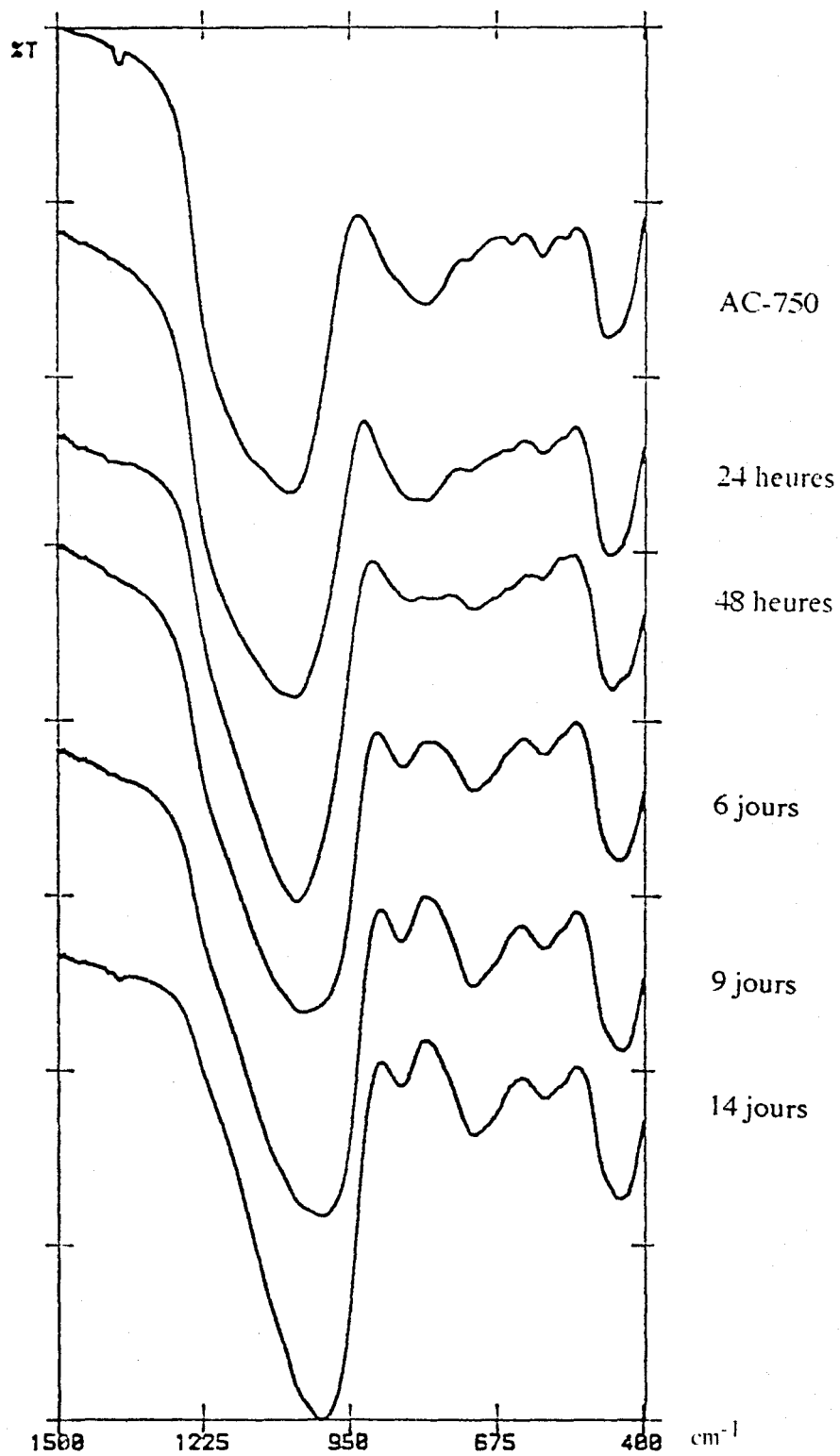
II.1. Résultats

II.1.1. Etude spectroscopique

Spectroscopie vibrationnelle infra-rouge

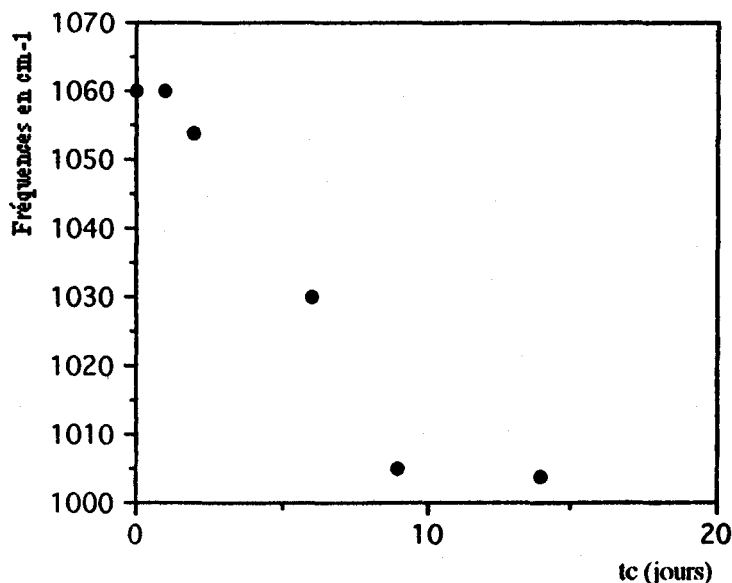
L'analyse des phases solides par spectroscopie infra-rouge indique que des changements importants se produisent durant l'attaque alcaline (figure 35).

Figure 35 :
Spectres
infra-rouge des résidus
solides AC-750 en
fonction du temps de
contact tc



L'évolution de la bande de vibration des élongations asymétriques en fonction du temps de contact est présentée à la figure 36.

Figure 36 :
Evolution de la bande de vibration des élongations asymétriques du résidu solide AC-750 en fonction du temps de contact t_c



L'étude de la variation de la bande des élongations asymétriques en fonction du rapport Si/Al dans différents tectosilicates a déjà fait l'objet de plusieurs études (FLANIGEN et MILKEY, 1960 ; STUBICAN, 1961). Dans tous les cas, une décroissance linéaire de la bande de vibration des élongations asymétriques est observée lorsque la proportion d'aluminium tétraédrique augmente. Comme les masses des atomes d'aluminium et de silicium sont proches, l'évolution de la bande de vibration des élongations asymétriques vers les basses fréquences lorsque la concentration d'aluminium augmente, est liée à la longueur et à l'ordre de la liaison.

Ces faits tendent à montrer que l'attaque alcaline du kaolin AC-750 induit la formation d'aluminium tétraédrique, qui participe à l'élaboration d'un réseau Si-O-Al.

Cependant durant les 24 premières heures, on ne décèle pas de glissement de la bande de vibration des élongations asymétriques, ce qui indique que l'attaque alcaline n'est pas encore suffisante pour détecter par infra-rouge un déplacement de cette bande de vibration. Dans le même ordre d'idée FLANIGEN et GROSE (1971) utilisent l'infra-rouge pour montrer que le phosphore (sous la forme de groupes PO_4) peut s'insérer dans la structure d'une zéolite phosphatée. Dans ce cas, le glissement de la fréquence de vibration des élongations asymétriques vers les hautes fréquences ne peut être détecté lorsqu'au moins 5 % d'oxyde est inséré dans la zéolite.

La formation d'unités Si-O-Al se traduit également par la présence de la bande de vibration à 581 cm^{-1} , caractéristique des enchaînements de tétraèdres Si-O₄ et AlO₄.

La faible intensité de cette bande de vibration est révélatrice du caractère amorphe du résidu solide.

La bande de vibration à 845 cm^{-1} (déformation des liaisons Si-OH) indique que l'attaque alcaline de l'AC-750 entraîne l'hydroxylation de cette dernière.

Etude de l'environnement du silicium et de l'aluminium

L'étude de l'environnement du silicium par RMN-MAS nous permet de confirmer la formation de liaisons Si-O-Al (figure 37).

Avant le traitement alcalin, le silicium se trouve principalement en conformation Si(1Al) (δ centré à - 100 ppm). En fonction du temps de traitement, l'environnement du silicium se modifie, et au-delà de 7 heures on met en évidence la formation d'un silicium possédant un environnement en Si(4Al). La transformation en Si(4Al) est quasiment totale après 14 jours de temps de contact. Néanmoins la largeur des signaux ne nous permet pas de mettre en évidence les espèces intermédiaires (Si(2Al) et Si(3Al) susceptibles de se former lors de cette transformation.

L'évolution de la coordination de l'aluminium également suivie par RMN-MAS indique une importante réactivité des aluminiums octaédriques et pentaédriques ($\text{Al}^{\text{VI}} \rightarrow \delta = 3,3\text{ ppm}$; $\text{Al}^{\text{V}} \rightarrow \delta = 26,8\text{ ppm}$) (figure 38). Cette réactivité vis-à-vis de la potasse se traduit après 14 jours de réaction par la disparition de ces espèces. Le changement de coordination se fait au profit de l'aluminium tétraédrique ($\text{Al}^{\text{IV}} \rightarrow \delta = 58,6\text{ ppm}$).

90

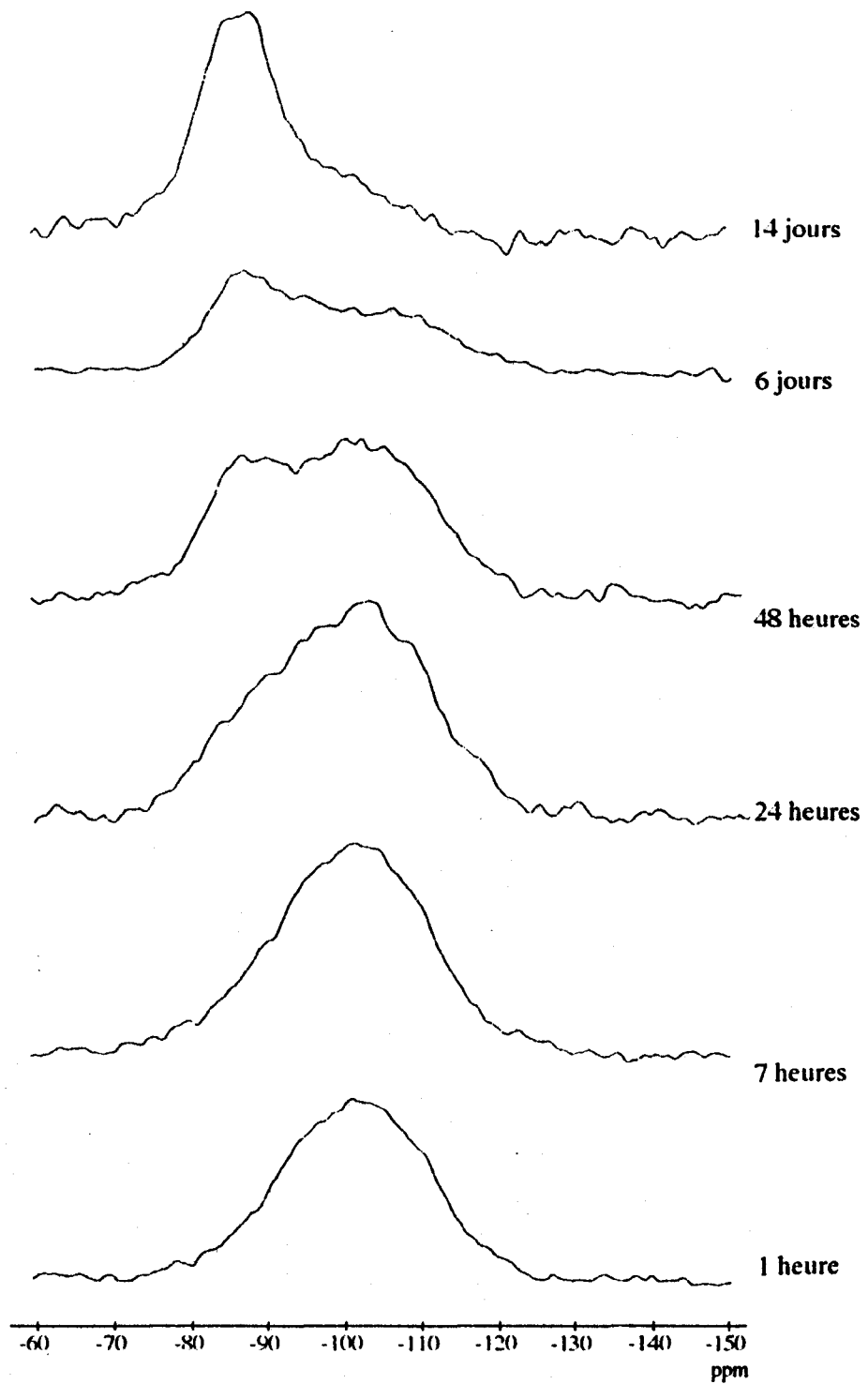


Figure 37 : RMN-MAS du silicium 29 des résidus solides AC-750 en fonction du temps de contact t_c

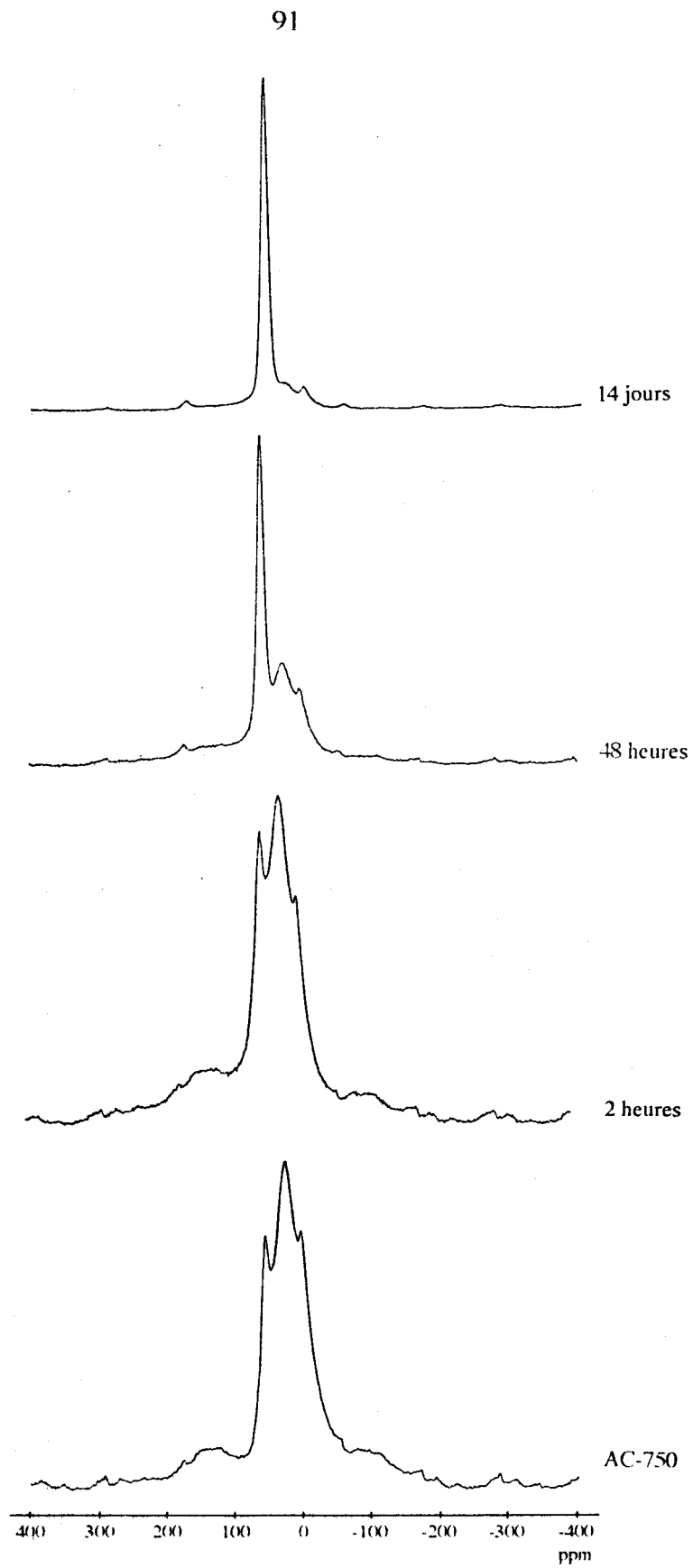


Figure 38 : RMN-MAS de l'aluminium 27 des résidus solides AC-750 en fonction du temps de contact t_c

II.1.2. Comportement thermique

Les diagrammes ATD des résidus solides AC-750/KOH-4,5 sont présentés à la figure 39. Les paramètres expérimentaux sont les mêmes qu'au paragraphe II du premier chapitre.

