Valorisation de résidus d'exploitation d'argiles dans des applications industrielles et environnementales

Lydia Armond Muzzi

▶ **To cite this version:**

Lydia Armond Muzzi. Valorisation de résidus d'exploitation d'argiles dans des applications industrielles et environnementales. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL018N . tel-01752839

HAL Id: tel-01752839

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752839

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ecole Doctorale RP2E
(Ressources, Produits, Procédés
et Environnement)

Laboratoire Environnement et
Minéralurgie
UMR INPL-CNRS 7569

Thèse en Co-Tutelle

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'I.N.P.L.

Spécialité : Géosciences

(Sciences des Matériaux et Matières Premières)

par

Lydia Armond MUZZI Pierantoni Brandão

Valorisation de résidus d'exploitation d'argiles dans des applications industrielles et environnementales

---

Soutenue publiquement le 30 mars 2007 devant la commission d'examen :

JURY

Jocelyne BRENDLE	Professeur Université de Haute Alsace	Rapporteur
François MARTIN	Professeur Université de Toulouse	Rapporteur
Antonio C. Vieria COELHO	Prof. Université de São Paulo, Brésil	Rapporteur
José Fernando de PAIVA	Prof. Univ. Fédérale d'Ouro Preto, Brésil	Rapporteur
Jacques YVON	Prof. LEM, Vandoeuvre-lès-Nancy	Directeur de Thèse
Angélica F. D. C. VARAJÃO	Prof. Univ. Fédérale d'Ouro Preto, Brésil	Directrice de Thèse

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu d'avoir eu ROSANA comme sœur et amie. Elle est la moitié exacte de mon être.

Tu sais je vais t'aimer

« Tu sais je vais t'aimer
Même sans ta présence
Je vais t'aimer
Même sans espérance
Je vais t'aimer
Tous les jours de ma vie

Dans mes poèmes j'écrirai
C'est toi que j'aime
C'est toi que j'aimerai
Tous les jours de ma vie

Eu sei que vou chorar...
A cada ausência tua
Eu vou chorar
Mas cada volta tua
Há de apagar
O que esta tua ausência me causou
Eu sei que vou sofrer
A eterna desventura de viver
A espera de viver ao lado teu
Por toda minha vida.

Tu sais je vais pleurer
Quand tu t'éloigneras
Je vais pleurer
Mais tu me reviendras
Et j'oublierai
La douleur de l'ennui
Tu sais je souffrirai
A chaque instant d'attendre
Je souffrirai
Mais quand tu seras là
Je renaîtrai
Tous les jours de ma vie
Por toda minha vida. »

Un jour on va se retrouver !!!

Vendredi dernier c'était ton anniversaire et je voudrais t'offrir comme cadeaux d'anniversaire ma thèse.

Elle est pour toi….. Neves!

Ela é para você…. Neves!

Merci à mes parents Tasso et Lenir et à mes sœurs Leida, Rosana et Thassiana, je suis fière de faire partie de cette merveilleuse famille. Merci pour toujours ! Merci à ma grande-mère Edla.

Merci, André mon amour pour toute l'éternité. Merci à la famille Pierantoni Brandão et à Judith.

Merci à Angélica et à Jacques, mes directeurs de thèse, pour m'avoir fait confiance dans la réalisation de ce travail.

Je remercie Messieurs Jacques Yvon, directeur du Laboratoire Environnement et Minéralurgie, et Fabien Thomas, directeur-adjoint du L.E.M., de m'y avoir accueillie.

Merci à chacun de vous pour vos soutien, amitié et pour les moments inoubliables partagés pendant mon séjour en France : Alain, Alliance, Allan et Séverine, Amal, Amel, Angelina, Bruno, Caroline, Catalina, Catherine, Céline, Charles, Christian, Christine, Christophe et Stéphanie, Cristelle, Delphine et Marie-Claire, Du et Bruno et Guilherme, Edésio et Walter, El Aïd, Ela et Jerzy, Elena, Elisabeth et François et la famille Schouller, Elise et Karim et famille Rotureau, Emmanuelle et Manuel et Nicolas et Zoé, Eric, Estelle et la famille Sorrenti, Fréderic Diot, Fréderic Villiéras, Guirec, Guillaume, Inès, Inna et Lev, Isabelle et Olivier et Gwenola et Maël, Jamil, Jean-Luc, Jean-Claude et Marie-Odile, Jean-Pierre Sagou, Jean-Pierre Sarteaux, Jaafar et sa famille, Jérôme, Jie, Jin, Karine et François, Laurent, Marie-Claude, Martine Galmiche, Martine Gomez, Mukendi, Nathalie, Nicole, Odile et Alice et Carole, Pascal, Philippe de Donato, Philippe Marion et Françoise et Ismaël, Rahma, Robert, Solange et Nadia, Tatiana et Marine, Thérèse, Yekkoni, Yves, Zoulikha.

Je remercie mes amis du Departamento de Quimica-CEFET de Ouro Preto pour leur soutien et leur disponibilité: Alair, Caio, Domingos, Idelfonso, Juca, Lucas, Roque, Soraya, Xavier.

Merci au Departamento de Geologia d'Universidade federal de Ouro Preto, specialement : César Chicarino, Paulo de Tarso, Edinho et mes collègues de pos-graduação.

Merci à Magnestia S.A., à Arnaldo Lentini pour le support technique, les échantillons d'Uberaba et le déplacement jusqu'au gisement.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS iii
SOMMAIRE v
LISTE DES FIGURES viii
LISTE DES TABLEAUX xii
RESUME 1
ABSTRACT 3
1 - INTRODUCTION 5
1.1 – LES PRODUITS LATERITIQUES ET LEUR UTILISATION 5
1.2 – ASPECTS ECONOMIQUES 9
1.3 – LE CADRE GÉOLOGIQUE 11
1.4 – OBJECTIFS 15
2 - MATERIAUX ETUDIÉS ET MÉTHODES ANALYTIQUES 17
2.1 – MATERIAUX ETUDIÉS 17
2.2 – PREPARATION DES ECHANTILLONS ET METHODES ANALYTIQUES 21
2.2.1 – Préparation des échantillons 21
2.2.2 – Méthodes Analytiques 22
2.2.2.1 – Diffraction des Rayons –X 22
2.2.2.2 – Spectrométrie Infra-Rouge 22
2.2.2.3 – Analyses Thermogravimétrique (ATG) et Thermique Différencielle (ATD) 22
2.2.2.4 – Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDS) 23
2.2.2.5 – Microscopie Electronique à Transmission (MET) 23
2.2.2.6 – Analyses Chimiques d'éléments majeurs 23
2.2.2.7 – Analyse texturale. 23
2.2.2.8 – Granulométrie 24
2.2.2.9 – Détermination de la Capacité d'Echange Cationique 24
3 - LES ZÉOLITES 26
3.1 – INTRODUCTION 26
3.2 – STRUCTURE ET PROPRIETÉS DES ZÉOLITES 27
3.3 – LA PROCEDURE DE SYNTHÈSE 32

3.4 – UTILISATION DES ZÉOLITES 34
4 - MINÉRALOGIE ET PROPRIÉTÉS STRUCTURALES 37
4.1 – DIFFRACTION DES RAYONS-X 37
4.2 – SPECTROSCOPIE INFRAROUGE 43
4.3 – ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUE ET THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE 47
5 - ANALYSES CHIMIQUES ET CARACTÉRISATION DE PHASES AU MEB ET MET .. 52
5.1 – ANALYSES CHIMIQUES 52
5.2 – CARACTÉRISATION DES DIFFÉRENTES PHASES PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) ET MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION (MET) 58
5.2.1 – MEB 58
5.2.1.1 – Électrons secondaires 59
5.2.1.2 – Électrons rétrodiffusés 59
5.2.2 – MET 60
5.2.3 – Microanalyse: EDS 60
5.2.4 - Caractérisation par microscopie électronique à transmission : 61
5.2.4.1 - Echantillons MistAL (kaolin de départ) et MistALcal: 61
5.2.4.2 – Échantillons MistAL 24h à 144h: 62
5.2.4.3 - Echantillons MistCP (kaolin de départ) et MistCPcal: 65
5.2.4.4 – Échantillons MistCP 24h à 144h : 67
5.2.5 - Caractérisation par microscopie électronique à balayage 70
5.2.5.1 - Echantillons MistAL (kaolin de départ) et MistALcal: 70
5.2.5.2 – Échantillons MistAL 24h à 144h: 71
5.2.5.3 - Echantillons MistCP (kaolin de départ) et MistCPcal: 74
5.2.5.4 – Échantillons MistCP 24h à 144h: 74
6 - CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES 77
6.1 – MÉTHODE EXPERIMENTALE 77
6.1.1 – Adsorption à l'interface gaz-solide 77
6.1.1.1 – Principe 77
6.1.1.2 – Méthodes de traitement 78

6.2 – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 80
6.2.1 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K 81
6.2.2 – Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau à 303K 82
6.2.3 – Calcul de la surface spécifique par la méthode BET 83
6.2.4 – Estimation de la microporosité 84
6.2.5 – Isotherme d'adsorption de dioxyde de carbone (CO_2) à 300K 86
6.3 – GRANULOMÉTRIE PAR DIFFRACTION LASER 87
6.4 – CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE 90
6.4.1 - Données générales. 90
6.4.2 - Détermination de la capacité d'échange. 91
6.4.3 - Adsorption de cations métalliques par échange d'ions. 93
7 - CONCLUSION 109
8 - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 113
9 - ANNEXE 123
Tentatives de séparation kaolinite-Gibbsite sur le matériel d'Uberaba 123
a - Fondements 123
b - Résultats des essais de floculation sélective. 124
c - Essai fondé sur les différences de mobilité électrophorétique 126
d - Essais de séparation par électrophorèse 127
e - Construction d'une cellule de séparation électrophorétique 128
f - Résultats de la séparation 133
g - Interprétations et propositions. 134

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 – Localisation du Brésil avec les 3 dépôts mineraux étudiés. 7
Figura 1.2 - Localisation des 3 dépôts étudiés au Brésil. 8
Figure 1.3 – Dépôt de Água Limpa, Quadrilátero Ferrífero, état de Minas Gerais. 12
Figure 1.4 – Dêpot de Rio Capim, état du Pará. 13
Figure 1.5 – Dêpot de Fazenda Cocal, plateau Uberaba, état de Minas Gerais..... 14
Figure 2.1 – Dépôt minéral de Rio Capim, Pará, Brésil-(Barbosa E.M. 2002). 18
Figure 2.2 – Dépôt minéral d'Água Limpa, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brésil-(Santos M.C. 2003)...... 19
Figure 2.3 – Dépôt mineral de Uberaba, Minas Gerais, Brésil...... 20
Figure 3.1 – Exemple de structure d'une zéolite...... 27
Figure 3.2 – Unités de construction secondaire des zéolites 28
Figure 4.1 – Diffractogrames-X des échantillons de départ de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil. M=mica ; K=kaolinite, Q=quartz ; G=gibbsite ; R=rutile ; MistAL=échantillon naturelle ; MistALcal=échantillon calcinée (chaufée à 800ºC pendant 3 heures)...... 38
Figure 4.2 – Diffractogrames-X des échantillons de départ de Rio Capim, Pará, Brésil. K=kaolinite ; A=anatase ; MistCP=échantillon naturelle ; MistCPcal= échantillon calcinée (chaufée à 800ºC pendant 3 heures)..... 38
Figure 4.3 – Diffractograme-X de zéolite synthetisée en 24 heures, à partir du matériel de Água Limpa...... 39
Figure 4.4 – Diffractograme-X de zéolite synthetisée en 24 heures, à partir du matériel de Rio Capim. 40
Figure 4.5 – Diffractogrames-X des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil...... 41
Figure 4.6 – Diffractogrames-X des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Rio Capim, Pará, Brésil. 42
Figure 4.7 – Spectres infrarouge des échantillons de départ de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil...... 45
Figure 4.8 – Spectres infrarouge des échantillons de départ de Rio Capim, Pará, Brésil...... 46
Figure 4.9 – Spectres infrarouge des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil...... 46

Figure 4.10 – Spectres infrarouge des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Rio Capim, Pará, Brésil. *47*
Figure 4.11 – ATD des échantillons de départ de Água Limpa et Rio Capim, Brésil. *49*
Figure 4.12 – ATD des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil. *49*
Figure 4.13 – ATD des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Rio Capim, Pará, Brésil. *50*
Figure 4.14 – ATG des échantillons de départ de Água Limpa et Rio Capim, Brésil. *50*
Figure 4.15 – ATG des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil. *51*
Figure 4.16 – ATG des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Rio Capim, Pará, Brésil. *51*
Figure 5.1 – Rapport molaire Si/Al pour les deux séries des zéolites synthétisées. *54*
Figure 5.2 – Perte au feu pour les zéolites synthétisées. *55*
Figure 5.3 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de TiO_2 contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h. *55*
Figure 5.4 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de Fe_2O_3 contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h. *55*
Figure 5.5 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de Na_2O contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h. *56*
Figure 5.6 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de K_2O contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h. *56*
Figure 5.7 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de SiO_2 contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h. *57*
Figure 5.8 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de Al_2O_3 contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h. *57*
Figure 5.9 – Schéma illustrant l'interaction électrons-matière *58*
Figure 5.10 – Images MET correspondant à MistAL (A et B) ; MistALcal (C et D) ; MistAL24h (E et F) ; MistAL48h (G et H). *63*
Figure 5.11 – Images MET correspondant à MistAL72h (I et J); MistAL96h (K et L); MistAL120h (M et N); MistAL144hh (O et P). *64*

Figure 5.12 – Images MET et spectres correspondant à un échantillon de la série MistAL avant (A) et après (B) le dégât d'irradiation..... 65
Figure 5.13 – Images MET correspondant à MistCP (A et B); MistCPcal (C et D) ; MistCP24h (E et F); MistCP48h (G et H).... 66
Figure 5.14 – Images MET correspondant à MistCP72h (I et J), MistCP96 (K et L), MistCP120h (M et N).... 68
Figure 5.15 – Images MET correspondant à MistCP120h (M et N), MistCP144h (O et P)..... 69
Figure 5.16 – Cartographies X montrent les répartitions de Si, Na et Al dans le zéolite MistCP48h.... 69
Figure 5.17 – Cartographies X montrent les répartitions de Si, Na et Al dans la zéolite MistCP120h.... 70
Figure 5.18 – Images MEB d'échantillon MistAL (A et B) ; MistALcal (C et D).... 71
Figure 5.19 – Images MEB correspondant à MistAL24h (E et F) et MistAL48h (G et H) et MistAL72h (I et J).... 72
Figure 5.20 – Images MEB correspondant à MistAL96h (K et L) et MistAL120h (M et N) et MistAL144h (O et P). 73
Figure 5.21 – Images MEB d'échantillon MistCP (A et B) ; MistCPcal (C et D).... 74
Figure 5.22 – Images MEB correspondant à MistCP24h (E et F) et MistCP48h (G et H) et MistCP72h (I et J). 75
Figure 5.23 – Images MEB correspondant à MistCP96h (K et L) et MistCP120h (M et N) et MistCP144h (O et P).... 76
Figure 6.1 – Représentation schématique du principe de la méthode t-plot.... 80
Figure 6.2 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K (A) : MistAL ; (B) : MistCP.... 81
Figure 6.3 – Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau à 303K (Origines des absisses décalées). 82
Figure 6.4 – Transformées BET à partir des isothermes à l'azote. 83
Figure 6.5 – Transformées BET à partir des isothermes à la vapeur d'eau.... 83
Figure 6.6 – Représentation en t-plot pour MISTAL144h, à l'azote (A) et à l'eau (B) 85
Figure 6.7 – Isothermes d'adsorption de CO_2 à 77K, pour MistAL144h. 86
Figure 6.8 – Tracé à partir de la relation de Dubinin Log Vads = Log Vo - D(Log[P/P0])2 87

Figure 6.9 - Granulométrie laser sur les échantions MistAL24 à 144h (A) et MistCP24 à 144h (B) après 2 minutes de ultrasons. *89*
Figure 6.10: Rétention (%) de Cd^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact. *102*
Figure 6.11: Rétention (%) de Cu^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact. *103*
Figure 6.12: Rétention (%) de K^{+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact. *104*
Figure 6.13: Rétention (%) de Mg^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact. *105*
Figure 6.14: Rétention (%) de Pb^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact. *106*
Figure 6.15: Rétention (%) de Zn^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact. *107*
Figure 6.16 - Rétention (%) de Hg^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact. *108*
Figure I – Diffractogrames-X des échantillons correspondants à l'échantillon L8UB, Uberaba, Minas Gerais, Brésil. *124*
Figure II – Diffractogrames-X des échantillons correspondants à l'échantillon L7UB, Uberaba, Minas Gerais, Brésil. *125*
Figure III – Spectre infrarouge des échantillons correspondants à l'échantillon L8UB, Uberaba, Minas Gerais, Brésil. *125*
Figure IV – Spectre infrarouge des échantillons correspondants à l'échantillon L7UB, Uberaba, Minas Gerais, Brésil. *126*
Figure V – Schéma de fonctionnement de la cellule. *127*
Figure VI– Plan de la base da la cellule en aluminium *128*
Figure VII– Plan du bouchon de la cellule en polypropyléne *129*
Figure VIII– Plan du bouchon de la cellule en laiton *130*
Figure IX– Plan du corps de la cellule en polypropyléne *131*
Figure X – Plan du coté de la cellule en aluminium *132*

Figure XI – Graphique de mobilité x pH pour l'échantillon L8UB ulilisant KNO_3 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3} mol/L. 133
Figure XI – Graphique de mobilité x pH pour l'échantillon L7UB ulilisant KNO_3 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3} mol/L. 133
Figure XII – Spectre infrarouge du dépôt 1 d'échantillon L7UB. 134

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 –Classification des zéolites par rapport la taille des pores, d'après Deer et al., 1992. 29
Tableau 4.1 – Largeur à mi-hauter des réflexions remarquables sur les zéolites. 43
Tableau 5.1 – Résultats des analyses chimiques (% massique) des élements majeurs pour les kaolins de départ, les kaolins calcinés et les série de zéolites synthetisées MistAl 24 à 144h et MistCP 24 à 144H. 52
Tableau 5.1 – Résultats des analyses chimiques (% massique) des élements majeurs pour les kaolins de départ, les kaolins calcinés et les série de zéolites synthetisées MistAl 24 à 144h et MistCP 24 à 144H (continuation). 53
Tableau 5.2 – Formules chimiques moyennes pour chaque zéolite synthétisée, déterminées par EDS 67
Tableau 6.1 – Valeurs déduites de la méthode BET à partir des deux adsorbats. 84
Tableau 6.2 – Valeurs déduites de la méthode t-plot (N_2 et H_2O) et de la méthode Dubinin (CO_2). 87
Tableau 6.3 – Résultat des analyses granulométriques des zéolites synthetiséest. SSA = Surface spécifique (m^2/g); D10, D50, D90 et Mode = taille des particules (μm). 88
Tableau 6.4 – Valeurs de CEC obtenues pour les séries MistAL 24 à 144h et MistCP24 à 144h à partir de la methòde cobalt-hexammonium. 92
Tableau 6.5 : Données brutes d'adsorption des cations. 95
Tableau 6.5 : Données brutes d'adsorption des cations (suite) 96
Tableau 6.5 : Données brutes d'adsorption des cations (suite). 97
Tableau 9.1 – Valeurs du point isoélectrique. 123

RESUME

Les exploitations d'argiles kaoliniques réfractaire d'Água Limpa (Minas Gerais) et de kaolins de couchage de Rio Capim (Pará) (Brésil) laissent des résidus d'exploitation en très grands tonnages (voisins de 2 x 0.4Mt/an). Dans la perspective d'une valorisation plus complète assurant un développement durable de l'industrie extractive, on a envisagé d'utiliser ces argiles résiduelles dans la fabrication de zéolites.

On peut fabriquer des zéolites à partir des deux matières premières selon un traitement hydrothermal assez simple, en faisant réagir le métakaolin (Kaolin traité thermiquement) avec de la soude à 80°C, pendant des durées comprises entre 24 et 144 heures. La transformation en métakaolin a été effectuée à 800°C. Cette opération qui confère à la matière une forte réactivité, n'affecte pas la fraction micacée, ni les oxydes de titane.

On obtient ainsi, dans les cas des deux sources de minéraux, et dès une durée de synthèse de 24 heures, une zéolite 4A très proche de sa définition théorique; au delà de 96 heures, on note l'apparition d'un peu d'hydrosodalite. Le rendement de synthèse est meilleur avec les produits de Rio Capim. Ni la nature de la matière première, ni la durée de la synthèse n'affectent la composition de la maille ni l'ordre cristallin. Dans tous les cas, les distributions granulaires sont bimodales avec une population de petits cristaux presque monosdisperse au voisinage de 4 μm et une population d'agrégats polydisperses, au voisinage de 76 μm.

Le volume nanoporeux de la zéolite 4A est inaccessible à l'azote mais accessible à la molécule d'eau. L'adsorption d'azote mesure donc la surface externe, celle ci est faible, toujours comprise entre 3,4 et 8,5 m^2/g, on note qu'elle tend à décroître quand la durée de synthèse augmente. La gravimétrie isotherme d'adsorption d'eau permet de mesurer l'équivalent de surface interne des nanopores, celui-ci est environ égal à 570 m^2/g ou 800m^2/g selon qu'on choisit les encombrements de 10,6$Å^2$ ou 14,8 $Å^2$. Le volume nanoporeux correspondant est proche de 0,16 cm^3/g, on trouve la même valeur par adsorption d'eau et par adsorption de CO_2.

De la même façon, la surface interne n'est pas accessible à l'ion cobalt-hexammonium habituellement utilisé pour déterminer les capacités d'échange, la tentative d'adsorption de cet ion révèle cependant une faible capacité d'échange externe, principalement compensée par du

sodium, mais aussi par une très faible quantité de potassium. La capacité d'échange cationique a été estimée à partir de la composition de la maille telle que révélée par les analyses EDS et du titre en sodium de l'analyse des matières transformées ; elle est dans tous les cas voisine de 700 meq/100g pour la zéolite pure.

Les zéolites synthétisées ont été testées comme adsorbants cationiques sur des solutions 0,5 molaires pour le cuivre, le plomb, le cadmium, le zinc, le magnésium et le potassium, sur une solution 0,25 molaire pour le mercure. L'adsorption a été mesurée pour des temps de contact d'un et trois jours. On note que les cinétiques d'échanges sont lentes et que la rétention à trois jours est toujours supérieure à la rétention à un jour. La rétention est meilleure pour les produits issus du kaolin de Rio Capim. La rétention a voisine 60% du remplissage théorique pour toutes les espèces testées, sauf pour le cuivre où elle dépasse la capacité théorique, comme cela a déjà été observé sur d'autres adsorbants, et pour le mercure où elle est très faible.

Enfin, on pourrait envisager de séparer le kaolin de la gibbsite sur le matériau d'Uberaba, en exploitant le contraste des points de charge nulle. On a vérifié que la question de la libération ne posait, en principe, pas de problème et tenté des séparations par floculation sélective ou par électrophorèse. Aucun de ces essais n'a donné de résultats satisfaisants.

ABSTRACT

Working kaolinic refractory clays from Água Limpa (Minas Gerais) and paper coating kaolins from Rio Capim (Pará) (Brazil) throw over very large amounts of mining residues (close to 2x 0.4MT/y). With the out look of a more complete beneficiation, aiming at a sustainable development of mineral industry, the use of these residual clays has been considered for manufacturing zeolites.

It is possible to synthesise zeolites from both the raw materials according to a rather simple hydrothermal process, Through a reaction between metakaolinite (thermally treated kaolin) with soda at 80°C, for durations between 24 et 144 hours. The transformation into metakaolinite has been carried on at 800°C ; this operation that brings a high reactivity to the material does not affects the micaceous fraction neither the titanium oxides.

Then, considering both the mineral sources, and for a synthesis time of only 24 hours, a zeolite 4A very close to its theoretical definition is obtained; for synthesis times longer than 96 hours, a slight formation of hydro-sodalite is also observed. The synthesis yield is better when using the Rio Capim ore. Neither the nature of the raw material, neither the duration of the synthesis lead to change the unit cell composition or the crystal order. The particle size distribution are every time bimodal with an almost mono-disperse population of small crystals around 4 μm and a spread poly-disperse population of aggregates close to 76 μm.

The nano-porous volume of the zeolite 4A is inaccessible to nitrogen molecules, but accessible to water molecules. Therefore the adsorption of nitrogen measures the external specific surface, it is weak, every time between 3,4 et 8,5 m^2/g, it can be noticed that it decreases when the synthesis duration increases. The water isothermal adsorption gravimetry allows to measure an internal surface equivalent of the nano-pores roughly close to 570 m^2/g or 800m^2/g according to the choice of a cross section area of 10,6$Å^2$ or 14,8 $Å^2$. The corresponding nano-porous volume is close to 0,16 cm^3/g, Water adsorption and CO_2 adsorption give the same result.

In a same way, the Cobalt-hexammonium ion, commonly used to measure the cationic exchange capacity cannot access to the internal surface ; however, the adsorption attempt of this ion reveals a weak external cationic exchange capacity, mainly equilibrated by sodium but also

by a very small fraction of potassium. The cationic exchange capacity has been estimated from the chemical composition of the unit cell, as described by EDS analysis, and of the total amount of sodium in the transformed material ; in every case, it is close to 700 meq/100g for the pure zeolite.

The synthesised zeolites have been tested as cationic adsorbents on 0,5 molar solutions of copper, lead, cadmium, zinc, magnesium and potassium and on a 0,25 molar solution of mercury. The adsorption has been measured for contact durations of one and three days. It is noticed that the exchange kinetics are slow and that the retention is significantly greater after three days than after one day. The retention is better for materials derived from Rio Capim Kaolins. The retention is close to 60% of the theoretical completion of the exchange capacity in all the cases, except for cooper where the retention exceeds the capacity (according to observations on other adsorbents), and mercury where the retention is very low.

Finally, it could be projected to separate the kaolin from gibbsite on the crude material from Uberaba, taking advantage of the difference of their zero point charges. It has been verified that both the minerals were free each from other ; and attempts for separating them have been carried on by selective flocculation or electrophoresis. None of these trials gave any positive result.

1 - INTRODUCTION

1.1 – LES PRODUITS LATERITIQUES ET LEUR UTILISATION

Ce travail est consacré à l'étude des couvertures latéritiques de grande extension présentes au Quadrilatère Ferrifère et au plateau d'Uberaba (état du Minas Gerais, Brésil), ainsi qu'à celles du Rio Capim (état du Pará, Brésil). Ces couvertures contiennent des dépôts minéraux de grande importance économique comme des kaolins et des argiles gibbsitiques (Figures 1.1 et 1.2). Une grande partie des ces dépôts, considérée comme stérile, est éliminée au cours de l'exploitation. Ainsi, le but de ce travail est d'étudier les possibilités d'utiliser ces produits à d'autres applications, de façon à augmenter la valeur économique de l'ensemble. Toutes les possibilités d'application doivent être considérées, étant donnée la grande importance de ces matériaux résultant de l'étendue de leurs occurrences.

Le mot latérite est utilisé ici pour définir les accumulations superficielles de produits issus d'une altération intense des roches (altération hydrolytique), développée sous des conditions tropicales favorables à la désalcalinisation totale, ainsi qu'à la désilicification totale ou partielle, avec la formation des argiles kaolinitiques et des hydroxydes métalliques simples ou mixtes (Robinson 1949, Pedro 1966, 1968, Pedro & Sieffermann 1979, Pedro & Delmas 1980, Pedro & Melfi 1983). Qualitativement, les latérites et les sols latéritiques contiennent les mêmes minéraux argileux et hydroxydes d'aluminium que les argiles alumineuses et les bauxites. Les oxy-hydroxydes de fer peuvent être parfois quantitativement prédominants (Pedro 1958, 1969, Millot 1963).

Le Brésil est principalement un pays tropical où les formations latéritiques sont représentées par des profils d'altération assez profonds, avec la prédominance des argiles 1:1 et des hydroxydes d'aluminium et de fer, on les qualifie d'«argiles gibbsitiques». Les dépôts argileux, objets de cette étude, ont été caractérisés par des études stratigraphiques, géochimiques, micromorphologiques, texturales et minéralogiques (Lara 1997; Varajão *et al*. 1989, 1990, 2000a, 2000b, 2001, 2002, Santos 2003, Santos *et. al.* 2006, Barbosa *et al.* 1999, Barbosa 2002, Barbosa *et al.* 2004, Sousa 2000, Sousa 2005, Sousa *et al.* 2006, Sousa *et al.* 2007a, Sousa *et al.* 2007b).

Selon Grim (1968), le mot kaolin est utilisé pour définir une roche qui contient de la kaolinite comme principal constituant, ainsi que pour nommer le produit résultant du traitement de cette roche. Il s'agit d'une roche à granularité fine (argileuse), normalement avec une basse teneur en fer, à couleur blanche ou presque blanche. En plus de la kaolinite, les autres constituants ordinaires sont l'halloysite, la gibbsite, les oxy-hydroxydes de fer, l'anatase et le quartz.

Les matières présentes dans les couvertures latéritiques sont considérées comme des produits industriels à caractéristiques particulières, parce qu'elles sont chimiquement inertes dans une large gamme de pH et présentent un grand pouvoir couvrant, quand elles sont utilisées soit comme pigment, soit comme extenseur dans les applications d'enduction (dont le couchage) et de charge.

Le kaolin technique (fraction kaolinique purifiée à partir du minerai) est tendre, peu abrasif et présente de faibles conductivités électriques et thermiques. Finalement, son coût est inférieur à celui de la plupart des produits qui lui font concurrence. Ainsi, en raison de ses caractéristiques physico-chimiques, il est utilisé comme matière première dans l'industrie du papier, de la céramique blanche, de la fibre de verre, des plastiques, des teintures, du caoutchouc, des produits réfractaires, des adhésifs, des cosmétiques, etc…

L'argile contenant de la gibbsite constitue une source importante d'aluminium, troisième élément en abondance dans la croûte terrestre. Son minerai le plus important est la bauxite, constituée par des minéraux d'aluminium dont les plus importants sont la gibbsite ($\gamma Al(OH)_3$) et la boehmite ($\gamma AlO.OH$), ainsi que des impuretés telles que les oxy-hydroxydes de fer, la silice, le dioxyde de titane, etc.

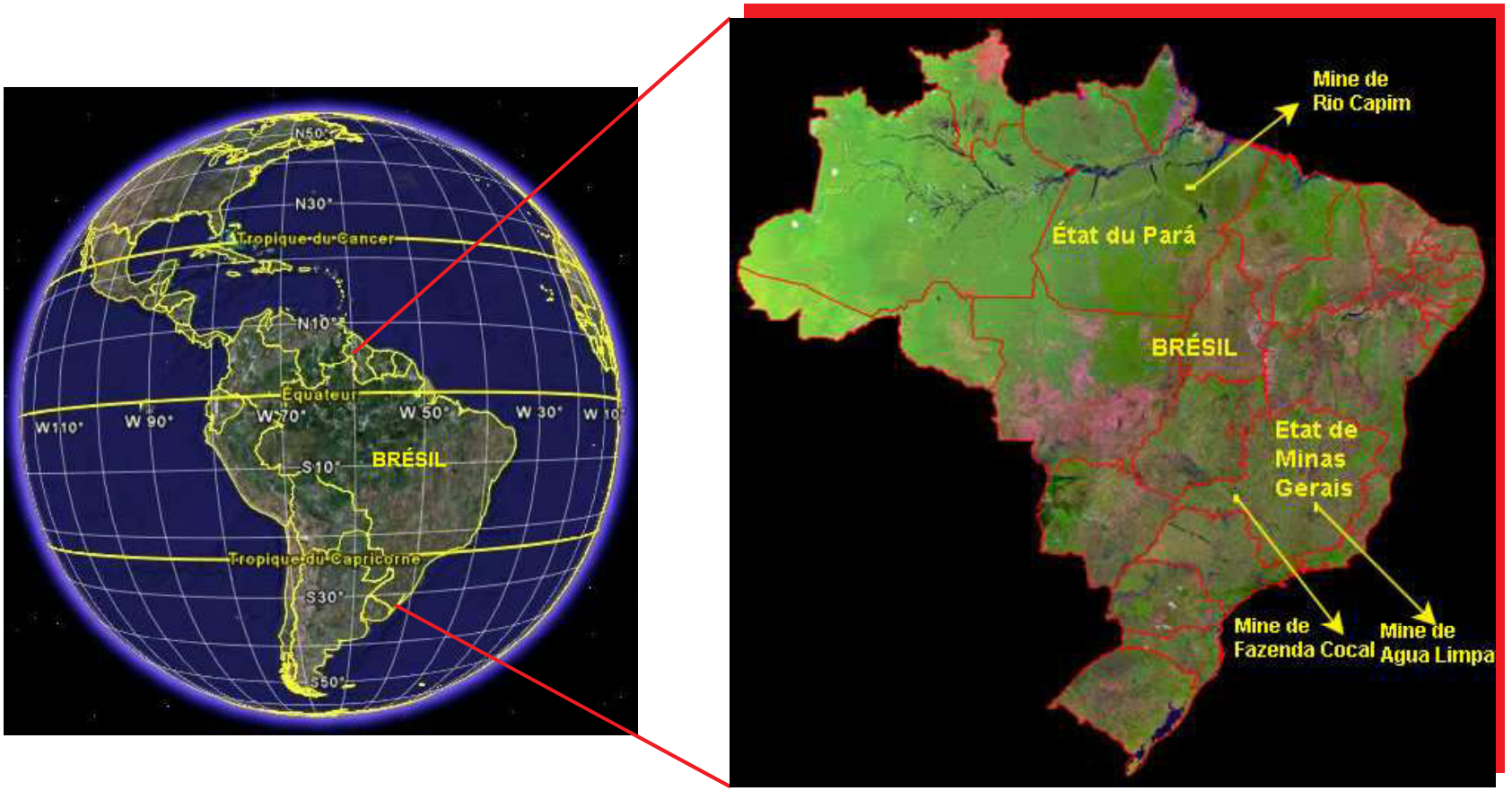


Figure 1.1 – Localisation du Brésil avec les 3 dépôts mineraux étudiés.

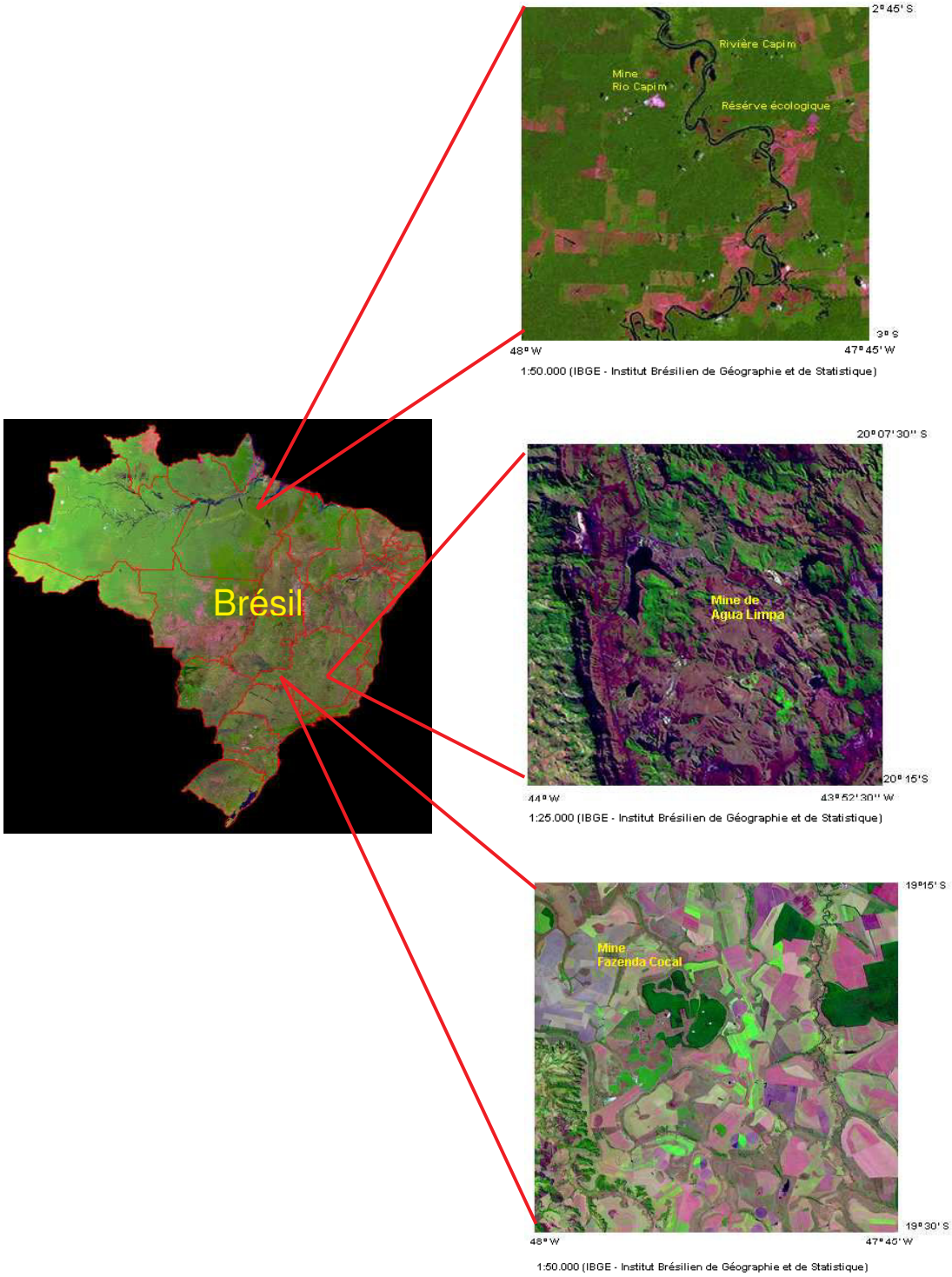


Figura 1.2 - Localisation des 3 dépôts étudiés au Brésil.

La bauxite, en plus d'être le principal minerai d'aluminium métallique, est aussi utilisée dans la fabrication des produits réfractaires, chimiques, abrasifs, et beaucoup d'autres à partir de la production de l'alumine (Al_2O_3). Ceci implique la purification de la bauxite en utilisant le procédé Bayer pour réduire la teneur des impuretés et le rapport en masse Al/Si afin de permettre son utilisation dans la métallurgie. Selon Sampaio *et al.* (2005), comme la plupart des minerais de bauxite présentent des teneurs élevées en alumine, les techniques ordinaires de traitement sont partiellement utilisées. Ainsi, les impuretés des minerais bauxitiques posent d'importants problèmes lors des procédures de purification mécaniques et peuvent même les rendre économiquement non viables.

Une connaissance approfondie des caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques, texturales et cristallochimiques, entre autres, pourrait permettre l'utilisation plus rationnelle des ressources minérales de façon à minimiser les pertes du produit final et, par conséquent, à optimiser et rationaliser l'exploitation des ressources naturelles. Le stockage des produits latéritiques, aujourd'hui considérés comme des rejets de l'exploitation minière, est d'un impact environnemental assez important, toute action conduisant à utiliser ces résidus pour produire d'autres matériaux industriels, amènerait donc à réduire le volume de déchets de la chaîne de production.

La conception de procédés de transformation et de purification adaptés pourrait certainement permettre l'utilisation de certains de ces résidus d'exploitation. Cette étude propose donc deux voies. La première est la synthèse des zéolites à partir de matières à compositions kaoliniques, aujourd'hui classées comme stériles ; la deuxième est la purification des mélanges naturels de kaolinite et de gibbsite.

1.2 – ASPECTS ECONOMIQUES

En raison de sa géodiversité et de son extension territoriale (8,5 millions de km^2), le Brésil a un potentiel d'exploitation minéral assez significatif, comparable aux pays dont les ressources naturelles sont les plus importantes comme les Etats-Unis, la Russie, l'Australie, la Chine et l'Afrique du Sud.

Selon le DNPM (Département de la Production Minérale du Ministère des Mines et Énergie), dans le Sumário Mineral de 2006 (http://www.dnpm.gov.br), la production brésilienne de kaolin a présenté une légère croissance de 1,3 %, par rapport à l'année 2004, passant de 2,38 millions de tonnes à 2,41 millions de tonnes en 2005. Les états du Amapá et du Pará produisent du kaolin pour l'industrie du papier et, les états de São Paulo, Paraná, Bahia, Minas Gerais et Rio Grande do Sul, produisent du kaolin utilisé principalement pour le secteur de la céramique blanche. En ce qui concerne l'exportation du kaolin en 2005, le marché externe a consommé 98% du kaolin produit au Brésil, c'est à dire 2,1 millions de tonnes, générant 230 millions de dollars en devises. Les principaux destinataires ont été la Belgique (23%), les États Unis (18%), le Japon (14%), les Pays-Bas (13%), la Finlande (11%) et d'autres (21%). Le kaolin consommé au Brésil provient des mines situées dans les états de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul ; d'autres productions moindres sont utilisées dans les industries des céramiques blanches et du papier.

La production mondiale de bauxite en 2005 a dépassé de 3,9 % celle de 2004, passant de 158,8 à 165 millions de tonnes. Pendant cette période, le Brésil a consolidé sa 2ème place comme producteur mondial avec 8,4 %. Au Brésil les réserves les plus importantes (95 %) se trouvent au nord, dans l'état du Pará, dont la principale entreprise est MRN (Mineração Rio do Norte S/A). Les exportations brésiliennes ont augmenté de 2,7%, à savoir : 7,3 millions de tonnes en 2004 à 7,5 millions de tonnes en 2005. Pendant cette période les principaux destinataires ont été les pays suivants : EUA (36%), Canada (29%), Irlande (15%), Ukraine (11%), Roumanie (4%) et d'autres (5%). La consommation interne de bauxite est de 13,6 %, dont l'essentiel (99%) est utilisé dans la fabrication de l'alumine, pendant que le reste est consommé dans l'industrie des réfractaires et des produits chimiques (DNPM Sumário Mineral, 2006).

Le Brésil compte des occurrences de zéolites naturelles dans la «Bacia do Paraná», au sud, et, dans l'état de Maranhão, au Nord Est, mais aucun dépôt n'est en exploitation commerciale. Des études effectuées sur certaines occurrences (Luz, 1995) n'ont pas révélé d'intérêts économiques. La Compagnie de Recherche de Ressources Minérales (CPRM) vient d'approfondir les études géologiques dans une zone d'occurrence des zéolites entre les états du Maranhão et du Tocantins d'approximativement 400 kilomètres carrés (http://www.cprm.gov.br).