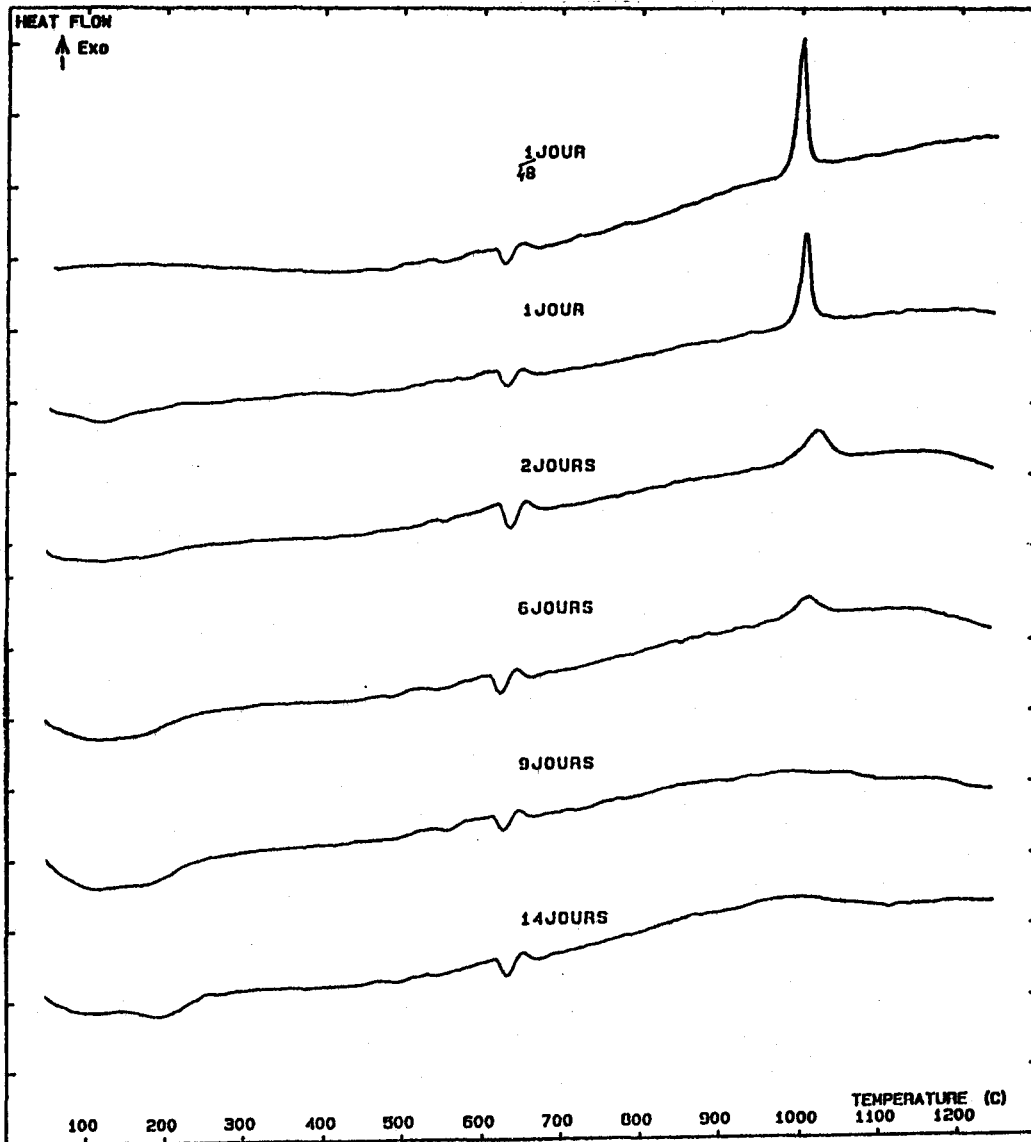


Figure 39 : Diagrammes ATD des résidus solides AC-750 en fonction du temps de contact t_c

L'analyse des résultats montre que l'hydroxylation de AC-750 s'effectue dès les premières heures de la réaction. La déshydroxylation est caractérisée par le pic endothermique à 630° C. Il est à noter que l'intensité de ce pic reste constante quel que soit le temps de contact t_c . Par conséquent, la quantité d'OH liée à la structure de l'argile calcinée reste sensiblement identique au cours de la réaction.

L'élimination du pic endothermique à 980° C après 6 jours de traitement indique également que les modifications de structure de l'argile sont importantes.

II.2. Discussion

L'étude structurale du résidu solide AC-750/ KOH-4,5 montre plusieurs points communs avec la structure du flocculat amorphe AC-750 obtenu à partir de la phase liquide AC-750/KOH-4,5 ($t_c=1H$) (chapitre II, seconde partie, § III.1.). Ces analogies sont observées en RMN-MAS du silicium 29 et de l'aluminium 27, ainsi qu'en spectroscopie vibrationnelle infra-rouge.

Après 14 jours, la conformation du silicium du résidu solide AC-750/KOH-4,5 est en Si(4Al), ce qui correspond également à la conformation du silicium du flocculat amorphe. De même, les résultats de la RMN-MAS de l'aluminium montrent que dans les deux cas l'aluminium est tétraédrique avec des déplacements chimiques très voisins (57,5 ppm pour le résidu solide et 60 ppm pour le flocculat amorphe).

Les résultats obtenus en spectroscopie infra-rouge indiquent qu'après 6 jours de réaction, le résidu solide de AC-750/KOH-4,5 présente un spectre analogue à celui du flocculat amorphe. D'autre part, à la fois le flocculat amorphe et le résidu solide sont précurseurs de la zéolite Q. L'étude de l'évolution de la phase liquide AC-750/KOH-4,5 ($t_c=1 h$) à température ambiante nous a permis de comprendre le mécanisme de synthèse de la zéolite Q. A 50° C, la cristallisation se produit en deux jours. Sur le mélange réactionnel AC-750/KOH-4,5, nous avons effectué des essais à 50°C afin d'en accélérer la cristallisation. La figure 40 nous permet de vérifier que le début de la cristallisation de la zéolite Q se produit après 16 jours. Lorsque la réaction est réalisée à température ambiante, nous ne mettons pas en évidence la cristallisation.

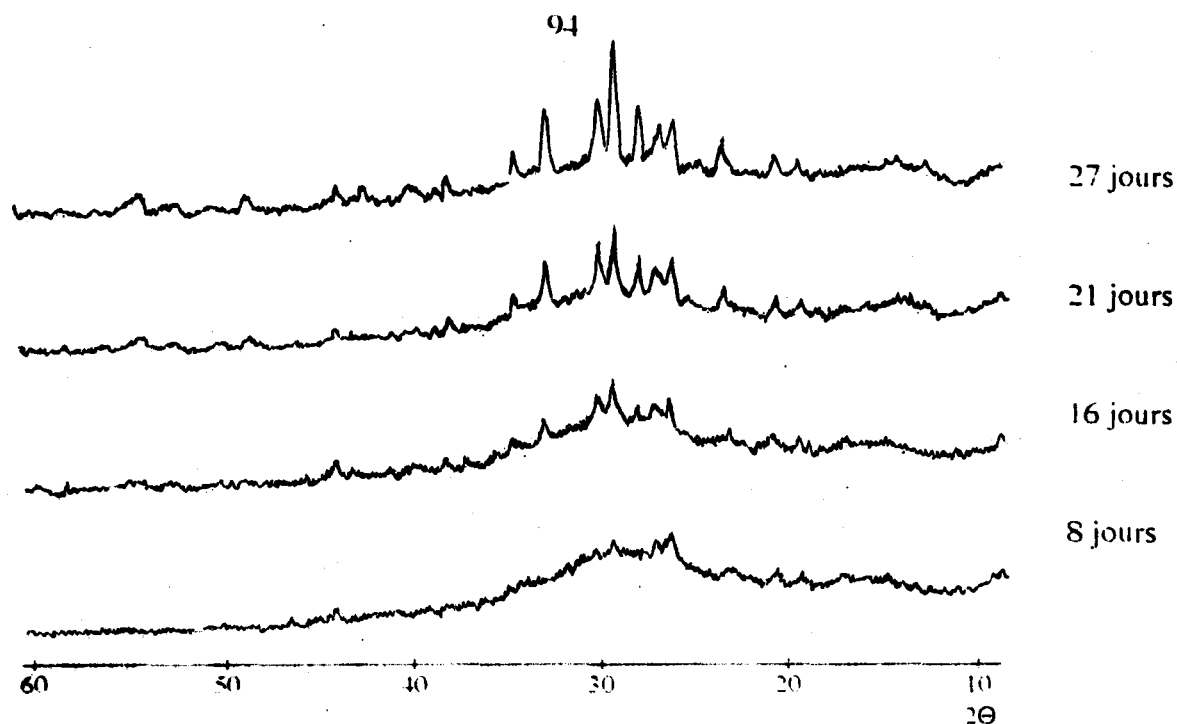


Figure 40 : Diffractogrammes X des mélanges réactionnels AC-750/KOH chauffés à 50°C

Si la spectroscopie vibrationnelle infra rouge et la RMN-MAS de ^{29}Si et ^{27}Al tendent à montrer que le floculat amorphe et le résidu solide possèdent des motifs et des environnements semblables, nous pouvons remarquer en microscopie électronique à balayage (figure 41) que ces deux phases possèdent des différences importantes de granulométrie et de morphologie.

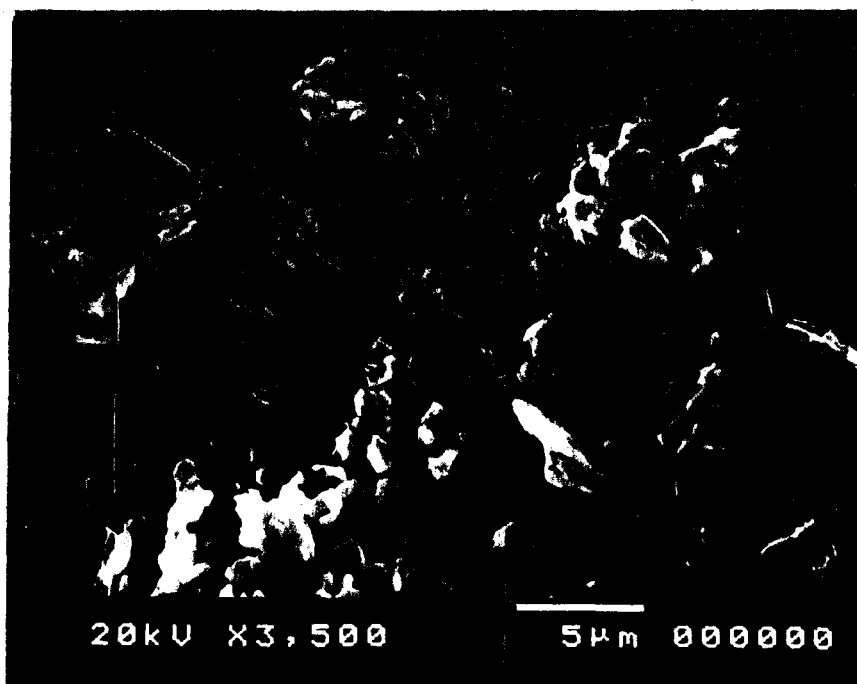


Figure 41 :

**Observation au MEB
du résidu solide
AC-750 (tc = 14jours)**

Le comportement thermique à haute température de ces deux composés montre aussi des différences puisque, quelle que soit la durée du traitement de AC-750 par la potasse, le résidu solide ne se transforme pas en kaliophilite à 1 140° C. Ces résultats sont donc en contradiction avec un mécanisme exclusif de dissolution-condensation-floculation.

Afin d'élucider le mécanisme réactionnel de l'attaque alcaline du kaolin calciné à 750° C, nous nous basons sur les résultats obtenus en analyse thermique. En effet, nous constatons sur la figure 39 que l'hydroxylation de l'AC-750 s'effectue rapidement ce qui se traduit par l'apparition du pic endothermique à 630° C. En fonction du temps de traitement, l'intensité de ce phénomène endothermique reste constante, ce qui signifie que la proportion de groupements hydroxyles est sensiblement la même tout au long du traitement. Cependant, la perte de masse correspondant à la déshydroxylation n'a pu être détectée par thermogravimétrie.

L'hydroxylation de l'argile calcinée est donc un facteur qui favorise la condensation dans le résidu solide d'AC-750/KOH-4,5.

Par conséquent, si nous montrons que seul le mécanisme de dissolution-condensation-floculation ne peut être envisagé, il est néanmoins tout à fait concevable de proposer un mécanisme faisant intervenir la mise en solution de silicate et d'aluminate, qui entraîne la formation après condensation puis floculation d'une phase aluminosilicate amorphe.

III. ANALYSE DU RESIDU SOLIDE AC-1000/KOH-4,5

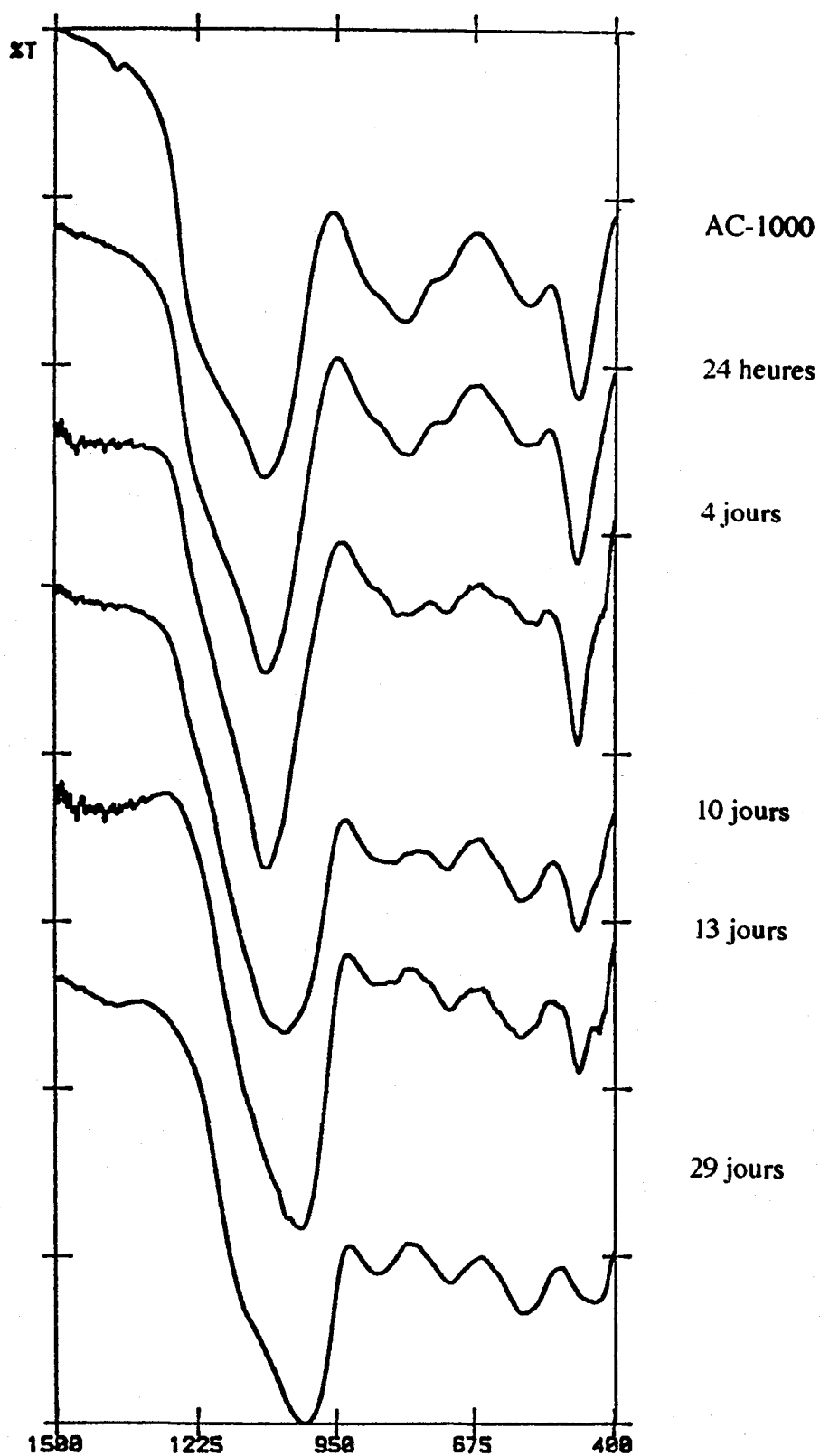
III.1. Résultats

III.1.1. Etude spectroscopique

Spectroscopie vibrationnelle infra-rouge

L'attaque alcaline de l'AC-1 000 suivie par spectroscopie infra-rouge occasionne une disparition de l'épaule à 1 220 cm^{-1} (élongation asymétrique) due à la dissolution de la silice amorphe (figure 42).

Figure 42 :
Spectres infra-rouge
des résidus solides AC-
1000 en fonction du
temps de contact t_c

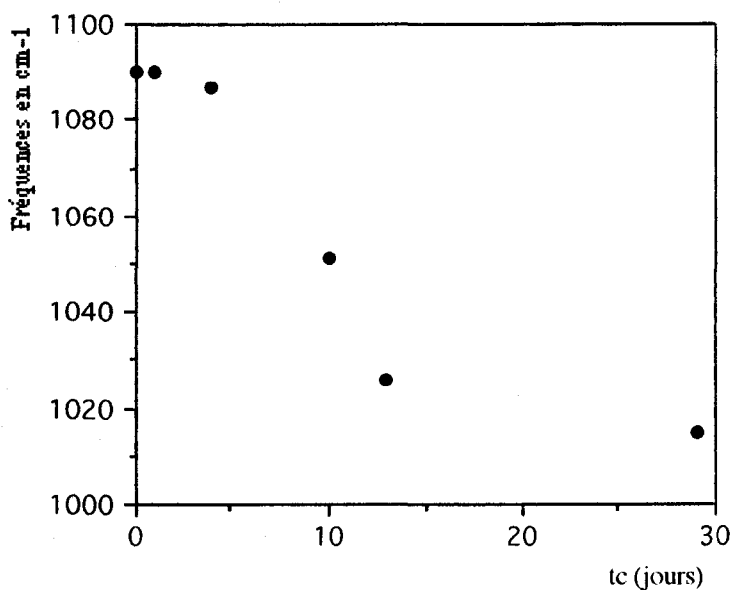


Durant la réaction, les bandes de vibration comprises entre 500 cm^{-1} et 900 cm^{-1} subissent d'importantes modifications et après 29 jours de traitement, le spectre infra-rouge est caractéristique d'une structure très désorganisée, dans laquelle des fonctions Si-OH sont présentes ($\delta\text{Si-OH}$ à 870 cm^{-1}).

Le déplacement vers les basses fréquences de la bande de vibration des élongations asymétriques des liaisons Si-O (figure 43) est significatif de la participation de l'aluminium tétraédrique à l'élaboration d'un réseau Si-O-Al. Il est à noter qu'en début de réaction, le déplacement de cette bande de vibration est moins important que dans le cas du résidu solide AC-750/KOH-4,5.

La présence de la bande de vibration à 574 cm^{-1} après 29 jours du traitement indique la formation d'enchaînements de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 .

Figure 43 :
Evolution de la bande de
vibration des élongations
asymétriques du résidu solide
AC-1000 en fonction du temps
de contact t_c



Etude de l'environnement du silicium et de l'aluminium

L'activation alcaline de l'AC-1000 modifie également les spectres de résonance du silicium et de l'aluminium (figures 44 et 45). Après 7 jours de traitement, la composante à - 110 ppm de la silice amorphe décroît de façon importante et une nouvelle composante apparaît à - 90 ppm. Ce déplacement chimique est associé à la formation d'un silicium possédant un environnement en Si(3Al). La transformation du silicium en Q⁴ en Si(3Al) est complète après 29 jours de temps de contact entre AC-1000 et KOH.

Parallèlement, l'environnement de l'aluminium se trouve également affecté par le traitement alcalin. Les deux composantes de l'aluminium de l'AC-1000 avant traitement à 2 et 55 ppm sont respectivement associées aux aluminiums octaédriques et tétraédriques. Au cours de la réaction l'intensité du pic de résonance de l'aluminium octaédrique diminue et se transforme en aluminium tétraédrique (57 ppm). Néanmoins, contrairement aux résultats de la RMN du silicium, la transformation de l'aluminium octaédrique en aluminium tétraédrique n'est pas complète, et après 29 jours l'aluminium octaédrique subsiste toujours dans le résidu solide de AC-1 000;KOH-4,5.

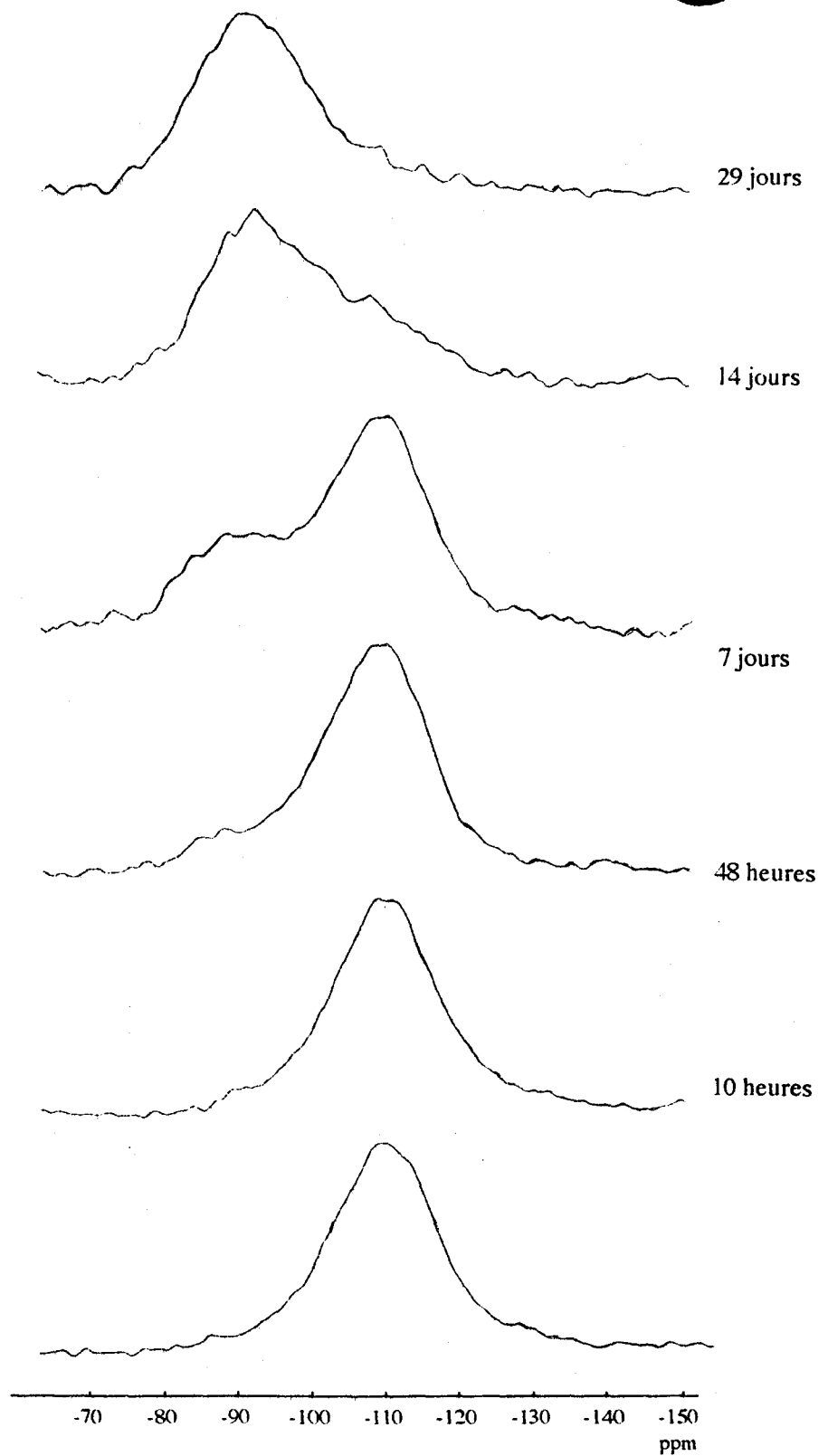


Figure 44 :

RMN-MAS du
silicium des résidus
solides AC-1000 en
fonction du temps
de contact

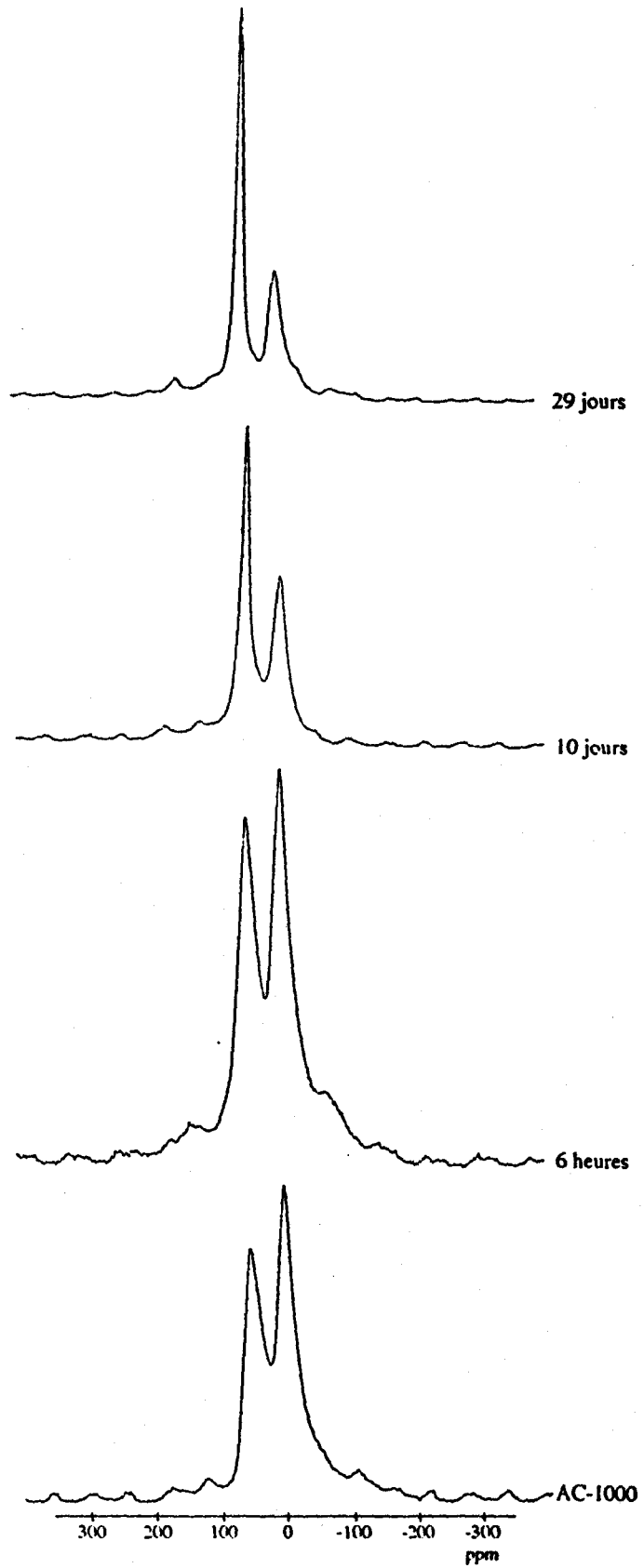


Figure 45 :
RMN-MAS de l'aluminium
des résidus solides AC-1000
en fonction du temps de
contact tc

III.1.2. Comportement thermique

Les analyses thermiques sont effectuées dans les mêmes conditions qu'au paragraphe II.1.2. Les résultats sont présentés à la figure 46.