1.3 – LE CADRE GÉOLOGIQUE

Au Quadrilatère Ferrifère, dans l'état de Minas Gerais, les corps argileux se localisent dans ouest, au sud de Belo Horizonte (figure 1.3), dont l'accès principal est la route BR-040. Géologiquement, ils se trouvent insérés dans le Synclinal Moeda dans des structures de type horst graben. Des études sur l'évolution et la caractérisation micro morphologique ont été réalisées au nord par Varajão *et al*. 1989, 1990, 2000b et au sud par Santos 2003, Santos *et al.* 2006. La genèse de ces corps argileux est liée à des flux gravitationnels de sédiments. Les différents faciès révèlent leur source. Il s'agit de profils latéritiques développés principalement sur des phyllites des groupes Piracicaba et Itabira (Minas Supergroupe). Du point de vue de la sédimentologie, tous les faciès sont caractérisés par l'absence de stratification et par l'abondance d'une matrice argileuse à composition kaolinitique prédominante, avec des associations secondaires de gibbsite, goethite, hématite et muscovite. Après le dépôt ont eu lieu d'importantes différentiations liées à des transformations pédologiques, où des processus de ferruginisation et déferruginisation ont eu un rôle fondamental.

Les corps argileux du Quadrilatère Ferrifère sont exploités par l'entreprise Magnesita S.A. pour l'industrie des produits réfractaires. Pourtant, seulement les fáciès les plus riches en kaolinites déferrifiées sont utilisés, produisant par là de grands stocks de rejets. Pour cette étude, on a considéré des échantillons de la portion centre sud du Synclinal Moeda, prélevés dans la Mine d'Água Limpa.

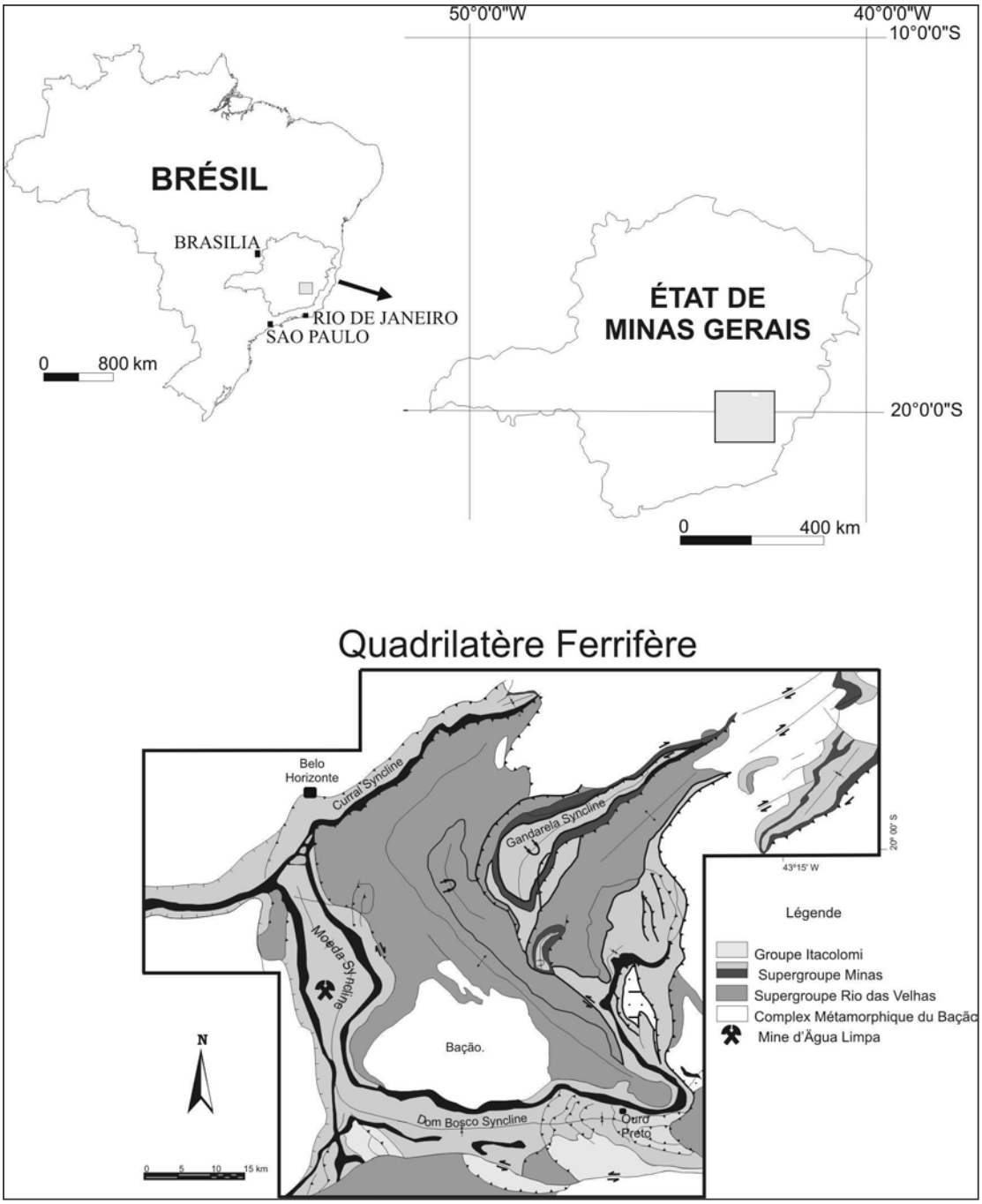


Figure 1.3 – Dépôt de Água Limpa, Quadrilátero Ferrífero, état de Minas Gerais.

Dans l'état du Pará, les échantillons étudiés proviennent du district minier du Rio Capim (figure 1.4), où se trouvent les plus grandes réserves brésiliennes de kaolin de grande blancheur.

La mine de kaolin du RioCapim, est située sur la rive gauche de la rivière Capim (nord-est de l'amazonie orientale, Brésil). Des études réalisées par Barbosa *et al.* 1999, Sousa 2000, Sousa 2005, Sousa *et al*. 2006, Sousa *et al*. 2007b, ont montré deux grandes unités :

a) L'unité inférieure est représentée à la base par le kaolin soft, lequel est considéré comme le principal mineral du dépôt, et au sommet, par le kaolin flint considéré comme rejet ;

b) L'unité supérieure, constituée par des sédiments grèso-argileux dont le sommet présente des évidences de latérisation. Les échantillons utilisés dans cette étude appartiennent au sommet de l'unité inférieure, actuellement traité comme rejet. Il s'agit d'un kaolin dur et de désagrégation difficile.

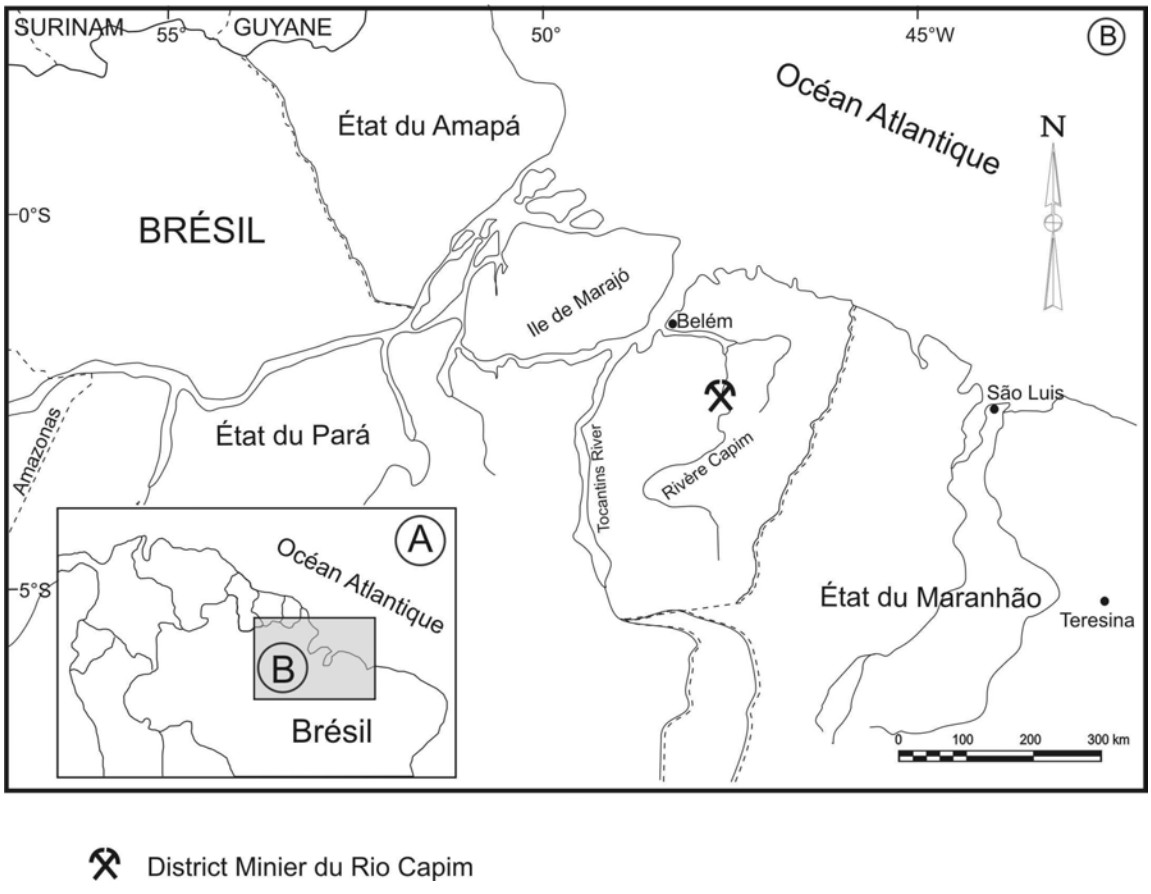


Figure 1.4 – Dêpot de Rio Capim, état du Pará.

Au plateau d'Uberaba (figure 1.5), localisé entre les villes d'Uberaba et Uberlândia, à l'extrême ouest de l'état du Minas Gerais, des argiles gibbsitiques de grande qualité sont

exploitées depuis cinquante ans pour l'industrie des réfractaires par l'entreprise Magnesita S.A. Les études morphologiques, minéralogiques et géochimiques (Lara, 1997; Varajão *et al*., 2000a; 2002) ont montré que les argiles sont associées à des gleysols plintiques et humiques situés, respectivement, dans les moyens et bas versants. Ils ont été formés à partir de saprolites de roches sédimentaires, par des processus de déferruginisation sous des conditions hydromorphiques. Ils présentent une composition à prédominance gibbsitique-kaolinitique, et secondairement, des amorphes d'alumino-silicates avec une micro texture d'allophane (Varajão *et al*. 2002)**.** Un des buts de cette étude est d'accroître la valeur de ces matériaux en produisant des fractions gibbsitiques enrichies.

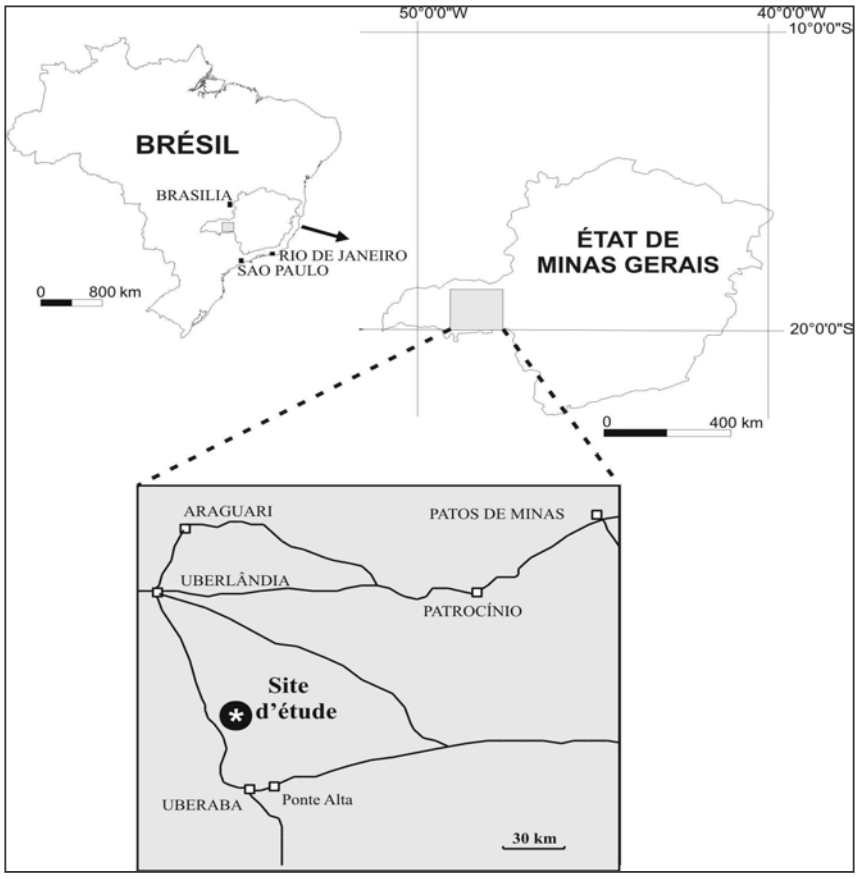


Figure 1.5 – Dêpot de Fazenda Cocal, plateau Uberaba, état de Minas Gerais.

1.4 – OBJECTIFS

La loi fédérale brésilienne 6.938/1981 statue sur la politique nationale de l'environnement (MMA1981) et institue un système national de l'environnement, qui propose plusieurs principes :

- il incite à étudier et à rechercher des technologies orientées vers une utilisation rationnelle et la préservation des ressources environnementales;

- il incite à la rationalisation de l'usage du sol, du sous sol, de l'eau et de l'air.

Les objectifs sont:

- développer des recherches et des technologies au niveau national orientées vers un usage rationnel des ressources environnementales ;

- préserver et restaurer les ressources environnementales, en considérant leur utilisation rationnelle et leur disponibilité permanente, concurremment à un maintien des équilibres écologiques nécessaires à la vie ;

- diffuser la technologie, les données et les informations sur la gestion environnementale, de façon à établir une conscience publique, relative à la nécessité de préserver la qualité des milieux et des équilibres écologiques.

Ce projet a comme ambition d'optimiser l'utilisation des rejets inutilisés de l'exploitation des latérites et par conséquent de réduire significativement l'accumulation de co-produits argileux résiduaires, issus de procédés mis en oeuvre par diverses compagnies. Cette ambition repose sur les principes suivants :

- synthétiser des zéolites à partir de matériaux le moins transformé possible, extraits à Rio Capim/PA et dans le Quadrilátero Ferrífero/MG, en évaluant ensuite les possibilités d'utilisations techniques et/ou environnementales ;

- caractériser les propriétés physico-chimiques micromorphologiques, texturales et minéralogiques des produits de synthèse ;

- séparer les silicates des phases constituant la bauxite, sur les matières issues de Platô Uberaba, pour produire des concentrés riches en hydroxydes d'aluminium, valorisables comme tels et dans ce cadre, analyser les relations entre les différentes propriétés minéralogiques, morphologiques, texturales et physico-chimiques des matières premières et des produits issus de la séparation pour des applications industrielles et environnementales.

2 - MATERIAUX ETUDIÉS ET MÉTHODES ANALYTIQUES

2.1 – MATERIAUX ETUDIÉS

Une partie du matériel qui fait l'objet de la présente étude, provient du gisement de kaolin, situé sur la rive gauche de la Rivière Capim nord-est de l'Amazonie Orientale – Brésil, on trouve à la base do profil un kaolin avec des sables, dans la portion moyenne des kaolin soft et au dessus le kaolin flint. La transition entre le kaolin soft et le flint est caractérisée par les restes d'une couirasse ferrugineuse, localement discontinue et entre eux, une cuirasse donne place à des kaolins colorés (Figure 2.1).

Les faciès appartiennent à la même unité sédimentologique mais ont subi une évolution post sédimentaire différente. Une ferruginisation dans la partie supérieure du faciès soft donne naissance à une cuirasse ferrugineuse. Une déferruginisation postérieur de la cuirasse donne naissance à la forme actuelle du faciès flint (Sousa *et al*., 2007b)

Les matières originaires du Quadrilátero Ferrífero (Figura 2.2), Minas Gerais, appartiennent à la série du synclinal de Moeda lui-même associé à une structure de type *graben* e *horst* (Santos 2003). Les études sur l'évolution et la caractérisation minéralogique, morphologique de tels objets ont été réalisées au Nord (Varajão *et al*. 1989, 1990, 2000b, 2002) et au centre-Sud (Santos 2003, Santos *et al*. 2006). Leur genèse est semblable et résulte de processus liés aux flux gravitaires de sédiments affectant des formations déjà latéritisées dont les substrats initiaux sont les formations phylliteuses et quartzitiques du groupe Piracicaba et les itabirites du groupe Itabira. Du point de vue sédimentologique, tous ces faciès sont exempts de marques nettes de stratification en raison d'une mobilisation des sédiments dans l'ordre inverse des profils latéritiques habituels et d'une latérisation postérieure au dépôt, elle-même à l'origine d'une matrice argileuse à dominante kaolinique, avec des contributions de gibbsite, goethite, et hématite, dans laquelle on retrouve les traces de la muscovite originelle. D'importantes différenciations entre les faciès résultent de transformations liées à la pédogenèse post-sédimentaire où les processus de ferruginisation et déferruginisation ont joué un rôle fondamental.

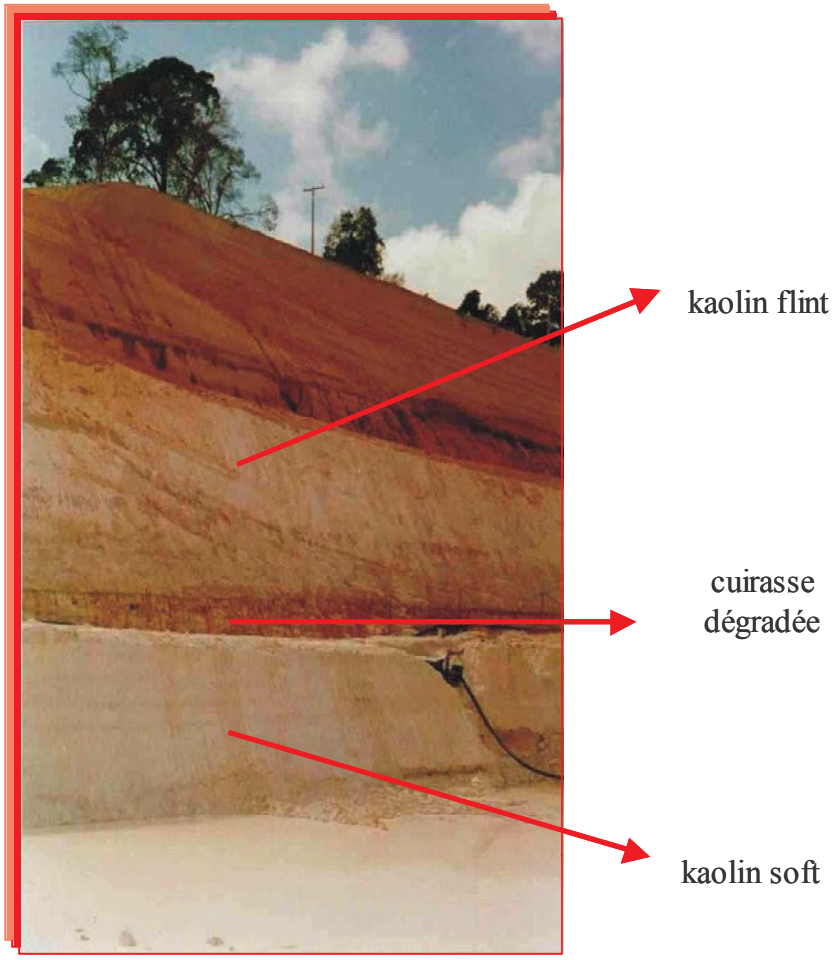


Figure 2.1 – Dépôt minéral de Rio Capim, Pará, Brésil-(Barbosa E.M. 2002).

Sur le plan économique, ces corps argileux sont exploités pour l'industrie des réfractaires silico-alumineux par la société Magnesita S.A. Cependant, certains faciès kaoliniques et déferruginisés ne sont pas valorisés et les qualités correspondantes s'accumulent en grands volumes stockés. Dans cette étude, on utilisera des échantillons de la portion centre-sud du synclinal Moeda, plus précisément du gisement de Água Limpa.

Figure 2.2 – Dépôt minéral d'Água Limpa, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brésil-(Santos M.C. 2003).

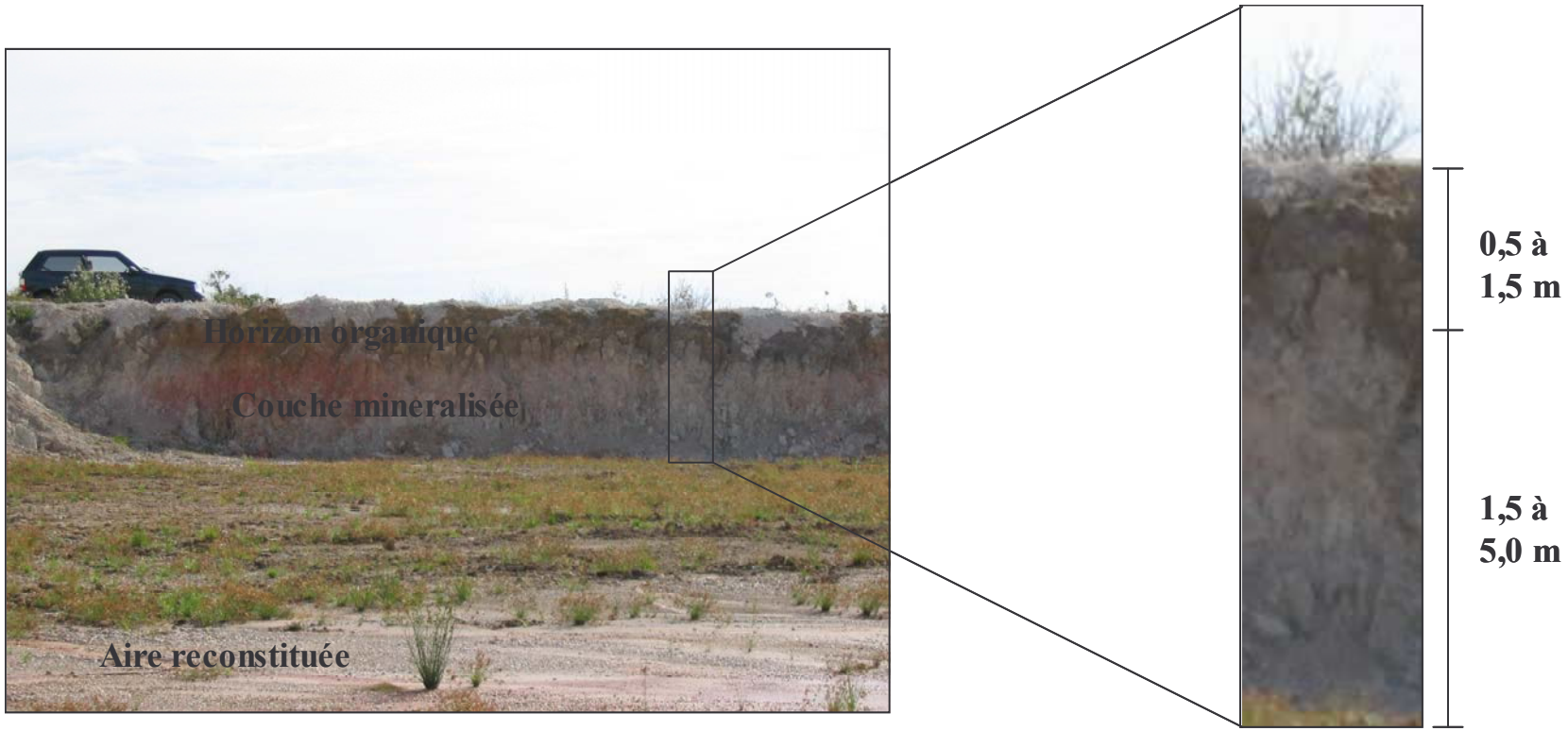


Figure 2.3 – Dépôt mineral de Uberaba, Minas Gerais, Brésil.

L'évolution morphologique, minéralogique et géochimique des formations superficielles du Plateau Uberaba (figure 2.3) a fait l'objet d'études (Lara 1997; Varajão *et al*. 2000a, 2001), sur la toposéquence où la géomorphologie et les conditions de drainage ont formé un système hydrologique différencié. Le profil de haut versant constitue une figure d'évolution typique d'un profil latéritique développé à partir de sédiments pellitiques et sableux du Crétacé. Dans les profils de moyen et bas versant, conditions hydromorphiques favorables au développement de mécanismes de déferrugination conduisant à la formation d'un horizon argileux blanc, riche en gibbsite, kaolinite et amorphes alumineux qui est principalement exploité par Magnesita S.A. pour l'industrie des réfractaires alumineux et les produits céramiques. Cependant, en raison de coûts élevés d'exploitation et de valorisation, selon la valeur du produit final obtenu, tout le processus d'exploitation souffre d'un tonnage de rejet très significatif pour lequel on doit rechercher des registres d'applications plus nobles. Pour cela, la présente étude propose de rechercher de meilleures méthodes de séparation et d'enrichissement des phases constitutives de ces matériaux argileux de façon à proposer un produit final économiquement acceptable.

2.2 – PREPARATION DES ECHANTILLONS ET METHODES ANALYTIQUES

2.2.1 – Préparation des échantillons

Les échantillons ont été séchés à l'air, désagrégés manuellement et quartés après broyage et tamisage.

Le broyage a été effectué à l'aide d'un broyeur à disques : modèle Vibrating Cup Mill – Pulverisette 9- Fritsch avec une vitesse de1.600 rpm pendant 2 minutes.

Une fois broyé, le matériel a été dispersé dans de l'eau distillée, à raison de 30% de solide, homogénéisé et laissé au repos pendant 96 heures. Cette suspension a été redispersée puis criblée dans une installation de tamis vibrants modèle Avitest 400 mesh qui permet d'obtenir une fraction granulaire inférieure à 38 μm. La fraction fine a été séchée à l'étuve à 37ºC, désagrégée au mortier d'agate et quartée en aliquotes pour le analyses ultérieures.

2.2.2 – Méthodes Analytiques

2.2.2.1 – Diffraction des Rayons –X

Les fractions <38μm ont été analysées par diffraction-X selon la méthode des poudres désorientées pour identifier les minéraux.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un ensemble Bruker AX, modèle D8, équipé d'une anticathode de cobalt (λ CoKα_1 = 1,7889Å), tension et intensité du générateur 35 kV et 45 mA, respectivement. Les enregistrements ont été réalisés dans l'intervalle 2º à 70º 2θ, au pas de 0,035º, avec un temps de comptage de 3 secondes. Les données numérisées ont été traitées à l'aide du logiciel EVA, en s'appuyant sur la banque de données des équidistances et des intensités des minéraux JCPDS (ICDD – International Center for Diffraction Data).

2.2.2.2 – Spectrométrie Infra-Rouge

La spectrométrie infra-rouge a été réalisée au LEM elle a servi aussi d'outil de détermination complémentaire à la diffraction-X. Les spectres ont été réalisés en transmission et en réflexion diffuse, à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IFS55 Bruker. La résolution spectrale était de 4 cm^{-1} dans un champ spectral exploré allant de 4000 à 350 cm^{-1}. Pour la réflexion diffuse, chaque échantillon est dilué à 15% poids dans du KBr et analysé en poudre, on utilise alors un détecteur de type MCT (Mercure-Tellure-Cadmium) refroidi à 77 K. Pour les analyses en transmission, chaque échantillon a été dilué à 0.5% poids dans du KBr et ensuite pastillé à 15 tonnes/cm^2, puis la pastille obtenue analysée à l'aide d'un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré).

2.2.2.3 – Analyses Thermogravimétrique (ATG) et Thermique Différencielle (ATD)

L'analyse thermogravimétrique a comme principe d'enregistrer la perte de masse d'une substance pendant qu'elle subit un traitement thermique ; l'analyse thermique différencielle a comme principe d'enregistrer l'écart de température entre une substance et une référence inerte quand on les chauffe dans les mêmes conditions.

Pour la réalisation de ces analyses nous avons utilisé l'équipement Universal V1.11A TA Instruments 2960 SDT, les échantillons ont été préalablement homogénéisés.

2.2.2.4 – Microscopie Electronique à Balayage (MEB-EDS)

On a utilisé l'équipement MEB HITACHI S2500 (service commun de l'Université Henry Poincaré – Nancy 1) équipé d'un ensemble EDS Superquantum Delta et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, pour connaître la morphologie et identifier les minéraux naturels ou issus des transformations. Les échantillons sont observés sous des tensions comprises entre 10 et 25 kV, à différents grandissements, après vaporisation de carbone.

2.2.2.5 – Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Pour ces analyses nous avons utilisé un microscope Philips CM20 équipé d'un système EDS (energy dispersive system), pour détailler la composition chimique (quantitative et semi-quantitative), analyser la morphologie, les tailles et caractériser les différents minéraux. Ces analyses ont été effectuées au Département commun de microscopie par transmission de l'Université Henry Poincaré – Nancy 1. Les échantillons ont été dispersés dans l'acool et déposés sur lame de carbone supportée par une grille en cuivre.

2.2.2.6 – Analyses Chimiques d'éléments majeurs

Les analyses chimiques des matières brutes et naturelles et des matières transformées ont été réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) à Vandoeuvre lès Nancy : les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, Ca, K, Ti, P) par spectroscopie ICP-AES, sur un ensemble Jobin Yvon 70P. Les éléments majeurs sont exprimés en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon. L'incertitude relative de l'analyse est proche de 1%, proportionnellement aux teneurs de chaque oxyde .

2.2.2.7 – Analyse texturale.

Nous avons utilisé l'appareil de volumétrie point par point développé et construit au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) à Nancy, pour étudier les propriétes texturales des échantillons.

Selon Michot *et al.* (1990), Villièras *et al*. (1997), cette méthode permet de déterminer les isothermes d'adsorption–désorption d'azote par volumétrie point par point. Dans ce travail les conditions d'analyse ont été une pression relative (P/Po) de 10^{-5} à 0,6 et une température de 77 K après dégazage à 120°C pendant 24 heures. La mesure est réalisée après mise à

l'équilibre d'une demi heure. La volumétrie d'adsorption point par point a été choisie car elle permet d'obtenir des isothermes d'adsorption et désorption à l'équilibre. Ces analyses ont servi à mesurer la surface spécifique des zéolites, et à déterminer les microporosités et les mésoporosités. La surface spécifique est déterminée par traitement BET et la méthode du t-plot (normalisation des isothermes de référence en fonction de l'épaisseur statistique de la couche adsorbée) est mise en œuvre pour estimer la microporosité. L'adsorption de vapeur d'eau est réalisée par gravimetrie d'adsorption, à 303K. Les résultats ont été analysés selon les méthodes BET et t-plot.

2.2.2.8 – Granulométrie

Ici nous avons utilisé le granulométre Malvern Mastersizer MS 20 qui opère entre 0,1 et 80 μm pour obtenir les courbes de distributions granulaires par diffusion de la lumière visible. Les particules en suspension dispersée dans la cellule de mesure sont éclairées par un faisceau laser produit par une source Helium-Néon (λ = 630 nm), et diffusent cette lumière selon un angle décroissant avec leur diamètre équivalent en section projetée.

La fraction granulaire des matières premières inférieures à 38 μm a été mise en suspension aqueuse et les mesures ont été fatites avant et après deux minutes de ultrasonication.

Les distributions sont présentées sous la forme de courbes portant en ordonnée les fractions massiques de la distribution, et, en abscisse logarithmique, les diamètres des particules, répartis en 32 classes granulaires correspondant chacune à une barrette de photodiodes du détecteur. La feuille de résultats donne également directement les mailles correspondant à D90, D50, D10 et le mode de la distribution.

2.2.2.9 – Détermination de la Capacité d'Echange Cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une des principales propriétés des zéolites, elle peut être déterminée en échangeant les ions sodium initialement en position compensatrice par d'autres cations (Englert et Rubio, 2005). Comme on le verra, une première tentative a consisté à mettre en œuvre la méthode d'échange par l'ion cobalthexammonium (Mantin et Glaeser 1960). Cette technique a été abandonnée en raison de l'inaccessibilité de la porosité interne à cet ion, pour des raisons stériques, cependant, on

retiendra plus loin les résultats correspondants car ils fournissent une mesure de la CEC des surfaces externes. La CEC totale des zéolites synthétisées a été déterminée en utilisant une suspension à 1/40 de rapport solide sur solution de cation échangeur : K^{+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}et Hg^{2+}.

L'aliquote de zéolite a été mise en contact avec de telles solutions et agitée en flacon de verre à 200 rpm, sur un agitateur Merck LMC, pendant 24 heures, à température ambiante. Les concentrations de cations dans la solution ont été déterminées par absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 800.

3 - LES ZÉOLITES

3.1 – INTRODUCTION

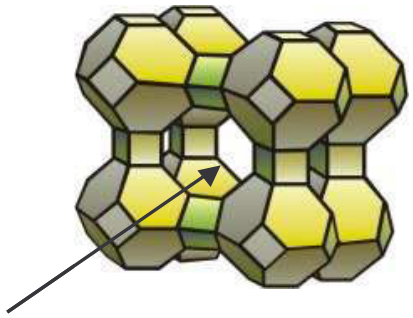
Selon Coombs *et al.*, (1997), le nom zéolite a été introduit par le minéralogiste suédois Cronstedt en 1756 pour nommer certains minéraux silicatés, faisant allusion à son comportement au chauffage dans une goutte de borax (du grec *zeo* = boullir et *lithos* = pierre). Trois de tels minéraux ont été nommés par Haüy (1801), la stilbite, l'analcime et l'harmotome et aussi le mésotype dont le nom n'a pas survécu. Le chabazite et la leucite ont même été définies avant. Dix-neuf espèces ont été décrites dans leur actuelle signification vers 1842. Quarante six zéolites ont été répertoriées par Gottardi et Galli (1985), et des nouvelles « espéces » continuent à apparaître. La première structure cristallographique d'une zéolite a été déterminée pour l'analcime (Taylor, 1930), ensuite Hey (1930) conclut que les zéolites en général possèdent une charpente de silicate d'aluminium avec des cations alcalins ou alcalinoterreux faiblement liés, ou les deux. Les molécules d'eau occupent des positions hors-charpente. Il a montré les conditions requises pour la relation molaire Al_2O_3:(Ca,Sr,Ba,Na_2,K_2)O = 1 et O(Si+Al) = 2 dans la formule empirique.

En 1980 déjà, quarante zéolites naturelles étaient identifiées. A la fin des années 80, on comptait déjà plus de 10.000 brevets concernant la synthèse des zéolites (Gianneto, 1990).

Actuellement, la définition de zéolite, recommandée pour le *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Comission on New Minerals and Mineral Names* (Coombs *et al.*, 1997) étend la notion de tectosilicates et considère comme zéolite toute substance cristalline dotée d'une structure caractérisée par des tétraèdres liés par leurs sommets, chacun constitué de quatre atomes d'oxygène entourant un cation, de la sorte, la notion s'étend, par exemple, à certains orthophosphates. Ce type de structure contient des cavités ouvertes sous forme de canaux et «cages», normalement occupés par les molécules d'eau et les cations de compensation qui sont généralement échangeables. Les dimensions des canaux permettent le passage sélectif de certaines molécules. Dans les phases hydratées, la déhydradation se produit aux températures dans la plupart des fois au-dessous de 400ºC, et est réversible presque toujours. La continuité de la structure peut être interrompue par des groupes OH et F occupant les sommets des tétraèdres qui ne sont plus alors liés aux tétraèdres adjacents.

3.2 – STRUCTURE ET PROPRIETÉS DES ZÉOLITES

Les zéolites englobent un grand nombre de minéraux naturels et synthétiques qui présentent des caractéristiques communes. Ce sont des aluminosilicates hydratés de métaux alcalins ou alcalins terreux (principalement sodium, potassium, magnésium et calcium), structurés en réseaux cristallins tridimensionnels, composés de tétraèdres du type TO_4 (T = P, Si, Al), joints par leurs sommets, par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Au cas où un atome d'aluminium se substitue à un atome de silicium, l'électroneutralité est assurée par l'incorporation de cations (sodium, potassium, calcium) en position intersticielle et habituellement échangeables. La structure des zéolites présente des canaux et des cavités interconnectées (figure 3.1) de dimensions moléculaires, dans lesquels se trouvent les ions de compensation, des molécules d'eau ou d'autres adsorbats. Ce type de structure microporeuse confère aux zéolites un très important équivalent en surface interne, en comparaison de sa surface externe. La structure de zéolite permet le transfert de matière entre les espaces intracristallin, à condition que les encombrements stériques des molécules soient inférieurs aux diamètres d'accès aux pores, lesquels varient d'une zéolite à l'autre (Gianneto, 1990). La structure présente une porosité régulière de dimensions comparables à celle des petites molécules organiques, les ouvertures des pores variant de 3 à 10 Å selon le type de structure.

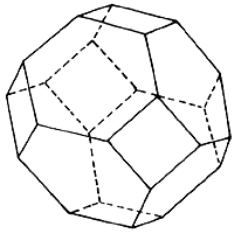


Taille du pore 4,1 angstroms

● Si ou Al

○ Oxygène

(a)



(b)

Figure 3.1 – Exemple de structure d'une zéolite.

Dans les zéolites les plus communes, dans la formule TO_4, le T représente Si ou Al. La formule chimique par maille élémentaire est :

$\mathbf{M_{x/n}\ [\ (AlO_2)_x\ (SiO_2)_y\ ].\ m\ H_2O}$ Oú:

M = cation de valence n

m = nombre de molécules d'eau

x + y = nombre de tétraèdres par cellule unitaire

L'unité primaire de construction des zéolites a la configuration d'un atome central, normalement de Si ou Al. Les unités de construction secondaire contiennent jusqu'à 16 tétraèdres.

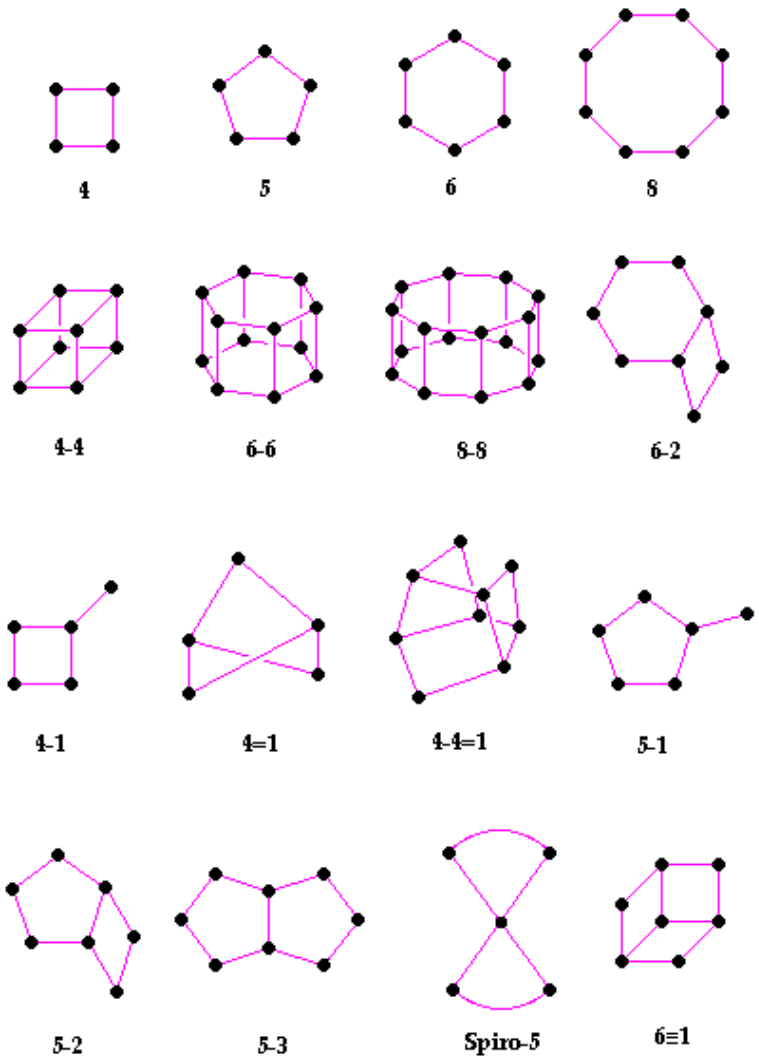


Figure 3.2 – Unités de construction secondaire des zéolites

La zéolite de type A est normalement synthétisée sous sa forme sodique et présente théoriquement un rapport Si/Al égal à 1. Elle appartient au système cubique et, complètement hydratée sous sa forme sodique, a un paramètre de maille élémentaire égal à 24.6 Å. Les zéolites X et Y, malgré un nom différent, présentent la même structure cristalline. Les différences résident dans le rapport structural Si/Al (Gianneto, 1990).

Il existe divers classements des zéolites, les pétrographes les classent selon le nombre de leurs clivages (Roubault *et al*., 1963). Les milieux de la chimie du solide et de la catalyse classent les zéolites selon la dimension de leurs pores (Tableau 3.1), qui dépend du nombre de tétraèdres constituant l'anneau définissant la section du pore (plus large dimension).

Nom	Nombre de tétraèdres entourant l'anneau	Diamètre minimal du plus large canal. Å
Sodalite	4 et 6	2,2
Analcime	4, 6 et 8	2,8
Phillipsite	4 et 8	4,8 x 2,8
Harmotome	4 et 8	4,4 x 4,2
Levyne	4, 6 et 8	3,2
Erionite	4, 6 et 8	4,2 x 3,6
Chabazie	4, 6 et 8	4,1 x 3,7
Heulandite	4, 5, 6, 8 et 10	7,9 x 3,5
Ferrierite	4, 5, 6, 8 et 10	5,4 x 4,2
Gmelinite	4, 6, 8 et 10	6,4
Mordenite	4, 5, 6, 8 et 12	7 x 6,7
Faujasite	4, 6 et 12	9

Tableau 3.1 –Classification des zéolites par rapport la taille des pores, d'après Deer et al., 1992.

En fonction de la position que les cations occupent dans la structure zéolitique, de la taille et de la valence de ces cations, la section d'accès au pore peut varier. Par exemple dans le cas de la zéolite synthétique A, si le cation est le potassium, la section d'accès sera approximativement de 3Å elle est connue commercialement comme zéolite 3A. Dans le cas du sodium, où la section d'accès est de 4Å, elle s'appelle zéolite 4A et avec le calcium où la section d'accès est de 5Å elle s'appelle zéolite 5A. La topologie de la structure de l'aluminosilicate est identique dans ces trois cas, mais la nature du cation compensateur modifie la dimension du pore de façon significative (Rupp, 1996).