Le traitement alcalin de l'AC-1000 occasionne son hydroxylation. Le pic endothermique à 630° C caractérise la déshydroxylation et son intensité reste constante quelle que soit la durée du traitement. Nous pouvons donc considérer que la quantité de groupements d'hydroxyles liés à la structure du kaolin calciné reste constante au cours de la réaction.

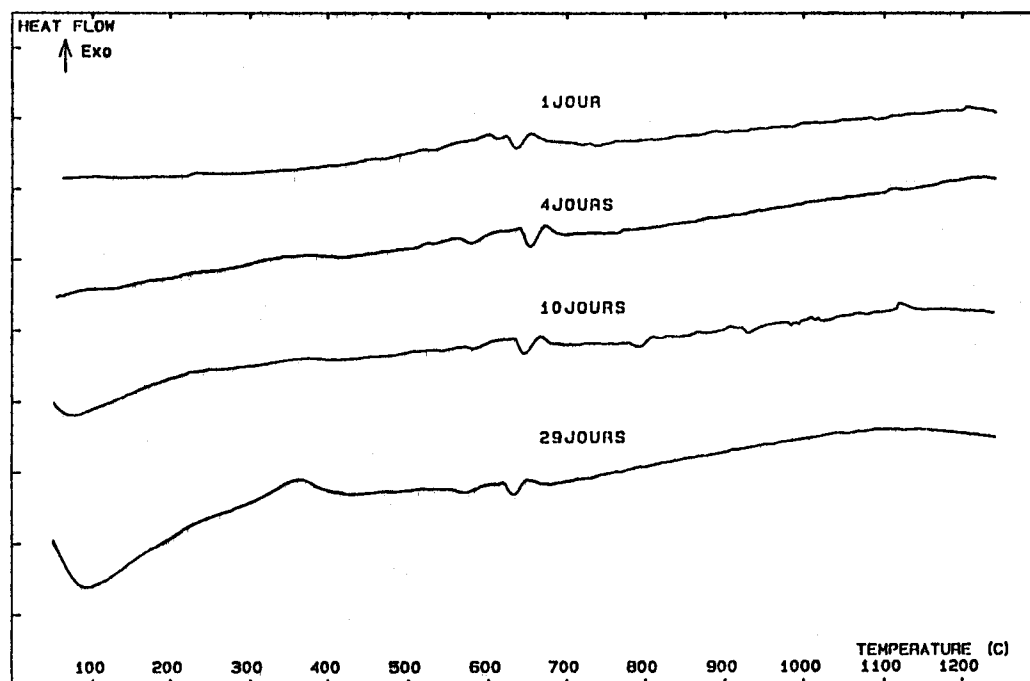


Figure 46 : Diagrammes ATD des résidus solides AC-1000 en fonction du temps de contact t_c

III.2. Discussion

Dans le paragraphe III.2.2., nous avons pu montrer des analogies de structure entre le résidu solide et le flocculat amorphe du système AC-750/KOH-4.5. Dans le cas présent, nous constatons que ces deux phases évoluent différemment. Les différences concernent essentiellement l'environnement du silicium et la coordination de l'aluminium.

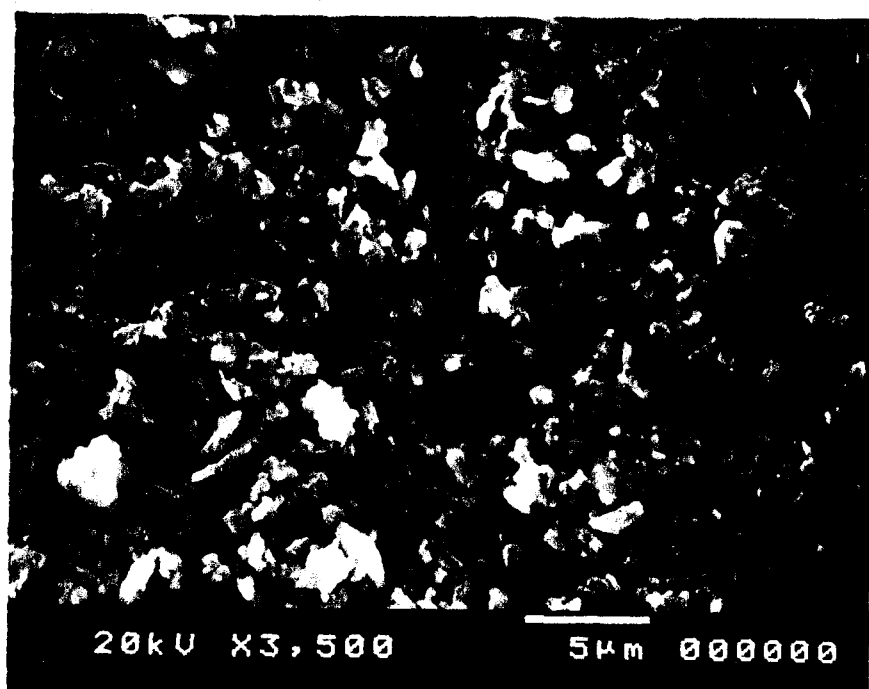
Après 29 jours de traitement, le silicium possède une conformation en Si(3Al) et l'aluminium se trouve à la fois sous forme octaédrique et tétraédrique. Dans le cas du flocculat amorphe, la plus grande partie du silicium se trouve entre Si(4Al) et l'aluminium est uniquement tétraédrique.

Les différences de structure, de morphologie (figure 47) et de comportement thermique sont autant d'éléments qui montrent que l'hypothèse d'un mécanisme de dissolution-condensation-floculation n'est pas le seul mécanisme intervenant lors de l'attaque de l'AC-1000 par la potasse. Enfin le dernier élément infirmant cette hypothèse est apporté par l'évolution du mélange AC-1000/KOH-4.5 à la température 50-55° C. En effet, après 16 jours de réaction, nous obtenons la formation de la zéolite KG mal cristallisée (de composition molaire $0,92K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,3SiO_2 \cdot 3,4H_2O$: BRECK, 1974 c) (figure 48).

Les courbes d'analyse thermique montrent également que l'hydroxylation de l'AC-1000 s'effectue dès les premières heures de la réaction et quelle que soit la durée du traitement, la quantité d'hydroxyle reste constante.

Figure 47 :

Observation au MEB
du résidu solide AC-
1000 ($t_c = 29$ jours)



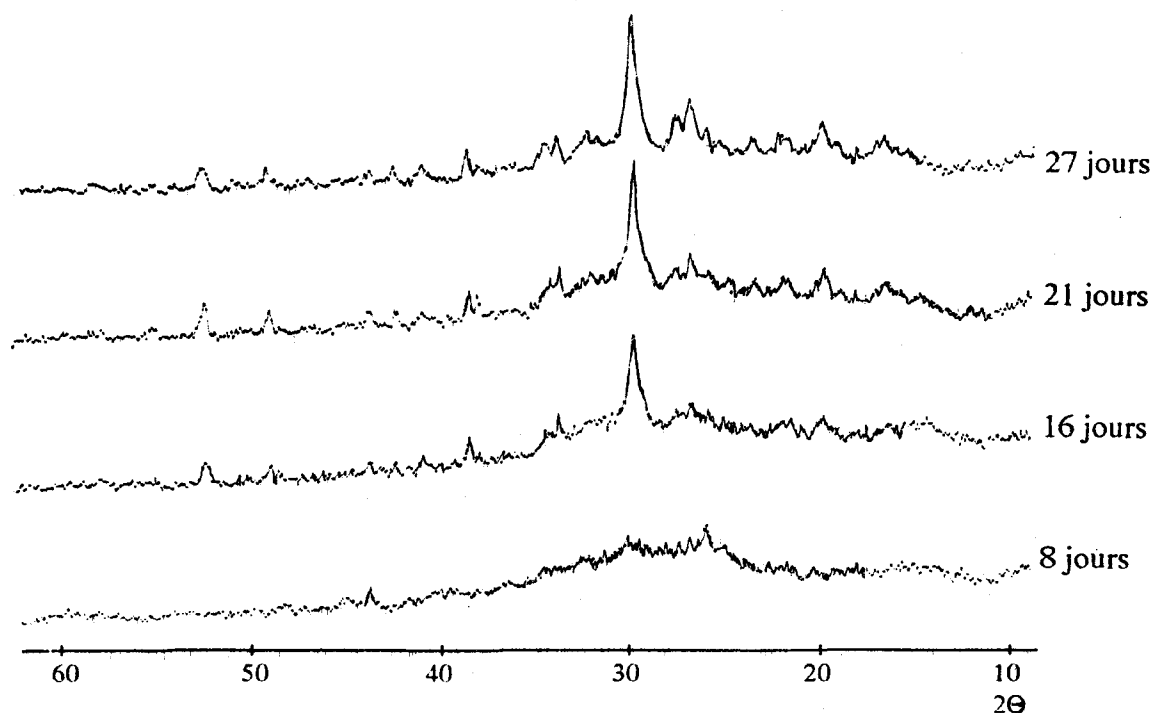


Figure 48 : Diffractogrammes X des mélanges réactionnels AC-1000/KOH chauffés à 50°C

IV. CONCLUSION

L'hypothèse d'un mécanisme de dissolution-condensation-floculation comme unique mécanisme réactionnel lors de l'attaque alcaline des kaolins calcinés ne peut être retenue.

Lors de la mise en contact de la potasse avec l'AC-750 et AC-1000, les monomères $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ en solution participent à l'élaboration de la phase aluminosilicate par floculation ce qui constitue la première étape de la réaction.

Parallèlement l'attaque alcaline entraîne l'hydroxylation des deux kaolins calcinés. La formation des groupements hydroxyles favorise la condensation au sein de la phase solide.

Nous pensons que l'hydroxylation se fait préférentiellement sur les atomes de silicium. Cette hypothèse est confirmée par la spectroscopie infra-rouge, qui permet la caractérisation de la bande de vibration de déformation des liaisons Si-OH (850 cm^{-1}), et par l'analyse thermique différentielle qui met en évidence un phénomène endothermique à 630°C . Dans le cas de la

déshydroxylation des groupements OH liés à l'aluminium, celle-ci se produit généralement en dessous de 600°C (exemple de la déshydroxylation de la kaolinite à 550°C). La présence de ces groupements Si-OH favorise la condensation au sein de la phase solide du kaolin calciné.

L'hypothèse d'un mécanisme d'activation alcaline de l'AC-750 qui conçoit d'une part une réaction de dissolution-condensation-floculation et d'autre part une réaction d'hydroxylation-condensation reste cohérente avec le mécanisme de cristallisation de la zéolite Q.

Ce mécanisme peut également expliquer l'activation alcaline de l'AC-1000, mais ne peut s'appliquer à la cristallisation de la zéolite KG.

A 50°C -55°C la cinétique de formation des zéolites Q et KG sont semblables, dans les deux cas la formation des premiers cristaux s'effectue après 15 jours. La différence essentielle entre la réactivité des deux kaolins réside au niveau de la mise en solution des anions monomères aluminates et silicates.

En effet nous montrons que les quantités dissoutes d'aluminium et silicium sont du même ordre de grandeur pour l'AC-750 (Si/Al#1) alors que pour l'AC-1000 la mise en solution du silicium est beaucoup plus importante que celle de l'aluminium. Cela est donc la conséquence de la formation de la phase spinelle riche en aluminium, lorsque le kaolin est chauffé à 1 000° C. Ce spinelle présente donc une plus grande stabilité vis-à-vis de l'attaque par la potasse par rapport à la silice amorphe, ce qui entraîne une augmentation du rapport Si/Al en solution (pour $t_c=24$ H, Si/Al#7 à température ambiante).

En somme, c'est la variation du rapport Si/Al en solution qui oriente la cristallisation. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du mélange réactionnel étant l'un des principaux facteurs intervenant dans la synthèse des zéolites, il peut agir dans la composition de la charpente mais également dans la structure de la zéolite et dans sa cinétique de cristallisation (GUTH, 1986).

CHAPITRE III

Réactivité des solutions de silicates avec les kaolins calcinés

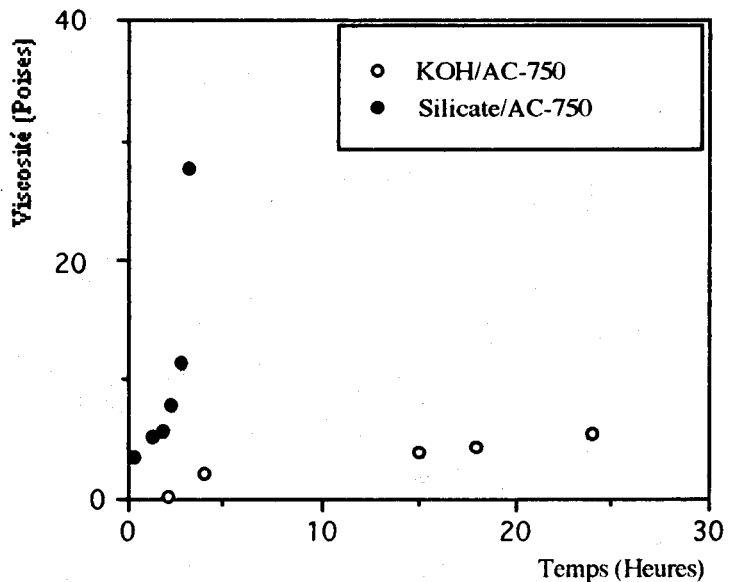
I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous étudions la réactivité de l'AC-750 vis-à-vis d'une solution de silicate de potassium de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ #1. Cette étude a pour objet d'expliquer le mécanisme de prise en masse de la résine minérale AC-750/Silicate. Le choix de AC-750 est effectué en fonction de sa plus grande réactivité vis-à-vis des alcalis.

Afin de montrer la différence de prise en masse entre AC-750/Silicate et AC-750/KOH-4,5, nous avons mesuré les viscosités de ces deux mélanges en fonction du temps de contact (figure 49).

Figure 49 :

Evolution de la viscosité des mélanges AC-750/KOH et AC-750/Silicate



Les valeurs obtenues indiquent clairement que la prise en masse du mélange AC-750/Silicate de potassium s'effectue après quelques heures de réaction ($t_c > 10\text{H}$). Pour le mélange AC-750/KOH-4,5 il faut plusieurs jours pour constater cette prise en masse, de plus, ses propriétés mécaniques sont très inférieures par rapport au mélange AC-750/Silicate de potassium.