Une des principales caractéristiques des zéolites est l'uniformité de la dimension de leurs pores qui résulte de leur organisation cristalline. Les matériels adsorbants ou échangeurs d'ions naturels, habituellement employés, sont des solides amorphes, possédant une structure chaotique et des tailles de pores fortement distribuées, comme par exemple l'alumine, le charbon actif et les gels de silice, ces derniers possédant à la fois de petits (20-30 Å) et grands

(500-1500 Å) pores. Cette propriété confère aux zéolites une plus grande sélectivité de réactivité par rapport aux autres matières disponibles commercialement, à l'exception cependant des phyllosilicates à feuillets interrompus dont les pores en canaux ont aussi des dimensions structuralement contraintes, comme la sépiolite ou la palygorskite (Grillet *et al.,* 1988 ;Cases *et al.,* 1991).

La densité des zéolites varie généralement entre 1.9 et 2.4 g/cm^3, elle dépend principalement de leur structure et de la quantité de vides structuraux ; l'échange ionique avec des métaux lourds engendre son augmentation. En outre, comparées aux autres échangeurs d'ions, les zéolites sont connues pour présenter une stabilité mécanique élevée. La diminution de la résistance mécanique des zéolites est caractérisée par la perte de cristallinité, la diminution de la capacité d'échange et l'augmentation de la solubilité, due à la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, par exemple en milieu fortement acide (Rupp, 1996).

Les principales propriétés liées aux structures des zéolites sont : un fort potentiel d'hydratation, une faible densité, un grand volume d'espaces vides à l'état anhydre, une bonne stabilité de la structure cristalline, même à l'état déshydraté, une forte capacité d'échange cationique d'origine structurale, des nano-cages de dimensions uniformes, des propriétés catalytiques, la capacité d'adsorber sélectivement des gaz et des vapeurs (Figueiredo et Ribeiro, 1987).

Les zéolites se rencontrent dans une grande diversité d'âges et d'environnements géologiques, soit sous la forme d'occurrences primaires, soit sous la forme de faciès d'altération, mais principalement dans des cavités de roches basiques (volcaniques, mafiques…) ; c'est dans les altérations de laves basaltiques qu'on trouve les plus beaux exemplaires de cristaux zéolitiques. Cependant, la réelle ressource économique en ces matières est constituée par les gisements stratiformes d'origines sédimentaires et/ou volcano-sédimentaires (Rezende et Angélica, 1997).

Bien que l'importance économique des zéolites naturelles soit un fait, le Brésil n'a considéré que depuis peu la nécessité d'une évaluation des dépôts susceptibles d'être exploités et n'a pas encore de tradition de commercialisation de ces minéraux aux applications très diversifiées. Le marché interne brésilien des zéolites est totalement alimenté par des produits importés ; cependant, certains gisements, comme celui du Bassin du Parnaíba, ont fait l'objet

d'études de traitement et d'applications dont il ressort que la perspective d'une exploitation économique justifie de poursuivre les recherches (Rezende *et al,* 2002).

La synthèse de zéolites à partir de sources naturelles d'aluminium et de silicium est dictée par des considérations d'ordre économique. Les zéolites synthétiques ont l'avantage d'être monominérales et de posséder un seul type de cation compensateur échangeable, de contenir peu d'impuretés, de présenter des dimensions de cristal presque mono-disperses, et des dimensions de pores définies structuralement. De telles matières ont une forte valeur ajoutée, en raison de leur possible utilisation dans des applications très nobles comme la purification de mélanges moléculaires, l'échange ionique, la détergence, la dépollution et la catalyse.

Le kaolin est l'un des minerais industriels les plus utiles et employé intensivement pour beaucoup d'applications (Murray, 1986, 1991). Le minéral principal du kaolin est la kaolinite, phyllosilicate dioctaédrique à une couche tétraédrique silicatée et une couche octaédrique alumineuse de formule structurale schématique $A1_2Si_2O_5(OH)_4$. La kaolinite est l'objet de très fortes variations de l'ordre structural lié de façon purement phénoménologique aux substitutions de l'aluminium octaédrique par diverses formes de fer (Delineau *et al.,* 1994 ; Barbosa *et al.,* 2004). Le kaolin trouve des utilisations étendues dans le papier, la peinture, la céramique, le caoutchouc, les plastiques, l'encre, les catalyseurs, la fibre de verre … etc. Les produits à forte valeur ajoutée du kaolin incluent les matières d'enduction et les pigments, les matières de renforcement éventuellement traitées thermiquement et modifiées en surface, la céramique de haute qualité, les matières de synthèse comme les pigments de Lazurite, les zéolites, certains liants pouzzolaniques et certains catalyseurs (Yvon *et al.,* 2002).

Les zéolites silicatées comme la zéolite NaA (4A), NaX et NaY peuvent être préparées par réaction hydrothermale du kaolin déshydroxylé avec l'hydroxyde de sodium aqueux (Breck, 1974 ; Barrer, 1978). Le zéolite 4A a été acceptée comme meilleur agent d'adoucissement de l'eau dans les formulations détergentes en raison de sa bonne éco-compatibilité. Le rapport Si/A1 de cette zéolite est théoriquement égal à 1 tout comme celui de la kaolinite. De nombreux travaux et brevets sont dédiés à l'utilisation du kaolin pour la synthèse de zéolite 4A (Breck, 1974 ; Barrer, 1978 ; Costa *et al.*, 1988 ; Rocha *et al.*, 1991 ; Rees et Chandrasekhar, 1993). Cependant, la zéolite ainsi produite est de qualité légèrement inférieure à celle synthétisée à partir de gel de silice-alumine sodique. Ce fait résulte de ce que

certaines impuretés colorées du kaolin affectent la blancheur de la zéolite et ont comme autre conséquence une concentration plus élevée en métaux de transition, particulièrement en fer, dans la structure. La blancheur et le titre en fer sont deux caractéristiques importantes des zéolites détergentes 4A (Degussa, 1987). Il faut signaler que la présence de fer et d'autres métaux de transition, au-dessus d'un certain taux provoque la décomposition de certains ingrédients tels que les perborates utilisés dans des formulations détergentes européennes ; cependant, la quantité de fer n'est pas très critique pour des conditions de lavage américaines où les détergents ne contiennent pas de perborate (Smolka et Schwerger, 1978).

Enfin, il existe certainement d'autres sources de matières premières pour zéolites, en particulier certaines cendres volantes de l'industrie de production d'électricité, certaines matières de surfaçage de métaux associées aux cendres volantes de l'industrie du silicium, et probablement certaines substances de défillerisation de matériaux du génie civil.

3.3 – LA PROCEDURE DE SYNTHÈSE

Selon MacKenzie *et al.,* (1985), Rocha et Klinowski (1990) la synthèse de zéolite 4A à partir du kaolin se décompose en deux étapes : métakaolinisation et la zéolitisation. La métakaolinisation est réalisée en calcinant l'argile à une température comprise entre 500 et 900°C, elle est alors déshydroxylée, considérablement amorphisée. La métakaolinite présente la rare originalité de contenir de l'aluminium penta-coordonné (Sanz *et al.,* 1988). Le métakaolin est plus réactif que le kaolin. Lors de la calcination ménagée, certains minéraux accessoires peuvent être convertis en oxydes, alors que d'autres comme les oxydes de titane ou les micas ne sont pas modifiés. Cependant, la température de calcination est critique pour la synthèse de zéolite 4A ; si la température est trop basse, l'hydrosodalite est formée tandis que pour les températures plus élevées (900°C), la zéolite est invariablement formée (Madani *et al.*, 1990).

Selon Chandrasekhar, (1996), la température de calcination influence également la mobilité du fer, ainsi que la blancheur et la réactivité du métakaolin. La déshydroxylation de la kaolinite commence, en fait, au voisinage de 380°C elle trouve son maximum vers 520°C à une température d'autant plus élevée que le degré d'ordre l'est ou que la taille des cristallites est élevée (Liétard, 1977 ; Cases *et al.,* 1982), cette déshydroxylation ne semble définitivement complète que vers 730°C (Murat & Driouche, 1988). La réactivité de la métakaolinite vis à vis des bases fortes est maximale quand le degré d'amorphisation est le

plus élevé (Murat & Bachiorrini 1982), cette situation est rencontrée à l'équilibre quand la kaolinite a été cuite entre 720 et 750°C (Murat *et al.,* 1984 ; Murat & Driouche, 1988,). Enfin, lors de la formation de la mullite primaire qui intervient au voisinage de 950°C (donc au delà de nos conditions), le fer structural de la kaolinite est expulsé des réseaux et se convertit en oxyde ferrique coloré, à plus haute température il intègre le réseau de la mullite dite secondaire sous forme de fer ferreux non coloré. (Delineau 1994).

Le processus de métakaolinisation des matières issues d'Água Limpa et Rio Capim (préparées selon ce qui est décrit au 2.2.1) a consisté en un chauffage à 800°C dans un four à moufle pendant 3 heures (calcination du kaolin). A cette température, cette durée suffit à former le métakaolin. Le four utilisé est un modèle Zezimaq – 151520.

Une fois le métakaolin produit, il a été soumis à une réaction hydrothermale avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à une température de 80ºC dans une étuve. Les rapports molaires considérés pour cette synthèse ont été de : $SiO_2/Al_2O_3 = 2$; $Na_2O/SiO_2 = 2,5$ et $H_2O/Na_2O = 40$ (Chandrasekhar & Pramada, 2002). Les mélanges réactionnels ont été mis dans des flacons de Poly-Ethylène Haute Densité hermétiquement fermés et portés à l'étuve à 80ºC. Dans ce travail les mélanges réactionnels sont restés dans ces conditions pendant 24h, 48h, 72h, 96h, 120h et 144h. Pour le matériel d'Água Limpa les échantillons portent les dénominations suivantes en fonction du temps de réaction dans l'étuve : MistAL24h, MistAL48h, MistAL72h, MistAL96h, MistAL120h et MistAL144h. Pour le matériel de Rio Capim les échantillons ont été appelés de MistCP24h, MistCP48h, MistCP96h, MistCP120h et MistCP144h. À chaque 24 heures un produit de MistAL et MistCP a été enlevé de l'étuve, filtré et lavé avec l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la suspension atteigne le pH d'équilibre du solide, voisin de 11 (pour éliminer l'excès de soude) et après ces produits de synthèse ont été séchés dans une étuve à 60ºC.

Dans la perspecive d'application envisagée ici, on s'est attaché à produire des zéolites sodium, de sorte que le matériau puisse être employé comme échangeur sodique pour traiter des milieux pollués. On pourrait évidemment tenter de synthétiser des zéolites de façon à immobiliser directement les polluants métalliques, en utilisant comme medium de synthèse une forme modifié de ces milieux.

Les réactions de synthèse de zéolite A, à partir du kaolin sont les suivantes :

$2\ Al_2Si2O_5(OH)_4 \longrightarrow 2Al_2Si_2O_7 + 4H_2O$

$6Al_2Si_2O_7 + 12\ NaOH + 12H_2O \longrightarrow Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}\ .27H2O$

Les deux types de kaolins utilisés comme matériel de départ n'ont subi aucun traitement préalable de déferrification.

3.4 – UTILISATION DES ZÉOLITES

Le vaste champ d'application technologique des zéolites est dû à la composition chimique et à la structure cristalline particulière de cette grande famille de minéraux (Breck, 1974, 1983 ; Mumptom, 1981 ; Branco 1984 ; Passaglia et Galli, 1991 ; Colella, 1996 ; Ciullo, 1996).

Une des application des zéolites est l'usage comme déshydratant, la forme séchée peut adsorber une forte quantité d'eau dans sa microporosité et la matière usagée est recyclable par simple chauffage. Les zéolites ont un avantage sur les sels hydratables qui est de ne pas produire de saumures. Cependant, dans le conditionnement, ce type d'utilisation est limitée par les spécifications normalisées (NF H00-320 et 321). Leurs applications en matière de rétention d'humidité s'applique aussi à certaines dispositions sanitaires contre le développement de champignons et de moisissures à métabolites pathogènes (Chelule *et al.,* 2001).

Parmi les principales caractéristiques des zéolites, on a déjà relevé qu'à l'état déshydraté, elles possèdent une basse densité, un grand volume de vides, des canaux calibrés, et qu'en général, la structure cristalline ne se déforme pas au séchage. Ces propriétés favorisent leur utilisation comme tamis moléculaires, ce qui revient à séparer des molécules selon leurs formes et/ou leurs dimensions.

Une autre propriété spécifique des zéolites est leur capacité d'échange cationique (CEC) très élevée. L'avantage des zéolites synthétiques est de présenter une uniformité dans la dimension et la forme des canaux, et une composition chimique définie en fonction des usages auxquels elles sont destinées. Cependant, en raison de leur coût élevé, au Brésil, les zéolites synthétiques sont réservés à des applications qui exigent des caractéristiques de structure et de composition constantes et contrôlées, comme l'usage en catalyse dans l'industrie des hydrocarbures (comme substituants des silicoaluminates amorphes) et dans celle des détergents (Luz et Lins, 2005).

Les zéolites naturelles, d'autre part, sont relativement abondantes et moins coûteuses à produire, surtout si elles sont appliquées à l'état brut, ou à l'issue de processus d'amélioration

peu complexes. Les gisements exploités commercialement aux E.U.A., Cuba, Hongrie, Bulgarie, Japon, Slovaquie, Afrique du Sud, Italie, Russie, Indonésie et Corée, titrent généralement plus de 60% de zéolites, et jusqu'à 90% (Dyer, 1995).

Zéolites dans le secteur environnemental: La forte CEC et leur haut pouvoir d'adsorption font que les zéolites sont utilisées comme matières de dépollution pour traiter des milieux contaminés par divers composés organiques, des hydrocarbures ou des huiles, ainsi que des eaux contaminées par des métaux lourds (mercure, nickel, zinc, cadmium, argent, chrome, plomb, cobalt, molybdène ou uranium). Elles sont aussi employées pour remédier au phénomène de Drainage Minier Acide (DMA) et pour la stabilisation de déchets toxiques. Les avantages de l'utilisation de zéolites pour le déplacement de métaux sont le faible coût, si la zéolite est naturelle ou synthétisée à partir de résidus à faible valeur. La zéolite peut être régénérée avec NaCl et le métal déplacé peut parfois être récupéré dans la solution d'échange. Les avantages sont ici que les zéolites sont moins coûteuses que les résines polymériques échangeuses ; sélectives selon la dimension, la forme et la charge ; thermiquement stables, et peu sensibles aux radiations (Aguiar *et al.*, 2002).

Comme conditionneurs de sol : les zéolites contribuent à la rétention d'eau et à la capacité de stocker l'azote ammoniacal, le potassium et, pour certaines, le phosphore, les libérant lentement, pendant qu'elles assurent une meilleure aération du sol. Elles réduisent la perte par lessivage rapide d'éléments nutritifs, ce qui engendre une économie d'engrais, et un moindre impact environnemental.

Avec la tendance de croissance du marché horticole et maraîcher, les producteurs ont adopté de nouveaux systèmes, comme les cultures protégés (tunnels et serres chauffées) et les techniques hydroponiques, en remplacement des système du champ et de la tenue traditionnelle. Il existe une nouvelle possibilité qui est la culture "zéoponique", où les plantes sont cultivées sur un substrat artificiel composé de zéolites mélangée à des roches phosphatées, et qui fonctionne comme un système à libération lente, contrôlée et renouvelable d'éléments nutritifs pour les plantes. Les zéolites présentent trois propriétés principales, qui leur confèrent de l'intérêt pour l'utilisation agricole : la forte CEC, la capacité de rétention d'eau et la stabilité volumique (Allen *et al.*, 1995 ; Notario-Del-Pino *et al.,* 1994 ; Barbarick *et al.,* 1990 ; Lazoff *et al.*, 1999).

Plusieurs autres applications sont ouvertes aux zéolites, comme le contrôle d'odeurs dans les élevages d'animaux, la nutrition animale, le filtrage d'air, l'aquaculture, le génie civil et le BTP (Bâtiment et Travaux Publics).

4 - MINÉRALOGIE ET PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

4.1 – DIFFRACTION DES RAYONS-X

La diffraction de rayons-X est classiquement utilisée pour identifier la nature des phases cristallines et mesurer leur cristallinité. Pour la kaolinite, des défauts structuraux peuvent affecter l'empilement selon l'axe c ou l'organisation dans le plan (a, b) ; pour ces derniers, ils peuvent être aléatoires ou obéir à une translation régulière de b/3. Ces défauts peuvent être quantifiés à l'aide de la mesure du domaine cohérent selon une direction, en application de la relation de Scherrer (1918). Plusieurs rapports empiriques ont aussi été proposés pour comparer la cristallinité des kaolins entre eux, parmi ceux-ci, les indices de cristallinité de Hinckley (Hinckley 1963) et de Range *et al.* (1969) mesurent les défauts totaux, les indices R1 et R2 de Liétard mesurent les défauts aléatoires (Liétard 1977, Cases *et al*. 1982). Des déterminations plus lourdes consistent à simuler des diffractogrammes théoriques, en introduisant dans la simulation des fautes jusqu'à obtenir le diffractogramme expérimental et considérer que les fautes introduites sont celles présentes dans le matériau étudié, l'index de Hinckley a été évalué de ce point de vue (Plançon & Tchoubar 1977 a,b ; Tchoubar *et al.,* 1982 ; Plançon *et al.,* 1988 ; Plançon & Zacharie 1990).

La détermination minéralogique a été conduite de façon conventionnelle, en considérant les équidistances réticulaires et les intensités relatives des réflexions. Les échantillons de départ après broyage et tamisage ainsi que les produits de synthèse ont été analysés.

D'une façon générale, les minéraux identifiés par diffraction-X sur les échantillons de départ et les produits de synthèse, c'est à dire les matières issues des gisements de Água Limpa – état du Minas Gerais, Brésil et Rio Capim – état du Pará, Brésil sont: la kaolinite (K), le mica (M), le quartz (Q), la gibbsite (Gi), l'hématite (H), la goethite (Go), le rutile (R), l'anatase (A). Les figures 4.1 et 4.2 , répertorient ces diffractogrammes.

Selon (Sousa, 2005) le kaolin flint de Rio Capim est très désordonné, ou de médiocre cristallinité par rapport à l'indice de cristallinité d'Hinckley (1963) et les domaines de cohérence et l'indice de Liétard (1977). Selon les mêmes index, les kaolins d'Água Limpa, présentent de nombreux défauts qui peuvent être associés à la présence de fer structural (Santos 2003), sans relation de cause à effet (Guédon Fiallips 1999).

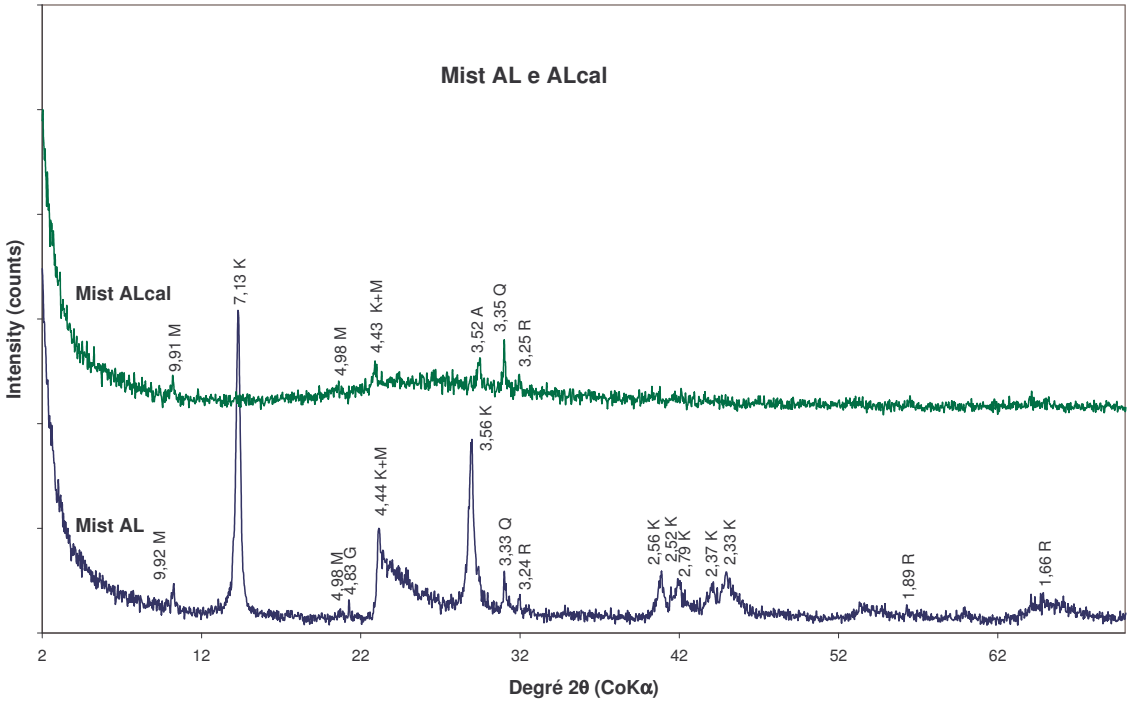


Figure 4.1 – Diffractogrames-X des échantillons de départ de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil. M=mica ; K=kaolinite, Q=quartz ; G=gibbsite ; R=rutile ; MistAL=échantillon naturelle ; MistALcal=échantillon calcinée (chaufée à 800ºC pendant 3 heures).

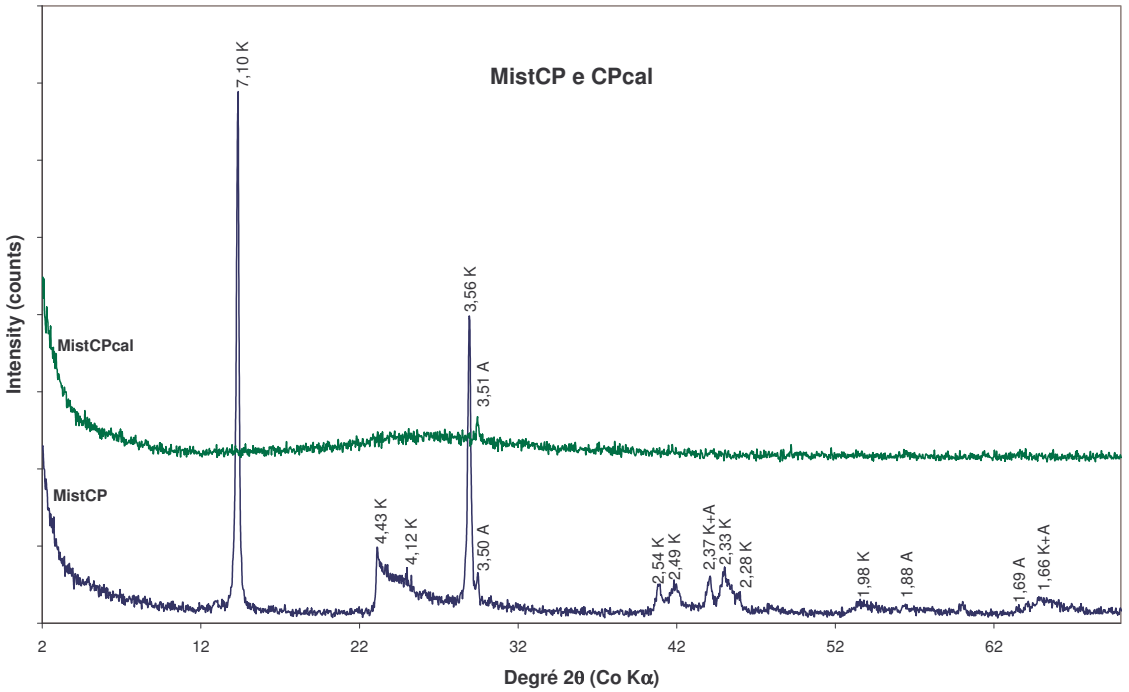


Figure 4.2 – Diffractogrames-X des échantillons de départ de Rio Capim, Pará, Brésil. K=kaolinite ; A=anatase ; MistCP=échantillon naturelle ; MistCPcal= échantillon calcinée (chaufée à 800ºC pendant 3 heures).

On note que le traitement à 800°C préserve l'anatase, le rutile et le mica dans le produit issu d'Água Limpa et l'anatase dans le produit issu de Rio Capim. Il est donc peu

probable que le potassium du mica puisse jouer un rôle vraiment significatif dans la compensation.

Des zéolites ont été synthétisées à partir de ce matériau de départ. On peut vérifier qu'aussi bien les échantillons de Água Limpa, que les échantillons de Rio Capim ont produit des zéolites de type A de structure similaire à la zéolite referencée sur la fiche JCPDS numéro 39-0222 figures (4.3 et 4.4).

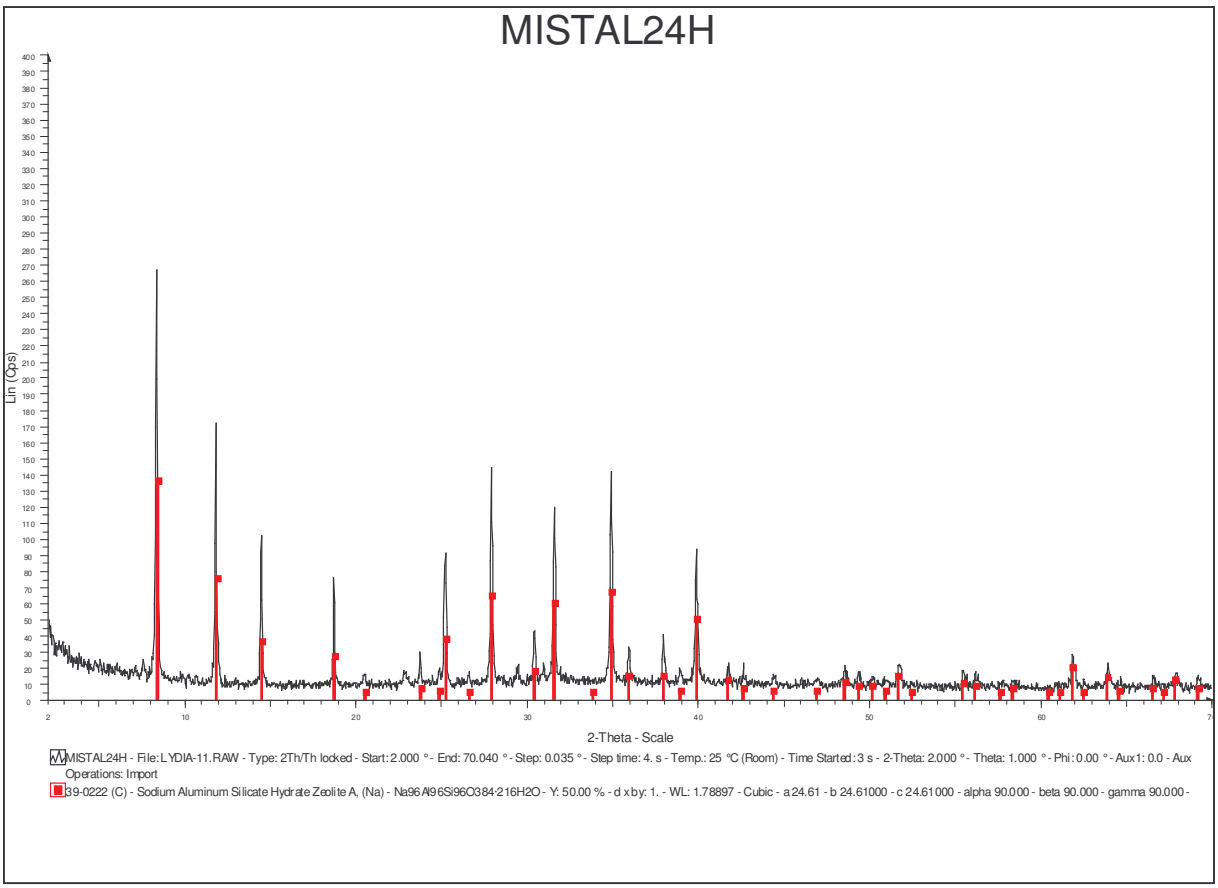


Figure 4.3 – Diffractograme-X de zéolite synthetisée en 24 heures, à partir du matériel de Água Limpa.

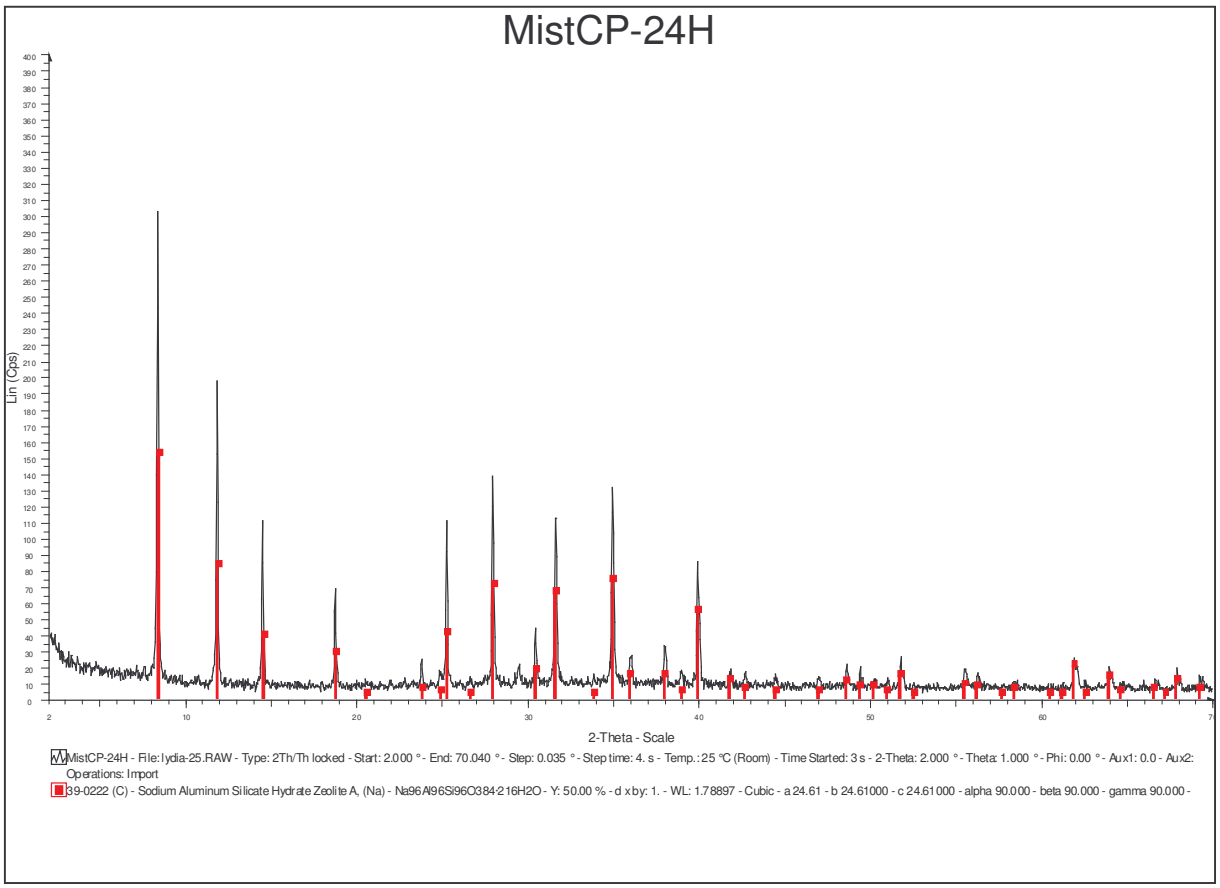


Figure 4.4 – Diffractograme-X de zéolite synthetisée en 24 heures, à partir du matériel de Rio Capim.

L'observation de la structure des zéolites synthétisées en fonction de la durée de synthèse (figures 4.5 et 4.6), montre qu'il n'y a pas d'évolution apparente de la structure en fonction du temps.

Pour préciser cela, la largeur à mi-hauteur a été mesurée (tableau 4.1) sur les raies en fonction de la durée de synthèse. Les résultats montrent qu'il n' y a pas d'évolution avec cette durée, que ce soit pour l'échantillon AL ou l'échantillon CP.

Les figures 4.3 et 4.4 montrent les diffractogrammes enregistrés pour les deux échantillons AL et CP à 24 heures. Il n'y a pas de différence structurale observée selon l'origine du kaolin.

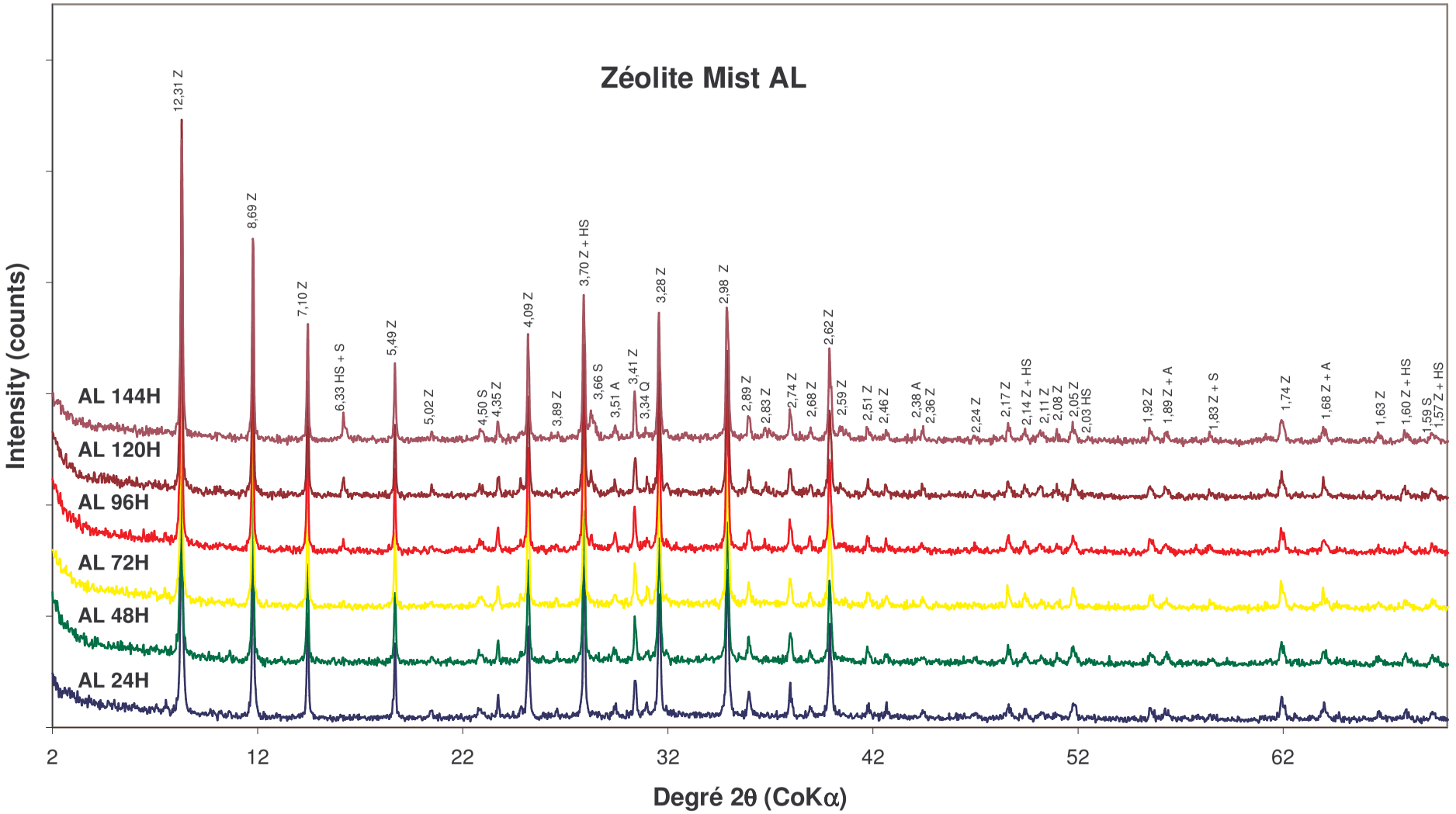


Figure 4.5 – Diffractogrames-X des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil.

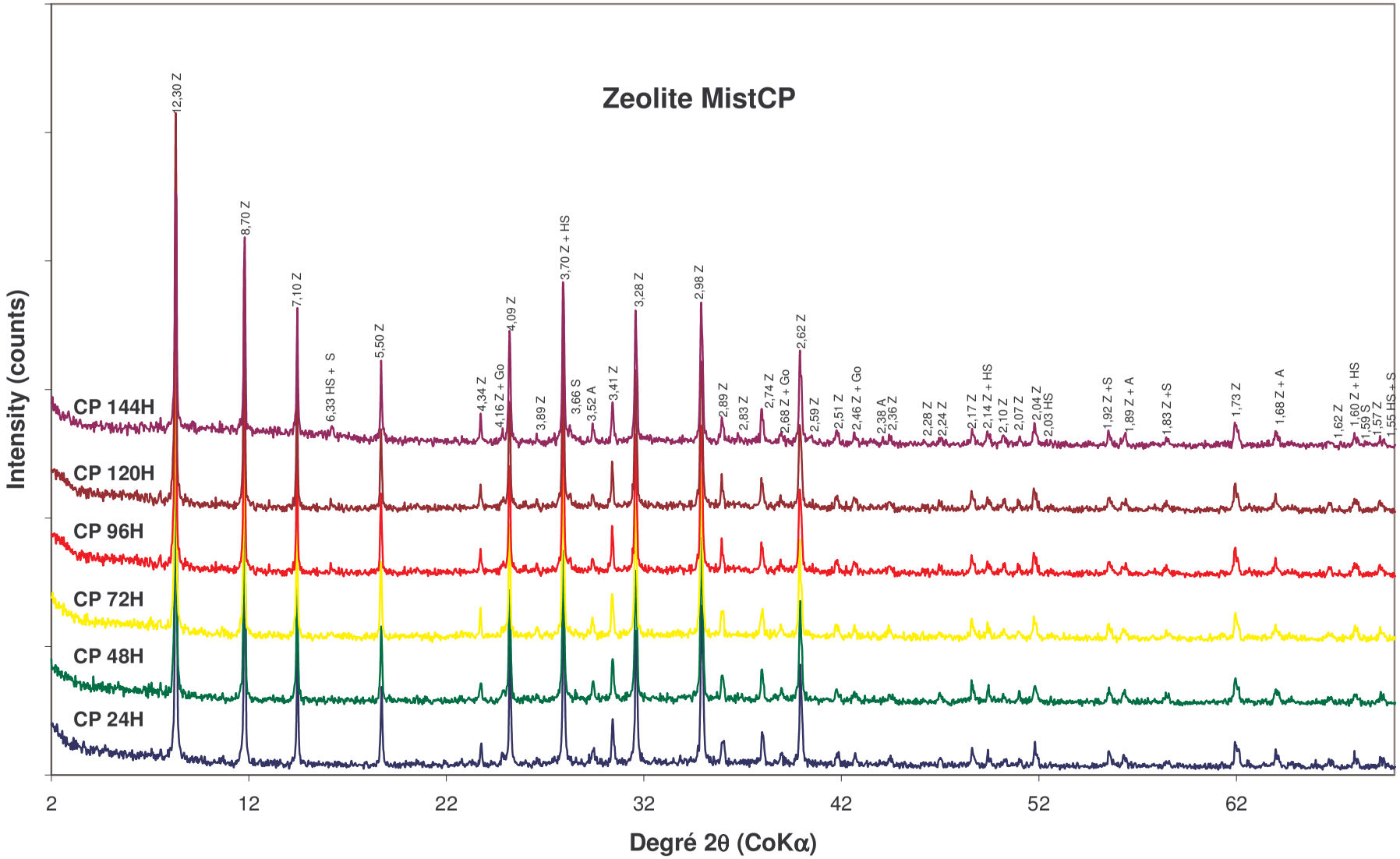


Figure 4.6 – Diffractogrames-X des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Rio Capim, Pará, Brésil.

Échantillon	LMH pour 12,3 (2-theta°)	LMH pour 8,7 (2-theta°)	LMH pour 7,1 (2-theta°)
MistAL24h	0.106	0.103	0.105
MistCP24h	0.097	0.102	0.088
MistAL48h	0.088	0.100	0.110
MistCP48h	0.100	0.098	0.089
MistAL72h	0.110	0.108	0.097
MistCP72h	0.097	0.098	0.089
MistAL96h	0.101	0.089	0.098
MistCP96h	0.100	0.100	0.091
MistAL120h	0.096	0.094	0.105
MistCP120h	0.101	0.094	0.088
MistAL144h	0.103	0.097	0.092
MistCP144h	0.094	0.089	0.080

Tableau 4.1 – Largeur à mi-hauter des réflexions remarquables sur les zéolites.

On en conclut qu'il n'y a pas lieu de conduire des synthèses sur des durées dépassant 24 heures, au contraire au-delà, et surtout à partir de 96 heures on observe l'apparition de nouvelles phases telles que l'hydrosodalite et la sodalite (figures 4.5 et 4.6).

4.2 – SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le domaine infrarouge est la région du spectre électromagnétique située aux fréquences juste inférieures à celles du visible. Nous avons considéré ici l'intervalle de 4000 à 350 cm^{-1} (moyen infrarouge), où se trouvent la plupart des bandes fondamentales et certaines harmoniques et combinaisons des vibrations de valence et de déformation des groupements fonctionnels composant les minéraux. L'unité habituellement utilisée en infrarouge pour situer le domaine spectral est le nombre d'onde (inverses d'une longueur d'onde) exprimé en cm^{-1}.

Toutes les molécules sont composées d'atomes ou de groupements fonctionnels liés par des liaisons chimiques, et qui vibrent les uns par rapport aux autres. Schématiquement, les liaisons fonctionnent comme des ressorts qui relient des masses. Chaque groupement a son propre jeu de fréquences vibrationnelles qui se trouvent dans le domaine infrarouge.

L'absorption d'une radiation infrarouge est liée aux mouvements moléculaires périodiques (les vibrations). Selon Bessler (1983), l'absorption de la radiation, se produit quand la vibration moléculaire implique un changement périodique du vecteur électrique (moment

dipolaire) dont la fréquence est la même que celle de la radiation incidente. L'énergie électromagnétique (radiation) est transformée en énergie mécanique (vibration).

Selon Farmer (1974), la liaison O-H est suffisamment polaire, donc les vibrations correspondantes créent des absorptions d'intensité élevées dans le spectre. Les fréquences d'élongation O-H sont très sensibles à l'environnement cristallochimique, en particulier s'il y a formation de «liaisons» hydrogène avec un atome d'oxygène du proche voisinage.

Selon Wolff (1962), Farmer (1974), Flament (1976) et Van Olphen & Fripiat (1979), le spectre de la kaolinite présente les quatre groupes de bandes d'absorption suivantes : quatre bandes de vibration centrées à 3654, 3670, 3698 cm^{-1} (OH externes) et 3620 cm^{-1}(OH internes) ; deux bandes de déformation (Al-OH) centrées à 915 et 940 cm^{-1} ; sept bandes de vibration de la liaison Si-O-Si, dont trois symétriques à 690, 750, 790 cm^{-1} et une antisymétrique (Si-O) à 1110 cm^{-1}.

Selon Flament (1976), une kaolinite bien cristallisée présente deux bandes d'absorption à 915 et 938 cm^{-1}, la première est intense et la seconde apparaît sous la forme d'un épaulement d'autant plus marqué que la cristallinité est élevée (Liétard 1977, Liétard *et al* 1980). Pour Van Olphen & Fripiat (1979), quand la bande à 3669 cm^{-1} est de faible intensité, la kaolinite est mal cristallisée. L'épaulement de la bande à 1101 cm^{-1} vers 1116 cm^{-1} caractérise aussi une mauvaise cristallinité.

Pour les échantillons de Água Limpa et ceux de Rio Capim, nous observons (Figures 4.7 et 4.8) les bandes typiques de la kaolinite désordonnée, c'est à dire les absorptions des hydroxyles à 3696, 3649, 3620 cm^{-1} (MistCP) et à 3697, 3647, 3620 cm^{-1} (MistAL) et la bande de déformation à 914 cm^{-1} pour les deux échantillons. Nous observons aussi les bandes de déformation des groupements SiO à 787, 747, 691 cm^{-1} (MistCP) et à 785, 749, 692 cm^{-1} (MistAL), ainsi qu'à 1097, 1036, 1007 cm^{-1} (MistCP) et à 1099, 1035, 1008 cm^{-1} (MistAL).

On note la présence d'une bande large vers 3434 cm^{-1} et d'une absorption à 1623 cm^{-1} qui diminuent en intensité après calcination. Ces bandes sont attribuées à la présence d'eau physisorbée (respectivement élongation O-H et déformation angulaire de l'eau moléculaire).

Les spectres de MistCPcal et MistALcal (chauffés à 800ºC durant 3 heures) montrent la disparition des bandes entre 3700 et 3620 cm^{-1} (Figures 4.7 et 4.8). La présence d'une bande à 804 cm^{-1} et l'absence des bandes à 542 cm^{-1} (MistCPcal) et 540 cm^{-1} (MistALcal) confirment la transformation de kaolinite en métakaolinite.

Les spectres des zéolites synthétisées MistAL et MistCP de 24 à 144h (Figures 4.9 et 4.10) montrent la disparition graduelle de la bande d'élongation antisymétrique de Si-O vers 1100 cm^{-1}, de la bande Al-OH à 914 cm^{-1} et de la bande Al-O à 542 cm^{-1} de la kaolinite.

On confirme la cristallisation des zéolites 4A par la présence des bandes caractéristiques vers 560 cm^{-1} et 380 cm^{-1} (Lovat et Chandrasekhar, 1993). Les bandes vers 1000, 655 et 455 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation antisymétrique, symétrique et de déformation des liaisons TO (T=Si, Al) des zéolites. Les absorptions vers 3442 et 1650 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de valence des protons et de déformation angulaire de la molécule d'eau.

Les très faibles absorptions situées entre 3000 et 2800 cm^{-1} sont attribuées à la présence de matière organique (élongations C-H) due à une contamination classique lors de l'opération de pastillage.

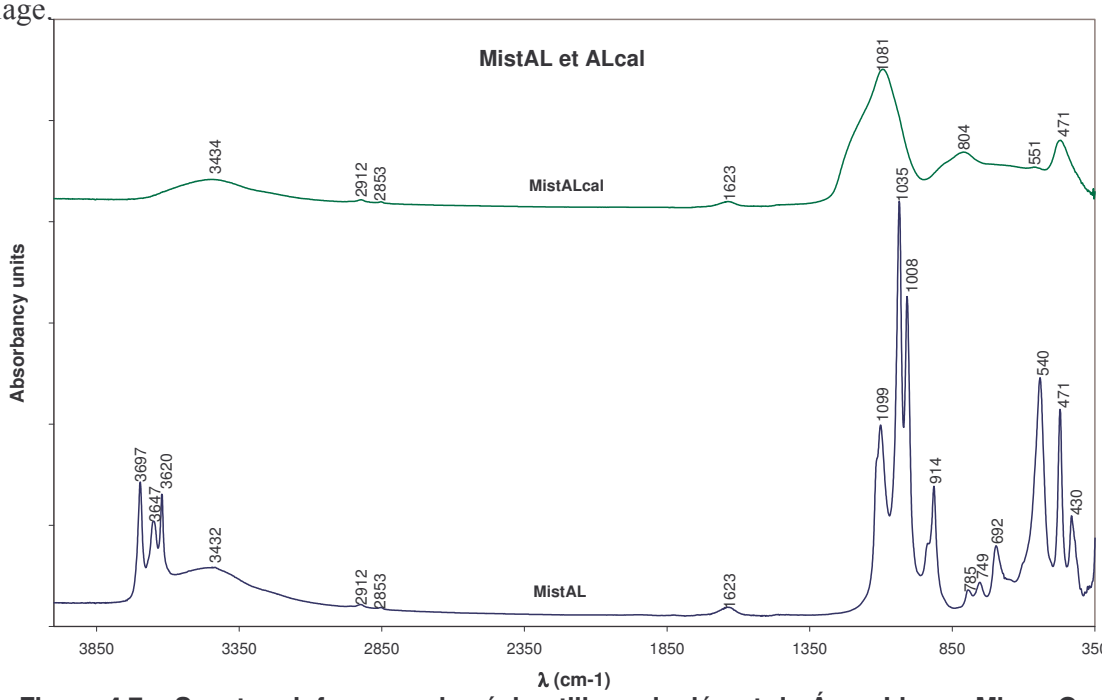


Figure 4.7 – Spectres infrarouge des échantillons de départ de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil.

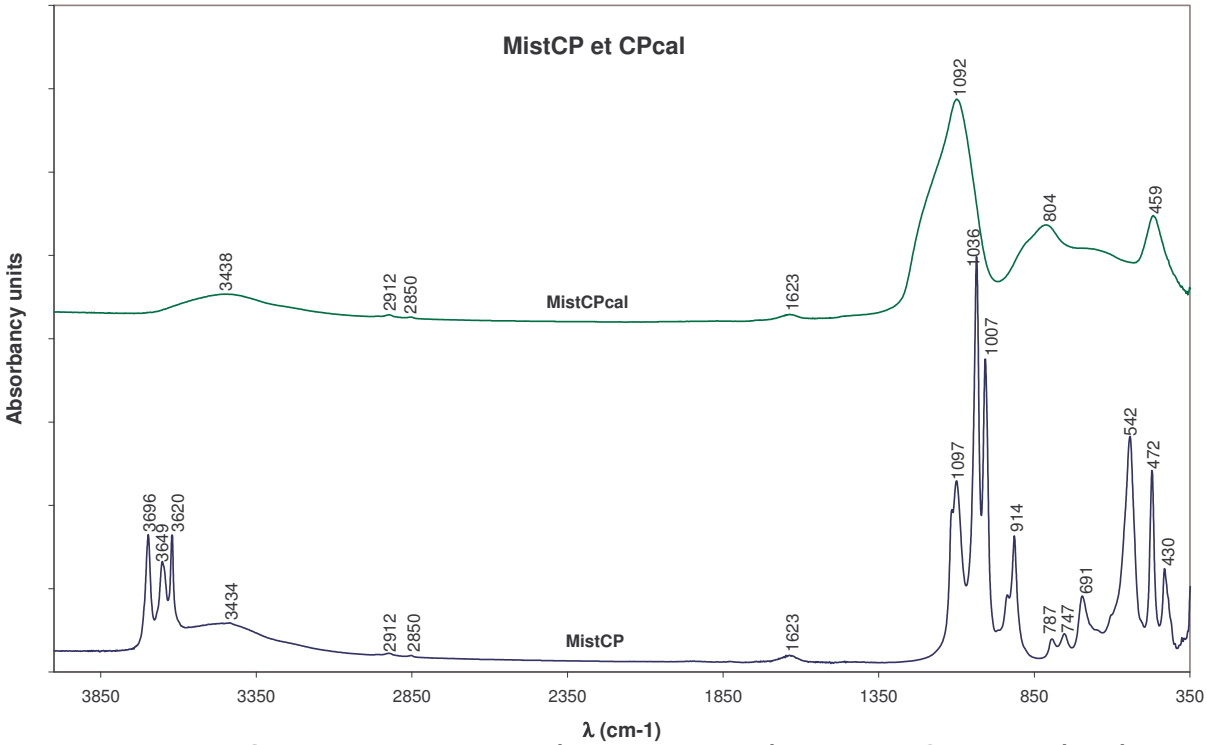


Figure 4.8 – Spectres infrarouge des échantillons de départ de Rio Capim, Pará, Brésil.

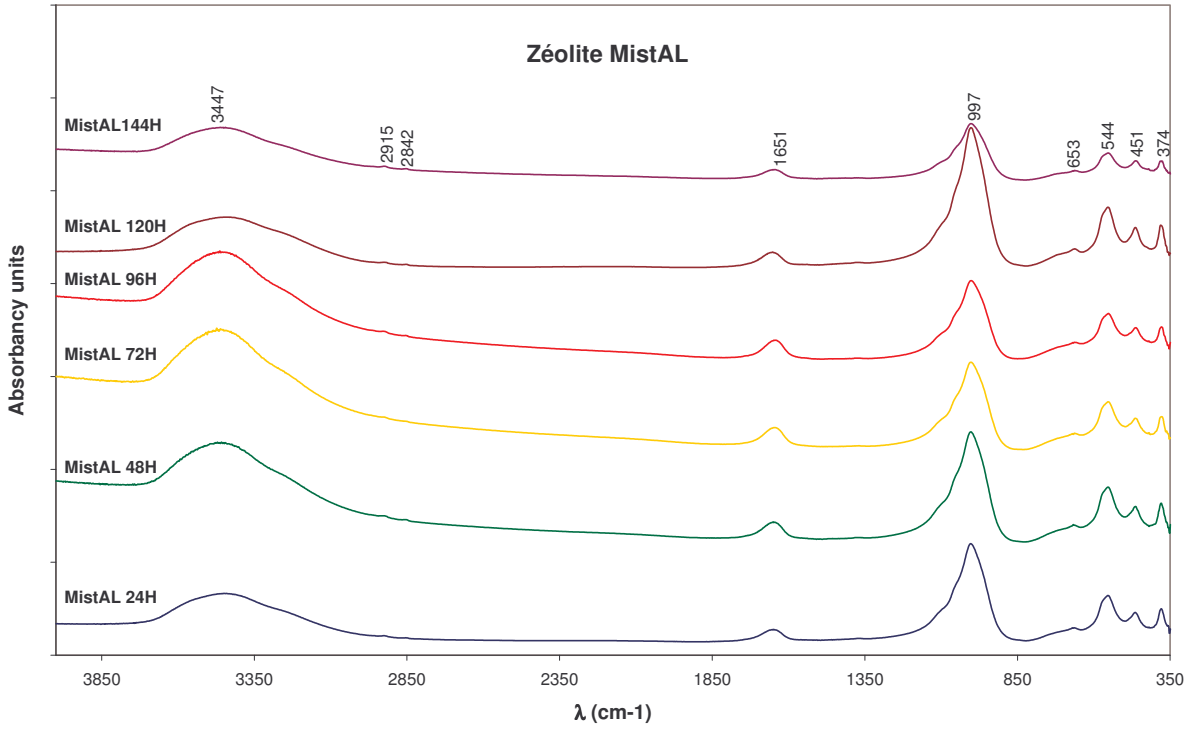


Figure 4.9 – Spectres infrarouge des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil.

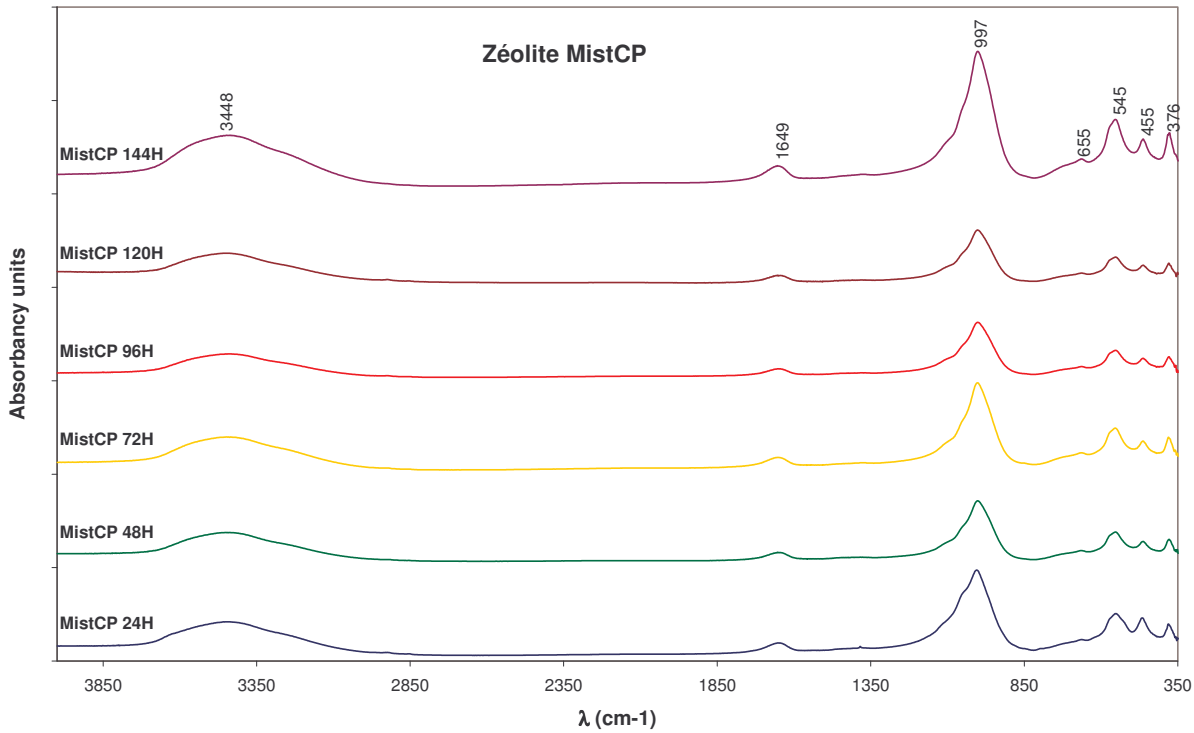


Figure 4.10 – Spectres infrarouge des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Rio Capim, Pará, Brésil.

4.3 – ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUE ET THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Les analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG) ont été utilisées comme support dans la caractérisation minéralogique des matières et dans l'étude de la cristallinité des échantillons.

Ces deux analyses sont complémentaires. La mesure est faite au cours d'une élévation progressive de la température, à vitesse constante. Dans ces conditions, la cinétique des réactions est lente par rapport à la vitesse d'élévation de la température et l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Ce phénomène se traduit par une différence entre la température du système et la température de l'échantillon pendant la réaction.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique (Mackenzie 1957). À travers l'ATG, la perte de masse peut être déterminée entre les températures de début (Ti) et de fin de réaction (Tf) ce qui

donne la masse perdue au cours de la réaction. La détermination des différentes températures peut être faite plus précisément en analysant la courbe thermogravimétrique différentielle qui est la dérivée de la variation de masse par rapport à la température.

Comme la quantité d'eau de constitution et l'énergie de liaison des hydroxyles structuraux et les conditions des diffusions thermiques ou moléculaires varient selon la cristallochimie du minéral, chaque groupe "perte de masse/ température de transformation" est une caractéristique individuelle du minéral. Cette propriété permet principalement, dans quelques conditions, de réaliser la détermination qualitative et quantitative d'un échantillon s'il est mono-minéral. En revanche lorsque l'échantillon est poly-minéral, les températures de transformation caractéristiques de chaque minéral peuvent se superposer. Pour un minéral donné, la température caractéristique d'une transformation peut varier selon le degré de cristallinité, la taille des particules et le pourcentage de dilution dans l'échantillon.

Pour l'échantillon MistAL et MistCP (Figure 4.11) on peut observer le pic endothermique à 501ºC et 512ºC respectivement qui montre la perte d'eau de constitution consécutive à la destruction partielle de leur structure (déshydroxylation), c'est à dire, leur transformation en métakaolinite. On peut observer aussi un pic exothermique à 990ºC pour les deux échantillons, qui correspond à la recristallisation de la métakaolinite en silice amorphe et mullite. Cet ensemble de crochets est caractéristique du minéral kaolinite (Mackenzie, 1957).

Pour les zéolites synthétisées (Figures 4.12 et 4.13), on peut observer un pic endothermique pour MistAL de 24 à 144h de 146, 145, 142, 142, 139 et 139ºC respectivement, et pour MistCP 24 à 144h il est à 147, 146, 144, 141, 140 et 139ºC respectivement. On note donc que la température de départ de l'eau adsorbée décroit quand la durée de synthèse croit. Bien que ces différences soient faibles, on peut en déduire que l'augmentation du temps de synthèse élimine les pores de petites dimensions. cette observation est vérifiée pour les deux sources de matières initiales.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont montré la perte de poids de 15,1% et 15,0% pour MistAL(matériel de départ) et MistCP(matériel de départ) respectivement (figure 4.14) correspondant a la perte d'eau de constitution consécutive à la destruction de la structure de la kaolinite (déshydroxylation).

La perte de poids pour la série MistAL24 à 144h varie entre 18,3% et 20,8% (Figure 4.15). et pour la série MistCP24 à 144h entre 20,1% et 20,8% (figure 4.16). Cette perte correspond au départ de l'eau adsorbée. On note une différence significative dans les températures de déshydroxylation, cette différence est imputable à des différences de tailles elles-mêmes liées à des variations de cristallinité (Cases *et al.,* 1982).

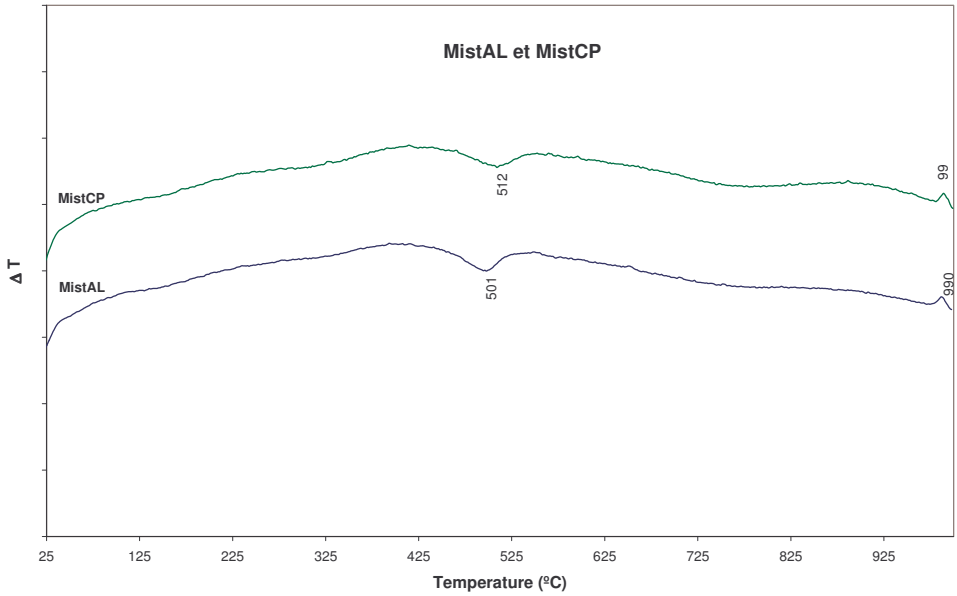


Figure 4.11 – ATD des échantillons de départ de Água Limpa et Rio Capim, Brésil.

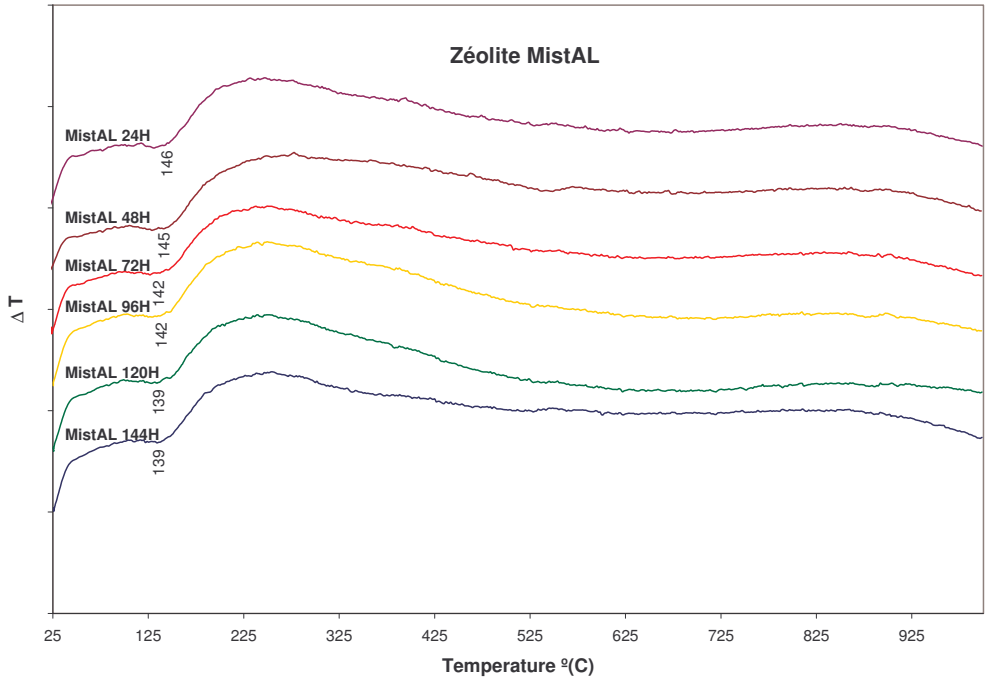


Figure 4.12 – ATD des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil.

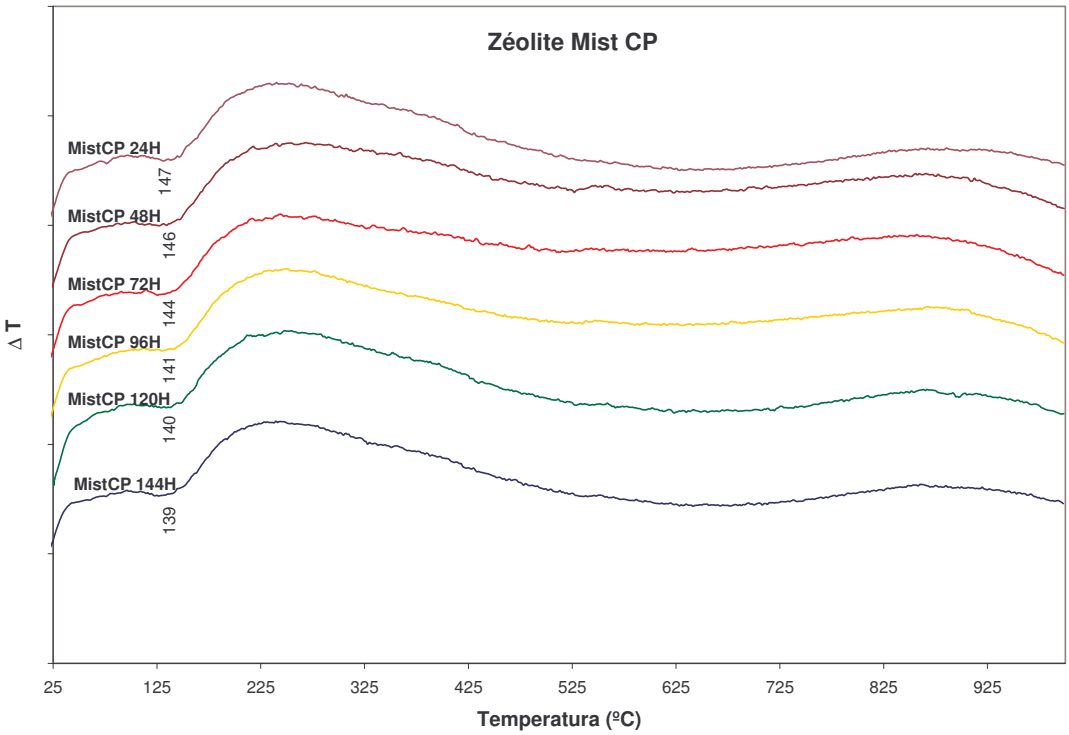


Figure 4.13 – ATD des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Rio Capim, Pará, Brésil.

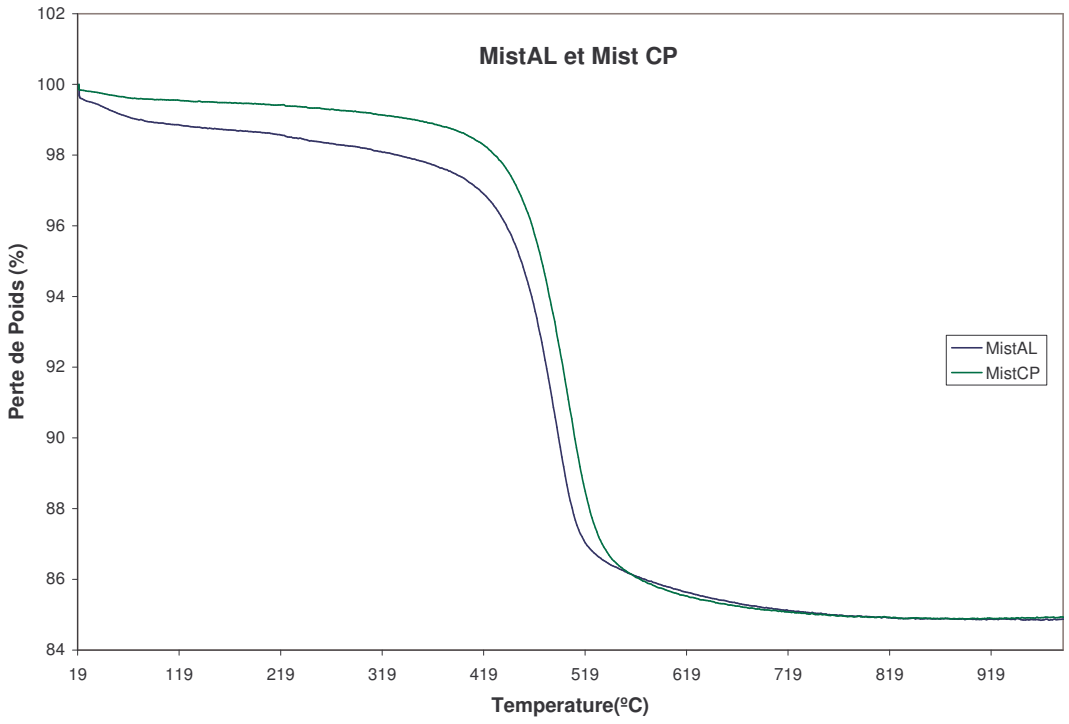


Figure 4.14 – ATG des échantillons de départ de Água Limpa et Rio Capim, Brésil.

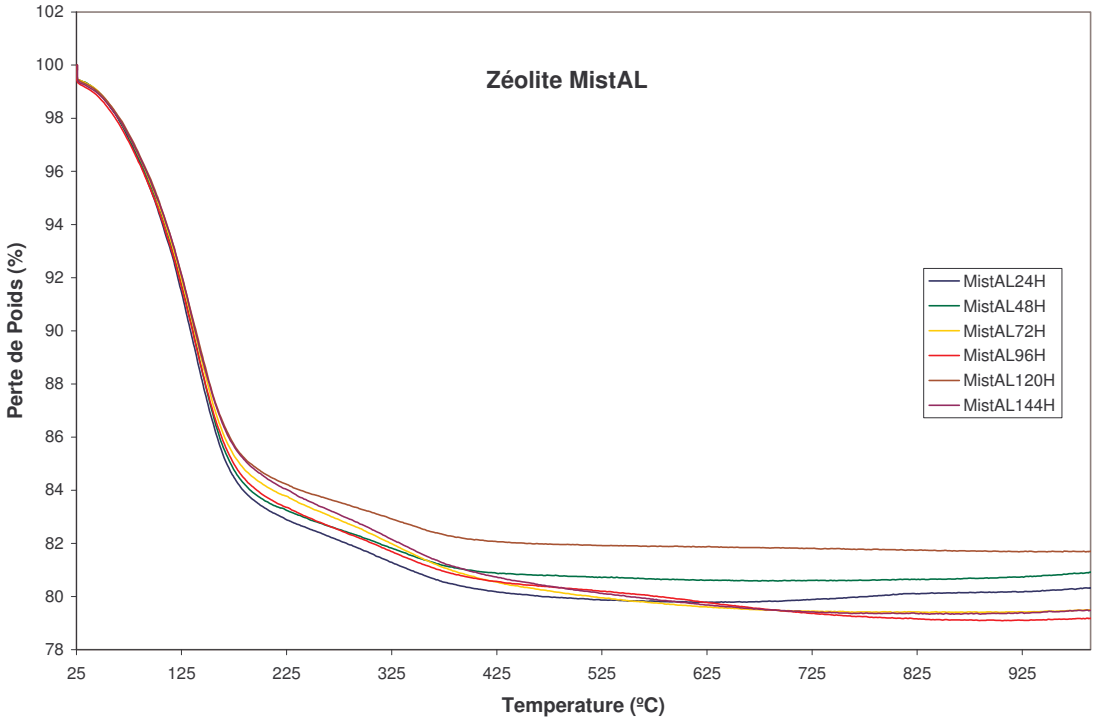


Figure 4.15 – ATG des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Água Limpa, Minas Gerais, Brésil.

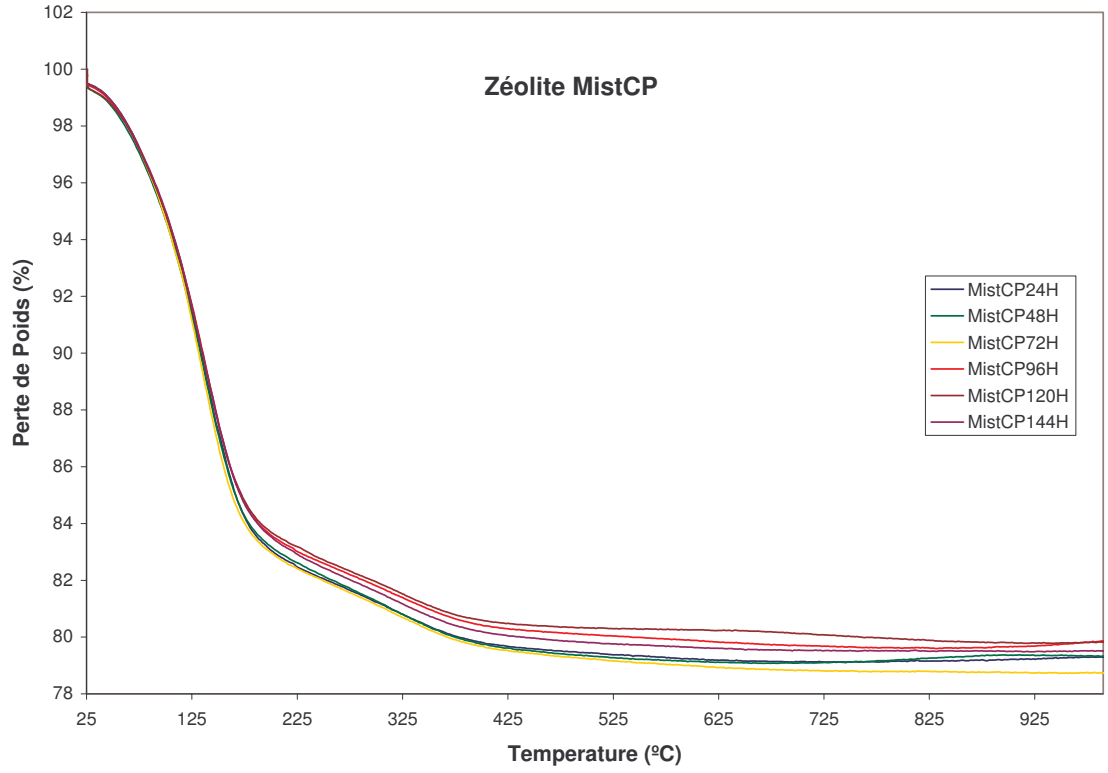


Figure 4.16 – ATG des zéolites synthétisées entre 24 heures et 144 heures à partir du matériel de Rio Capim, Pará, Brésil.

5 - ANALYSES CHIMIQUES ET CARACTÉRISATION DE PHASES AU MEB ET MET

5.1 – ANALYSES CHIMIQUES

Les éléments majeurs constituants les matières premières ainsi que les zéolites synthétisées ont été analysés par ICP-AES. Les analyses obtenues sont rassemblées dans le tableau 5.1. Les mesures sont effectuées avec une précision relative de 1%.

Echantillon	SiO_2 %	$Al2O_3$ %	Fe_2O_3 %	MnO %	MgO %	CaO %
MistAL	44,30	36,59	1,50	0,01	0,19	< 0,02
MistCP	43,49	38,49	1,01	0,01	< 0,01	< 0,02
MistALcal	50,52	41,11	1,70	0,01	0,23	< 0,02
MistCP cal	51,30	43,17	1,43	0,01	< 0,01	< 0,02
MIST AL 24H	36,48	29,25	1,22	0,01	0,15	< 0,02
MIST AL 48H	37,14	29,41	1,21	0,01	0,15	< 0,02
MIST AL 72H	37,10	29,80	1,24	0,01	0,16	< 0,02
MIST AL 96H	36,56	29,60	1,22	0,01	0,16	< 0,02
MIST AL 120H	36,71	29,91	1,21	0,01	0,15	< 0,02
MIST AL 144H	36,25	29,28	1,19	0,01	0,15	< 0,02
MistCP24H	35,42	29,38	0,80	< 0,001	< 0,01	< 0,02
MistCP48H	34,06	31,30	0,75	0,01	< 0,01	< 0,02
MistCP72H	34,99	29,97	0,78	0,01	< 0,01	< 0,02
MistCP96H	35,23	30,04	0,79	< 0,001	< 0,01	< 0,02
MistCP120H	35,46	29,14	0,81	< 0,001	< 0,01	< 0,02
MistCP144H	35,61	29,08	0,81	< 0,001	< 0,01	< 0,02

< = valeur inférieure au limite de détermination

Tableau 5.1 – Résultats des analyses chimiques (% massique) des élements majeurs pour les kaolins de départ, les kaolins calcinés et les série de zéolites synthetisées MistAl 24 à 144h et MistCP 24 à 144H.

Echantillon	Na_2O %	K_2O %	TiO_2 %	P_2O_5 %	PF %
MistAL	< 0,07	0,77	2,29	0,12	13,87
MistCP	< 0,07	0,01	2,30	0,04	14,31
MistALcal	< 0,07	0,88	2,62	0,14	1,64
MistCP cal	< 0,07	< 0,05	2,21	0,06	1,60
MIST AL 24H	14,30	0,46	1,88	0,02	14,8
MIST AL 48H	14,11	0,47	1,86	0,02	14,53
MIST AL 72H	14,42	0,46	1,91	0,02	12,46
MIST AL 96H	14,32	0,47	1,87	0,02	14,99
MIST AL 120H	14,76	0,45	1,88	< 0,015	14,06
MIST AL 144H	14,85	0,44	1,86	0,02	15,48
MistCP24H	18,18	0,16	1,74	< 0,015	14,15
MistCP48H	17,69	0,17	1,59	< 0,015	14,26
MistCP72H	18,16	0,11	1,70	< 0,015	14,14
MistCP96H	17,86	0,10	1,72	< 0,015	14,10
MistCP120H	18,38	0,09	1,73	< 0,015	14,25
MistCP144H	18,29	0,07	1,73	< 0,015	14,28

< = valeur inférieure au limite de détermination

Tableau 5.1 – Résultats des analyses chimiques (% massique) des élements majeurs pour les kaolins de départ, les kaolins calcinés et les série de zéolites synthetisées MistAl 24 à 144h et MistCP 24 à 144H (continuation).

Dans le cas des matières premières, les résultats obtenus montrent que le rapport Si/Al est de 1,03 pour le kaolin de Água Limpa-MistAL et 0,97 pour le kaolin de Rio Capim-MistCP. Ces résultats sont proches de la valeur théorique pour les kaolins. Les résultats montrent encore, que les principaux chromophores de ce kaolin de départ, sont le titane et le fer. Les valeurs respectives pour le kaolin d'Água Limpa et Rio Capim pour le titane sont 2,29 et 2,30% et pour le fer ils sont 1,50 et 1,01% (tableau V.1).

Pour les zéolites synthétiques nous pouvons observer que la série MistAL 24 à 144h a un rapport Si/Al dont la moyenne pondérale est de 1,05 , pour MistCP 24 à 144h la moyenne est de 1,01% et pour l'ensemble de séries 1,03 (figure 5.1). Ces valeurs pour les séries MistAL 24-144h et MistCP 24-144h malgré une petite augmentation par rapport aux matières premières maintiennent leurs proportionnalité, ce qui est assez logique puisque les rapports Si/Al sont les mêmes dans la kaolinite que dans la zéolite. Les moyennes des pertes au feu vérifiées pour MistAL 24-144h et MistCP 24-144h sont respectivement, 14,39 et14,20% (figure 5.2).

Les analyses de la moyenne due à la présence des chromophores titane et fer dans les zéolites sont pour MistAL 24-144h et MistCP24-144h, respectivement, 1,88% et 1,70% en TiO_2 et 1,19 et 0,79% en Fe_2O_3 (figures 5.3 et 5.4). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles des matières premières, en raison de ce que les phases ont été transformées dans des conditions hydrothermales, avec adjonction de sodium dans la phase solide et évacuation d'une partie des éléments dans la phase fluide Ce dernier point n'a cependant pas été contrôlé dans la phase fluïde, mais déduit de la composition des solides.

Dans les échantillons des deux séries de zéolites, apparaît le sodium qui fait partie de la composition chimique d'une zéolite 4A comme dejá vu précédament. Les valeurs obtenues pour la moyenne pondérale en Na_2O sont pour MistAL 24-144h et MistCP 24-144h, respectivement, 14,46 et 18,09% (figure 5.5). Ce point traduit soit une différence de charge assez importante entre les deux séries, soit l'existence de composés sodiques non zéolitiques dans la seconde ; la plus grande abondance du potassium dans la première série n'explique pas cette différence, d'autant que le principal porteur de potassium est le mica et que la métakaolinitisation le préserve.

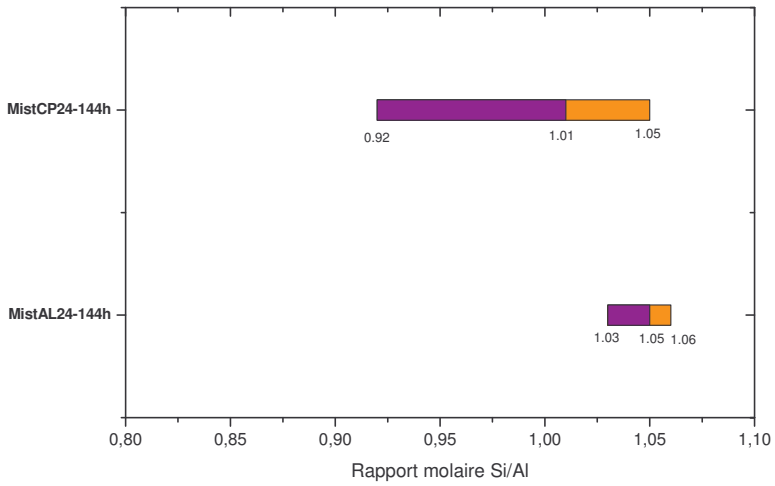


Figure 5.1 – Rapport molaire Si/Al pour les deux séries des zéolites synthétisées.

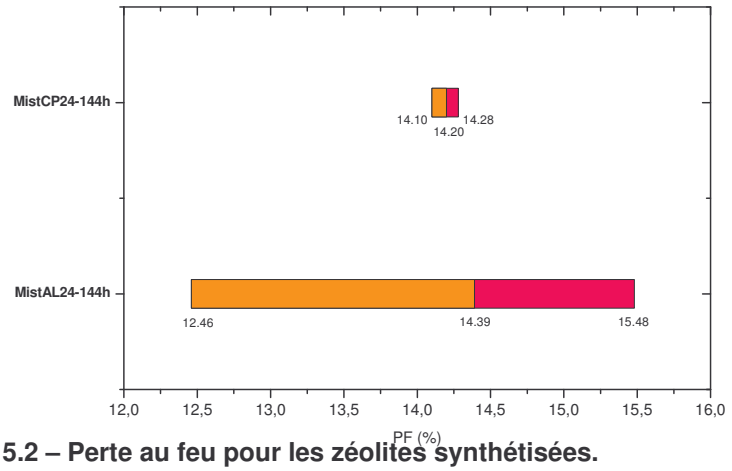


Figure 5.2 – Perte au feu pour les zéolites synthétisées.

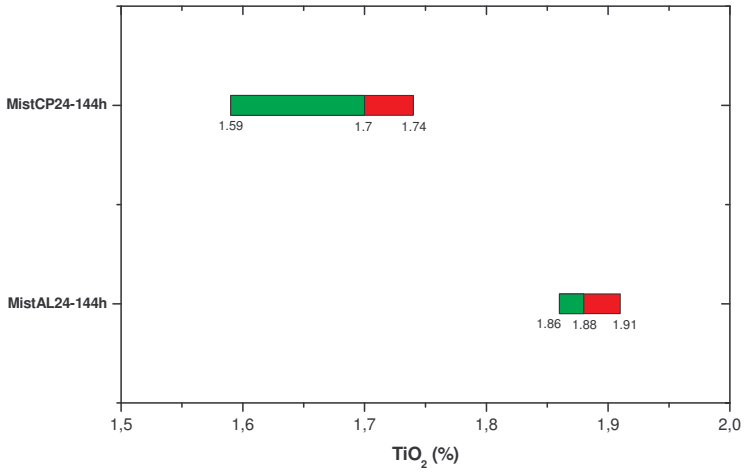


Figure 5.3 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de TiO_2 contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h.

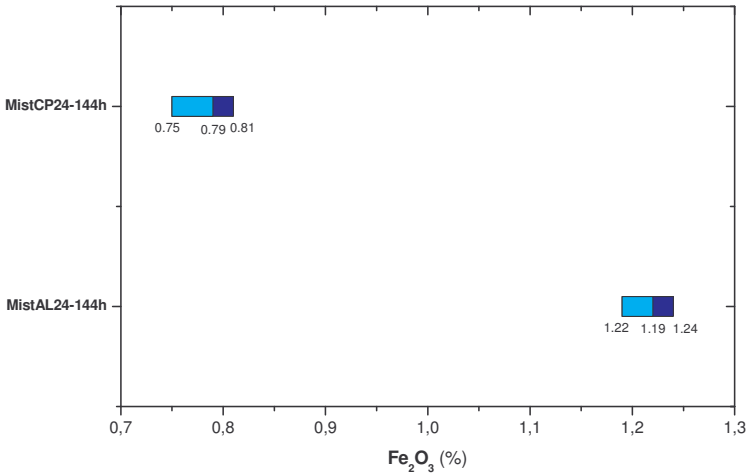


Figure 5.4 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de Fe_2O_3 contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h.