Il apparaît dans ces conditions, que le silicate de potassium possède un pouvoir liant. Cette propriété est déjà développée par voie chimique. L'augmentation de la viscosité et de la prise sont provoquées par la mise en oeuvre d'un réactif neutralisant (acide ou ester), il se forme alors des polysilicates de haut rapport et proches l'insolubilisation. Ce procédé s'applique aux agglomérations dans la masse, sans élimination d'eau. Un exemple de cette application est

utilisé pour la confection de noyaux et de coquilles de fonderie par agglomération de sable imprégné selon le procédé Silicate/CO₂ (NICHOLS, 1972).

Afin d'appréhender le mécanisme de prise de masse nous effectuons l'analyse de la phase liquide (obtenue après séparation par centrifugation) par la RMN liquide de l'aluminium 27 et du silicium 29.

II. CARACTERISATION DE LA SOLUTION DE SILICATE DE POTASSIUM

II.1. LES SILICATES EN SOLUTION

Les silicates solubles forment en solution différentes espèces ioniques, ce qui est illustré à la figure 50.

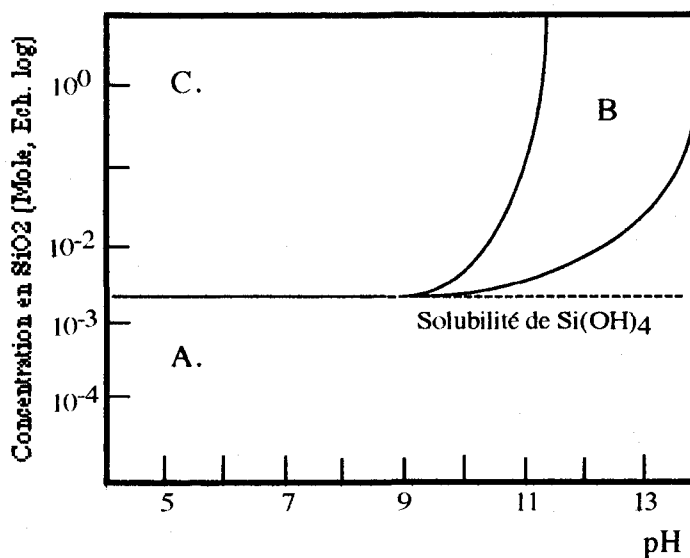
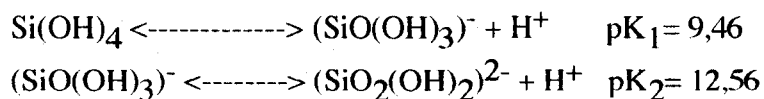


Figure 50 :

Solubilité des silicates en fonction du pH (D. BARBY, 1977)

A faible concentration (zone A de la figure 50) les unités monomères Si(OH)₄ sont en équilibre avec (SiO(OH)₃)⁻ et (SiO₂(OH)₂)²⁻ :



Pour les fortes concentrations (zone B), l'équilibre dans la solution devient très complexe et Si(OH)_4 forme avec les autres espèces ioniques des unités (-Si-O-Si-).

ILER (1977) montre que l'acide silicique Si(OH)_4 possède une forte tendance à se polymériser.

Cette polymérisation engendre la formation d'un maximum de liaisons siloxane (Si-O-Si) et un minimum d'unités non condensées (Si-OH).

La condensation conduit rapidement à la formation d'une structure cyclique. Le processus se poursuit avec la condensation de ces unités cycliques et des monomères, pour former des unités tridimensionnelles sphériques de grande taille. Leur dimension peut atteindre un diamètre de l'ordre de 1 à 2 nm.

ILER montre que la taille et la concentration des unités polymérisées dépendent de la concentration en SiO_2 et du rapport SiO_2/MO ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$).

Pour un rapport SiO_2/MO élevé, le degré de polymérisation sera très important, ce qui favorise la formation de grandes particules.

Les groupements fonctionnels SiOH et Si-O^- constituent la surface des particules compactes.

Il faut signaler que pour les pH élevés ($\text{pH} > 11,5$) les ions polysilicates présents dans une solution de silicate soluble possèdent un faible degré de protonation (peu de Si-OH et beaucoup plus de Si-O^-) (KINRADE, 1989 ; LANGILLE, 1991).

II.2. RESULTATS

Le silicate de potassium étudié possède un rapport molaire $n = \text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} \# 1$. Le pH de la solution est supérieur à 13,5.

Nous utilisons pour sa caractérisation la RMN en phase liquide du silicium 29. Afin de ne pas contaminer les échantillons par la dissolution de la silice du tube RMN, ceux-ci sont disposés dans des tubes internes en téflon. Ces derniers sont ensuite fermés pour éviter la carbonatation des solutions. Les analyses sont effectuées sur un spectromètre BRUKER AM-400 à 79,496 MHz (paramètres en ANNEXE).

La figure 51 résume les valeurs des déplacements chimiques des silicates.

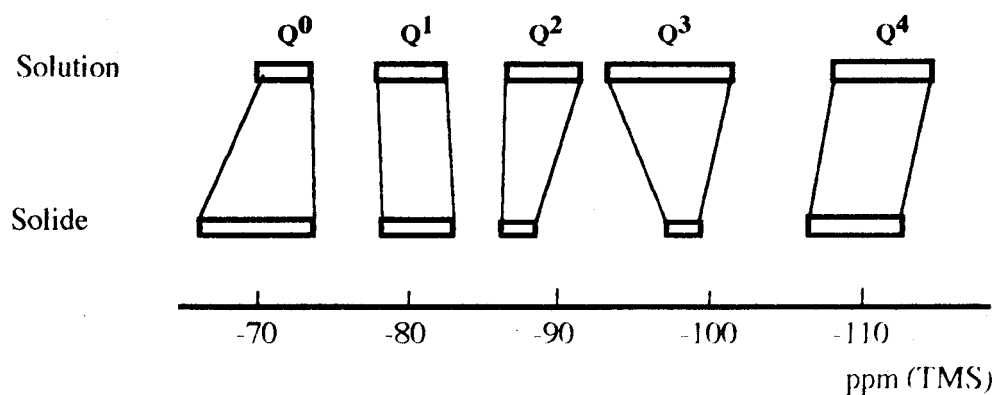


Figure 51 : Déplacements chimiques du silicium 29 dans les silicates

La figure 52 montre plusieurs signaux, ce qui indique la présence de plusieurs espèces en solution. La largeur à mi-hauteur des signaux n'excède pas 1ppm.

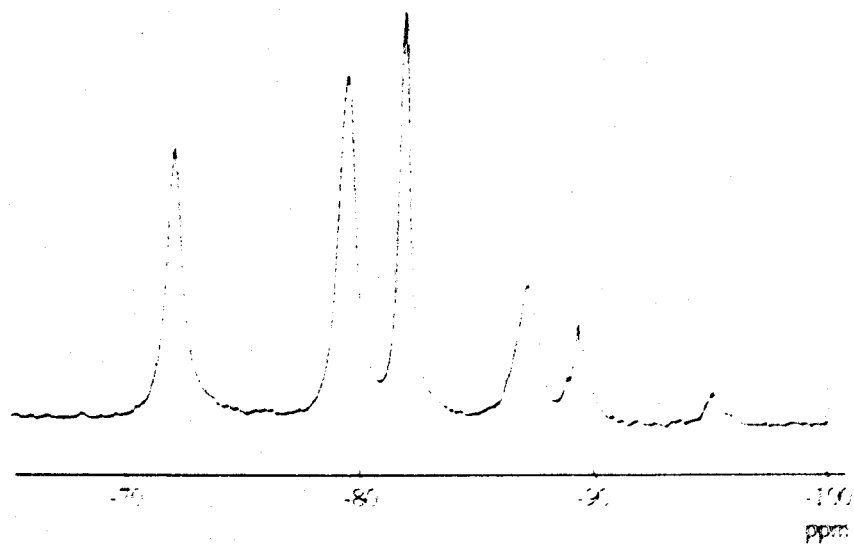


Figure 52 : RMN liquide du silicium de la solution de silicate

Le pic de résonance situé à -71,9 ppm est dû aux anions monomères $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, suivant la nomenclature des silicates, ces espèces sont désignées par Q^0 .

Les deux déplacements chimiques à -79,2 ppm et -81,7 ppm sont caractéristiques d'un silicium se trouvant en bout de chaîne, comme ce silicium est lié via un oxygène à un autre atome de silicium, celui-ci est désigné par la terminologie Q^1 . Cependant la présence de ces deux résonances indique que le silicium possède deux environnements différents.

Nous pouvons envisager deux possibilités :

- la première est liée à la présence du dimère $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7^{4-}$, dans ce cas les deux atomes de silicium se trouvent dans une configuration en Q^1 .

- la deuxième possibilité est liée à la présence de chaînes silicatées, dont le nombre d'atomes de silicium engagés est strictement supérieur à 2. Dans cette éventualité, seuls les atomes de silicium terminaux possèdent un environnement en Q^1 . D'autre part les intensités des signaux des atomes de silicium en Q^1 sont nettement supérieures à celles des pics de résonance des atomes de silicium en Q^2 (-87,1 ppm et -89,2 ppm). Par conséquent, on ne peut envisager la présence de longues chaînes silicatées, puisque dans ce cas, la proportion des atomes de silicium possédant une conformation en Q^2 serait supérieure à celle des atomes de silicium en Q^1 .

Nous proposons donc la présence d'un trimère linéaire $\text{Q}^1\text{Q}^2\text{Q}^1$. Le calcul du rapport des intensités des signaux à -79 ppm et à -87 ppm est de 2,1. Cette valeur est très voisine du rapport théorique $I_{\text{Q}^1}/I_{\text{Q}^2}$ du trimère linéaire $\text{Q}^1\text{Q}^2\text{Q}^1$ ($I_{\text{Q}^1}/I_{\text{Q}^2}=2$). Ce calcul nous permet donc de confirmer la présence du trimère linéaire, et d'attribuer respectivement les déplacements chimiques à -79,2 ppm et -87,1 ppm aux atomes de silicium en Q^1 et Q^2 du trimère linéaire. Ainsi, le déplacement chimique observé à -81,6 ppm est dû à la présence du dimère $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7^{4-}$ dans lequel les deux atomes de silicium possèdent un environnement en Q^1 .

L'attribution des deux derniers déplacements chimiques reste plus délicate. Si nous pouvons attribuer respectivement les déplacements chimiques à -89,2 ppm et -94,2 ppm aux atomes de silicium en Q^2 et Q^3 , nous ne sommes pas en mesure de caractériser l'ion ou les ions silicates associés. Nous pouvons néanmoins supposer la présence d'un silicate cyclique ponté, uniquement formé d'atome de silicium en Q^2 et Q^3 .

A ce propos, R.K. HARRIS (1983) signale la présence d'un tel composé formé de trois atomes de silicium en Q^2 ($\delta = -86,7$ ppm) et deux atomes de silicium en Q^3 ($\delta = -93,6$ ppm).

Cependant la quantité du silicate cyclique représente moins de 10 % des espèces présentes dans la solution de silicate de potassium.

Enfin, nous ne mettons pas en évidence d'espèces silicatées dont l'atome de silicium se trouve dans un environnement en Q^4 entre -105ppm et -115ppm, puisque ces espèces silicatées ne sont observables que pour des rapports molaires SiO_2/K_2O supérieurs à 3,8.

Il est à noter qu'HARRIS (1983) propose une autre interprétation pour les signaux à -81,7 ppm qu'il attribue au silicium en Q^2 cyclique et -89,2 ppm au silicium en Q^3 cyclique, ce qui change la proportion des silicates et augmente la quantité de silicates cycliques.

Une étude similaire en RMN liquide du silicium 29 a été effectuée par R.K. HARRIS (1977) sur une solution de $H_2O + D_2O - KOH(8M) - SiO_2(3M) - Cr^{III}(0,02M)$. L'ajout du chrome III est envisagé comme un agent de relaxation qui n'engendre pas d'élargissement notable des signaux. La caractérisation de cette solution conduit à l'attribution suivante :

Monomère	1,45M
Dimère	0,22M
Trimère cyclique	0,16M
Trimère cyclique mono-substitué	0,08M
Trimère linéaire	0,07M
Tetramère linéaire	0,03M

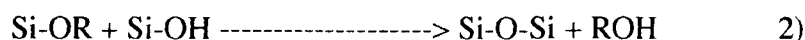
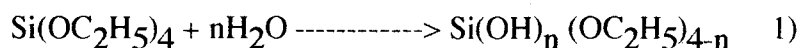
II.3. CONCLUSION

L'étude du silicate de potassium de rapport molaire $n=1$ par RMN du liquide du silicium 29 indique la présence d'anions silicatés peu condensés. La solution est principalement constituée d'ions monomères $H_2SiO_4^{2-}$ (environ 43% de la solution), d'ions dimères $H_2Si_2O_7^{4-}$ (22%) et du trimère linéaire $H_2Si_3O_{10}^{6-}$ (26%). La quantité d'espèces silicatées cycliques reste faible (inférieur à 10 %).

III. ANALYSE DE LA PHASE LIQUIDE, AC-750/SILICATE DE POTASSIUM

III.1. LES GELS D'ALUMINOSILICATE

Les réactions d'hydrolyse et de condensation du procédé sol-gel s'écrivent d'une manière générale selon les équations 1) et 2) :



(R=H ou C₂H₅)

Dans une première étape, la réaction d'hydrolyse permet la formation de l'acide silicique (n=4) ou de silicates intermédiaires partiellement hydroxylés. Dans une seconde étape la condensation génère des liaisons siloxanes.

La synthèse des gels aluminosilicates, décrite dans la littérature, se fait généralement à partir de solutions d'alcoolates d'aluminium et de silicium. Le mécanisme proposé par BRINKER (1982) et par SCHMIDT (1984) est présenté par les équations 3) à 7) :

Hydrolyse :



Condensation :



L'hydrolyse se produit lorsque les alcoolates sont mélangés à l'eau, ce qui occasionne la formation de fonctions silanols, mais également de groupements Al-OH, Si-O-Et et Al-O-But qui se condensent pour former le gel d'aluminosilicate. L'obtention du gel se fait généralement par une élévation de la température. D'autre part, ces réactions peuvent être catalysées par un acide ou une base.

LOPEZ(1989) a étudié par spectrométrie vibrationnelle infra-rouge, par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie le gel $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (92 % - 8 %). Il montre alors l'influence du taux d'eau sur la vitesse de polymérisation et sur le nombre de tétraèdres SiO_4 substitués par l'aluminium.

ANDREW KLINE (1991) a suivi in-situ la cinétique du procédé sol-gel ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) par infra-rouge à l'aide d'une cellule ATR (ATTENUED TOTAL REFLECTANCE). Cette technique permet d'étudier la réaction d'hydrolyse juste après le mélange des solutions mères.

La résonance magnétique nucléaire des atomes d'aluminium 27 et de silicium 29 permet une identification immédiate de l'environnement de ces deux atomes.

KOMARNENI et ROY (1986) utilisent la RMN-MAS afin d'étudier les différences structurales des gels monophasiques (méthode des alcoolates) et diphasiques (sols colloïdaux). Lorsque le rapport atomique Al/Si décroît, la proportion d' Al^{VI} augmente dans le gel monophasique. La variation du rapport Al/Si n'a pas d'incidence sur la symétrie de l'aluminium dans le gel diphasique (l'aluminium reste en position octaédrique).

Les spectres RMN-MAS du silicium 29 montrent la présence d'aluminium dans l'environnement du silicium pour le gel monophasique, ce qui n'est pas observé pour le gel diphasique.

La RMN liquide qui permet également de caractériser les différentes espèces présentes en solution, peut être très utile pour la compréhension du mécanisme de prise des gels.

D. MUELLER (1981) met en évidence la formation de liaisons Si-O-Al en solution par la RMN liquide de l'aluminium 27. S.KINRADE et T. SWADLE (1989) signalent également ces liaisons en combinant les informations de la RMN liquide de l'aluminium 27 et du silicium 29. Cette observation est effectuée à partir d'une solution aqueuse de silicate de sodium

contenant un excès de soude et une faible quantité d'aluminates ($\text{Si}/\text{Al}=14$, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0.8$). Dans le paragraphe III.2, nous étudions l'environnement des atomes d'aluminium 27 et de silicium 29 la phase liquide AC750/Silicate de potassium par la RMN liquide.

III.2. RESULTATS

III.2.1. RMN liquide du silicium 29

Pour cette étude, le rapport massique solution de silicate de potassium/AC-750 est de 1,5. La réaction est effectuée dans un réacteur en polypropylène fermé et à la température ambiante. Le mélange est agité durant toute la réaction. Les analyses sont effectuées sur les phases liquides obtenues par centrifugation. Le pH des solutions reste supérieur à 13,5.

La figure 53 présente les spectres de RMN liquide du silicium obtenus sur un spectromètre BRUKER-AM-400 à 79,496 MHz.

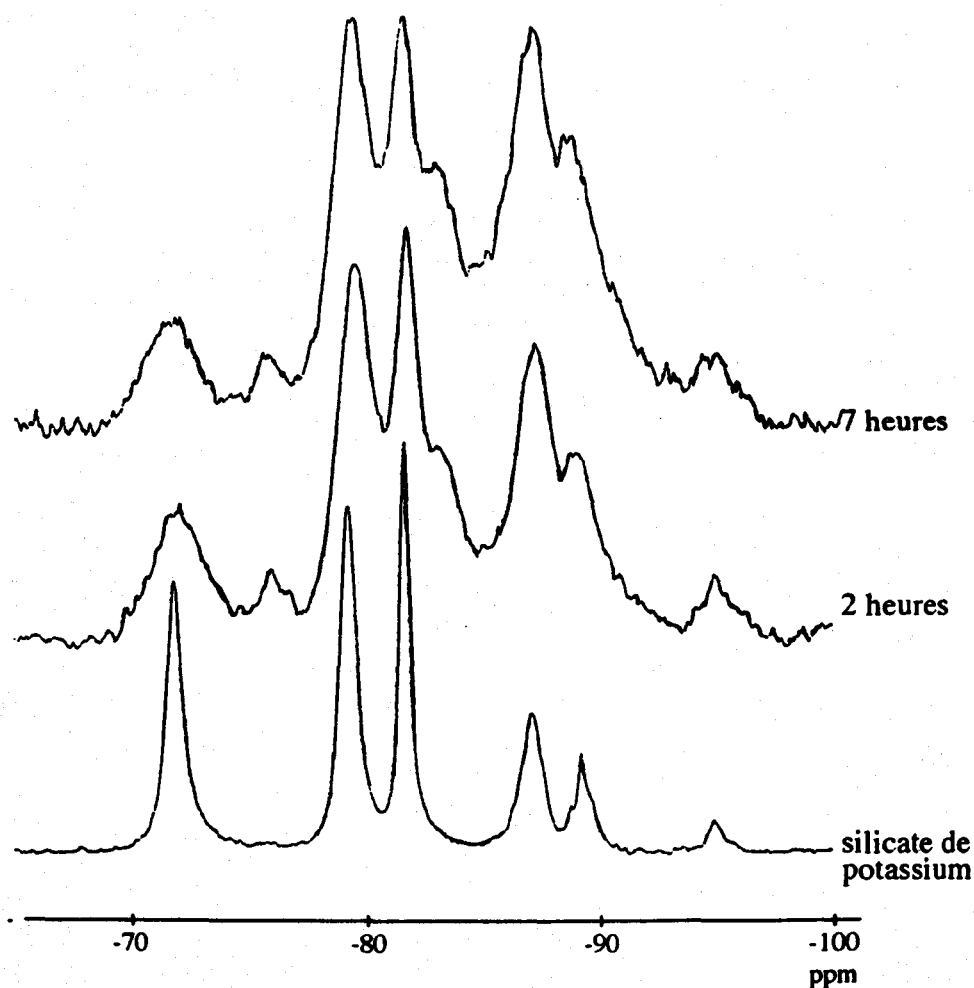


Figure 53 : RMN liquide du silicium des phases liquides AC-750/silicate en fonction du temps de contact t_c

Le tableau 12 présente les valeurs des concentrations en aluminium et en silicium mesurées par absorption atomique, dans les phases liquides obtenues pour des temps de contacts $t_c=2H$ et $7H$.

	concentration en Al (ppm)	concentration en Si (ppm)	Si/Al
SILICATE DE POTASSIUM	0	120000	
SILICATE DE POTASSIUM /AC-750 $t_c=2h$	11825	138500	11,7
SILICATE DE POTASSIUM/AC-750 $t_c=7H$	33790	144580	4,3

Tableau 12 : Mesure des concentrations en Al et en Si dans la phase liquide AC-750/Silicate de potassium

Ces valeurs indiquent une rapide mise en solution de l'aluminium. Cette mise en solution de l'aluminium se traduit sur les spectres par un élargissement important des signaux, et par l'apparition de nouveaux déplacements chimiques (tableau 13).

L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des signaux indique que l'atome de silicium est entouré d'atomes d'aluminium ce qui occasionne la formation d'unités $Si(nAl)$ (n =nombre d'atomes d'aluminium liés au silicium via les oxygènes) - ROY (1990).

FYFE (1983) ENGELHARDT (1982) montrent que dans les aluminosilicates lorsqu'un tétraèdre AlO_4 substitue un tétraèdre SiO_4 d'un composé silicate, l'atome de silicium voit alors son déplacement chimique augmenter de 4 à 5 ppm. Ce résultat peut nous permettre d'attribuer les nouveaux déplacements chimiques à -76,2 ppm et -83 ppm. Le signal à -76,2 ppm est attribué à l'atome de silicium en Q^1 du dimère $Si_2O_7^{6-}$, dans lequel un tétraèdre AlO_4 substitue un tétraèdre SiO_4^- . Nous obtenons par conséquent la formation du dimère $O_3SiOAlQ_3^{7-}$ (KINRADE, 1989). Cependant la formation de ce dimère (Si, Al) peut aussi être due à la condensation entre SiO_4^{4-} et $Al(OH)_4^-$.

	δ en ppm	Largeur à mi-hauteur en ppm	Mesure des rapports d'intensité		
			Q1/Q0	Q2/Q0	Q2/Q1
SILICATE DE POTASSIUM	-71,9----> Q0	0,7			
	-79,2----> Q1	0,55			
	-81,7----> Q1	0,4	2,3	0,9	0,4
	-87,1----> Q2	0,9			
	-89,2----> Q2	0,7			
	-94,2----> Q3	0,7			
SILICATE DE POTASSIUM + AC-750 $t_c=2H$	-72,0----> Q0	1,8			
	-76,2	1			
	-79,2----> Q1				
	-81,6----> Q1	----> 4	3,5	2,4	0,7
	-83,0				
	-87,0----> Q2	----> 3			
	-88,5----> Q2				
-94,8----> Q3	2				
SILICATE DE POTASSIUM + AC-750 $t_c=7H$	-71,8----> Q0	3			
	-76,2				
	-79,0----> Q1				
	-81,3----> Q1		4,1	4,3	1
	-83,0	----> 9			
	-87,0----> Q2				
	-88,1----> Q2				
-94,2----> Q3	1,8				

Tableau 13 : Résultats de la RMN du silicium 29 obtenus pour AC-750/Silicate de potassium

Le signal observé à -83 ppm se trouve à une fréquence de résonance supérieure de 4,1 ppm par rapport au signal observé pour l'atome de silicium présent dans le trimère linéaire $Q^1Q^2Q^1$ et qui possède un environnement en Q^2 . Ce signal peut être associé au silicium en Q^2 d'un nouveau trimère $O_3SiO(SiO_2)OAlO_3^{9-}$. La substitution d'un tétraèdre SiO_4 de bout de chaîne par un tétraèdre AlO_4 ne semble pas modifier le déplacement chimique du second atome de silicium possédant un environnement en Q^1 .

L'attribution des deux nouveaux déplacements chimiques ne reflète cependant pas la réactivité des espèces monomères (SiO_4^{4-}). Nous pensons que SiO_4^{4-} ne réagit pas

seulement avec $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ pour former les dimères $\text{O}_3\text{SiOAlO}_3^{7-}$. En effet, l'évolution de la variation des rapports d'intensité sont par ordre décroissant Q^2/Q^0 , Q^1/Q^0 et Q^2/Q^1 , ce qui signifie que les espèces moins condensées sont les plus réactives.

D'autre part, la forte diminution de l'intensité du signal pour le silicium en Q^0 nous laisse penser que les silicates monomères réagissent avec $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ pour former non seulement $\text{O}_3\text{SiOAlO}_3^{7-}$ mais surtout des aluminosilicates dans lesquels le silicium possède un environnement en $\text{Si}(n\text{Al})$. La formation de ces aluminosilicates est par conséquent la cause de l'élargissement des signaux entre -80 et -90 ppm. Cette zone de déplacement chimique correspond dans les aluminosilicates tridimensionnels aux déplacements chimiques du silicium possédant un environnement à $\text{Si}(3\text{Al})$ et $\text{Si}(4\text{Al})$.

III.2.2. RMN liquide de l'aluminium 27

Les spectres de la figure 54 de l'aluminium sont obtenus sur un spectromètre BRUKER-400-MSL à 104,263 MHz. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport à une solution aqueuse de chlorure d'aluminium (ANNEXE).

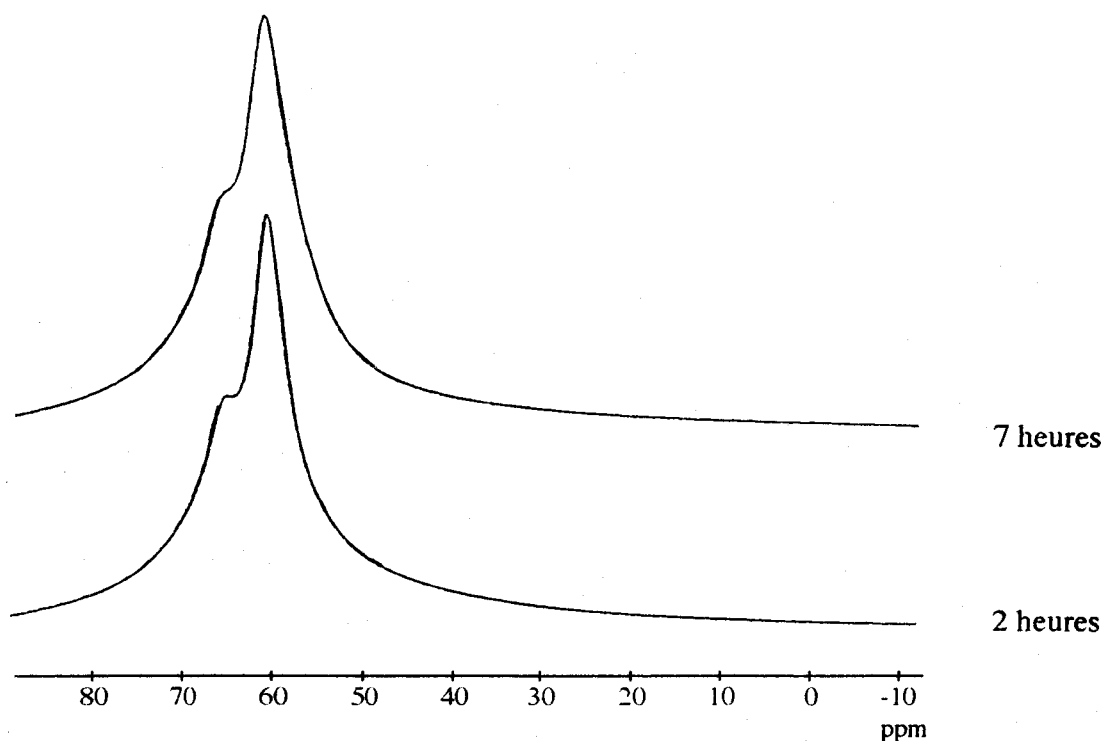


Figure 54 : RMN liquide de l'aluminium des phases liquides AC-750/silicate en fonction du temps de contact

Les spectres ne montrent pas de fréquence de résonance à 80 ppm, ce qui indique que l'aluminium ne se trouve pas sous forme d'aluminate libre. Par conséquent, l'aluminium mis en solution se trouve lié au silicium via les oxygènes. La formation des liaisons Si-O-Al se traduit par la présence des déplacements chimiques à 65 ppm et 60 ppm.

Pour cette attribution nous nous basons sur les résultats expérimentaux de MUELLER et HOEBBEL (1981) (tableau 14). Les conditions expérimentales utilisées ne permettent pas aux auteurs cités ci-dessus de caractériser l'atome d'aluminium en $Q^4(4Si)$.

Le déplacement chimique de ces groupes est généralement observé vers 55 ppm. Cependant, si l'on observe l'évolution du déplacement chimique de l'aluminium en fonction du nombre de liaisons avec l'atome de silicium (via les oxygènes), on remarque que pour chaque liaison Si-O-Al formée, l'atome d'aluminium voit son déplacement chimique diminuer de 5 ppm. Nous attribuons respectivement les déplacements chimiques à 60 ppm et 65 ppm aux atomes d'aluminium en $Q^4(4Si)$ et en $Q^3(3Si)$.