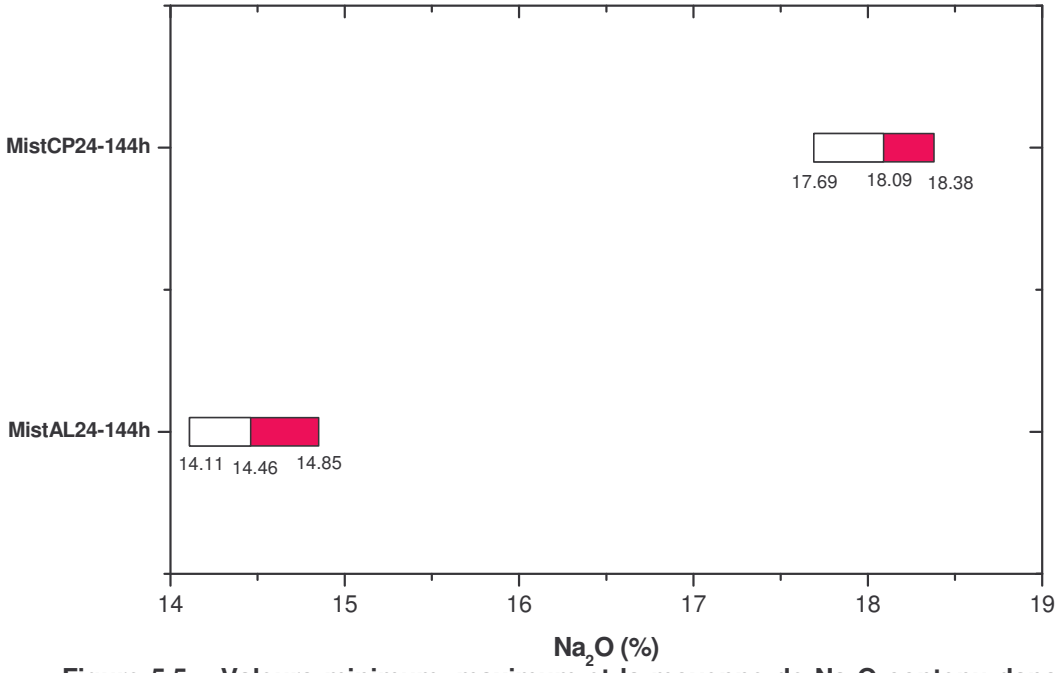


Figure 5.5 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de Na_2O contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h.

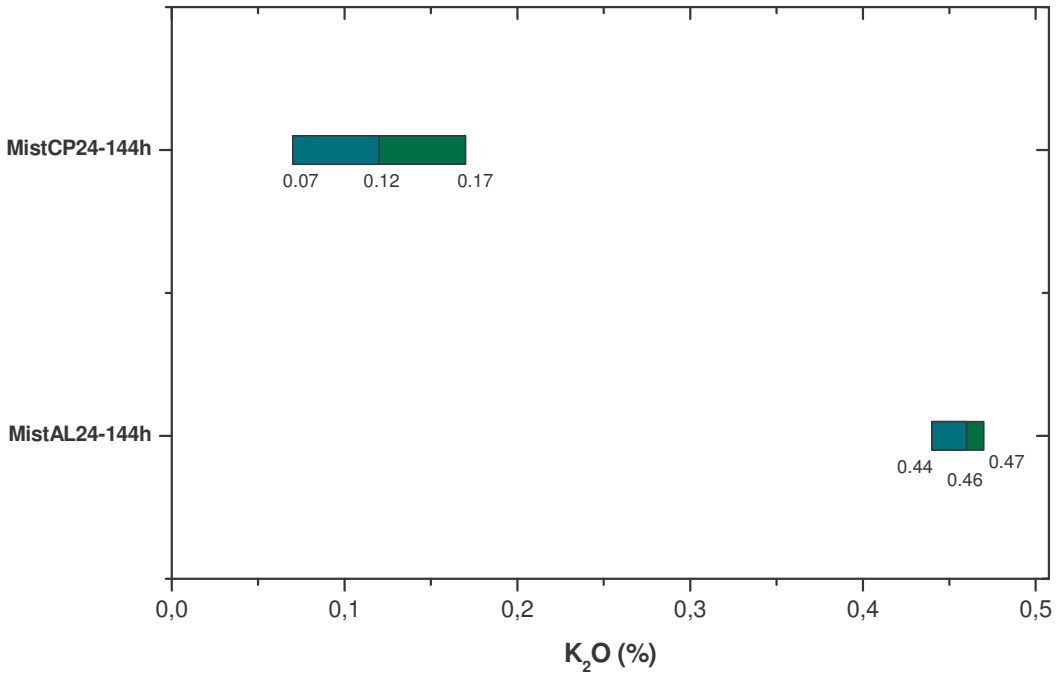


Figure 5.6 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de K_2O contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h.

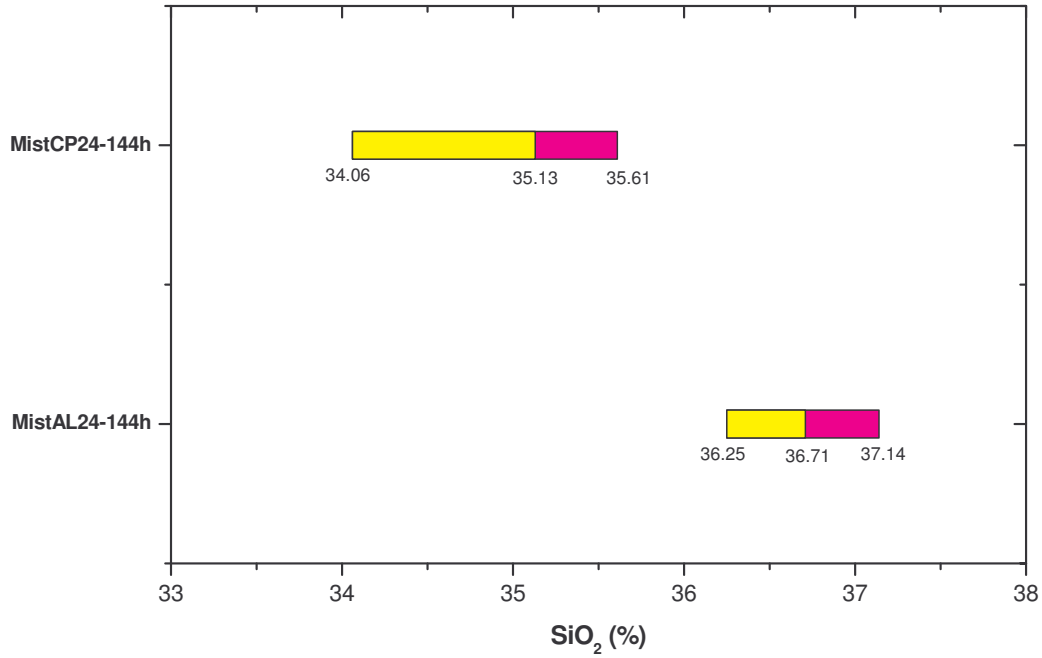


Figure 5.7 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de SiO_2 contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h.

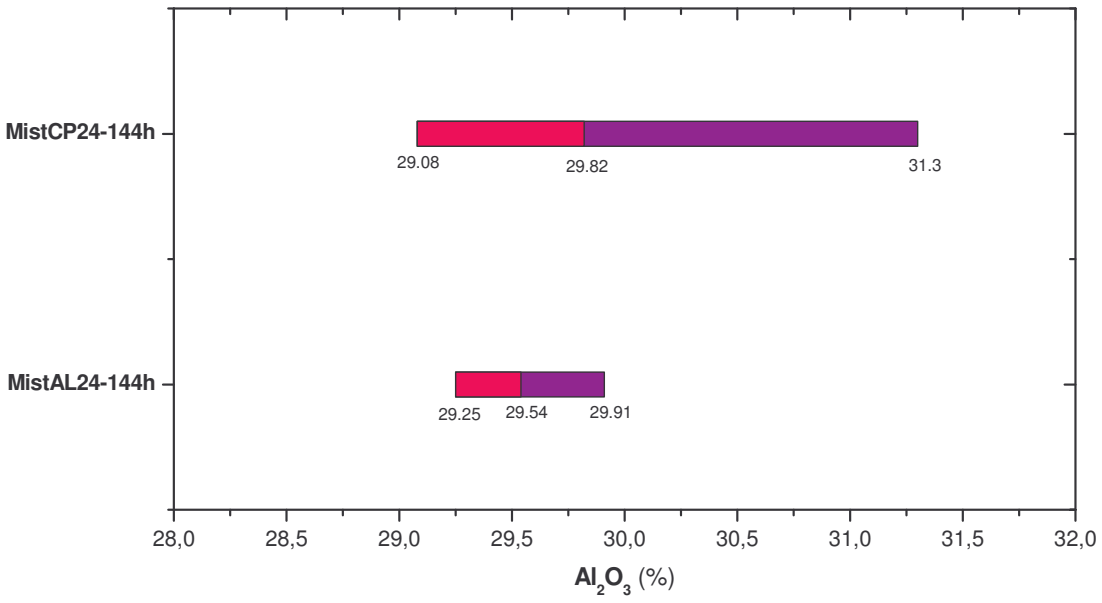


Figure 5.8 – Valeurs minimum, maximum et la moyenne de Al_2O_3 contenu dans les séries MistAL 24 à 144h et MistCP 24 à 144h.

5.2 – CARACTÉRISATION DES DIFFÉRENTES PHASES PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) ET MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION (MET)

L'identification des différentes phases a été conduite par microscopie électronique à balayage et microscopie électronique à transmission. Ces microscopes sont équipés d'un spectromètre de dispersion d'énergies des photons X (EDS).

5.2.1 – MEB

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau fin (de l'ordre du micromètre) qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Lors de l'interaction des électrons incidents avec la matière, différents signaux sont émis par la cible (figure 5.9). Ces électrons sont recueillis sélectivement par différents détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui de l'objet.

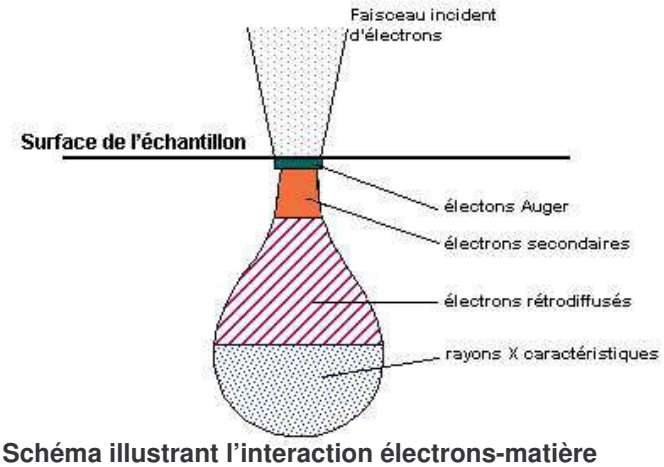


Figure 5.9 – Schéma illustrant l'interaction électrons-matière

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau électronique diffuse peu et constitue un volume d'interaction appelé « poire de diffusion » dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et

les rayonnements électromagnétiques produits sont exploités pour réaliser des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Pour être détectés, les signaux émis doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

5.2.1.1 – Électrons secondaires

Les électrons secondaires sont produits lorsque le faisceau primaire perd une partie de son énergie par excitation des atomes de l'échantillon. Ces électrons secondaires subissent à leur tour des pertes d'énergie aléatoires le long de leur trajet vers la surface de l'échantillon. Leur énergie est ainsi dispersée suivant un large spectre avec un maximum autour de 50 eV (Eberhart, 1989).

Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront, après collection, des images avec une très bonne résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le pouvoir réémissif de la surface donc lié au relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéro atomiques.

5.2.1.2 – Électrons rétrodiffusés

Lors de l'interaction des électrons avec les atomes constituants la cible, certains électrons peuvent subir une ou plusieurs diffusions élastiques et ressortir par la surface de l'échantillon. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Le nombre d'électrons rétrodiffusés est proportionnel à Z^2 (Z : numéro atomique). De ce fait, ces images sont aussi appelées : images de contraste chimique. La résolution de ces images dépend du Z moyen.

L'équipement utilisé est un MEB HITACHI S2500 équipé d'un spectromètre Superquantum Delta.

5.2.2 – MET

Le microscope électronique à transmission est un instrument particulièrement important pour l'étude structurale locale des matériaux à l'échelle de quelques nanomètres en microscopie à moyenne résolution et de quelques dixièmes de nanomètres en microscopie haute résolution. Il fournit en particulier des informations sur les défauts, déformations, limites des grains, précipités etc. Là où la diffraction des RX ne fournit qu'une structure moyenne sur un volume macroscopique, le microscope électronique à transmission apporte des informations sur la structure cristalline pratiquement à l'échelle de la maille.

Le principal handicap est la nécessité de préparations d'échantillons ultraminces (< 150 nm). Une avancée technique importante est aussi celle du couplage désormais possible de la microscopie électronique à transmission et analyses chimiques. L'utilisateur peut ainsi disposer à la fois d'une information diffractionnelle, structurale directe et chimique.

L'image au MET est formée en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme objectif au niveau du diagramme de diffraction.

Si le diaphragme utilisé est suffisamment petit pour ne laisser passer qu'un seul faisceau (transmis ou diffracté) le contraste est dit de diffraction pour les objets cristallisés et de diffusion dans le cas particulier des matériaux amorphes. Dans le cas où le diaphragme est de taille suffisante pour sélectionner à la fois le faisceau transmis et un faisceau diffracté ou diffusé, le contraste est dit de phase car lié aux interférences entre des faisceaux présentant un déphasage.

5.2.3 – Microanalyse: EDS

L'EDS est une technique simple et rapide qui donne la possibilité d'effectuer des analyses chimiques d'un échantillon pendant son observation. En MET, cette technique permet d'effectuer des analyses avec des tailles de sondes de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui permet de mettre en évidence des hétérogénéités dans des zones paraissant homogènes à l'échelle macroscopique.

Principe de l'EDS :

Lors de l'interaction des électrons incidents avec l'échantillon, certains électrons transfèrent une partie de leur énergie aux atomes constituants la cible. Certains électrons des couches profondes sont éjectés. L'atome se retrouve alors dans un état excité. Le retour à l'état fondamental «désexcitation » a lieu lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient remplacer l'électron éjecté. L'atome se retrouve ainsi avec un excédent d'énergie qu'il évacue soit sous forme d'un électron Auger, soit un photon X. Comme chaque chemin discret d'électron est caractéristique des niveaux d'énergie de chaque atome, le spectre d'énergie des photons X est caractéristique de l'élément percuté.

Du fait des diffusions multiples qu'un électron peut subir à l'intérieur d'un échantillon, le volume de matière susceptible d'être excité et de produire des photons X est important. Lorsque l'échantillon est massif, la zone analysée a une largeur nettement supérieure au diamètre du faisceau incident (appelé sonde). C'est ce qui se produit en particulier pour les analyses avec la microsonde électronique et le microscope électronique à balayage.

Dans le cas de l'analyse d'un échantillon mince à l'aide d'un MET, la résolution spatiale est légèrement différente du diamètre initial de la sonde. La résolution spatiale en MET peut atteindre des valeurs voisines de 1 nm.

5.2.4 - Caractérisation par microscopie électronique à transmission :

5.2.4.1 - Echantillons MistAL (kaolin de départ) et MistALcal:

Les micrographies (figure 5.10) correspondant au matériel de départ (MistAL) montrent des particules de forme pseudo-hexagonale caractéristiques des kaolinites. La taille de ces particules varie entre 100 et 500 nm.

Les analyses par EDS sont effectuées en mode nanoprobe (taille de sonde d'environ 20 nm). Les rapports atomiques Si/Al obtenus sont proches de la valeur théorique (Si/Al = 1).

Ces analyses montrent aussi la présence d'oxydes de Ti et de Fe, qui sont les principaux agents chromophores de cet échantillon.

La calcination à 800°C pendant trois heures n'entraîne aucune variation de taille ni de forme des particules comme le montrent les images MET. En revanche et comme on pouvait s'y attendre, la diffraction électronique révèle une amorphisation du matériau (figure 5.10).

Les analyses par EDS montrent que le rapport Si/Al est proche de 1.

5.2.4.2 – Échantillons MistAL 24h à 144h:

Les micrographies correspondant à l'échantillon MistAL24h (figure 5.10-E et F) montrent des particules de taille micrométrique (0.2 à 2 µm) et sans forme particulière.

Les analyses par EDS révèlent l'existence de deux phases : une phase pauvre en sodium (Na_{49} Al_{96} Fe_3 Si_{100} O_{326}) et une phase plus riche en sodium (Na_{76} Al_{96} Fe_2 Si_{100} O_{321}). Ces analyses montrent par ailleurs une transformation totale de la kaolinite :

Remarque: au cours des observations, les particules de zéolite se dégradent sous l'impact du faisceau électronique (dégâts d'irradiation). La migration des ions Na^+ (voir spectre EDS) entraîne une amorphisation rapide des grains (figure 5.12-A et B).

Pour les échantillons traités pendant 48 h à 96 h, les images MET (figures 5.10-G et H) et 5.11-I, J, K et L) révèlent l'apparition de certaines particules de formes cubiques. Les analyses par EDS montrent l'existence dès 48 h de traitement, d'une seule phase de formule moyenne: Na_{93} Al_{97} $Fe_{1.5}$ Si_{100} O_{340}.

Un traitement avancé au-delà de 96 h, n'apporte aucune modification ni de taille ni de morphologie comme en témoignent les micrographies (figure 5.11-M, N, O et P). Les analyses EDS indiquent un léger enrichissement en Na. La composition moyenne finale de la zéolite est: Na_{95} Al_{97} $Fe_{1.6}$ Si_{100} O_{347}. Cette stœchiométrie est proche de la valeur théorique déductible de la formule proposée par la fiche JCPDS 39-0222: Na_{96} Al_{96} Si_{100} O_{384}.

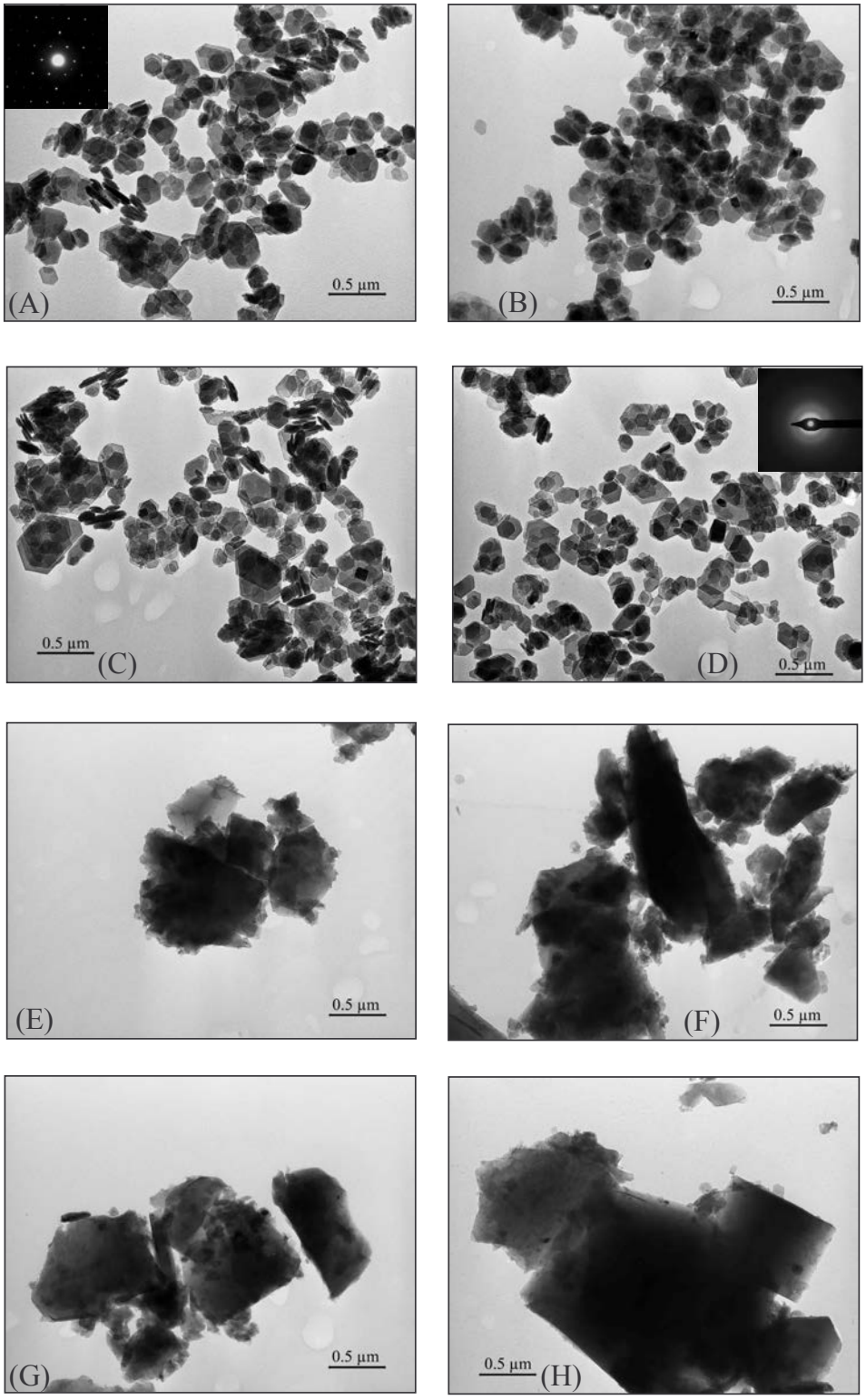


Figure 5.10 – Images MET correspondant à MistAL (A et B) ; MistALcal (C et D) ; MistAL24h (E et F) ; MistAL48h (G et H).

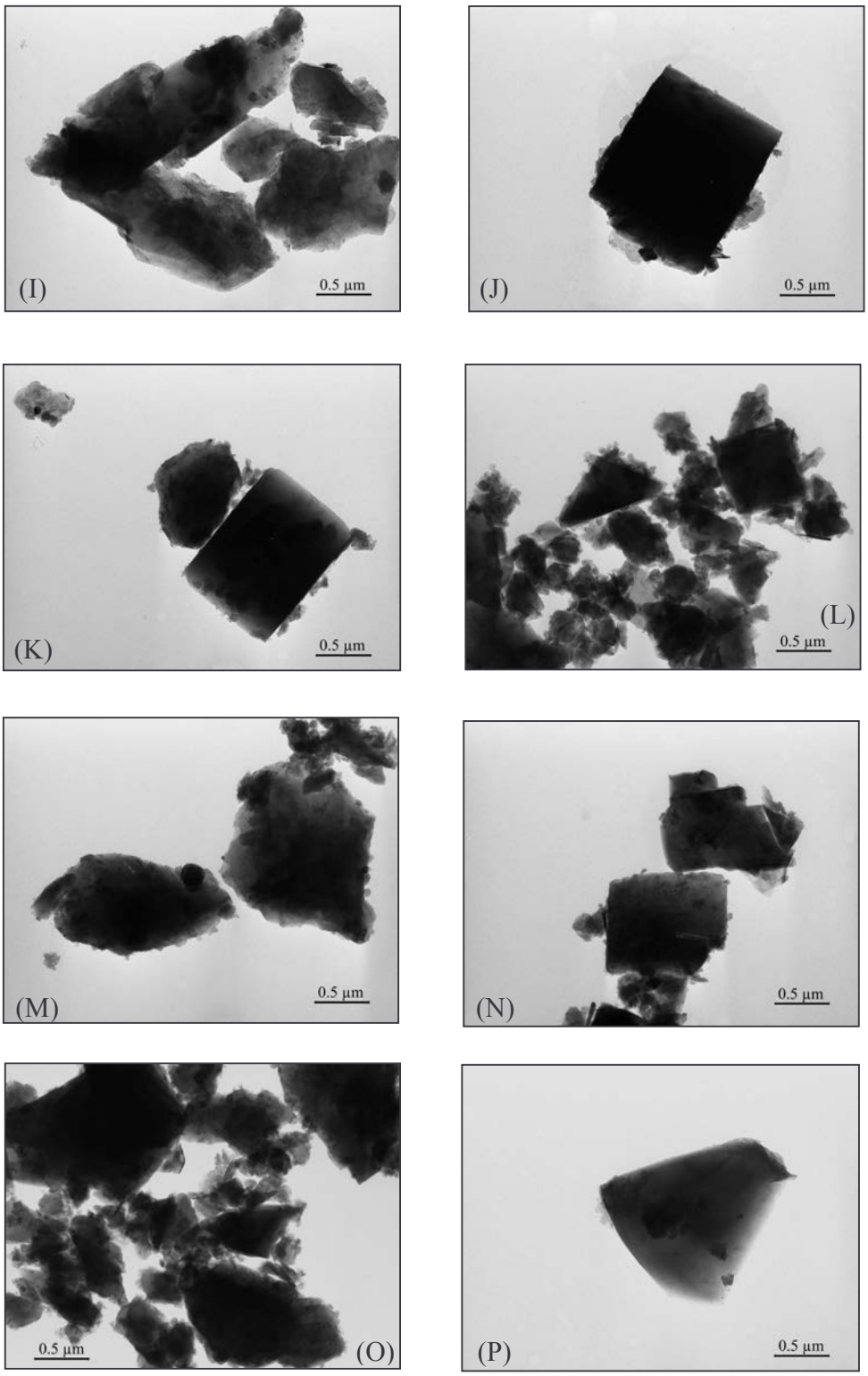
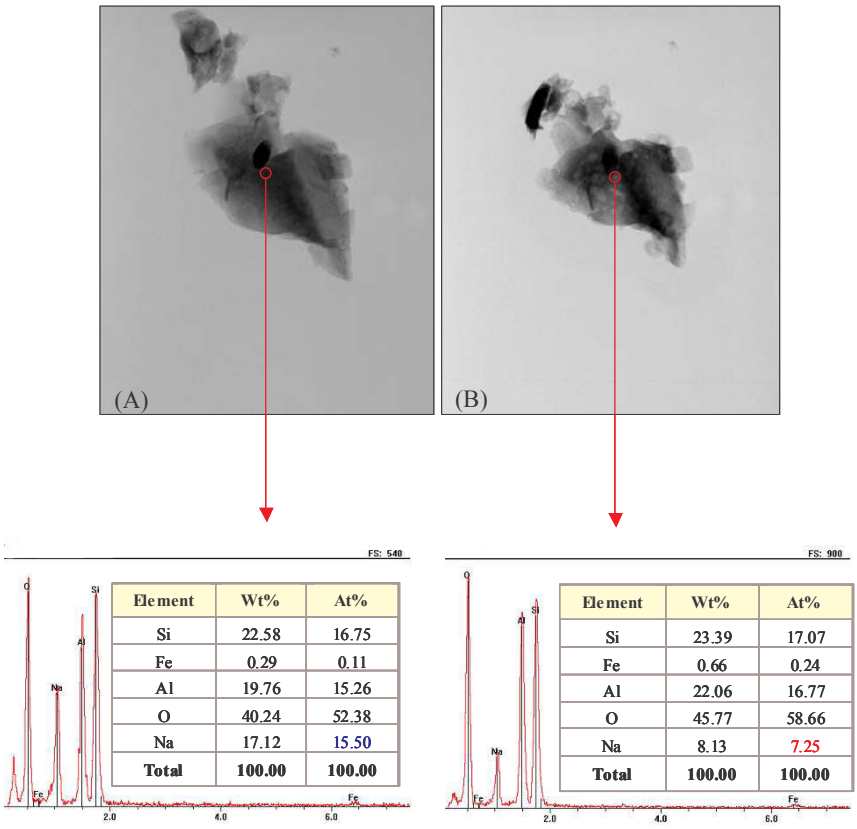


Figure 5.11 – Images MET correspondant à MistAL72h (I et J); MistAL96h (K et L); MistAL120h (M et N); MistAL144hh (O et P).



Element	Wt%	At%
Si	22.58	16.75
Fe	0.29	0.11
Al	19.76	15.26
O	40.24	52.38
Na	17.12	15.50
Total	**100.00**	**100.00**

Element	Wt%	At%
Si	23.39	17.07
Fe	0.66	0.24
Al	22.06	16.77
O	45.77	58.66
Na	8.13	7.25
Total	**100.00**	**100.00**

Figure 5.12 – Images MET et spectres correspondant à un échantillon de la série MistAL avant (A) et après (B) le dégât d'irradiation.

5.2.4.3 - Echantillons MistCP (kaolin de départ) et MistCPcal:

Les micrographies MET correspondant au matériau de départ (MistCP) présentent les mêmes caractéristiques (tailles et formes) que MistAL. (figure 5.13-A et B). Les analyses par EDS montrent que les rapports Si/Al sont proches de 1.

Comme dans le cas de MistAL, une calcination de MistCP à 800°C pendant trois heures entraîne une amorphisation du matériau sans affecter ni la taille ni la forme des particules (figure 5.13- (C et D). La variation structurale est révélée de façon systématique par le diagramme de diffraction électronique.

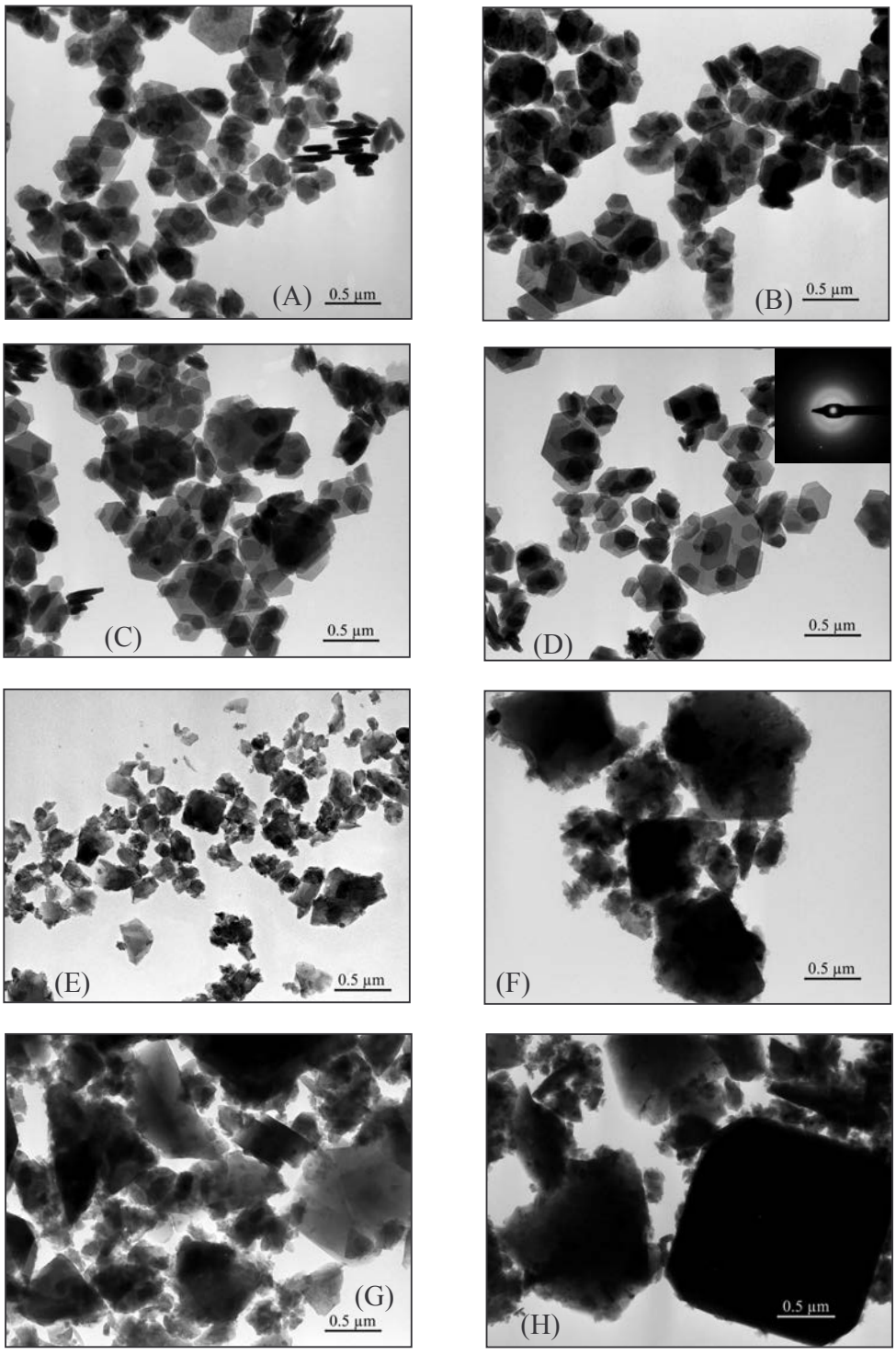


Figure 5.13 – Images MET correspondant à MistCP (A et B); MistCPcal (C et D) ; MistCP24h (E et F); MistCP48h (G et H).

5.2.4.4 – Échantillons MistCP 24h à 144h :

Le traitement pendant 24h (figure 5.13-E et F) montre la formation de particules bien cristallisées et de tailles variant entre 0.2 et 2 µm comme dans le cas de MistAL. Comme le montrent les images MET (figures 5.13-G et H ; 5.14-I, J, K, L, M, N et 5.15 O et P), le prolongement de la durée du traitement n'a aucune conséquence sur la taille des particules ni sur leurs formes comme cela a été observé dans le cas de MistAL. Les analyses par EDS montrent l'existence de deux phases, une phase pauvre en Na et une autre riche en Na pour 24 h et 48 h de traitements. Les formules correspondant à ces phases sont :

MistCP 24 h : Na_{22} Al_{97} $Fe_{1.9}$ Si_{100} O_{348} et Na_{80} Al_{98} $Fe_{1.1}$ Si_{100} O_{336}

MistCP 48 h : Na_{26} Al_{98} $Fe_{1.7}$ Si_{100} O_{340} et Na_{96} Al_{100} $Fe_{1.4}$ Si_{100} O_{368}.

Pour les traitements allant de 72 h à 120 h, les analyses indiquent l'existence d'une seule phase. Les compositions moyennes sont : MistCP 72 h : Na_{93} Al_{97} $Fe_{1.2}$ Si_{100} O_{343}

MistCP 96 h : Na_{94} Al_{97} $Fe_{1.6}$ Si_{100} O_{342}

MistCP 120 h : Na_{96} Al_{97} $Fe_{1.6}$ Si_{100} O_{344}

La répartition des différents éléments (Na, Al et Si) est homogène comme le montre les cartographies X (figures 5.16 et 5.17) pour MistCP 48h et MistCP120h. Dans le cas de MistCP 144 h, contrairement à MistAL 144h, un appauvrissement important en Na est observé pour une grande majorité de particules. La formule correspondant à cet échantillon est : Na_{53} Al_{98} $Fe_{1.3}$ Si_{100} O_{318}. Les formules moyennes obtenues par EDS au MET sont rassemblées dans les tableaux ci-après:

Échantillon	**MistAL**	**MistCP**
24 h	Na_{49} Al_{96} $Fe_{2.7}$ Si_{100} O_{326} Na_{76} Al_{96} $Fe_{1.8}$ Si_{100} O_{321}	Na_{22} Al_{97} $Fe_{1.9}$ Si_{100} O_{348} Na_{80} Al_{98} $Fe_{1.1}$ Si_{100} O_{336}
48 h	Na_{93} Al_{97} $Fe_{1.5}$ Si_{100} O_{340}	Na_{26} Al_{98} $Fe_{1.7}$ Si_{100} O_{340} Na_{96} Al_{100} $Fe_{1.4}$ Si_{100} O_{368}
72 h	Na_{93} Al_{97} $Fe_{1,8}$ Si_{100} O_{347}	Na_{93} Al_{97} $Fe_{1.2}$ Si_{100} O_{343}
96 h	Na_{93} Al_{97} $Fe_{2,0}$ Si_{100} O_{345}	Na_{94} Al_{97} $Fe_{1,6}$ Si_{100} O_{342}
120 h	Na_{94} Al_{97} $Fe_{1,6}$ Si_{100} O_{347}	Na_{96} Al_{97} $Fe_{1,6}$ Si_{100} O_{344}
144 h	Na_{95} Al_{97} $Fe_{1.6}$ Si_{100} O_{347}	Na_{53} Al_{98} $Fe_{1.3}$ Si_{100} O_{318}

Tableau 5.2 – Formules chimiques moyennes pour chaque zéolite synthétisée, déterminées par EDS

Les analyses par EDS montrent que la composition chimique reste inchangée quelque soit la durée du traitement. La stœchiométrie correspondant à cette zéolite (MistCP 24 h) est : Na_{95} Al_{99} Si_{100} O_{346}. Cette stœchiométrie est très proche de la stœchiométrie de la phase cristalline identifiée par DRX (figures 4.3 et 4.4).

Les formules moyennee obtenue par EDS au MET sont (tableau 5.1)

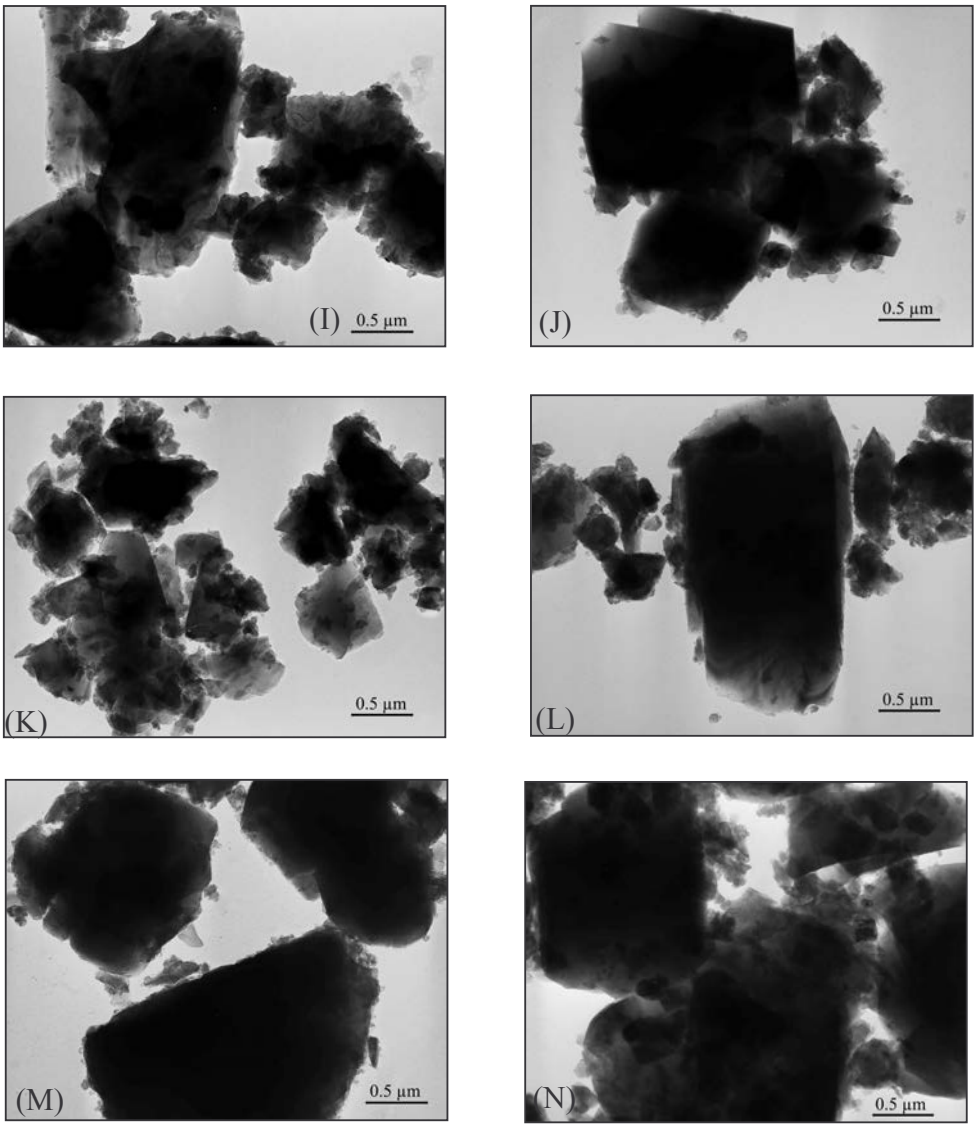


Figure 5.14 – Images MET correspondant à MistCP72h (I et J), MistCP96 (K et L), MistCP120h (M et N).

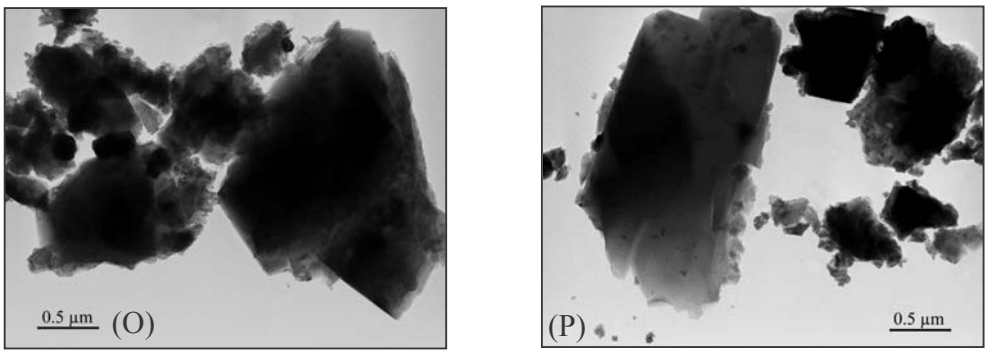


Figure 5.15 – Images MET correspondant à MistCP120h (M et N), MistCP144h (O et P).