δ en ppm	Structure	
79,5	Q^0 tétraèdre AlO_4 isolé	$\begin{array}{c} \\ - Al - \\ \end{array}$
74,3	$Q^1(1Si)$, bout de chaîne	$\begin{array}{c} \equiv Si - O - Al - \\ \end{array}$
69,5	$Q^2(2Si)$, milieu de chaîne ou de cycle	$\begin{array}{c} \equiv Si - O - Al - O - Si \equiv \\ \end{array}$
64,2	$Q^3(3Si)$, chaîne branchée	$\begin{array}{c} \equiv Si - O - Al - O - Si \equiv \\ \\ O \\ \\ Si \\ / \backslash \end{array}$

Tableau 14 : Déplacements chimiques de l'atome d'aluminium en fonction de son environnement

III2.3. Caractérisation du gel AC-750/Silicate de potassium

Après centrifugation du mélange AC-750/Silicate, les deux surnageants ($t_c=2H$ et $t_c=7H$) sont disposés dans des tubes en polypropylène fermés. Seule la solution obtenue à $t_c=7H$ et possédant un rapport atomique Si/Al égal à 4,3 se transforme en gel à la température ambiante sans phénomène de synérèse (pas d'expulsion de liquide). Le gel obtenu est translucide. La formation du gel se produit plusieurs jours après avoir effectué la centrifugation.

Le spectre RMN du silicium 29 du gel présenté à la figure 55 ne montre pas de changement notable par rapport au spectre de la phase liquide correspondante. Par conséquent, le gel est également constitué de chaînes silicatées dans lesquelles l'atome de silicium se trouve en conformation Q^1 et Q^2 .

D'autre part nous ne pouvons confirmer l'hypothèse envisageant la formation d'unités $Si(3Al)$ et $Si(4Al)$. Si ces unités existent, elles sont de toute évidence en faible concentration, et ne sont donc pas à l'origine de la formation du gel.

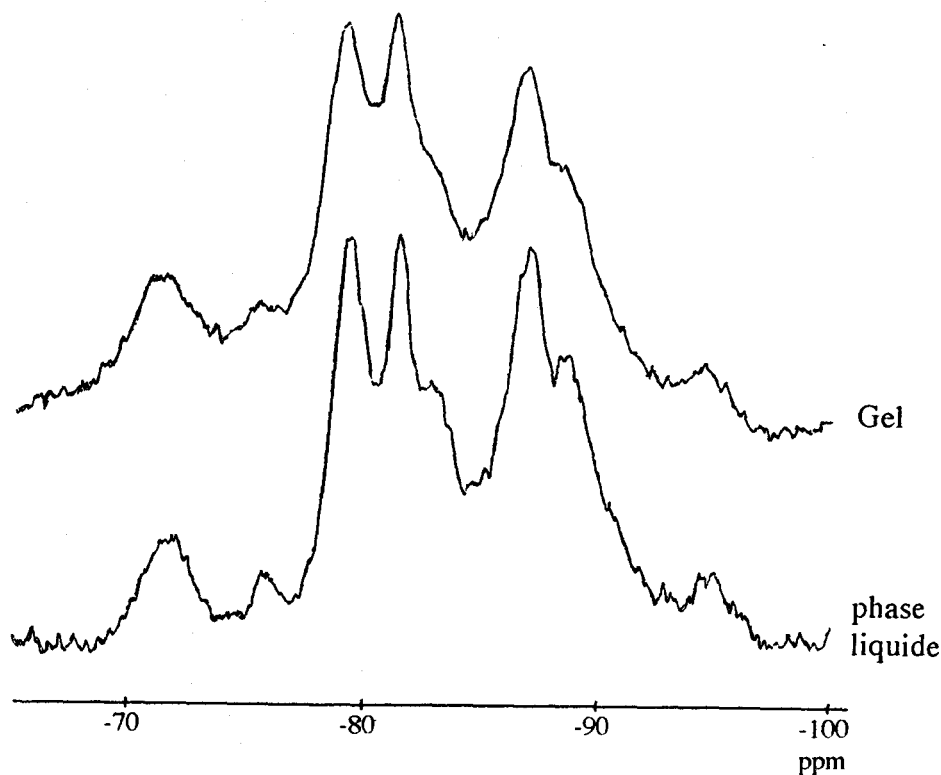


Figure 55 : RMN liquide du silicium 29 de la phase liquide AC-750/silicate ($t_c = 7H$) et du gel correspondant

La mesure des déplacements chimiques de l'atome d'aluminium (figure 56) indique que ce dernier se trouve uniquement engagé dans des liaisons Si-O-Al et que son environnement est en $Q^4(4Si)$. Ce résultat montre que la prise du gel s'accompagne d'une transformation des atomes d'aluminium possédant un environnement en $Q^3(3Si)$. Cette transformation se fait au profit d'un aluminium en $Q^4(4Si)$. Il semble donc que cet environnement soit nécessaire à la formation du gel aluminosilicate tridimensionnel.

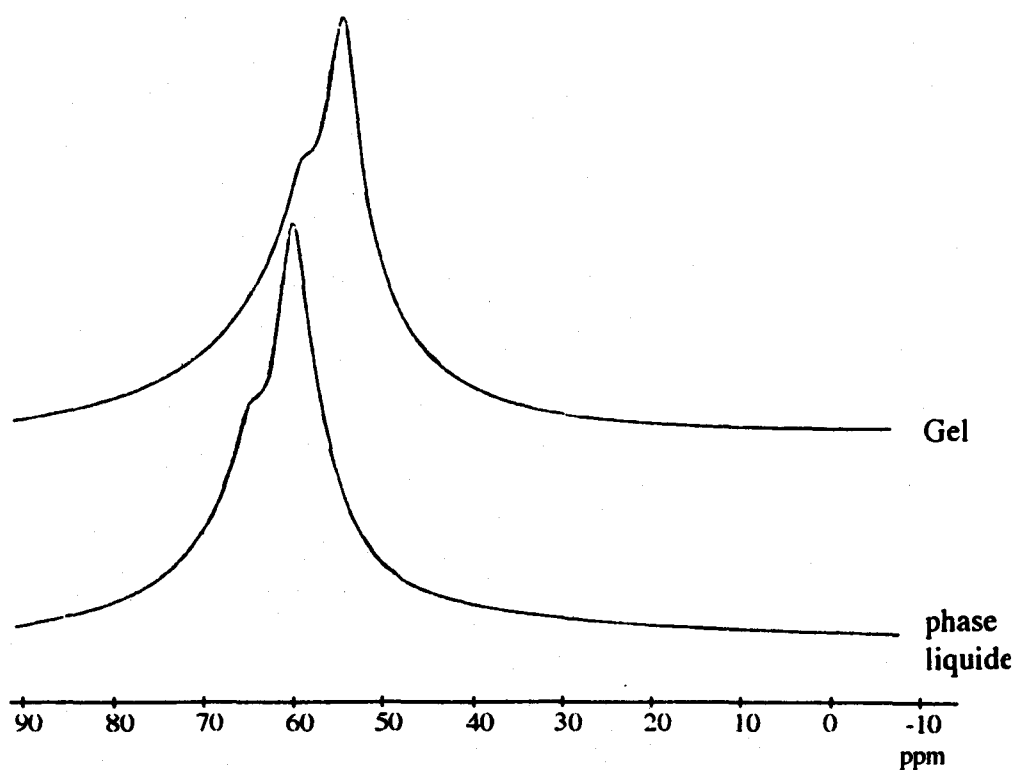


Figure 56 : RMN liquide de l'aluminium de la phase liquide AC-750/silicate (tc = 7H) et du gel correspondant

IV. ETUDE COMPARATIVE DES PHASES LIQUIDES AC-750/KOH-4,5 ET AC-750/SILICATE DE POTASSIUM

Dans les parties I. et II. du second chapitre nous montrons que l'attaque de l'AC-750 par KOH provoque la mise en solution de l'aluminium et du silicium qui favorise dans une première étape, la précipitation d'une phase aluminosilicate amorphe précurseur de zéolite. Dans ce cas l'aluminium et le silicium en solution sont respectivement représentés par les anions monomères $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$. Les concentrations en Al_2O_3 et SiO_2 lors de la précipitation sont respectivement de $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l et de $7 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Lorsque AC-750 réagit avec le métasilicate de potassium, la mise en solution de l'aluminium et du silicium devient très importante (figure IIIa). Après 7 heures de contact, il y a dissolution de 22,6% d' Al_2O_3 et 15% de SiO_2 de l'AC-750. Dans ce cas, la phase liquide ne donne pas lieu à une précipitation. L'aluminium qui ne se trouve plus sous la forme d'aluminates libres, est engagé avec les silicates mono, di et trimères pour former des complexes aluminosilicates solubles.

Par conséquent la formation de tels complexes semble être favorisée par une concentration initiale en SiO_2 élevée, mais également par la nature des anions silicates présents dans la solution.

L'instabilité de la phase liquide se traduit après quelques jours par sa gélification. La prise du gel apparaît liée à l'évolution de l'environnement de l'atome d'aluminium qui devient durant ce processus uniquement en $\text{Q}^4(4\text{Si})$.

Ces résultats qui montrent indiscutablement les évolutions dans la phase liquide après séparation ne doivent pas faire oublier que la centrifugation augmente la sédimentation et agit sur les matériaux colloïdaux.

CONCLUSION

La modélisation des deux kaolins calcinés à 750°C et 1000°C est en accord avec le mécanisme de séparation des couches tétraédriques de silicium et octaédriques d'aluminium lorsque les kaolins sont thermiquement activés.

En effet le kaolin calciné à 750°C possède un atome de silicium dont l'environnement est à la fois en Q^3 et en Si(1Al) (et dans certains cas en Si(2Al)), avec très peu de silicium en Q^4 (silice amorphe). L'atome d'aluminium possède plusieurs environnements Al^{IV} , Al^V , Al^{VI} . Lorsque le kaolin est calciné à 1000°C, le silicium est essentiellement dans un environnement en Q^4 et l'atome d'aluminium se trouve principalement engagé dans un spinelle (Si, Al) très riche en aluminium. Des traces de mullite sont également mises en évidence.

Dans le second chapitre nous avons comparé la réactivité à la température ambiante de ces deux kaolins calcinés qui possèdent des degrés de réarrangement différents, vis-à-vis de la potasse. Dans un premier temps, nous montrons que la différence de réactivité entre les deux kaolins se traduit par d'importants changements de comportement rhéologique. D'autre part, l'utilisation de la centrifugation comme technique de séparation nous permet de mettre en évidence le mécanisme de dissolution-condensation-floculation ce qui n'avait jamais été montré lors de la préparation des zéolites à partir des kaolins calcinés. Ce mécanisme est identique aux deux kaolins calcinés.

Cependant la mise en évidence de ce processus nous a amené à répondre à la question suivante : ce mécanisme est-il le seul qui intervienne dans l'activation alcaline des kaolins calcinés ?

La réponse à cette interrogation nous est donnée par l'étude des résidus solides de centrifugation. En effet parallèlement au processus de dissolution-condensation-floculation, un mécanisme d'hydroxylation-condensation est mis en évidence au cours de l'activation alcaline.

L'étude des résidus solides de centrifugation permet également d'expliquer les différences de comportement rhéologique des mélanges kaolins calcinés-solution de potasse. Cette différence est essentiellement due lorsque le kaolin est calciné à 1000°C, à la formation du spinelle riche en aluminium qui présente vis-à-vis de la potasse une plus grande stabilité que la silice amorphe. La stabilité du spinelle se traduit par une lente conversion de l'aluminium octaédrique en aluminium tétraédrique nécessaire pour la formation d'unités Si-O-Al (avec Al en position tétraédrique).

On peut donc retenir que l'activation alcaline est favorisée lorsque la quantité d'atomes d'aluminium en position octaédrique est minimale, d'où la nécessité de calciner le kaolin au dessus de 600°C afin de désorganiser sa structure et par conséquent, de diminuer considérablement sa teneur en atome d'aluminium de symétrie octaédrique. Lorsque le kaolin est chauffé au dessus de 950°C, la quantité d'atomes d'aluminium de symétrie octaédrique augmente de nouveau ce qui se traduit par une diminution de la réactivité.

Le mécanisme d'activation alcaline des kaolins calcinés que nous proposons s'effectue :

- en premier lieu en phase liquide grâce à une réaction de dissolution-condensation-floculation ;
- parallèlement en phase solide par une réaction d'hydroxylation-condensation.

Toutefois les faibles pourcentages de silicium et d'aluminium qui sont supposés passer en solution laissent entrevoir, lorsque les phases liquides et solides ne sont pas séparées, une très forte réactivité en surface.

Enfin, nous démontrons dans le troisième chapitre que le remplacement d'une solution de potasse par une solution de silicate en milieu basique modifie considérablement la rhéologie de nos systèmes.

L'observation et l'étude des environnements des atomes d'aluminium des phases liquides obtenues par centrifugation du système kaolin calciné/solution de silicate, permettent d'affirmer que lorsque le rapport Si/Al diminue, le mécanisme de prise en masse de ce système passe par une étape gel. Nous proposons dans ce cas que la condensation s'effectue essentiellement à partir des atomes de silicium en Q^0 . Par conséquent, la concentration dans la solution de ces atomes de silicium diminue alors que celle des aluminates augmente. Il est à noter que dans ce cas, la quantité d'aluminium est plus élevée que dans le cas de l'attaque par la potasse. Nous pouvons en déduire que le mécanisme réactionnel est une défloculation et que l'absence de floculat s'expliquerait par l'action défloculante des silicates ou d'une autre espèce condensée.

Cette étude ouvre la voie à de nouveaux procédés d'élaboration de matériaux par polycondensation inorganique.

BIBLIOGRAPHIE

- BARBY, D., GRIFFITHS, J.A.R. et PAWSON, D. (1977), "The modern inorganic chemicals industry" edited by R. Thompson (Chemical Society, London) p320.
- BARRER, R.M. et BAYNHAM, J.W. (1956), "The hydrothermal chemistry of the silicates. Part VII. Synthetic Potassium Aluminosilicates", J. Chem. Soc. (London), 2882.
- BARRER, R.M. et al (1972), "Chemistry of Soil Minerals. Part X, Hydrothermal Transformations of Metakaolinite in Potassium Hydroxide", J.C.S. Dalton, pp 1254 - 1259.
- BARRER, R.M., BEAUMONT, R. et COLELLA, C.J. (1974), "Characterization of synthetic zeolite (Na,Me₄N)-V" J. Chem. Soc. DALTON TRANS., 934.
- BRECK, D.W. (1974-a), Zeolite molecular sieves. Structure, Chemistry, Use. John Wiley and sons, p 731.
- BRECK, D.W. (1974-b), *ibid*, p 365.
- BRECK, D.W. (1974-c), *ibid*, p 286 et 358.
- BRINDLEY, G.W. et HUNTER, K. (1955), "Thermal Reactions of nacrite and the formation of metakaolin, γ -alumina and mullite", Mineral. Mag., 228, 574-584.
- BRINDLEY, G.W. et NAKAHIBA, M. (1959), "The Kaolinite-Mullite Reaction Series" : I.III, "J. Am. Ceram. Soc., 42 [7] 311-24.
- BRINKER, C.J., KEEFER, K.D., SHAEFER and ASHLEY, C.S. (1982), "Sol gel transition in simple silicates" J. Non. Cryst. solids, 48, pp47.
- BULLENS, M., DELMON, B. (1977), "Kinetic control of the formation of high temperature phases in the kaolinite-mullite reaction sequence", Bull. Soc. Chem. Belg., vol. 86 N° 6.

- CHAKRABORTY, A.K. et GHOSH, D.K. (1977), "Reexamination of the Kaolinite to Mullite reaction series". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 61, N° 3-4 pp 170-173.
- CHAKRABORTY, A.K. et GHOSH, D.K. (1988), "Synthesis and 980° C phase development of some mullite gels", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[11]978-87.
- CHAKRABORTY, A.K. (1992), "Supplementary alkali extraction studies of 980° C - Heated Kaolinite by X-ray diffraction analysis", *J. Mat. Science*, 27, 2075-2082.
- CHAUDHURI, S.P. (1969), "X-ray study of induced-mullitization of clay", *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 28, 24-30.
- COMER, J. J. (1961), "New Electron-optical Data on the Kaolinite-Mullite Transformation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 44[11]561-63.
- COMOFORO, J.E., FISHER, R.B. et BRADLEY, X.F. (1948), "Mullitization of kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 31, 1459.
- CULFAZ, A., SAND, L.B. (1973), "Mechanism of nucleation and cristallisation of zeolites from gels", *Advan. Chem. Ser.*, 121, 140-151.
- DELON, J.GF., VAUCQUELIN, M. (1982), "Utilisation des argiles des Charentes dans l'industrie céramique du bâtiment", *Bull. Mineral.*, 105, 557-570.
- DUTTA, P.K. et SIEH, D.C. (1986), "Crystallisation of zeolite A : A Spectroscopic Study", *J. Phys. Chem.*, 90, 2331-2334.
- ENGELHARDT, G., HOEBBEL, D., DARMAK, M., SAMOSON, A., LIPPMAA, E. (1982), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 484, 22.
- ENGELHARDT, G., MICHEL, D. (1987), "High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites", Wiley, New York.

- FLANIGEN, M. (1971). "Structural by analyses by Infrared spectroscopy", union Carbide corp., pp 80-117.
- FLANIGEN, M., GROSE, R.W. (1971), Adv. Chem. Ser., 101, 76.
- FREUND, V.F. (1967), "Infra-red spectra of kaolinite, metakaolinite and Si-Al-spinel", Ber. Dtsch. Keram. Ges, 44, H8.
- FREUND, E. (1974). Thèse. Paris VI.
- FYFE, C.A., THOMAS, J.M., KLINOWSKI, J., GOBBI, G.C. (1983), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22, 259.
- GLASS, H.D. (1954), "High temperature phases from kaolinite and halloysite", Amer. Mineral., 3a, 193-207.
- GUTH, J.L., CAULLET, P., JACQUES, P. et WEY, R. (1980), "Contribution à l'étude du mécanisme de formation des zéolites. IV. Mise en évidence de complexes aluminosilicates dans les solutions aqueuses basiques contenant des cations sodium par spectrométrie Raman-Laser", Bull. Soc. chimique de France, N° 3-4, I-121-126.
- GUTH, J.L. et CAULLET, P. (1986), "Mise au point, synthèse des zéolites. Perspectives d'avenir", Journal de Chimie Physique, 83, N° 3.
- HARRIS, R.K. et NEWMAN, R.H. (1977), "²⁹Si NMR studies of aqueous silicate solutions", J. Chim. Soc., Faraday II, 73, 1153.
- HARRIS, R.K., KNIGHT, C.T.G. (1983), J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 79, 1525-1539.
- HIGGINS, J.B. et WOESSNER, D.E. (1982), "²⁹Si, ²⁷Al et ²³Na NMR spectra of framework silicates (abs), EOS, 63, 1139.
- ILER, R. (1977), "The chemistry of silica" (John Wiley, New York).

INFORMATION CHIMIQUE, N° 243, Nov. 83, pp 287-298.

IWAI, S., TAGAI, M. et SHIMAMUNE, T. (1971), "Procedure for dickite structure Modification by dehydration", *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27[1] 248-50.

JOHNS, W.D. (1953), "High temperature Phase changes in Kaolinite", *Mineral. Mag.*, 30[222] 186-98 (1953).

JOUENNE, C.A. (1984), *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Editions Septima. Paris., p 281-282.

JOUENNE, C.A. (1984-b), *ibid*, p 249.

KACIREK, H., LECHERT, H. (1975), *J. Phys. Chem.*, 79, 1589.

KHATAMI, H., SZYMANSKI, H.A. (1971), *Adv. Chem. Series*, 101, 201.

KINRADE, S.D. et SWADDLE, T.W. (1989), "direct detection of aluminosilicate species in aqueous solution by silicon-29 and aluminium-27 NMR spectroscopy", *Inorg. Chem.*, 28, 1952-1954.

KINSEY, R.A., KIRKPATRICK, R.J., HOWER, J., SMITH, K.A. et OLDFIELD, E. (1985), "High resolution aluminium-27 and silicon-29 NMR spectroscopic study of layers silicates, including clay minerals", *American Mineralogist*, 70, 537, 548.

KIRKPATRICK, R.J., SMITH, K.A., SCHRAMM, S., TURNER, G., YANG, W.H. (1985), "Solid-state NMR spectroscopic of minerals", *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 13, 29, 47.

KLINE, A.A. et MICHAEL, E.M. (1991), "Sol-gel Kinetics Followed by cylindrical attenuated Total Reflectance Infrared spectroscopy", 74 (10), 2559-63.

- KOMARMEMI, S. et ROY, R., "Solid state ^{27}Al and ^{29}Si MAS-NMR of aluminosilicate gels", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[3], C-42-C-44.
- KOSORUKOV, A.A. et NADEL, L.G. (1989), "The K_2O -Kaolinite H_2O system under hydrothermal conditions at 200-400° C", *Russian Journal of inorganic chemistry*, 34(4).
- KRISHNA MURTHY, M., KIRBY, E.M. (1961), "Infrared study of compounds and solid solutions in the system-Lithia-Alumina-Silica". *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 45, N° 7.
- LANGILLE, B., NGUYEM, D., BERNT, J.O., VEINOT, E., MURTHY, K. (1991), "Mechanism of deshydration and intumescence of soluble silicates", *J. Mat. Sci.*, 26, 695-703.
- LE CHATELIER, M.H. (1887), "De l'action de la chaleur sur les argiles", *Bull. Soc. Fr. Minérale*, 10, 204-11.
- LEMAITRE, A., LEONARD, J. et DELMON, B. (1982), "Le mécanisme de la transformation thermique de la métakaolinite", *Bull. Minéral.* 105, 501-507.
- LIPPMAA, E., MAGI, M., SAMOSON, A., ENGELHARDT, G. et GRIMMER, A.R. (1980), "Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR", *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4889.
- LIPPMAA, E., MAGI, M., SAMOSON, A., TARMARK, M. et ENGELHARDT, G. (1981), "Investigation of the structure of zeolites by solid-state high resolution ^{29}Si NMR spectroscopy", *Journal of the American Chemical Society*, 103, 4992-4996.
- LIPPMAA, E., SAMOSON, A. et MAGI (1986), "High-resolution ^{27}Al NMR of aluminosilicates", *Journal of the American Chemical Society*, 108, 1730-1735.
- LOEWENSTEIN, W. (1954), "The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates", *American Mineralogist*, 39, 92-96.

- LOPEZ, T., ASOMOZA, M., RAZO, L. et GOMEZ, R., "Study of the formation of silicoaluminates by the sol-gel method, by means of IR, DTA and TGA", *J. Non-Cryst. solids*, 108, 45-48.
- Mac KENZIE, I.W.M., BROWN, R.H. MEINHOLD et M.E. BOWDEN, (1985), "Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ^{29}Si et ^{27}Al Solid State Nuclear Resonance : I, Metakaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[6]293-97.
- Mac NICOL, B.D., POTT, G.T. et LOOS, K.R. (1973), "Spectroscopic studies of zeolite synthesis : Evidence for a solid-state mechanism", *J. Phys. Chim.*, 76, 3388.
- MADANI, A., AZNAR, A., SANZ, J., SERRATO, J.M. (1990), " ^{29}Si , ^{27}Al NMR study of zeolite formation from alkali leached kaolinite. Influence of thermal preactivation", *J. Phys. Chem.*, 94, 760-769.
- MAZUMDAR et MUKHERJEE, (1983), "Structural Characterization of the spinel phase in the Kaolin-Mullite Reaction Series through Lattice Energy", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[9] 610-612.
- MEINHOLD, B.H., Mac KENZIE, K.J.D., BROWN, I.W. (1985), *J. Mater. Sci. Letter*, 4, 163.
- MILKEY, R.G. (1960), *Amer. Mineralogist*, 45, 990.
- MUELER, D., GESSNER, W., BEHRENS, H.J. et SCHELER, G. (1981), "Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution ^{27}Al NMR", *Chemical Physics Letter*, 79, 59-62.
- MURAT, M. et BACHIORRINI, A. (1982), "Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin", *Bull. Minéral.*, 105, 543-555.
- MURAT, M., AMOKRANE, A., BATISDE, J.P. (1990), "Synthèse des zéolites à partir des

produits d'activation thermique de la kaolinite. Rôle des caractéristiques structurales et minéralogiques du minéral de départ", C. R. Aca. Sci. Paris, t-310, Série II, p.1725-1730.

- NICHOLS, K.E.L. (1972), "The CO₂-silicate process in foundries" (British Cast Iron Research Association, Birmingham).
- OKADA, K., OTSUKA, et OSSAKA, J. (1986), "Characterization of spinel Phase formed in thekaolinite-Mullite Thermal Sequence", J. Am. Ceram. Soc., 69|10| C-251-C-253 (1986).
- PAMPUCH, R. (1965), "Infrared Study of Thermal Transformations of Kaolinite and the Structure of Metakolinite", Pr. Mineral., 6, 53-70.
- PERCIVAL, H.J., DUCAN, J.F. et FOSTER, P.K. (1974), "Interpretation of the kaolinite - Mullite Reaction Sequence forme Infrared Absorption Spectra", J. Am. Ceram. Soc., 57|2| 57-61.
- PIRIOU, B. et Mac MILLAM, P. (1983), "Ordre et spectroscopie vibrationnelle de silicates", Bull. min., 106, 23-32.
- RICHARDSON, H.M. (1950), "X-rag identification and crystal structures of clay minerals", G. W. BRINDEL. ed.. Chapter III. Mineralogical Society, London, 76-86.
- ROCHA, J. et KLINOWSKI, J. (1990-a), "²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Studies of the thermal Transformation of kaolinite". Phys. Chim. Minerals. 17 : 179-186.
- ROCHA, J., ADAMS, J.M., KLINOWSKI, J. (1990-b), "The rehydration of metakaolinite to kaolinite : Evidence from solid-state NMR and cognate technique". J. of solid state chemistry. 89. 260-274.
- ROY, R., KOMARNEMI, S., SELVARAJ, U. (1990), "Synthesis of glass-like Cordierite from metal akkoxides and characterization by ²⁷Al and ²⁹Si MAS-NMR". J. Am. Ceram.

Soc., 73[12]3663-69.

RUSKIN, K. et CIHLAR, J. (1981), AFS Int. CastMet. J.6, 56.

SANZ, J., MADANI, A. et SERRATOSA, J.M. (1988), "Aluminium-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation", J. Am. Ceram. Soc., 71[10] C-418-C-421.

SCHMIDT, H., SCHOLZE, H. et KAISER (1984), 63, pp 1.

SLADE, R.C.T., DAVIES, T.W. (1990), "The mechanism of kaolinite Dehydroxylation followed by High Resolution ^{27}Al and ^{29}Si NMR", Colloids and surfaces, 36, 119-125.

SMITH, J.V., BLACKWELL, C.S. (1983), "NMR of silica polymorphs", Nature 303, 223-225.

SONUPARLAK, B., SARIKAYA, M. et AKSAY, I. (1987), "Spinel phase formation during the 980° C exothermic reaction in the Kaolinite to Mullite Reaction series", J. Am. Ceram. Soc., 70[11] 837-42.

SRIKRISHNA, K., THOMAS, G., MARTINEZ, R. et CORAL, M.P. (1990), "Kaolinite-Mullite Reaction Series : A TEM Study", J. Mater. Sci., 25; 607-12.

STUBICAN, U.S. (1961), "Interaction of ions in complex crystals as shown by infrared spectroscopy", Miner. Ind., 33[2], 1-6.

TARTE, P. (1967), "Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra", Spectrochim. Acta., 19[1] 25-47.

TOMURA, S. SHIBASAKI, Y., MIZUTA, H. et MAEDA, T. (1986), "Exsolution of Mullite from spherical Kaolinite", Yogyo Kyokaishi, 94 [8]917-21.

TSCHEISCHWILI, L., BUSSEM, W., WEYL, W. (1939), "About Metakaolin", Ber. Dtsch. Keram. Ges., 20 [6] 249-76.

WATANABE, T., SHIMIZU, H., NAGASAWA, K. et MASUDA, A. SAITOS, H. (1987), "²⁹Si and ²⁷Al MAS/NMR Study of the Thermal Transformations of kaolinite", Clays Minerals (1987), 22, 37-48.

WOLF, F., FUERTIG, H. (1966), HAEDICKE, V., "Kinetics of ion-exchange on synthetic type A zeolites", chem. Tech., 18, 524.

ZHDANOV, S.P. (1971), Adv. Chem. Ser ; (Molecular Sieve Zeolites) I, 101, 20.

ANNEXE

PARAMETRES EXPERIMENTAUX UTILISES EN RMN

RMN DU SOLIDE

²⁹Si :

*Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER CXP-100 à 19,87 MHZ.

*Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS (Tétraméthyl silane).

*La vitesse de rotation est comprise entre 3000 et 3500 HZ.

*La durée des impulsions est de $3 \cdot 10^{-6}$ s.

*Le temps observé entre deux pulses est de 2s.

*Le nombre d'accumulation est de 4000.

²⁷Al :

*Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER MSL-500 à 130,29 MHZ.

*Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport à une solution de nitrate d'aluminium 3 M(pH=0,5).

*La vitesse de rotation est de 15000 HZ.

*La durée des impulsions est de $6 \cdot 10^{-6}$ s.

*Le temps observé entre deux pulses est de 1s.

*Le nombre d'accumulation est de 1200.

RMN LIQUIDE

²⁹Si :

*Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER AM-400 à 79,49 MHZ.

*Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS (Tétraméthyl silane).

*La durée des impulsions est de $8 \cdot 10^{-6}$ s.

*Le temps observé entre deux pulses est de 2,87 s.

*Le nombre d'accumulation est de 2500

²⁷Al :

*Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER AM-400 à 104,26 MHZ.

*Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport à une solution de nitrate d'aluminium 3 M(pH=0,5).

*La durée des impulsions est de $15 \cdot 10^{-6}$ s.

*Le temps observé entre deux pulses est de $82 \cdot 10^{-3}$ s.

*Le nombre d'accumulation est de 4000.