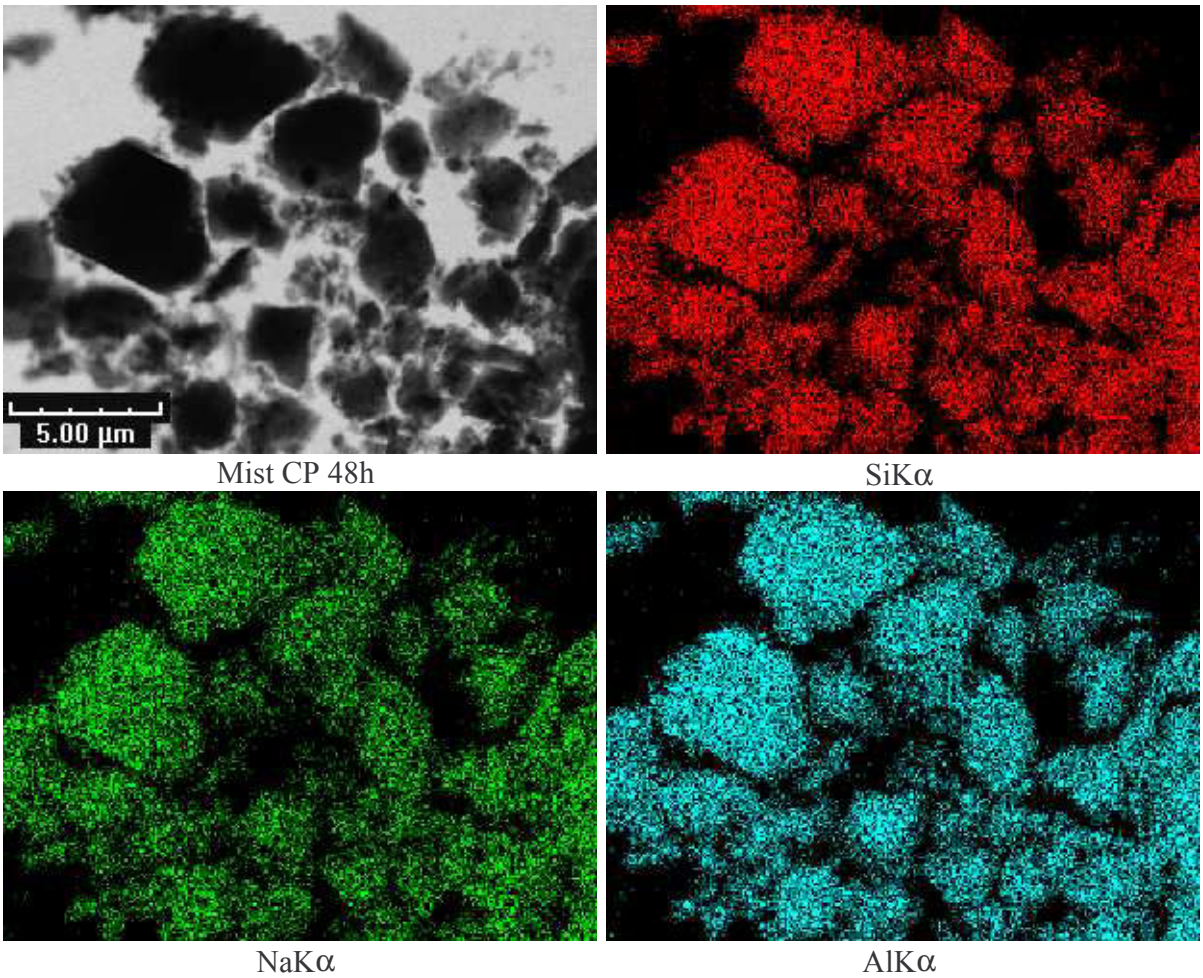


Figure 5.16 – Cartographies X montrent les répartitions de Si, Na et Al dans le zéolite MistCP48h.

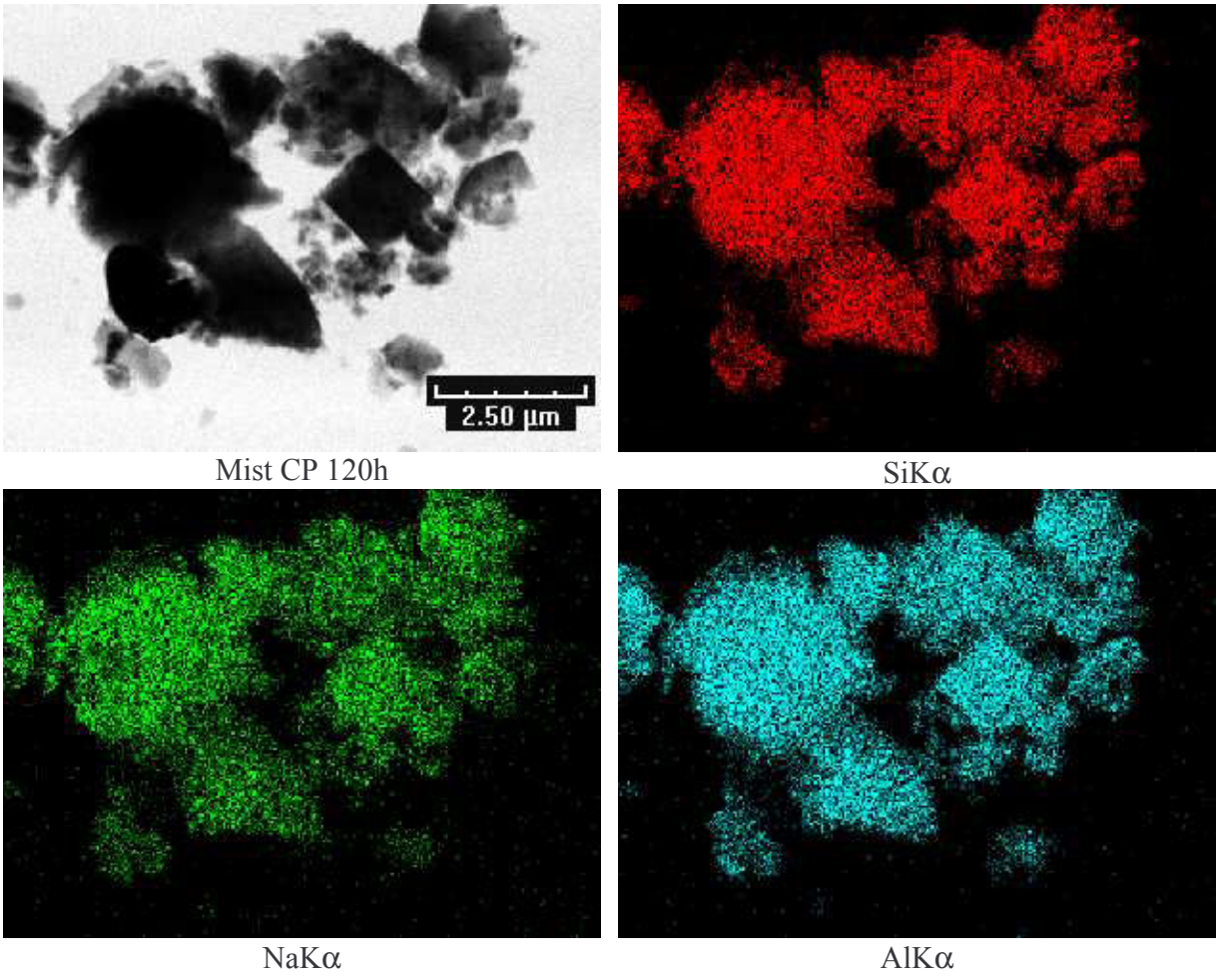


Figure 5.17 – Cartographies X montrent les répartitions de Si, Na et Al dans la zéolite MistCP120h.

5.2.5 - Caractérisation par microscopie électronique à balayage

5.2.5.1 - Echantillons MistAL (kaolin de départ) et MistALcal:

Les micrographies MEB montrent la présence d'agglomérats de taille allant de 1 à 30 µm. Ces agglomérats sont constitués de particules de taille allant de 200 à 500 nm et sans forme géométrique particulière. L'échantillon MistALcal présente les mêmes caractéristiques (forme et taille) que MistAL comme cela a été observé au MET.

5.2.5.2 – Échantillons MistAL 24h à 144h:

Les micrographies MEB correspondant à l'échantillon MistAL 24 h montrent la présence d'agglomérats de taille allant de 10 à 20 µm. Ces derniers sont constitués de particules de taille variant de 0.5 à 2 µm et de particules plus petites (200 à 500 nm). Dans le cas de l'échantillon MistAL 48 h, les micrographies montrent l'apparition de cristaux de forme cubique et de taille allant de 1 à 3 µm.

Au delà de 48 h de traitement, aucune évolution n'a été constatée comme cela a été observé au MET. Les micrographies MEB montrent la coexistence de particules de tailles variant de 1 à 5 µm et de particules plus petites de taille allant de 200 nm à 1 µm.

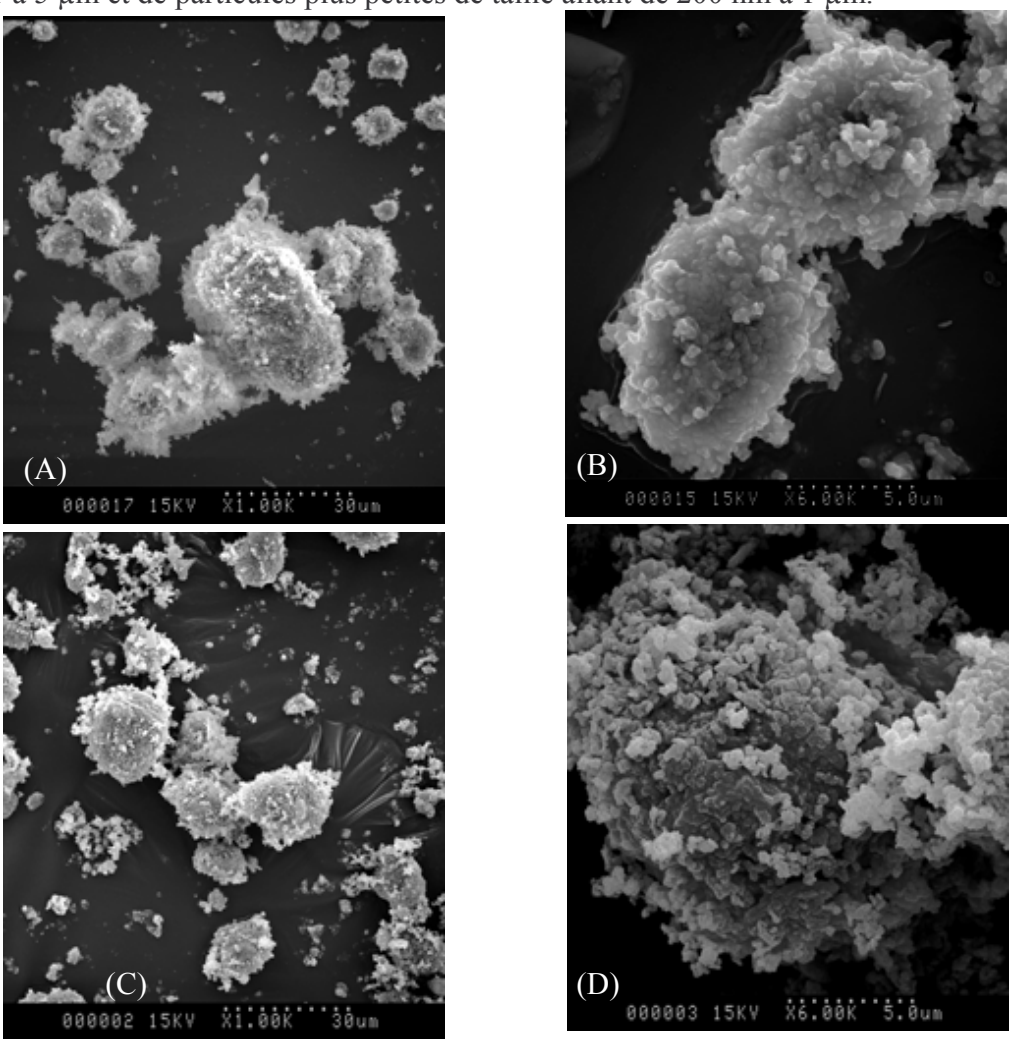


Figure 5.18 – Images MEB d'échantillon MistAL (A et B) ; MistALcal (C et D).

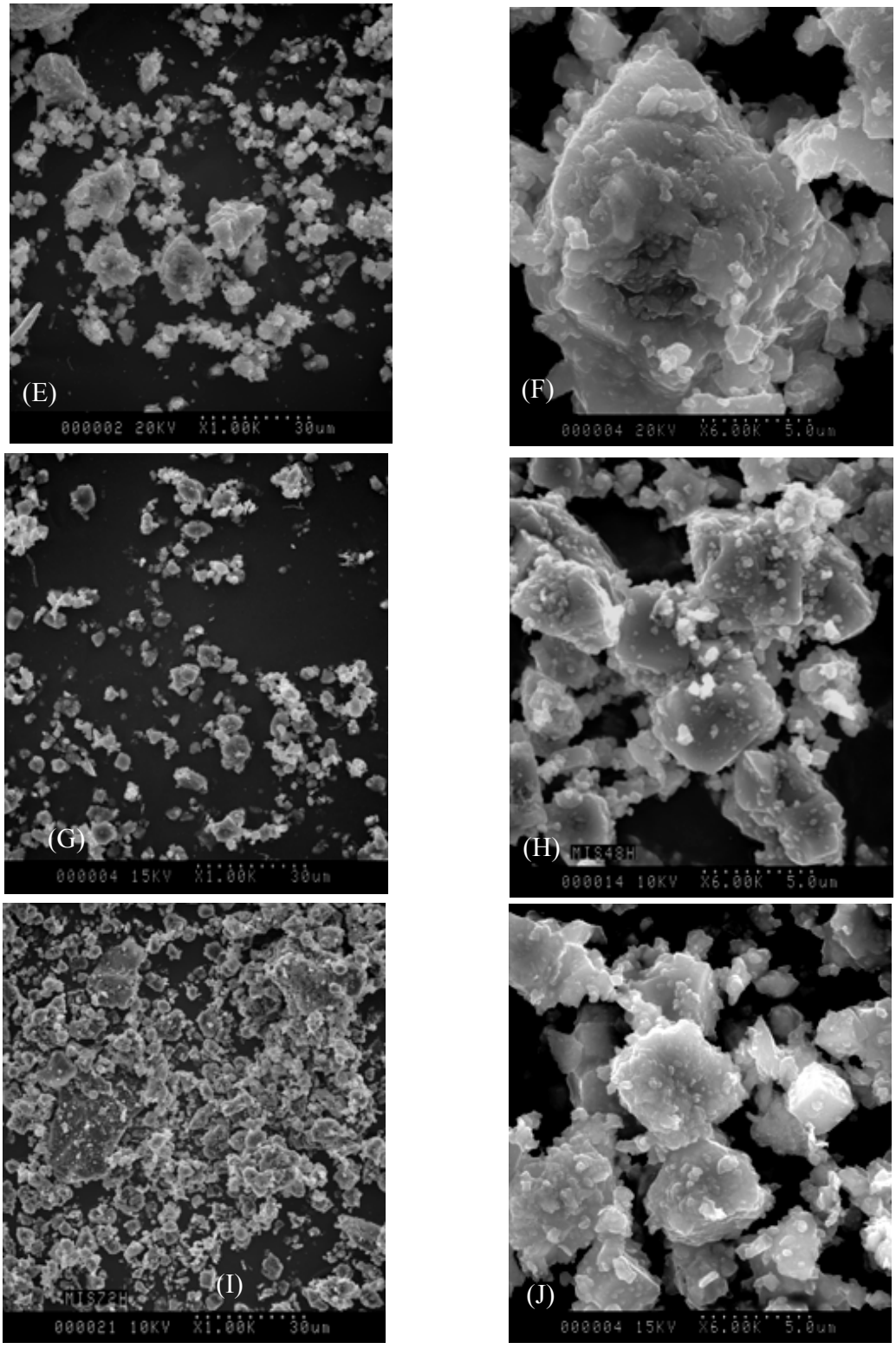


Figure 5.19 – Images MEB correspondant à MistAL24h (E et F) et MistAL48h (G et H) et MistAL72h (I et J).

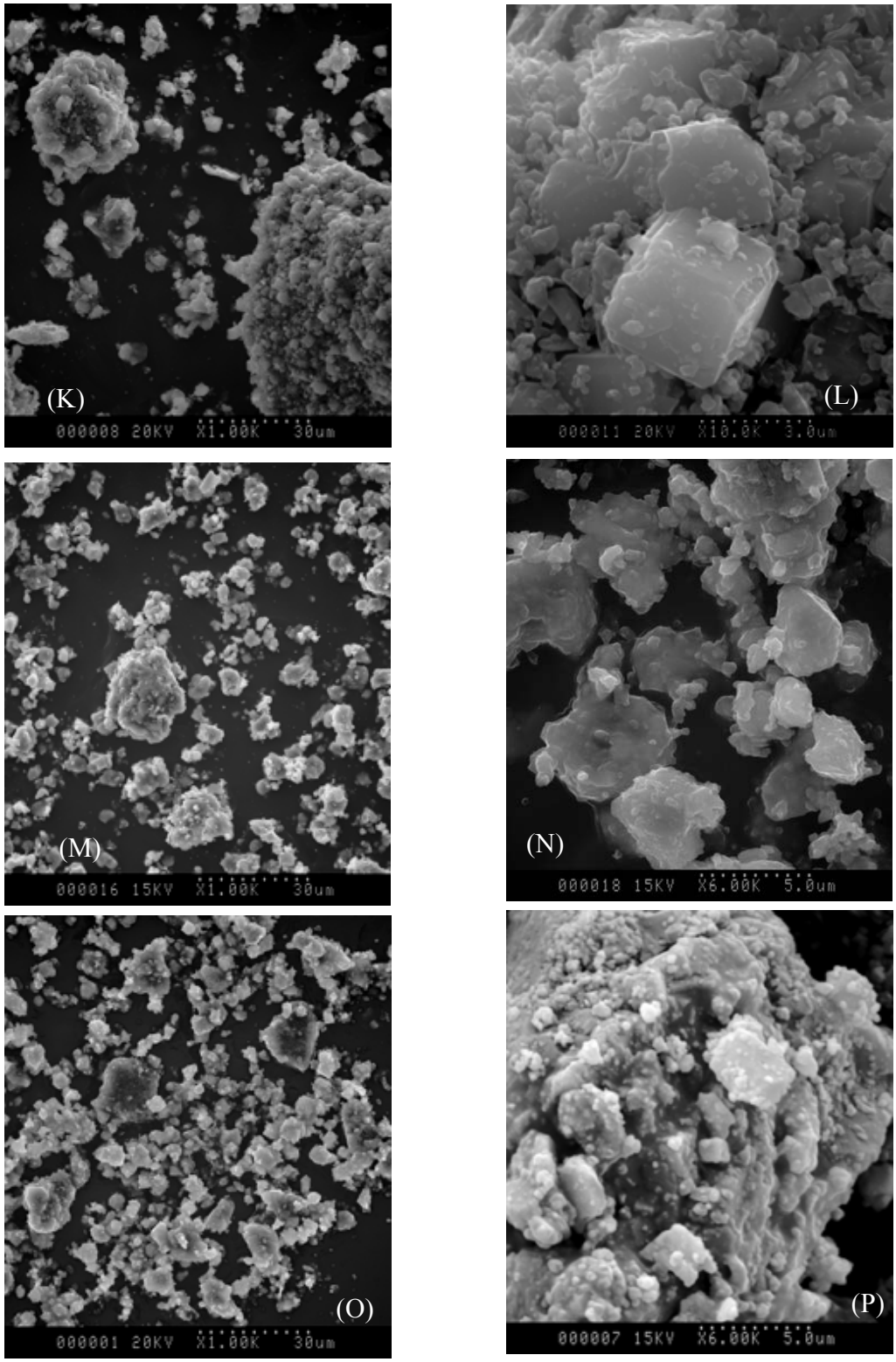


Figure 5.20 – Images MEB correspondant à MistAL96h (K et L) et MistAL120h (M et N) et MistAL144h (O et P).

5.2.5.3 - Echantillons MistCP (kaolin de départ) et MistCPcal:

Les images MEB montrent que l'échantillon MistCP présente les mêmes caractéristiques que MistAL en ce qui concerne la taille et la forme des particules. Cependant l'échantillon MistCP présente peu d'agglomérats, les particules semblent mieux dispersées.

5.2.5.4 – Échantillons MistCP 24h à 144h:

L'ensemble des images réalisées au MEB montre l'existence de particules de taille allant de 200 nm à 5 µm. Contrairement à MistAL, les observations au MEB ne révèlent pas la présence de particules de forme cubique. Cela est en accord avec les observations réalisées au MET. Comme dans le cas de MistAL, aucune évolution n'est observée au delà de 24 h.

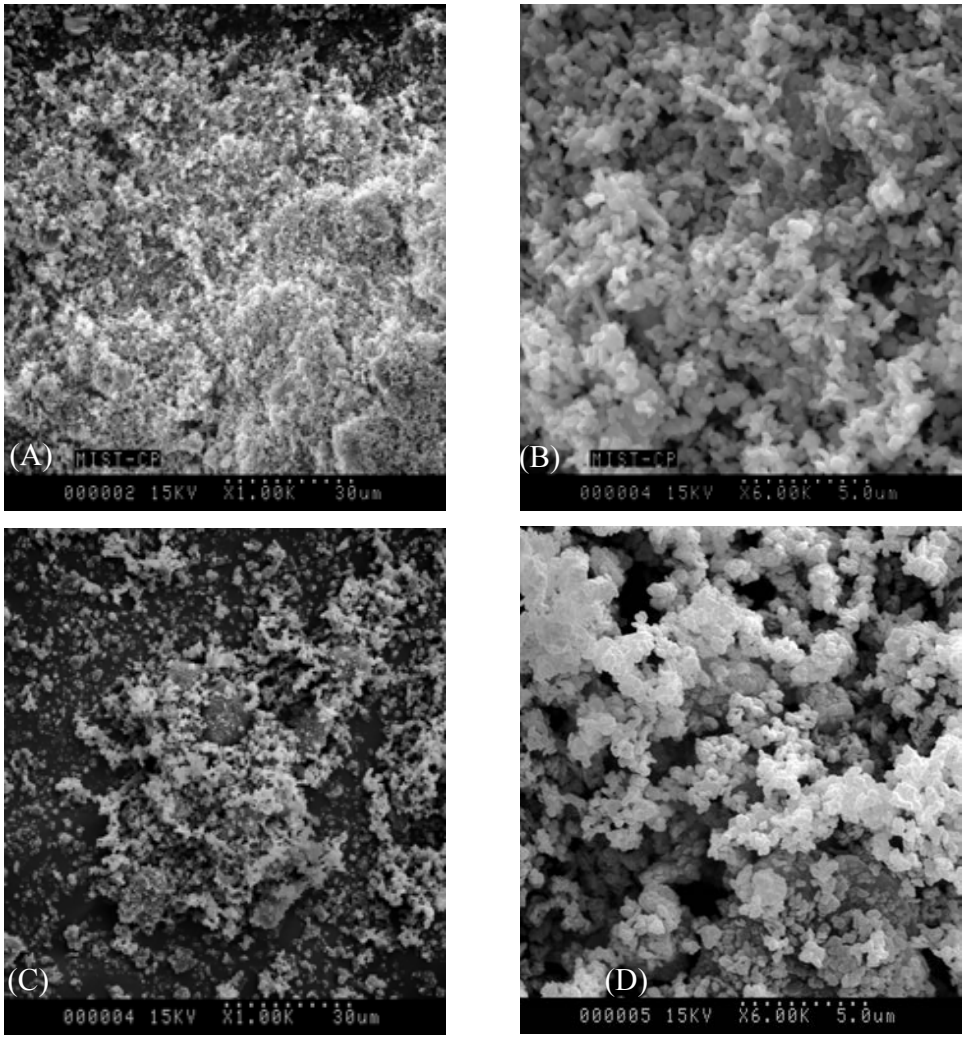


Figure 5.21 – Images MEB d'échantillon MistCP (A et B) ; MistCPcal (C et D).

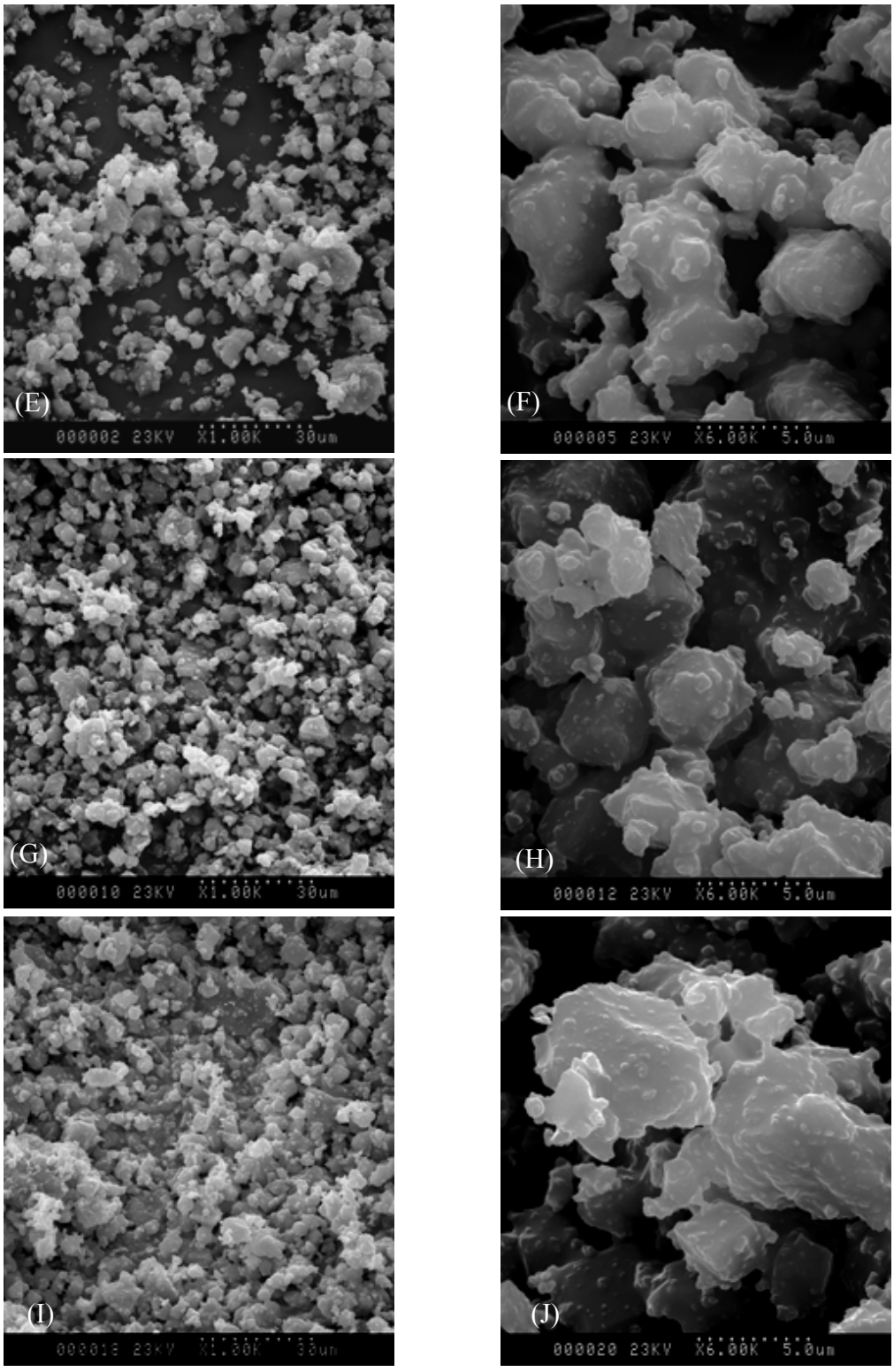


Figure 5.22 – Images MEB correspondant à MistCP24h (E et F) et MistCP48h (G et H) et MistCP72h (I et J).

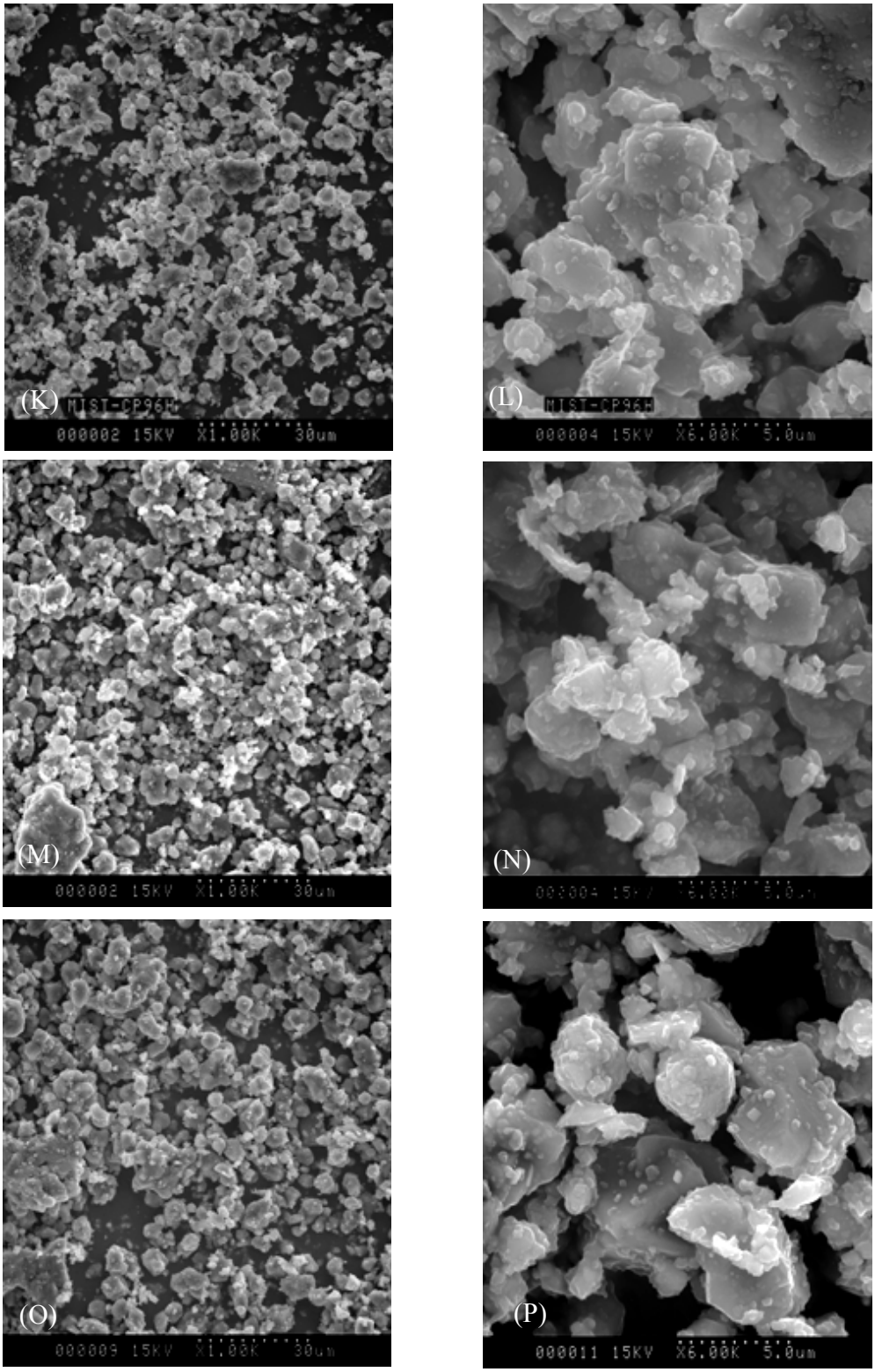


Figure 5.23 – Images MEB correspondant à MistCP96h (K et L) et MistCP120h (M et N) et MistCP144h (O et P).

6 - CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES

La caractérisation des propriétés texturales est essentielle pour évaluer la qualité de zéolites synthétisées, elle renseigne sur l'extension des surfaces et celle des diverses porosités. La méthode généralement utilisée repose sur l'adsorption de gaz simples ou de vapeur d'eau.

6.1 – MÉTHODE EXPERIMENTALE

6.1.1 – Adsorption à l'interface gaz-solide

6.1.1.1 – Principe

L'adsorption est un phénomène réversible qui résulte de la rétention de molécules de gaz (appelées molécules sonde) à la surface d'un solide. L'évaluation de la surface est déduite de la détermination du nombre de molécules nécessaires pour la recouvrir d'une monocouche. Cette rétention est due aux interactions qui peuvent s'établir entre le solide et les molécules de gaz adsorbé. Afin de déterminer les propriétés texturales, notamment la surface spécifique ou la porosité des échantillons, les interactions considérées sont des interactions suffisamment faibles (de type Van der Waals) n'entraînant pas des modifications des propriétés du solide à caractériser. C'est le cas de l'adsorption physique.

La mesure consiste à déterminer le lien entre la quantité de molécules adsorbées sur la surface du solide, la pression et la température. Une représentation de la relation entre les quantités adsorbées en fonction de la pression relative (rapport entre la pression d'équilibre et la pression de vapeur saturante du fluide adsorbé) à une température donnée (température d'adsorption) conduit à l'isotherme d'adsorption.

Les zéolites, possèdent de petits pores structuraux, donc calibrés, dont les parois développent une surface dite «interne» et dont le volume est le lieu d'une condensation des adsorbats. Ces pores peuvent être de tailles variables ; de ce fait, leur accessibilité dépend de la taille des molécules sonde. Comme tous les solides fins, les zéolites présentent aussi des pores de plus grandes tailles dont les diamètres sont distribués. On peut classer ces pores selon la dimension de leur diamètre d'accès:

- Micropores : d < 20 Å
- Mésopores : 20 < d < 500 Å
- Macropores : d > 500 Å

On a utilisé ici trois molécules sondes : l'azote (N_2), le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O). Les sections d'encombrement de l'azote et du dioxyde de carbone sont voisines (16.26 Å pour N_2 et 17 Å pour CO_2). Les particularités de chacune de ces deux sondes résident dans le fait que le CO_2 adsorbé à des températures plus élevées (300K) est susceptible d'accéder plus facilement aux pores de dimensions plus faibles contrairement à l'azote à 77K. Ces deux sondes apportent donc des données complémentaires relatives à la surface externe (hors micropores) déduite de l'adsorption de N_2 et à la surface attribuée aux micropores, surface interne, résultant de l'adsorption de CO_2. Quant à l'eau à 303K, les encombrements diffèrent selon état de condensation (10.6 Å dans le cas de liaisons hydrogène moyennes et 14.8 Å dans le cas de liaisons hydrogène nulles ou faibles).

6.1.1.2 – Méthodes de traitement

a - Calcul de la surface spécifique par la méthode BET

La théorie BET (Brunauer *et al.,* 1938) communément employée pour la détermination de la surface spécifique repose sur différentes hypothèses :

- L'adsorption est réversible
- Surface homogène (tous les sites d'adsorption sont accessibles et équivalents)
- Absence de liaisons latérales dans les couches adsorbées
- La $(n+1)^{ème}$ couche peut se former avant la complétion de la $n^{ème}$ couche
- A partir de la deuxième couche, les énergies d'adsorption pour chaque couche sont identiques entre elles et égales à l'énergie molaire de condensation de l'adsorbat.

L'évaluation de la surface spécifique est obtenue à l'aide d'une écriture particulière de l'isotherme d'adsorption dite «transformée BET»:

Transformée BET : $$\boxed{\frac{P/P_0}{(1-P/P_0)\times Vads} = \frac{1}{Vm\times C} + \frac{C-1}{Vm\times C}\times P/P_0} \quad (1)$$

où Vads est le volume adsorbé, P/P_0 la pression relative, V_m le volume nécessaire à constituer une monocouche et C, une constante énergétique indicative de l'affinité entre l'adsorbat et la surface du solide. Ainsi, en traçant le premier terme de la relation précédente en fonction de P/P_0 , on calcule par régression linéaire les valeurs de $\frac{1}{Vm \times C}$ et $\frac{C-1}{Vm \times C}$ d'où l'on déduit le volume adsorbé à la monocouche et la constante énergétique.

Cette équation est habituellement vérifiée pour des pressions relatives de 0.05 et 0.35 pour les matériaux non microporeux. Dans le cas des adsorbants microporeux, ce domaine peut être la zone des pressions relatives inférieures à 0.06.

Selon l'adsorbat, la surface spécifique est donnée par les relations suivantes :

Pour l'azote : Ssp = 4.37 * Vm (pour un encombrement (σ) de 16.26 $Å^2$)
Pour l'eau : Ssp = 2.85 * Vm (pour un encombrement (σ) de 10.6 $Å^2$)
Ssp = 3.98 * Vm (pour un encombrement (σ) de 14.8$Å^2$)

b - Estimation de la microporosité par la méthode t-plot

La méthode appelée «t-plot» (De Böer *et al.*, 1966) consiste à représenter les quantités adsorbées en fonction de l'épaisseur de la couche. Cette épaisseur de référence qui dépend de la pression relative, a été déterminée sur des solides strictement non poreux ; à titre indicatif, l'épaisseur de la monocouche d'azote est de 3.54 Å pour un arrangement hexagonal compact plan des molécules. La déduction des volumes microporeux s'effectue à partir du tracé du volume adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique t de la couche adsorbée. La représentation schématique (figure 6.1) montre l'allure globale des courbes, d'une part pour un solide microporeux ou mésoporeux et d'autre part pour un solide non poreux. La pente des droites *Vads* = f (t) donne la surface spécifique selon la relation.

$$\boxed{S = 15.47 * \frac{Vads}{t}} \quad (2)$$

A titre qualitatif, la méthode du t-plot peut aussi être utilisée pour l'adsorption de vapeur d'eau, selon une procédure établie par Hagymassy *et al.* (1969).

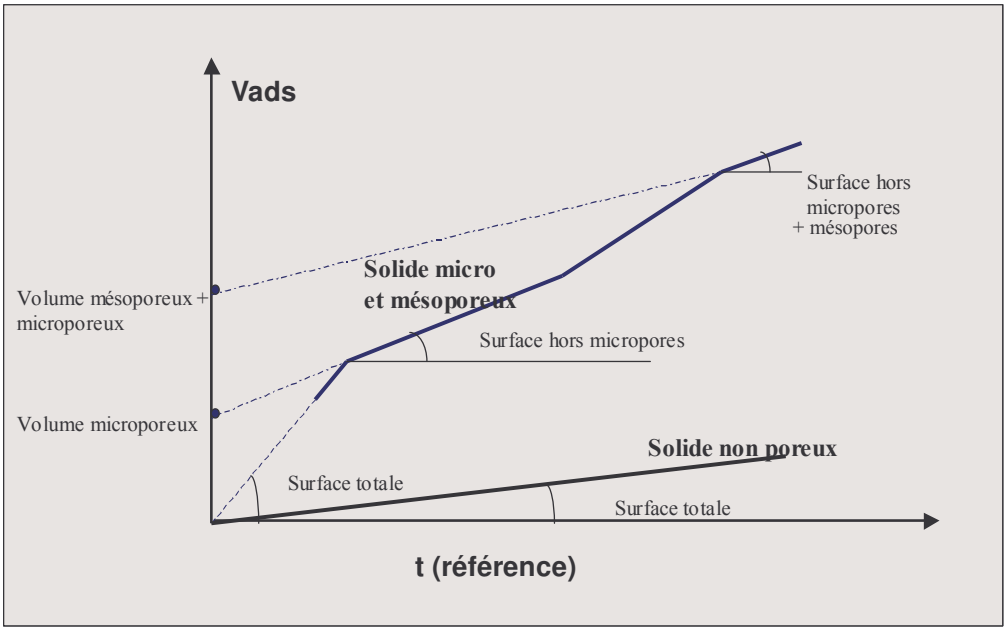


Figure 6.1 – Représentation schématique du principe de la méthode t-plot.

c - Estimation de la microporosité par la méthode Dubinin

Pour des matériaux très microporeux tels que les charbons actifs, l'adsorption de CO_2 est couramment préconisée pour évaluer la microporosité. Les volumes microporeux sont calculés à partir de l'équation de Dubinin (1966) selon la relation suivante :

$$\boxed{\text{Log Vads} = \text{Log } V_0 - D(\text{Log}[P/P_0])^2} \quad (3)$$

où Vads est le volume de gaz adsorbé ; D une constante ; V_0 le volume équivalent de gaz nécessaire pour remplir complètement les micropores ; et P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'adsorption. Dans la pratique, ce volume V_0 est exprimé en volume équivalent en volume liquide de CO_2. La densité du CO_2 liquide est estimée à 1.03 g/cm^3 à 300 K.

6.2 – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Tous les échantillons analysés pour cette étude sont préalablement dégazés sous un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} mbar à 210°C pendant 18 heures. Les isothermes d'adsorption et de

désorption sont réalisées à 77K pour l'adsorption d'azote, à 303K pour la vapeur d'eau et à 300K pour le dioxyde de carbone.

6.2.1 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K

Toutes les isothermes ont une allure générale semblable, ainsi par souci de clarté, les résultats présentés portent sur quatre échantillons représentatifs de deux gisements différents, en l'occurrence MIST AL24h, MIST AL144h et MIST CP24h, MIST CP144h. Les isothermes obtenues sont tracées (figure 6.2) sous forme de quantités d'azote adsorbé en fonction de la pression relative.

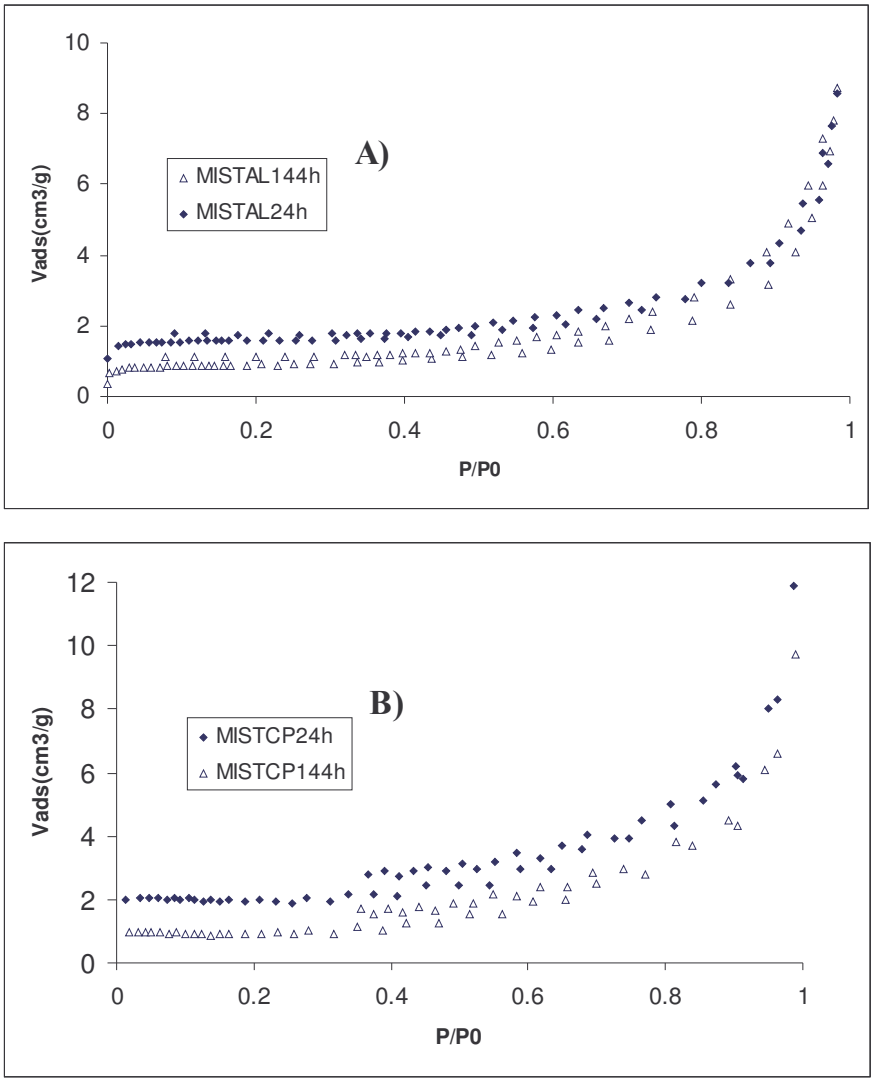


Figure 6.2 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K (A) : MistAL ; (B) : MistCP.

Les différences observées semblent provenir des quantités adsorbées qui varient selon la durée de synthèse pour les échantillons issus de mêmes matières premières. En effet, les volumes adsorbés sur les échantillons de 144h sont sensiblement plus faibles que ceux de 24h, par conséquent des surfaces spécifiques légèrement plus faibles.

6.2.2 – Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau à 303K

De même que pour les isothermes d'adsorption-désorption à l'azote, l'allure générale de celles obtenues par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau est la même pour les différents échantillons. Comme précédemment, les isothermes présentées ici (figure 6.3) concernent également les échantillons MistAL24h et MistAL144h (avec isothermes adsorption–désorption) et MistCP24h (avec isotherme adsorption). Afin de présenter distinctement les trois isothermes relatives à l'adsorption d'eau, celle-ci sont tracées en décalant l'origine de 0,2 P/P0 pour chacune des courbes.

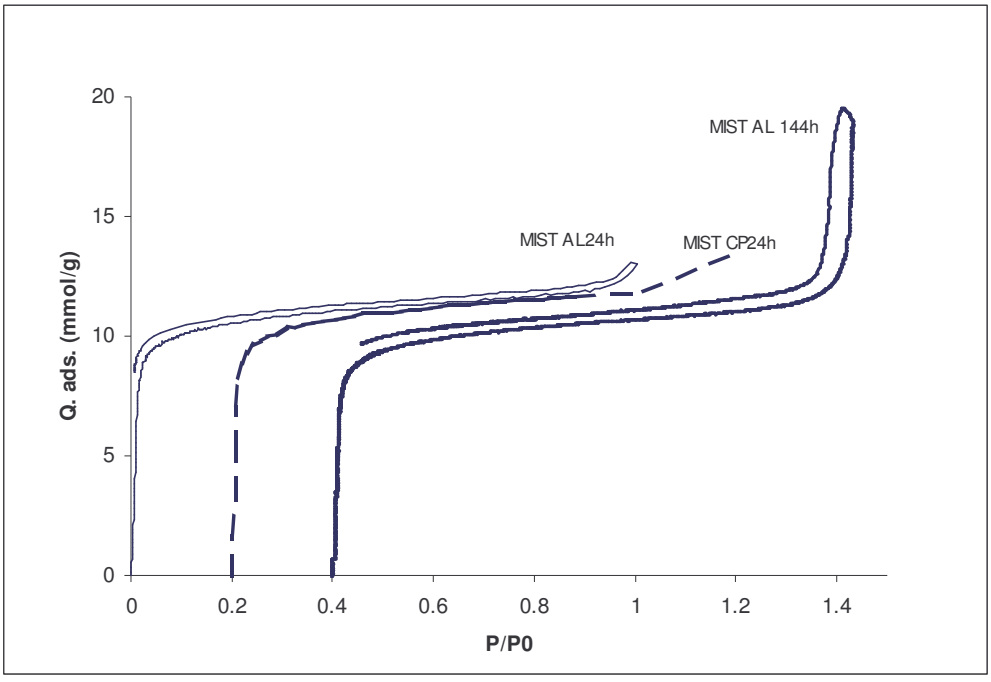


Figure 6.3 – Gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau à 303K (Origines des absisses décalées).

6.2.3 – Calcul de la surface spécifique par la méthode BET

Par application de la méthode BET, entre les pressions relatives de 0.05 et 0.3 les droites obtenues (figures 6.4 et 6.5) permettent le calcul de la surface spécifique connaissant la valeur du volume V_m.

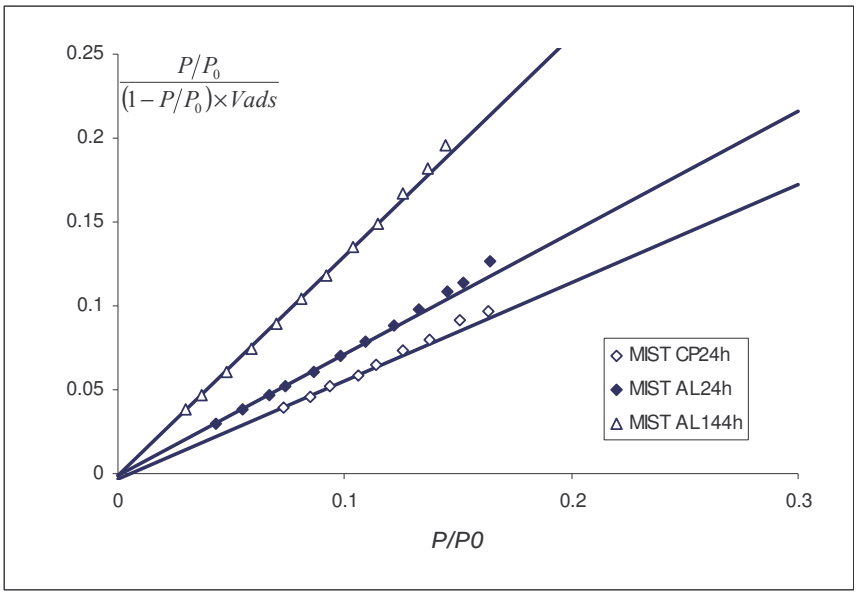


Figure 6.4 – Transformées BET à partir des isothermes à l'azote.

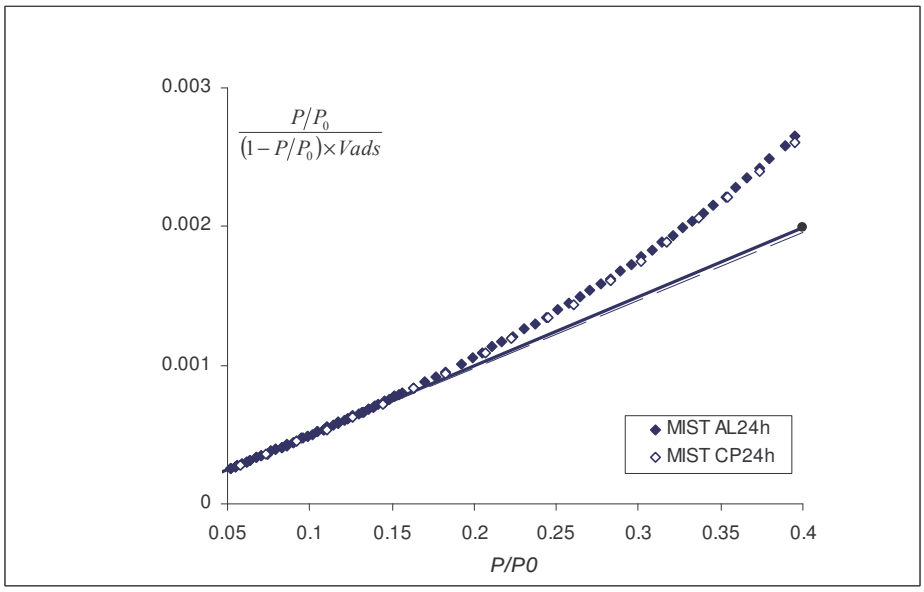


Figure 6.5 – Transformées BET à partir des isothermes à la vapeur d'eau.

Echantillon	Méthode : Isotherme à l'azote à 77K			Méthode : Gravimétrie de vapeur d'eau à 303K		
	Vm	Constante C	Ssp(m^2/g)	Vm	ConstanteC	Ssp(m^2/g)
MIST AL24h	1.5	1887	6.4 (σ = 16.26Å^2)	201.0	1641	573 (σ =10.6Å^2) 800 (σ =14.8Å^2)
MIST AL144h	0.8	1329	3.4 (σ = 16.26Å^2)	191.4	1422	545 (σ =10.6Å^2) 761 (σ =14.8Å^2)
MIST CP24h	1.9	24287	8.5 (σ = 16.26Å^2)	205.0	1498	583 (σ =10.6Å^2) 814 (σ =14.8Å^2)
MIST CP144h	0.9	2038	4.1 (σ = 16.26Å^2)	-	-	-

Tableau 6.1 – Valeurs déduites de la méthode BET à partir des deux adsorbats.

Les valeurs obtenues à partir de la méthode BET (tableau 6.1), en particulier celles évaluées à l'azote sont en accord aux observations précédemment évoquées quant aux différences de surfaces spécifiques déduites des quantités adsorbées entre les synthèses issues de mêmes matières premières. Ainsi, d'après les résultats à l'azote, la variation des surfaces est de l'ordre de 50% entre les deux échantillons de durée de synthèse différente. Les constantes C qui sont importantes sont par ailleurs caractéristiques des solides microporeux.

En outre, en ce qui concerne les surfaces spécifiques déduites de la gravimétrie isotherme de vapeur d'eau, pour les échantillons issus de mêmes matières premières, notamment MIST Al24h et MIST AL144h, les différences sont relativement faibles quelque soit la durée (de l'ordre de 5%).

6.2.4 – Estimation de la microporosité

La méthode « t-plot » a été adoptée pour l'évaluation des volumes microporeux et des surfaces. En comparaison avec la courbe théorique définie précédemment (figure 6.1), l'allure globale de la courbe de la figure 6.6 semble montrer que l'échantillon analysé présente les caractéristiques d'un solide micro et méso poreux. Les valeurs déduites de cette méthode sont présentées au tableau 6.2.

L'analyse des données conduit à des valeurs significativement différentes pour les deux adsorbats (N_2 et H_2O vapeur). En effet, le volume microporeux V_0 défini à partir de l'adsorption d'azote est beaucoup plus faible que celui déduit de la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau. Cet effet décrit une forte différence d'accessibilité aux pores entre la molécule d'azote et celle

d'eau. Il faut donc considérer que l'adsorption d'azote rend compte de la surface externe alors que l'adsorption d'eau décrit à la fois le remplissage de la surface externe et celui de la surface interne (microporosité). Cette différence est due, à la diffusion de l'adsorbat à la température de mesure, elle même conditionnée par la polarité de la surface.

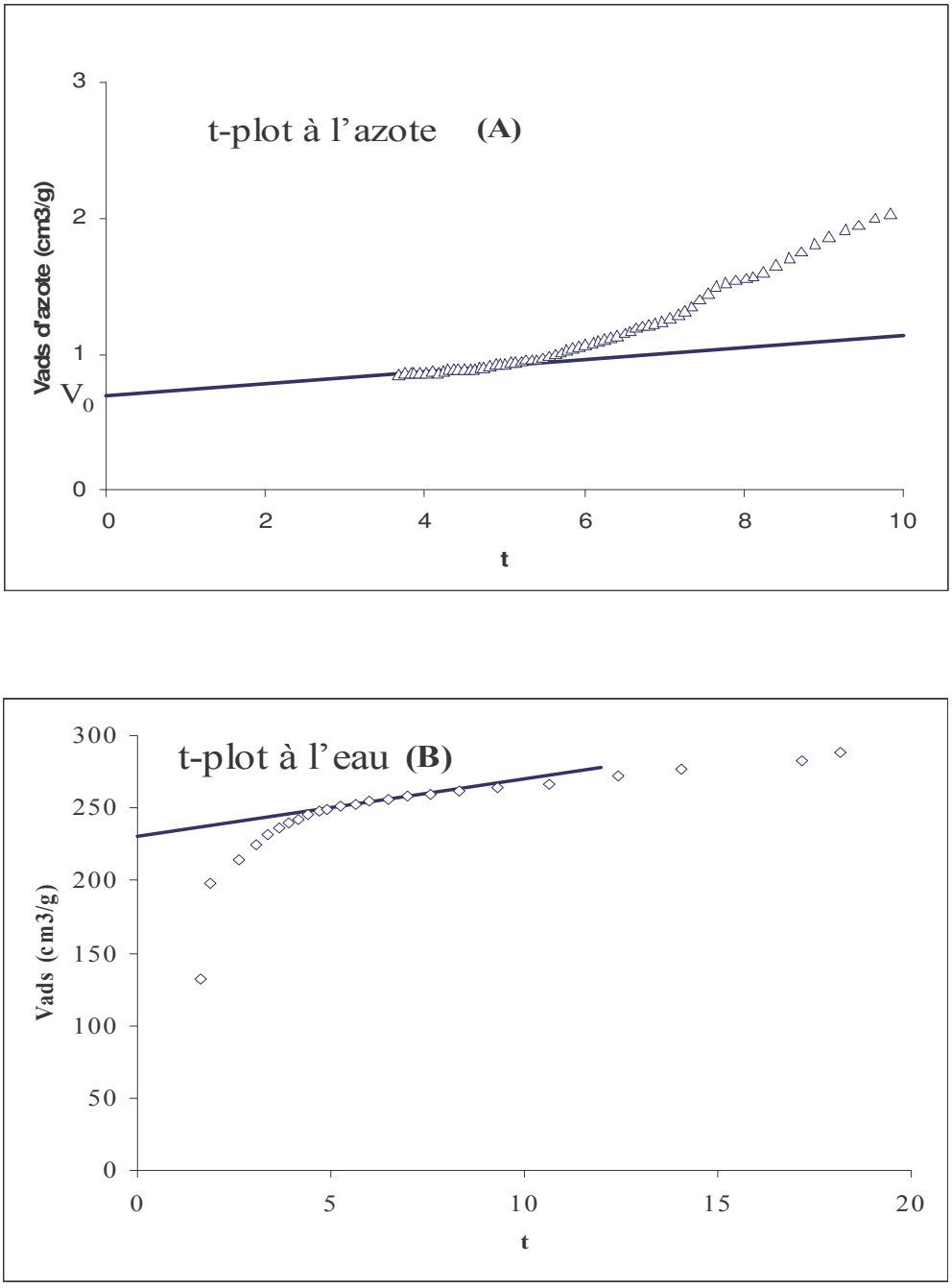


Figure 6.6 – Représentation en t-plot pour MISTAL144h, à l'azote (A) et à l'eau (B)

6.2.5 – Isotherme d'adsorption de dioxyde de carbone (CO_2) à 300K

Afin de corroborer les résultats issus de la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau pour la quantification des volumes microporeux, l'isotherme d'adsorption de dioxyde de carbone a été réalisée à 300K. La figure 6.7 montre les résultats obtenus sur l'échantillon MIST AL144h pour des pressions relatives allant jusqu'à $1.5x10^{-2}$, en raison de la limite des mesures des capteurs de pression (0-1bar), la pression de vapeur saturante du dioxyde de carbone à 300K étant de 70 bar environ.

Par application de la méthode de Dubinin décrite précédemment (3), la résolution graphique conduit à déterminer le volume microporeux (V_0) à partir de la courbe représentée sur la figure 6.8. Cette relation permet d'estimer le volume microporeux, exprimé en équivalent liquide. Les valeurs afférentes aux autres adsorbats y sont aussi reportées (tableau 6.2).

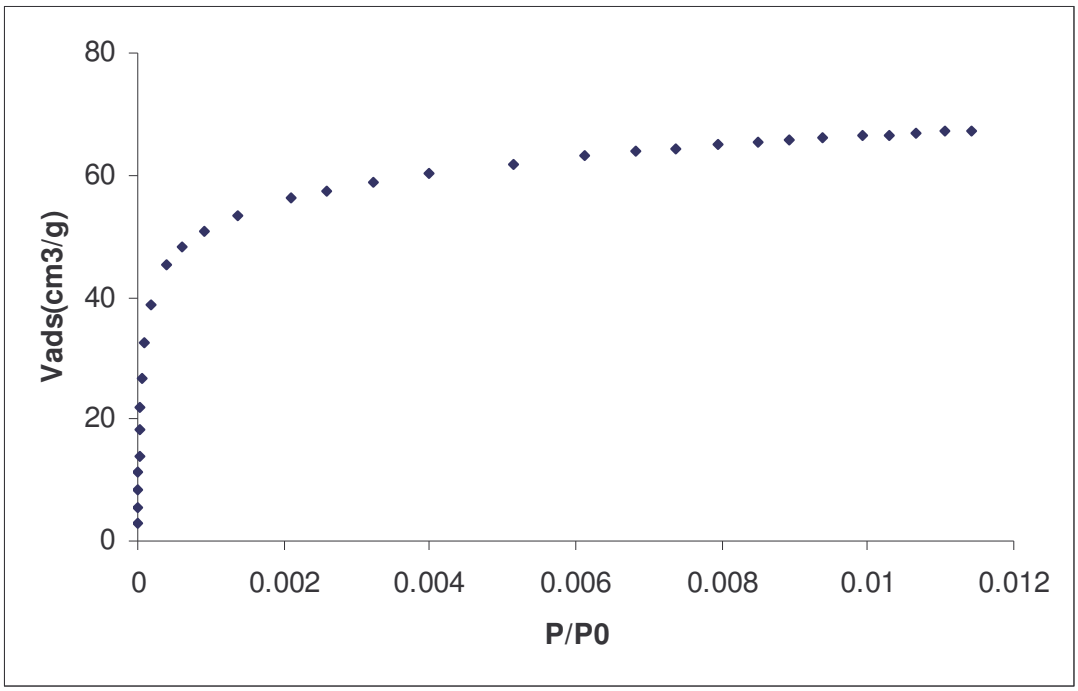


Figure 6.7 – Isothermes d'adsorption de CO_2 à 77K, pour MistAL144h.

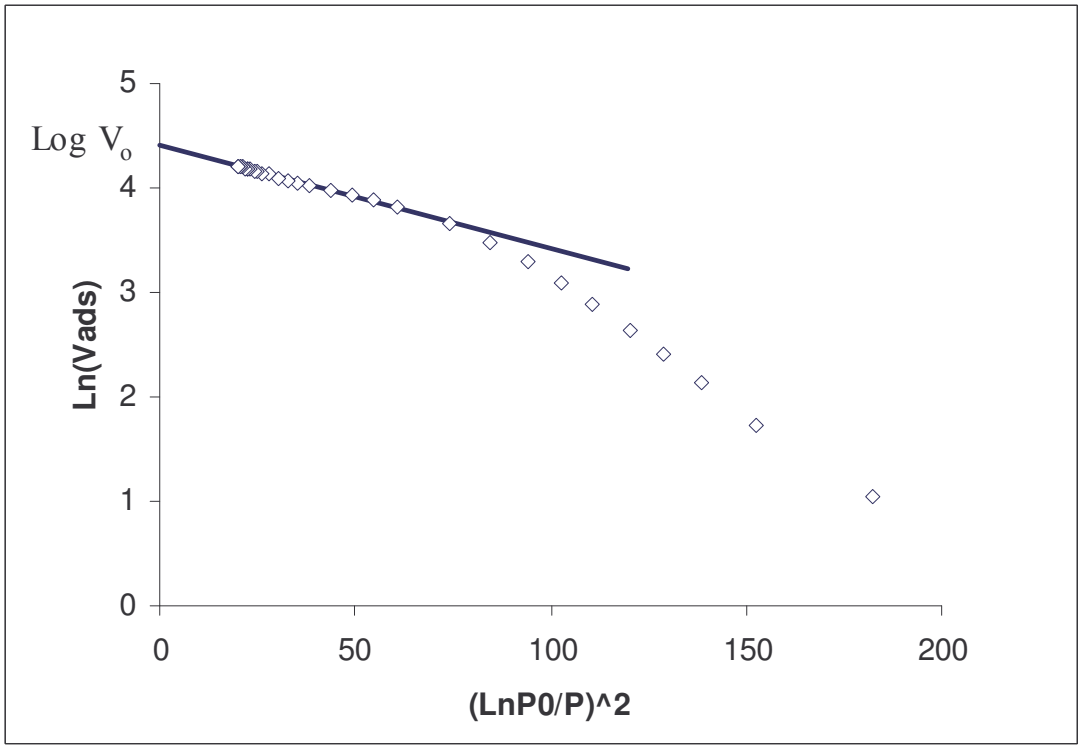


Figure 6.8 – Tracé à partir de la relation de Dubinin Log Vads = Log Vo - D(Log[P/P0])2

Echantillon	MIST AL144h		
	à l'azote	à la vapeur d'eau	au CO_2
V_0 micropores(cm^3liq/g)	0.001	0.18	0.16
S micropores (m^2/g)	3.0	656 (σ =10.6Å^2) 916 (σ =14.8Å^2)	-
S hors micropores (m^2/g)	0.7	34 (σ =10.6Å^2) 48 (σ =14.8Å^2)	-

Tableau 6.2 – Valeurs déduites de la méthode t-plot (N_2 et H_2O) et de la méthode Dubinin (CO_2).

6.3 – GRANULOMÉTRIE PAR DIFFRACTION LASER

La mesure de la distribution granulaire par diffraction laser a été réalisée à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer MS 20. La méthode repose sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer qui convient quand le diamètre des particules est supérieur à cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas de sphères lisses, une approximation satisfaisante permet de relier l'angle de diffraction θ au diamètre *d* des particules et à la longueur d'onde du faisceau : $\sin \theta = 1{,}22\ \lambda/d$.

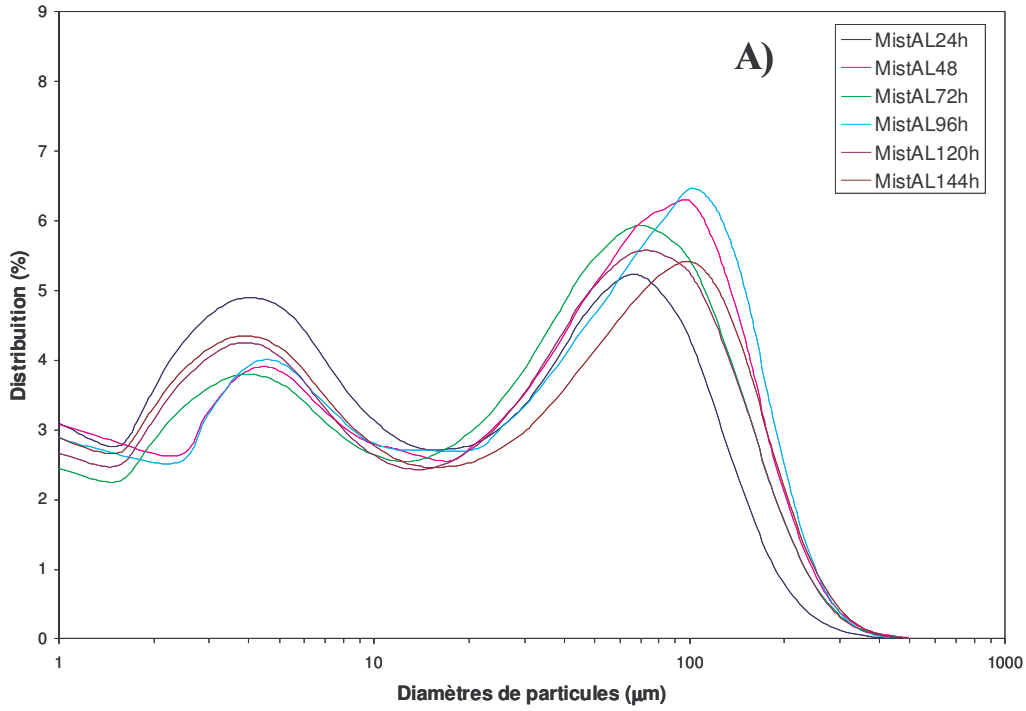
Selon Delineau (1994), l'abondance des particules dans une classe de taille donnée est déduite du nombre de photons détectés à l'angle de diffraction correspondant. Pour les faibles tailles, il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de réfraction du rayon incident (théorie de Mie).

Le faisceau laser de longueur d'onde 633 nm et de faible intensité (2mW) traverse la suspension à analyser dans une cellule à circulation. Les suspensions aqueuses ont été préparées de façon à ne pas dépasser une obscuration 40% et les mesures sont faites avec une focale de 300mm, avant et après deux minutes d'ultrasonication.

Les distributions granulaires sont reportées en figures (6.9 A et B), leurs caractéristiques moyennes figurent dans le tableau 6.3. On note que les distributions de produits transformés sont bimodales avec un mode fin (vers 4,79 µm) assez voisin des tailles déterminées par TEM et un mode grossier traduisant l'existence d'agrégats cohésifs (vers 76,83 µm). On note que les zéolites issues de MistAL présentent des tailles d'agrégats plus grossières (vers 87,37 µm) que les zéolites issues de MistCP (vers 66,29µm). Il ne semble pas exister de logique simple entre le temps de synthèse et les différents modes.

Échantillons	SSA	D10	D50	D90	Mode (mat. fin)	Mode (mat. grossier)
MistAL24h	1,12	2,02	19,90	107,20	4.30	68.33
MistAL48h	0,90	2,39	33,25	146,60	5.24	101.44
MistAL72h	0,90	2,34	28,69	133,90	4.30	68.33
MistAL96h	0,87	2,52	34,14	154,50	5.24	101.44
MistAL120h	0,97	2,21	24,17	133,35	4.30	83.26
MistAL144h	1,01	2,11	20,86	145,93	4.30	101.44
MistCP24h	1,14	1,98	13,28	105,08	4.30	68.33
MistCP48h	1,11	2,04	13,81	109,32	4.30	68.33
MistCP72h	0,99	2,24	17,00	92,66	5.24	56.09
MistCP96h	1,15	1,98	11,73	110,23	4.30	68.33
MistCP120h	1,00	2,27	16,41	106,29	5.24	68.33
MistCP144h	0,87	2,54	20,22	110,70	6.39	68.33

Tableau 6.3 – Résultat des analyses granulométriques des zéolites synthetiséest. SSA = Surface spécifique (m^2/g); D10, D50, D90 et Mode = taille des particules (µm).



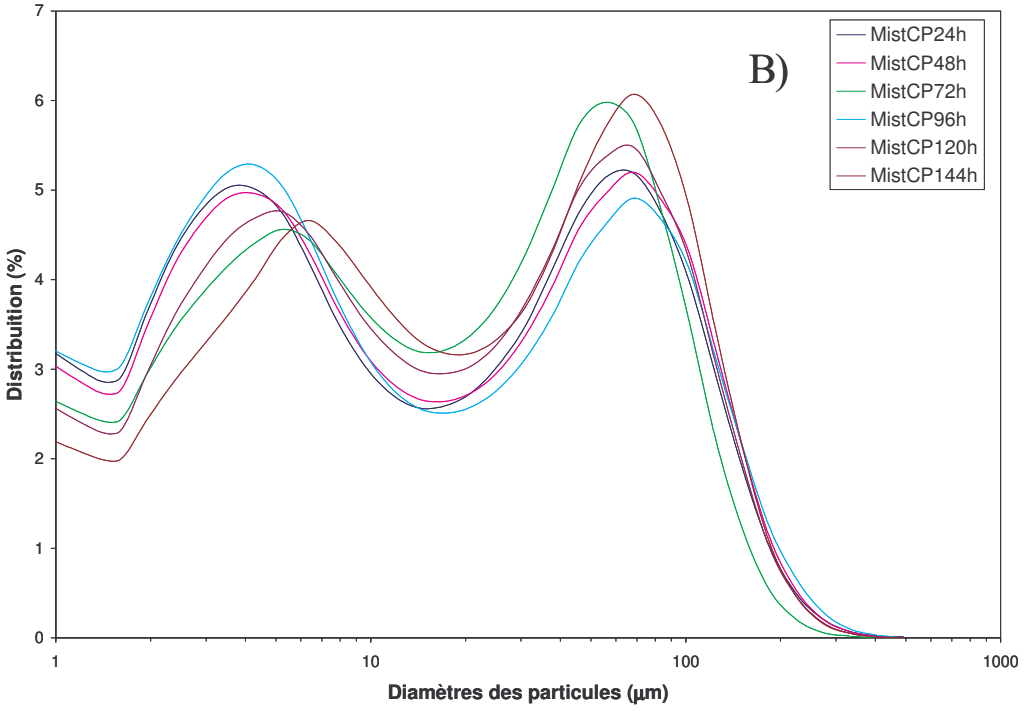


Figure 6.9 - Granulométrie laser sur les échantions MistAL24 à 144h (A) et MistCP24 à 144h (B) après 2 minutes de ultrasons.

6.4 – CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE.

6.4.1 - Données générales.

Selon Grim (1968), Yvon *et al*., (1987); le nombre de charges cationiques qu'un solide peut fixer à surface pour équilibrer sa charge négative à pH 7 représente la capacité d'échange cationique (CEC). La charge négative résulte de la dissociation des sites superficiels, de déséquilibres structuraux ou du lessivage sélectif des ions octaédriques. Les CEC correspondant à la neutralisation des déséquilibres structuraux et des lessivages octaédriques sont indépendantes du pH, à l'inverse de la charge résultant des dissociations de surface.

D'après Yvon *et al.* (1990), Bardot (1998) la CEC des kaolinites [$(Al_2)Si_2O_5$ $(OH)_4$] est généralement faible, en raison de son équilibre structural et donc de l'absence de cations entre les couches, au mois selon la définition théorique du minéral. Cependant en raison de certains défauts d'empilements ou de la présence de feuillets dioctaédriques à fer ferreux continus, certains éléments de surface interne sont exposés (Delineau, 1994) et des échanges ioniques peuvent s'y produire.

Les zéolites ont une structure cristallisée dotée de nanocavités structurales, donc calibrées et caractérisées par une section d'accès. Comme on l'a évoqué plus haut, les zéolites sont capables d'adsorber dans ces cavités diverses molécules, du moment que les encombrements stériques de celles-ci sont inférieures à la section d'accès et les zéolites se comportent comme un tamis en séparant les molécules en fonction de leur encombrement (taille ou degré de ramification).

Dans le cas qui nous concerne, la capacité d'échange cationique (CEC) des zéolites résulte principalement du déséquilibre des charges électriques dans la structure cristalline, dû aux substitutions du silicium par des ions trivalents, le défaut de charges positives correspondant est ici compensé par la présence d'ions sodium à l'intérieur des cages structurales. Bien sûr la surface externe des cristaux est dotée elle aussi d'une capacité d'échange, mais devant la première, celle-ci est très faible. Il reste que la substitution d'autres compensateurs au sodium est soumise aux mêmes conditions stériques d'accessibilité que l'adsorption physique de gaz simples ou de vapeur d'eau.

A l'équilibre, les règles de substitution d'un cation échangeable par un autre dépendent principalement du rapport entre la charge électrique et le rayon solvaté, plus ce rapport croit, plus le cation est privilégié (Cases *et al.*, 1997). Par conséquent, pour une même série d'ions, le rayon solvaté est généralement inversement proportionnel au rayon ionique. Bien entendu, le degré de solvatation dépend de l'activité de l'eau et, de plus certains paramètres modifient les cinétiques d'échange, comme la température, le rapport solide/liquide et la viscosité de la suspension. Les interférences entre les différents facteurs conditionnent le comportement dans les différentes applications (Belhateche, 1995).

Dans le cas de cations monovalents, la sélectivité suit l'ordre suivant : $H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Pour les cations bivalents l'ordre est le suivant : $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Comme la capture des métaux par le processus d'échange ionique dépend directement de CEC de l'aluminosilicate, la mesure de la capacité d'échange est ici un paramètre important pour l'utilisation de ces matériels dans des processus d'extraction de métaux ou de dépollution.

6.4.2 - Détermination de la capacité d'échange.

Comme on l'a déjà évoqué, la méthode habituelle de détermination des capacités d'échange sur les matériaux argileux par échange à l'ion cobalt-hexammonium est inapplicable ici en raison de la non accessibilité de cet ion à la surface interne de nos zéolites. Cependant, les mesures donnent un résultat non nul qui révèle la capacité d'échange de la surface externe (Tableau 6.4)

On est donc convenu de se référer à une estimation de la capacité d'échange à partir des données de l'EDS et de l'analyse en roche totale, de façon à pouvoir évaluer les quantités adsorbées en fractions de la capacité d'échange théorique. Dans les faits cette détermination est encore entachée d'incertitudes liées à la sous estimation systématique du sodium par cette méthode. L'estimation de la capacité d'échange des zéolites se fera donc, pour la phase supposée pure, à partir de la détermination structurale de la zéolite 4A, et pour le matériau en roche totale, en attribuant la totalité du sodium (dont la détermination par AES est de bonne qualité) à cette espèce, donc en négligeant l'hydrosodalite et en négligeant la contribution des surfaces externes. Les données figurent dans le tableau 6.5.

Échantillon	Poids (g)	Volume (mL)	CEC en mEq/100g UV	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Al^{3+} (mg/L)	CEC mEq/100g chimie
MistAL 24H	1,2006	30,0	5,76	130,8	0,63	0	0	3,0	15,09
MistAL 24H	1,2027	30,0	5,23	125,0	0,61	0	0	3,6	14,60
MistAL 72H	1,2005	30,0	5,08	119,3	0,50	0	0	3,5	13,97
MistAL 96H	1,2013	30,0	4,55	114,5	0,56	0	0	3,2	13,36
MistAL 120H	1,2015	30,0	4,76	140,0	0,75	0	0	4,5	16,50
MistAL 144H	1,2004	30,0	4,97	155,0	0,81	0	0	2,5	17,60
MistCP 24H	1,2017	30,0	4,32	133,3	0,05	0	0	4,2	15,64
MistCP 24H	1,2016	30,0	4,12	131,8	0	0	0	4,4	15,53
MistCP 72H	1,2001	30,0	3,60	136,8	0	0	0	2,1	15,46
MistCP 96H	1,2002	30,0	3,44	125,0	0	0	0	3,9	14,67
MistCP 120H	1,2002	30,0	2,62	98,3	0,15	0	0	2,5	11,39
MistCP 144H	1,2021	30,0	2,31	97,5	0,15	0	0	1,7	11,07

Tableau 6.4 – Valeurs de CEC obtenues pour les séries MistAL 24 à 144h et MistCP24 à 144h à partir de la methòde cobalt-hexammonium.

Il faut cependant noter que, contrairement à ce qui sera observé plus loin, la capacité d'échange externe semblerait révéler une très faible contribution du potassium. Ce fait n'est absolument pas révélé par les déterminations d'analyses microscopiques, et cette remarque traduit principalement une faible solubilité du matériau, comme le prouve la différence entre la quantité d'ion cobalt-hexammonium adsorbée bien plus faible que la quantité de cations relachés vers la solution dont K^+ et Al^{3+}.

6.4.3 - Adsorption de cations métalliques par échange d'ions.

La mesure de CEC a consisté à placer la zéolite synthétisée en contact avec une solution 0,5 mol.L^{-1} du sel de chaque cation étudié (sauf pour le mercure qui a été fait une solution de concentration 0,25 mol.L^{-1}), dans une proportion de 1:40, à la température ambiante et sous une agitation de 300 rpm pendant 1 jour (24 heures) et 3 jours (72 heures). Le matériel a été filtré et la concentration de chaque cation déterminée dans le surnageant par spectroscopie ICP-AES. La quantité de métal, sous sa forme ionique, adsorbée par la zéolite (Q_{ads}) a été déterminée conformément à la méthode dite "des restes" selon la relation :

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{(mg cation/g de zéolite)} \quad \text{où :}$$

C_i = concentration initiale (mg/L)

C_f = concentration finale (mg/L)

V = volume de la solution (L)

m = masse de zéolite (g)

Les données analytiques sont fournies avec une précision relative de 2% pour tous les cations.

Une fois déterminée à partir des données brutes, tableaux 6.5. la quantité de chaque cation incorporée dans le zéolite, a été rapportée à la CEC théorique (mEq/100g) pour chaque cation (Tableaux 6.6). Les sels correspondants aux cations analysées ont été : $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, KNO_3 et $HgCl_2$. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 6.10 à 6.16.

La rétention à trois jours dépasse généralement 50% du remplissage théorique pour toutes les espèces testées, sauf pour le cuivre où elle dépasse nettement la capacité d'échange théorique, et pour le mercure où elle est très faible. Dans le cadre d'un échange entre espèces simples et le sodium, l'affinité des ions pour la surface interne est, dans l'ordre des plus aux moins capturables : Cu> Pb> Zn > Cd >Mg> K> Hg. En ce qui concerne le cuivre, il a déjà été établi, certes dans des contextes différents, que cet élément pouvait occuper des positions structurales en

plus des positions d'échange (Mosser *et al.,* 1997). Le cas du mercure est plus difficile à interpréter mais relève probablement d'une difficulté à diffuser jusqu'aux sites échangeables.

Il est donc certain que les matières synthétisée sont de nature à piéger les formes cationiques de nombreux métaux à partir de solutions et pourraient trouver un usage soit dans la décontamination d'effluents ou de milieux pollués, soit dans la capture sélective de métaux dissouts, sous réserve que les différences de comportements observés ici se traduisent bien en nuances de sélectivité exploitables.

Quel que soit le cation considéré et la durée de la synthèse, la quantité adsorbée à un jour est nettement inférieure à celle adsorbée à trois jours. Cette indication montre que les cinétiques d'échange sont bien plus lentes ici qu'elles ne le sont pour les argiles gonflantes, au moins pour ce qui concerne les échanges entre alcalins et alcalinoterreux, même dans le cas de pâtes dont la viscosité avoisine 400 poises. (Ferrand 1990 ; Yvon et Ferrand, 1996). Les différences observées sont d'environ 10% pour Pb, 10 à 30% pour Zn et Cd, 40% pour Cu et 400% pour Hg.

Quel que soit le cation considéré et la durée de synthèse, la quantité retenue normalisée par rapport à la capacité d'échange théorique est plus grande pour les produits issus de MistCP que pour ceux issus de MistAL. Compte tenu du mode de représentation, ce résultat est indépendant du taux de conversion, toujours plus important pour les produits issus de Rio Capim. Ce résultat peut s'interpréter par le fait qu'une fraction du sodium serait contenue dans un composé non zéolitique, il peut aussi s'interpréter par une diffusion gênée dans le cas de MistAL, puisque, selon les données de l'analyse granulaire, les agrégats sont plus fins dans MistCP. Une autre interprétation pourrait être que pour des raisons qui resteraient à déterminer, les sections d'accès sont légèrement plus faibles dans le cas des produits issus de MistAL.

Enfin, il ne semble pas exister de logique simple entre le temps de synthèse et les valeurs des quantités retenues.

Échantillon	Conc. Sol. Mère (mol/L)	Conc. Cd^{2+} (mol/L) 1 jour	Conc. Cd^{2+} (mol/L) 3 jours
Mist AL24h	0,511	0,352	0,349
Mist AL48h	0,511	0,347	0,261
Mist AL72h	0,511	0,344	0,259
Mist AL96h	0,511	0,404	0,387
Mist AL120h	0,511	0,357	0,274
Mist AL144h	0,511	0,359	0,274
Mist CP24h	0,511	0,332	0,288
Mist CP48h	0,511	0,341	0,215
Mist CP72h	0,511	0,308	0,230
Mist CP96h	0,511	0,367	0,294
Mist CP120h	0,511	0,317	0,268
Mist CP144h	0,511	0,331	0,271

Échantillon	Conc. Sol. Mère (mol/L)	Conc. Cu^{2+} (mol/L) 1 jour	Conc. Cu^{2+} (mol/L) 3 jours
Mist AL24h	0,505	0,088	0,047
Mist AL48h	0,505	0,084	0,039
Mist AL72h	0,505	0,114	0,043
Mist AL96h	0,505	0,120	0,051
Mist AL120h	0,505	0,133	0,058
Mist AL144h	0,505	0,133	0,059
Mist CP24h	0,505	0,060	0,025
Mist CP48h	0,505	0,056	0,008
Mist CP72h	0,505	0,054	0,033
Mist CP96h	0,505	0,070	0,049
Mist CP120h	0,505	0,053	0,032
Mist CP144h	0,505	0,051	0,049

Échantillon	Conc. Sol. Mère (mol/L)	Conc. Hg^{2+} (mol/L) 1 jour	Conc. Hg^{2+} (mol/L) 3 jours
Mist AL24h	0,253	0,196	0,189
Mist AL48h	0,253	0,195	0,182
Mist AL72h	0,253	0,210	0,177
Mist AL96h	0,253	0,215	0,186
Mist AL120h	0,253	0,214	0,186
Mist AL144h	0,253	0,213	0,186
Mist CP24h	0,253	0,196	0,119
Mist CP48h	0,253	0,192	0,174
Mist CP72h	0,253	0,200	0,171
Mist CP96h	0,253	0,205	0,148
Mist CP120h	0,253	0,206	0,168
Mist CP144h	0,253	0,205	0,165

Tableau 6.5 : Données brutes d'adsorption des cations.

Échantillon	Conc. Sol. Mère (mol/L)	Conc. K^+ (mol/L) 1 jour	Conc. K^+ (mol/L) 3 jours
Mist AL24h	0,512	0,159	0,075
Mist AL48h	0,512	0,149	0,144
Mist AL72h	0,512	0,158	0,152
Mist AL96h	0,512	0,136	0,093
Mist AL120h	0,512	0,185	0,164
Mist AL144h	0,512	0,165	0,158
Mist CP24h	0,512	0,151	0,048
Mist CP48h	0,512	0,129	0,017
Mist CP72h	0,512	0.153	0,100
Mist CP96h	0,512	0,133	0,083
Mist CP120h	0,512	0,168	0,104
Mist CP144h	0,512	0,164	0,105

Échantillon	Conc. Sol. Mère (mol/L)	Conc. Mg^{2+} (mol/L) 1 jour	Conc. Mg^{2+} (mol/L) 3 jours
Mist AL24h	0,509	0,409	0,237
Mist AL48h	0,509	0,409	0,231
Mist AL72h	0,509	0,438	0,243
Mist AL96h	0,509	0,414	0,218
Mist AL120h	0,509	0,432	0,278
Mist AL144h	0,509	0,396	0,276
Mist CP24h	0,509	0,404	0,234
Mist CP48h	0,509	0,385	0,173
Mist CP72h	0,509	0,411	0,210
Mist CP96h	0,509	0,396	0,193
Mist CP120h	0,509	0,392	0,229
Mist CP144h	0,509	0,385	0,222

Échantillon	Conc. Sol. Mère (mol/L)	Conc. Pb^{2+} (mol/L) 1 jour	Conc. Pb^{2+} (mol/L) 3 jours
Mist AL24h	0,510	0,256	0,245
Mist AL48h	0,510	0,276	0,236
Mist AL72h	0,510	0,271	0,238
Mist AL96h	0,510	0,281	0,279
Mist AL120h	0,510	0,281	0,259
Mist AL144h	0,510	0,284	0,262
Mist CP24h	0,510	0,246	0,217
Mist CP48h	0,510	0,250	0,227
Mist CP72h	0,510	0,264	0,208
Mist CP96h	0,510	0,242	0,217
Mist CP120h	0,510	0,252	0,218
Mist CP144h	0,510	0,258	0,230

Tableau 6.5 : Données brutes d'adsorption des cations (suite)

Échantillon	Conc. Sol. Mère (mol/L)	Conc. Zn^{2+} (mol/L) 1 jour	Conc. Zn^{2+} (mol/L) 3 jours
Mist AL24h	0,507	0,310	0,278
Mist AL48h	0,507	0,327	0,273
Mist AL72h	0,507	0,310	0,276
Mist AL96h	0,507	0,341	0,280
Mist AL120h	0,507	0,334	0,292
Mist AL144h	0,507	0,336	0,291
Mist CP24h	0,507	0,304	0,271
Mist CP48h	0,507	0,323	0,251
Mist CP72h	0,507	0,296	0,225
Mist CP96h	0,507	0,328	0,274
Mist CP120h	0,507	0,329	0,283
Mist CP144h	0,507	0,335	0,280

Tableau 6.5 : Données brutes d'adsorption des cations (suite).

Échantillon	Quantité rétenue Cd^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	209,00	459,20	45,51
Mist AL48h	212,53	452,90	46,93
Mist AL72h	215,89	453,60	47,59
Mist AL96h	140,93	459,90	30,64
Mist AL120h	208,00	473,90	43,89
Mist AL144h	206,45	476,70	43,31
Échantillon	**Quantité rétenue Cd^{2+} (mEq/100g) 1 jour**	**CEC théorique (mEq/100g)**	**% Rétention**
Mist CP24h	298,79	583,80	51,18
Mist CP48h	275,36	568,40	48,44
Mist CP72h	338,26	583,10	58,01
Mist CP96h	235,64	573,30	41,10
Mist CP120h	327,14	590,10	55,44
Mist CP144h	301,24	587,30	51,29
Échantillon	**Quantité rétenue Cd^{2+} (mEq/100g) 3 jour**	**CEC théorique (mEq/100g)**	**% Rétention**
Mist AL24h	213,17	459,20	46,42
Mist AL48h	323,67	452,90	71,47
Mist AL72h	327,05	453,60	72,10
Mist AL96h	163,05	459,90	35,45
Mist AL120h	321,50	473,90	67,84
Mist AL144h	322,25	476,70	67,60
Échantillon	**Quantité rétenue Cd^{2+} (mEq/100g) 3 jour**	**CEC théorique (mEq/100g)**	**% Rétention**
Mist CP24h	371,71	583,80	63,67
Mist CP48h	481,23	568,40	84,66
Mist CP72h	468,21	583,10	80,30
Mist CP96h	355,41	573,30	61,99
Mist CP120h	410,20	590,10	69,51
Mist CP144h	403,20	587,30	68,65

Tableau 6.6 – Valeurs de CEC (mEq/100g) et rétenue (%) obtenues pour les séries MistAL 24 à 144h et MistCP24 à 144h.

Échantillon	Quantité rétenue Cu^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	547,50	459,20	119,23
Mist AL48h	545,21	452,90	120,38
Mist AL72h	506,32	453,60	111,62
Mist AL96h	505,27	459,90	109,87
Mist AL120h	504,25	473,90	106,40
Mist AL144h	507,30	476,70	106,42

Échantillon	Quantité rétenue Cu^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	742,54	583,80	127,19
Mist CP48h	728,97	568,40	128,25
Mist CP72h	752,13	583,10	128,99
Mist CP96h	712,59	573,30	124,30
Mist CP120h	762,45	590,10	129,21
Mist CP144h	761,31	587,30	129,63

Échantillon	Quantité rétenue Cu^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	601,25	459,20	130,93
Mist AL48h	603,21	452,90	133,19
Mist AL72h	598,32	453,60	131,90
Mist AL96h	597,21	459,90	129,86
Mist AL120h	604,57	473,90	127,57
Mist AL144h	607,28	476,70	127,39

Échantillon	Quantité rétenue Cu^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	801,32	583,80	137,26
Mist CP48h	807,87	568,40	142,13
Mist CP72h	785,83	583,10	134,77
Mist CP96h	746,14	573,30	130,15
Mist CP120h	798,20	590,10	135,27
Mist CP144h	765,98	587,30	130,42

Échantillon	Quantité rétenue Hg^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	74,20	459,20	16,16
Mist AL48h	74,56	452,90	16,46
Mist AL72h	55,53	453,60	12,24
Mist AL96h	50,20	459,90	10,92
Mist AL120h	53,36	473,90	11,26
Mist AL144h	54,78	476,70	11,49

Échantillon	Quantité rétenue Hg^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	95,50	583,80	16,36
Mist CP48h	99,78	568,40	17,55
Mist CP72h	87,64	583,10	15,03
Mist CP96h	78,40	573,30	13,68
Mist CP120h	79,57	590,10	13,48
Mist CP144h	81,25	587,30	13,83

Tableau 6.6 – Valeurs de CEC (mEq/100g) et rétenue (%) obtenues pour les séries MistAL 24 à 144h et MistCP24 à 144h (suite).

Échantillon	Quantité rétenue Hg^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	83,50	459,20	18,18
Mist AL48h	91,27	452,90	20,15
Mist AL72h	97,89	453,60	21,58
Mist AL96h	87,49	459,90	19,02
Mist AL120h	90,14	473,90	19,02
Mist AL144h	91,57	476,70	19,21

Échantillon	Quantité rétenue Hg^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	222,83	583,80	38,17
Mist CP48h	127,90	568,40	22,50
Mist CP72h	136,52	583,10	23,41
Mist CP96h	171,49	573,30	29,91
Mist CP120h	143,47	590,10	24,31
Mist CP144h	146,86	587,30	25,01

Échantillon	Quantité rétenue K^{+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	231,28	459,20	50,37
Mist AL48h	235.06	452,90	51,90
Mist AL72h	229,33	453,60	50,56
Mist AL96h	230,08	459,90	53,67
Mist AL120h	221,60	473,90	46,76
Mist AL144h	236,47	476,70	49,61

Échantillon	Quantité rétenue K^{+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	300,92	583,80	51,55
Mist CP48h	311,15	568,40	54,74
Mist CP72h	298,98	583,10	51,28
Mist CP96h	310,28	573,30	54,12
Mist CP120h	289,59	590,10	49,07
Mist CP144h	292,36	587,30	49,78

Échantillon	Quantité rétenue K^{+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	286,66	459,20	62,43
Mist AL48h	238,40	452,90	52,64
Mist AL72h	233,07	453,60	51,38
Mist AL96h	256,77	459,90	59,89
Mist AL120h	235,90	473,90	49,78
Mist AL144h	240,91	476,70	50,54

Échantillon	Quantité rétenue K^{+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	386,58	583,80	66,22
Mist CP48h	402,25	568,40	70,77
Mist CP72h	343,29	583,10	58,87
Mist CP96h	351,03	573,30	61,23
Mist CP120h	343,92	590,10	58,28
Mist CP144h	341,42	587,30	58,13

Tableau 6.6 – Valeurs de CEC (mEq/100g) et rétenue (%) obtenues pour les séries MistAL 24 à 144h et MistCP24 à 144h (suite).

Échantillon	Quantité rétenue Mg^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	130,86	459,20	28,50
Mist AL48h	129,06	452,90	28,50
Mist AL72h	92,18	453,60	20,32
Mist AL96h	124,69	459,90	27,11
Mist AL120h	103,70	473,90	21,88
Mist AL144h	153,33	476,70	32,16

Échantillon	Quantité rétenue Mg^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	174,54	583,80	29,90
Mist CP48h	201,89	568,40	35,52
Mist CP72h	163,79	583,10	28,09
Mist CP96h	185,55	573,30	32,37
ist CP120h	197,53	590,10	33,47
Mist CP144h	208,23	587,30	35,46

Échantillon	Quantité rétenue Mg^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	356,55	459,20	77,65
Mist AL48h	359,84	452,90	79,45
Mist AL72h	344,21	453,60	75,88
Mist AL96h	382,04	459,90	83,07
Mist AL120h	312,50	473,90	65,94
Mist AL144h	317,84	476,70	66,68

Échantillon	Quantité rétenue Mg^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	459,30	583,80	78,67
Mist CP48h	546,26	568,40	96,10
Mist CP72h	498,25	583,10	85,45
Mist CP96h	517,94	573,30	90,34
Mist CP120h	471,77	590,10	79,95
Mist CP144h	481,56	587,30	82,00

Échantillon	Quantité rétenue Pb^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	333,54	459,20	72,64
Mist AL48h	302,57	452,90	66,81
Mist AL72h	309,58	453,60	68,25
Mist AL96h	301,01	459,90	65,45
Mist AL120h	310,22	473,90	65,46
Mist AL144h	308,47	476,70	64,71

Échantillon	Quantité rétenue Pb^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	440,73	583,80	75,49
Mist CP48h	422,56	568,40	74,34
Mist CP72h	410,57	583,10	70,41
Mist CP96h	439,06	573,30	76,58
Mist CP120h	434,66	590,10	73,66
Mist CP144h	423,21	587,30	72,06

Tableau 6.6 – Valeurs de CEC (mEq/100g) et rétenue (%) obtenues pour les séries MistAL 24 à 144h et MistCP24 à 144h (suite).

Échantillon	Quantité rétenue Pb^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	347,85	459,20	75,75
Mist AL48h	354,28	452,90	78,22
Mist AL72h	352,14	453,60	77,63
Mist AL96h	303,58	459,90	66,01
Mist AL120h	339,21	473,90	71,58
Mist AL144h	337,54	476,70	70,81

Échantillon	Quantité rétenue Pb^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	488,24	583,80	83,63
Mist CP48h	459,17	568,40	80,78
Mist CP72h	502,35	583,10	86,15
Mist CP96h	479,59	573,30	83,65
Mist CP120h	492,40	590,10	83,44
Mist CP144h	470,30	587,30	80,08

Échantillon	Quantité retenue Zn^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	258,88	459,20	56,38
Mist AL48h	233,50	452,90	51,56
Mist AL72h	255,32	453,60	56,29
Mist AL96h	217,86	459,90	47,37
Mist AL120h	234,00	473,90	49,38
Mist AL144h	233,48	476,70	48,98

Échantillon	Quantité retenue Zn^{2+} (mEq/100g) 1 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	338,64	583,80	58,01
Mist CP48h	298,55	568,40	52,52
Mist CP72h	350,87	583,10	60,17
Mist CP96h	292,44	573,30	51,01
Mist CP120h	299,53	590,10	50,76
Mist CP144h	287,90	587,30	49,02

Échantillon	Quantité retenue Zn^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist AL24h	300,09	459,20	65,35
Mist AL48h	302,99	452,90	66,90
Mist AL72h	299,24	453,60	65,97
Mist AL96h	298,87	459,90	64,99
Mist AL120h	291,23	473,90	61,45
Mist AL144h	277,33	450,26	61,59

Échantillon	Quantité retenue Zn^{2+} (mEq/100g) 3 jour	CEC théorique (mEq/100g)	% Rétention
Mist CP24h	394,00	583,80	67,49
Mist CP48h	416,21	568,40	73,22
Mist CP72h	469,32	583,10	80,49
Mist CP96h	381,02	573,30	66,46
Mist CP120h	378,21	590,10	64,09
Mist CP144h	381,27	587,30	64,92

Tableau 6.6 – Valeurs de CEC (mEq/100g) et retenue (%) obtenues pour les séries MistAL 24 à 144h et MistCP24 à 144h (suite).

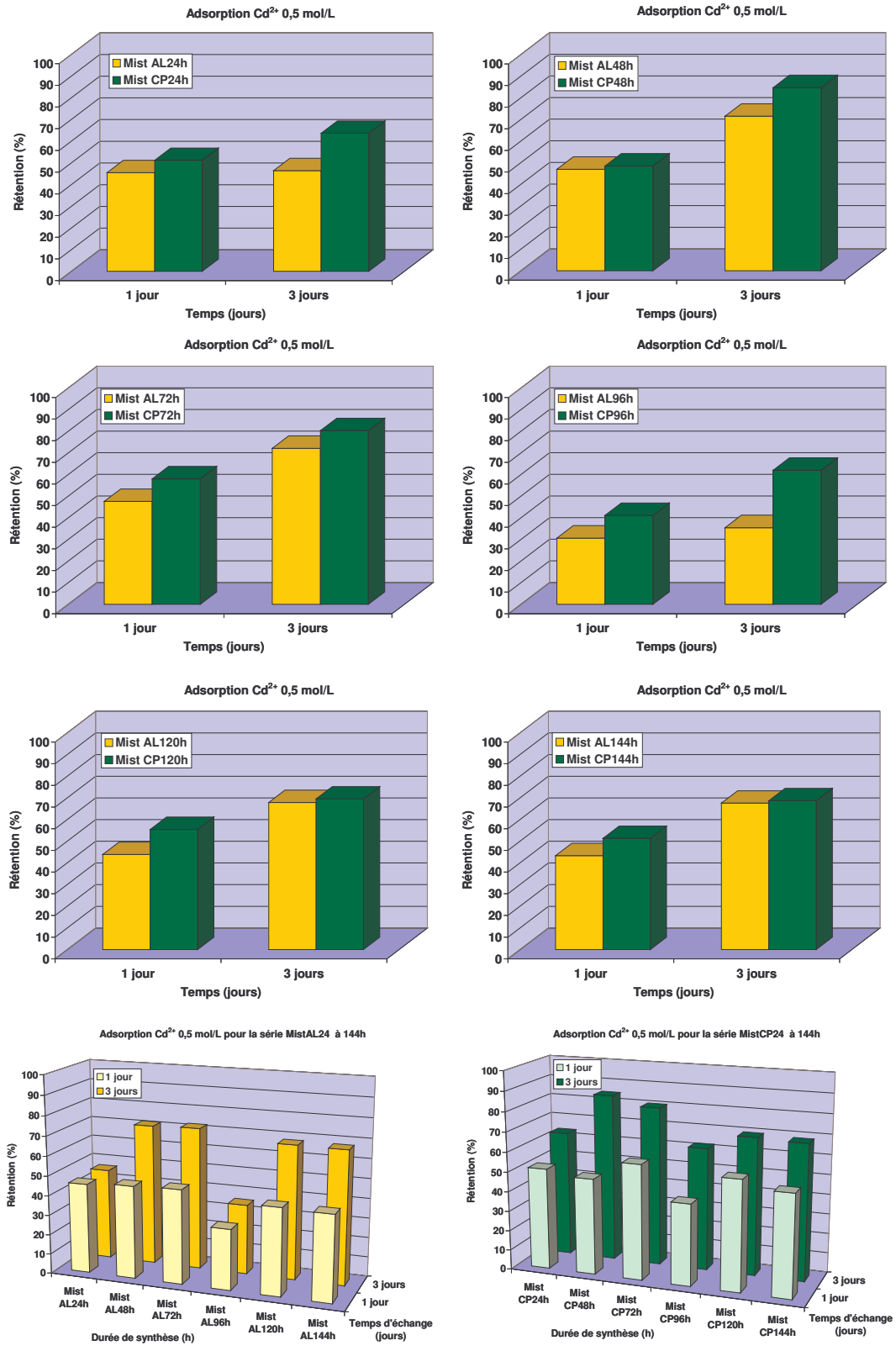


Figure 6.10: Rétention (%) de Cd^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact.

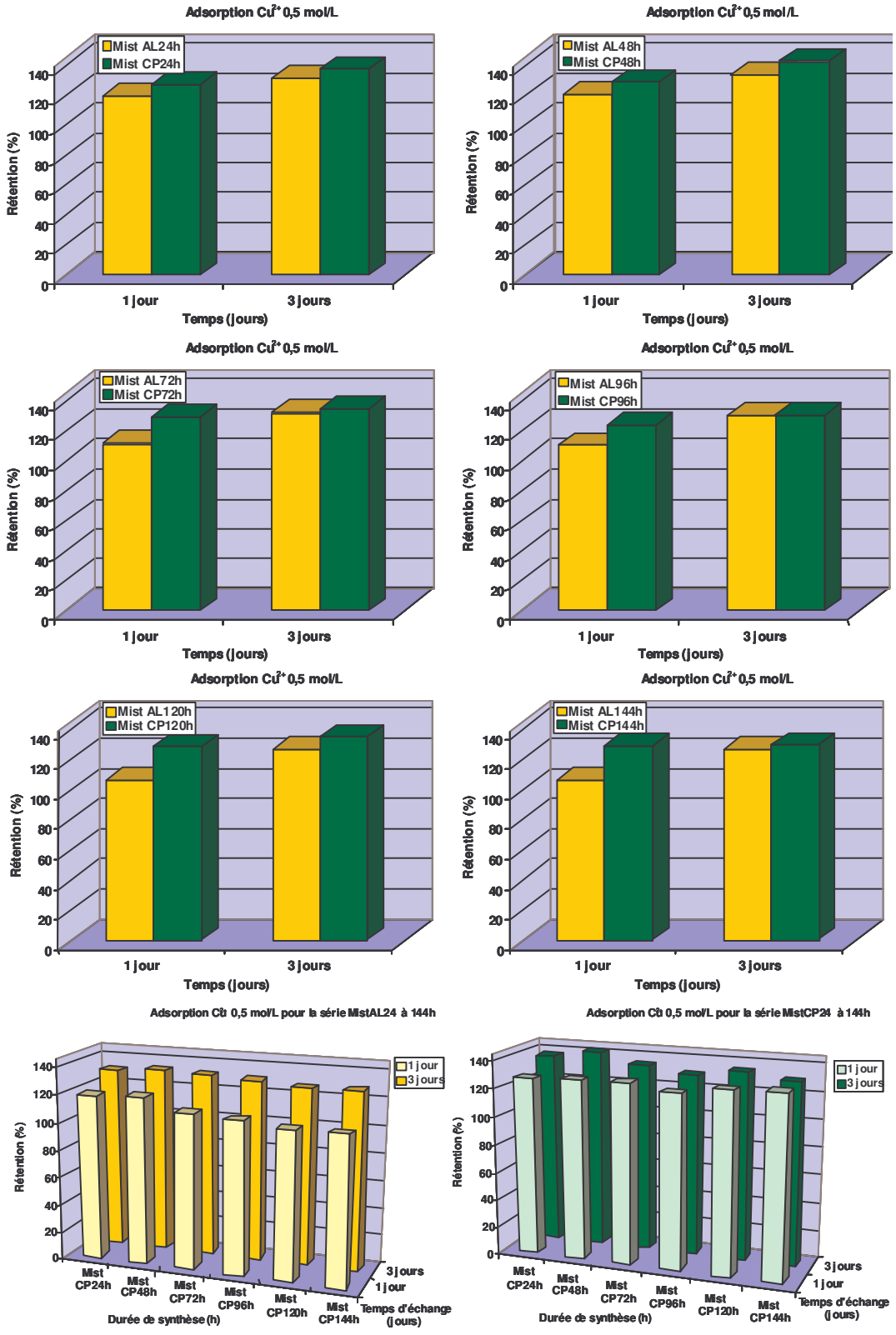


Figure 6.11: Rétention (%) de Cu^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact.

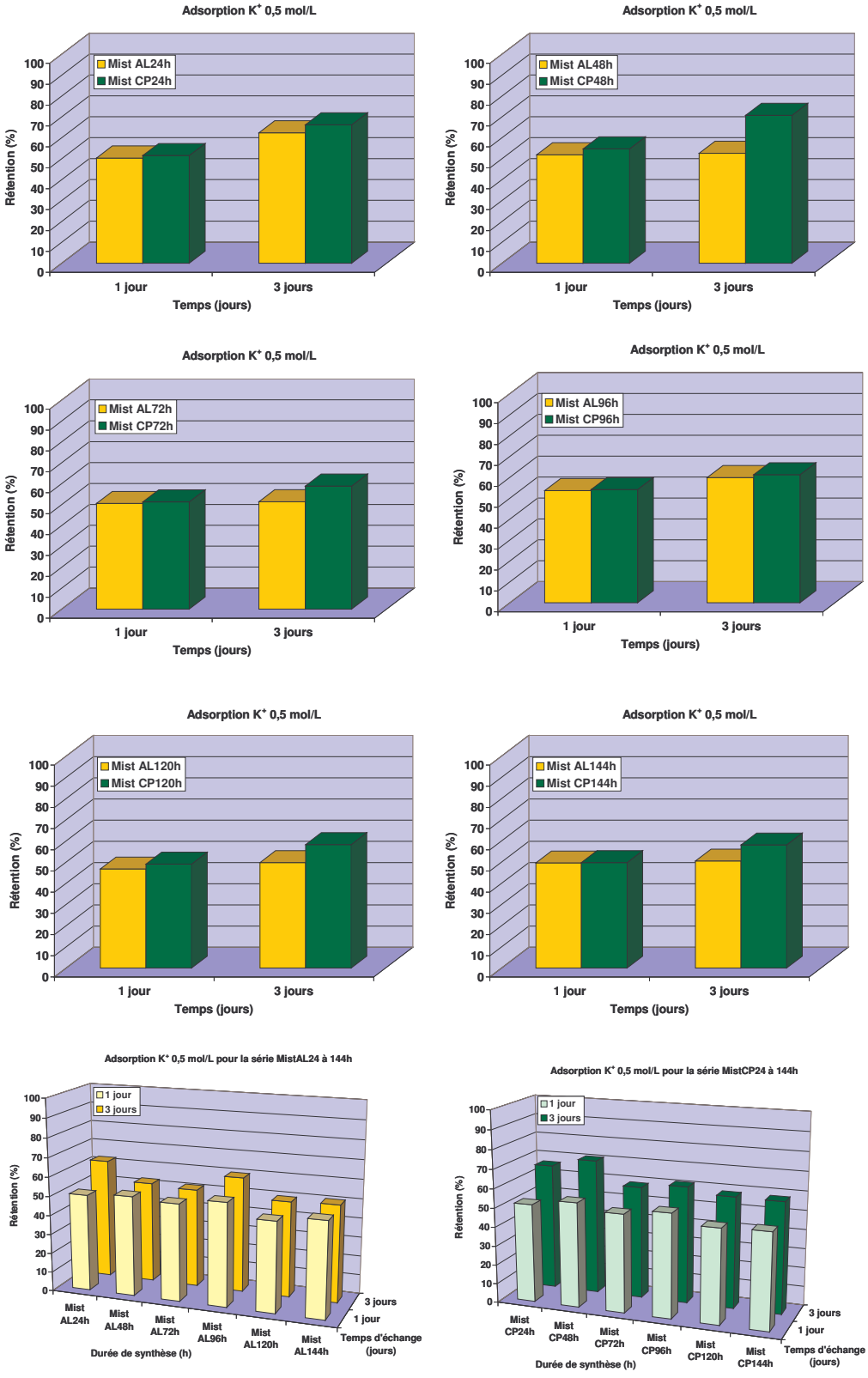


Figure 6.12: Rétention (%) de K^+ pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact.

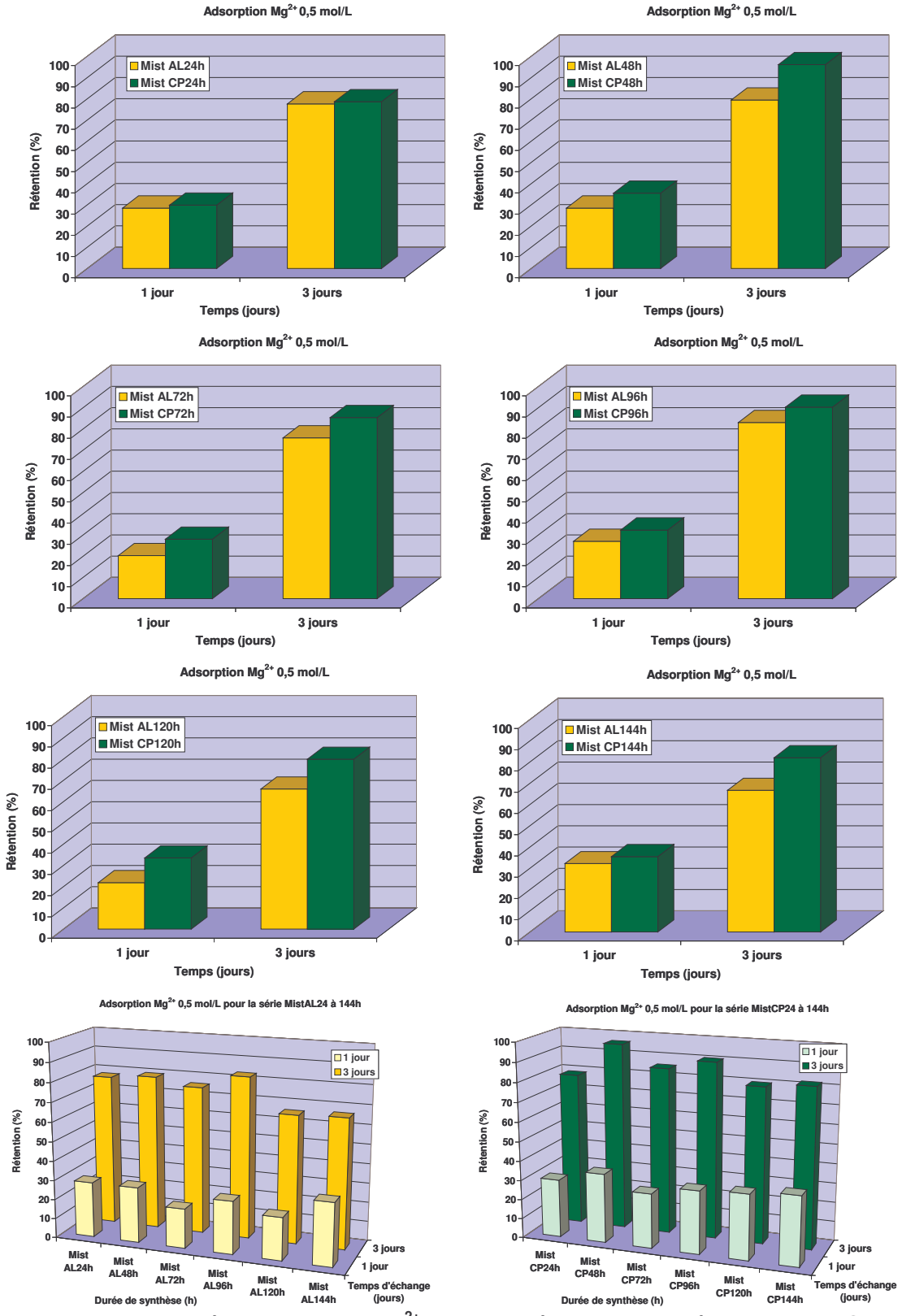


Figure 6.13: Rétention (%) de Mg^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact.

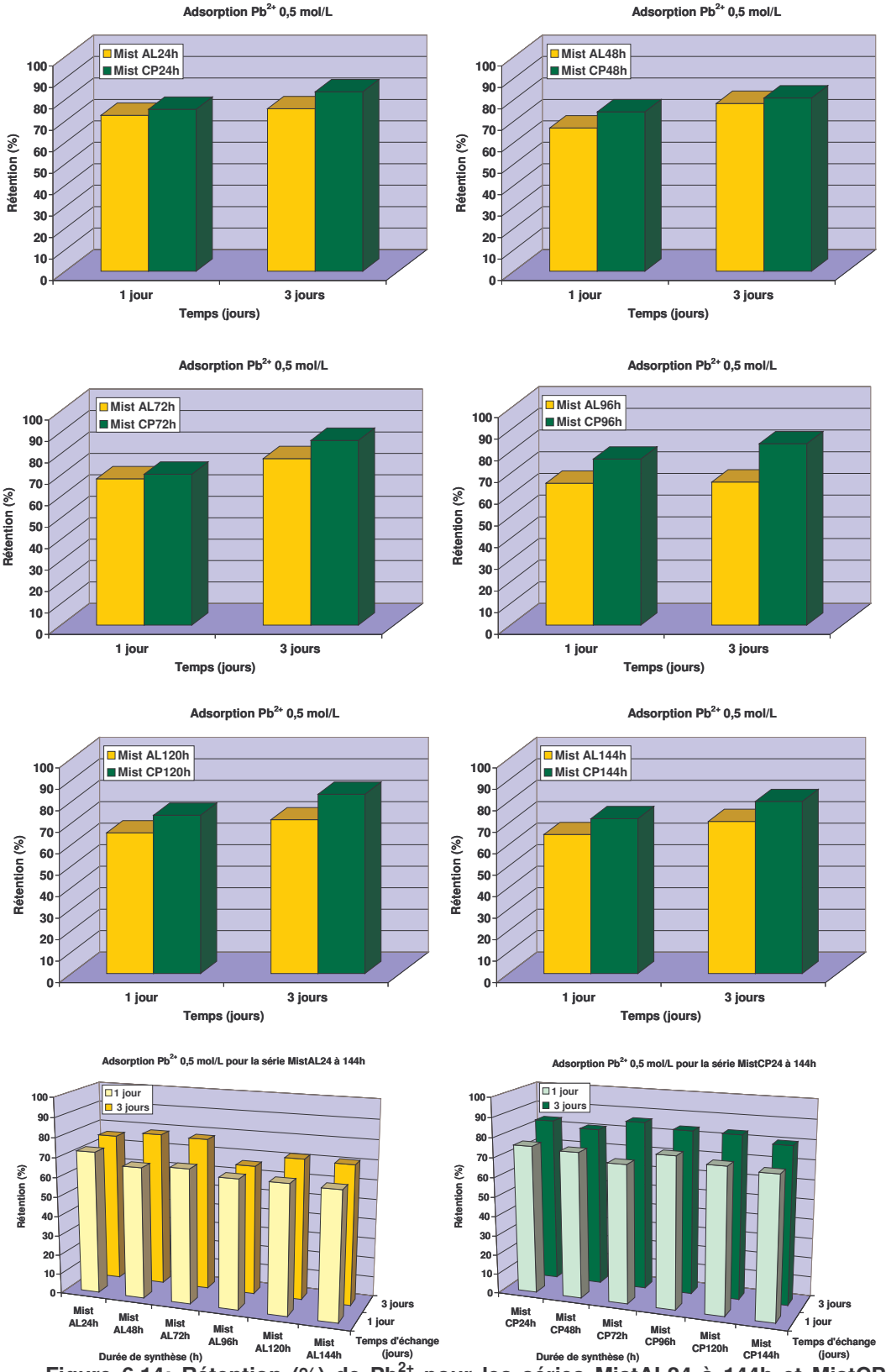


Figure 6.14: Rétention (%) de Pb^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact.

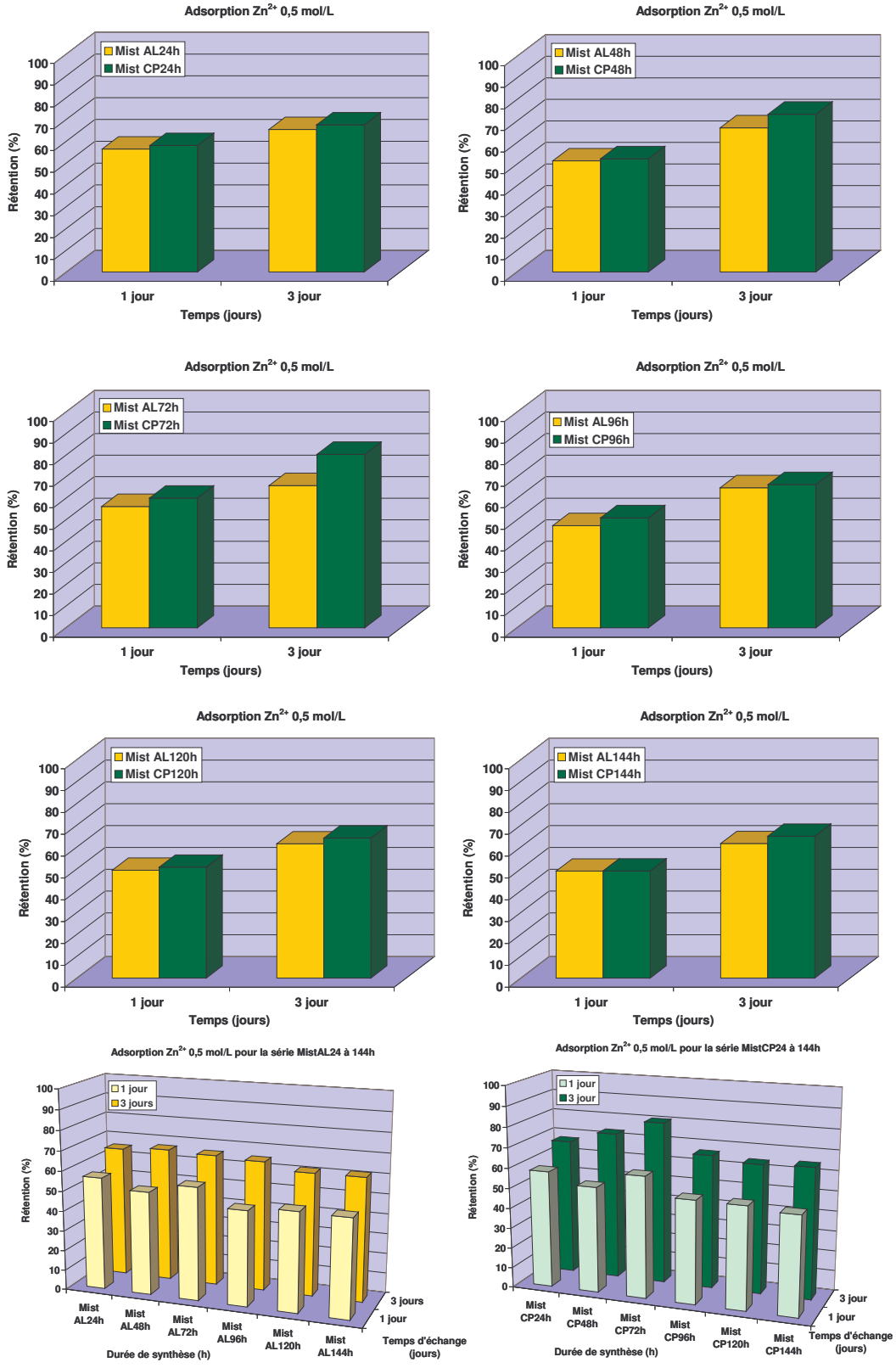


Figure 6.15: Rétention (%) de Zn^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact.

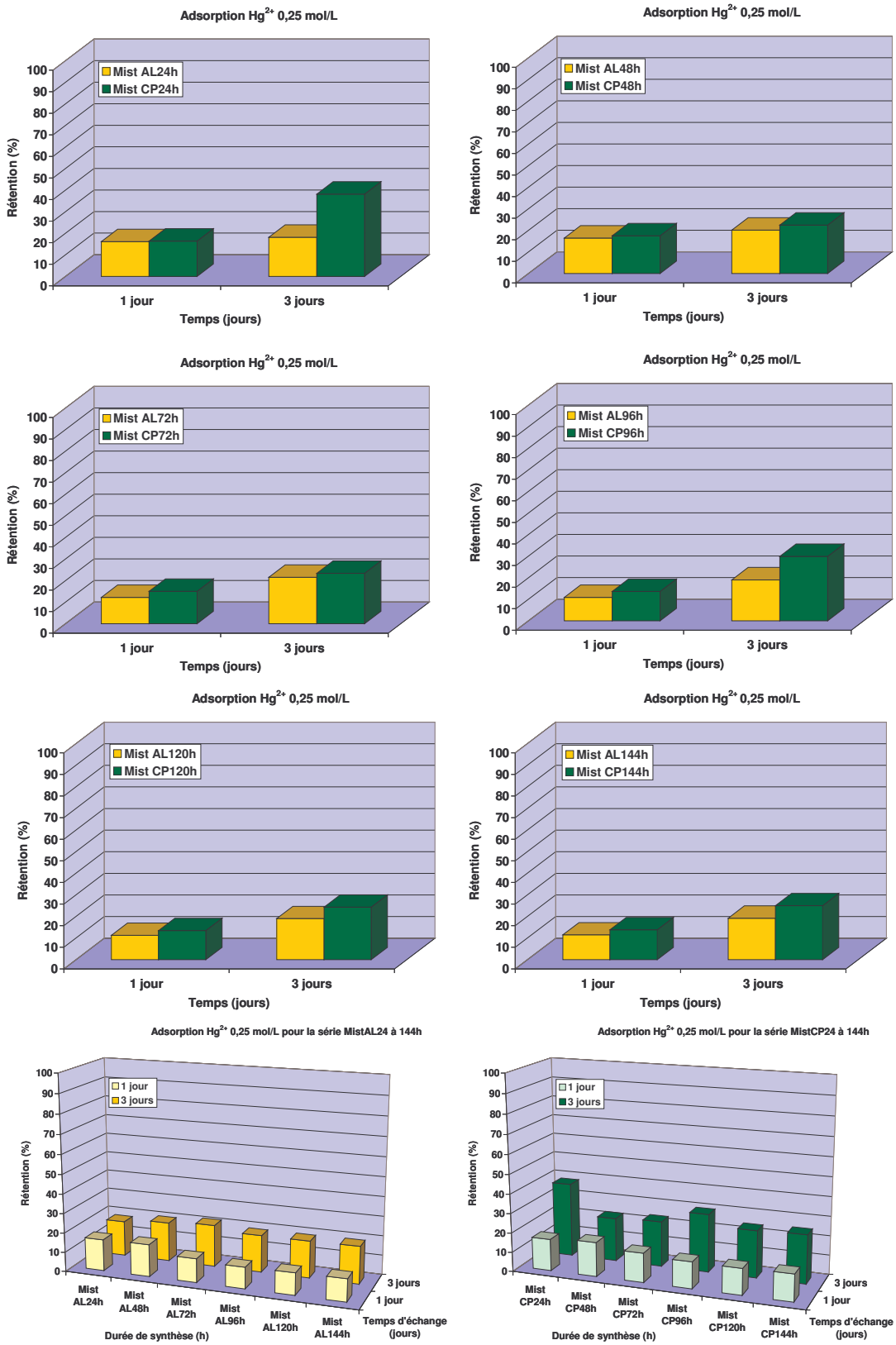


Figure 6.16 - Rétention (%) de Hg^{2+} pour les séries MistAL24 à 144h et MistCP24 à 144h pendant 1 et 3 jours de contact.

7 - CONCLUSION

On a considéré ici la possibilité de valoriser les rejets d'exploitation des argiles kaoliniques réfractaire d'Água Limpa (Minas Gerais) et des kaolins de couchage de Rio Capim (Pará) (Brésil). L'ambition était d'explorer quelques possibilités qui permettraient une meilleure gestion des volumes extraits, dans une perspective de gestion durable de la ressource minérale, l'idée principale est d'éviter de convertir en stérile des qualités qui pourraient trouver des application plus nobles que l'actuel remblayage du chantier d'excavation. On a envisagé d'utiliser ces argiles résiduelles dans la fabrication de zéolites sodiques, on a aussi recherché un mode de séparation qui permettrait de fabriquer des concentrés soit kaoliniques, soit gibbsitiques à partir de mélanges, de façon à valoriser séparément ces deux types de fraction, dans des applications qui leurs sont propres.

On peut fabriquer des zéolites à partir des matières premières issues des deux origines selon un traitement hydrothermal assez simple, en faisant réagir le métakaolin avec de la soude à 80°C, à pression auto-engendrée, selon une procédure déjà explorée dans la littérature. On a opté pour une activation préalable par déshydroxylation ménagée à 800°C. Cette activation permet de promouvoir la formation de zéolite 4A plutôt que d'hydrosodalite (phase stable dans ces conditions) ; elle permet aussi de limiter la production de zéolite P, promue par les produits de déshydroxylation des composés illitique, puisque ceux-ci ne sont pas affectés par le traitement thermique ; elle permet enfin de préserver un degré d'amorphisation élevé, puisqu'on se trouve en deçà du point de transformation en mullite. On a évalué la transformation sur des durées de synthèses allant de 24 à 144 heures. Compte tenu des résultats observés, et dans l'hypothèse d'une optimisation du génie chimique, on pourrait certainement envisager des temps de synthèse plus courts, sans que cela n'affecte de façon pénalisante le rendement de transformation.

On obtient ainsi, dans les deux cas, et dès une durée de synthèse de 24 heures, une zéolite 4A très proche de sa définition théorique ; au delà de 96 heures, on note l'apparition d'un peu d'hydrosodalite, ce qui s'explique par le fait qu'à plus longue durée, le système tend vers un état plus proche de l'équilibre thermodynamique, car la prédominance des effets cinétiques s'estompe avec le temps. Les données de micro-analyse montrent que de faibles quantités de zéolites quadratiques de type P se forment sans qu'elles soient détectables par diffraction-X en roche

totale. Le rendement de conversion en zéolite est meilleur avec les produits issus de Rio Capim qu'avec les produis issus d'Agua Limpa. Ni la nature de la matière première, ni la durée de la synthèse n'affectent la composition de la maille unitaire, ni l'ordre cristallin. On note que les déterminations de composition chimique par EDS ne révèlent pas de potassium au dessus de la limite de détection de cette méthode, en conséquence et dans les deux cas, on peut négliger la contribution de cet élément en position de compensation structurale.

Dans tous les cas, les distributions granulaires, déterminées par diffusion dans le visible, sont bimodales avec une population de petits cristaux presque monodisperse au voisinage de 4 µm et une population d'agrégats polydisperses, au voisinage de 76 µm, ce qui est assez voisin des tailles respectives déterminées par microscopies électroniques. Le volume nanoporeux des zéolites synthétisées est inaccessible à l'azote mais accessible à la molécule d'eau. La volumétrie d'adsorption d'azote mesure donc la surface externe des particules unitaires, celle ci est faible, toujours comprise entre 3,4 et 8,5 m^2/g ; on note qu'elle tend à décroître quand la durée de synthèse augmente, ce qui résulte probablement d'un classique effet de maturation. La gravimétrie isotherme d'adsorption d'eau permet de mesurer l'équivalent de surface interne des nanopores, celui-ci avoisine respectivement 570 m^2/g ou 800m^2/g selon qu'on choisit une section d'encombrement de 10,6$Å^2$ ou 14,8 $Å^2$. Le volume nanoporeux correspondant est proche de 0,16 cm^3/g, pour ce dernier, on trouve la même valeur par adsorption d'eau et par adsorption de CO_2. Du point de vue des applications, on déduit donc que les matières synthétisées pourraient trouver des usages dans les matières de déshydratation et que le volume nanoporeux ne serait pas occupés ici par les molécules d'encombrement stérique supérieur à celui de la molécule d'eau.

La surface interne est également inaccessible à l'ion cobalt-hexammonium habituellement utilisé pour déterminer les capacités d'échange, la tentative d'adsorption de cet ion révèle cependant une faible capacité d'échange externe, principalement compensée par du sodium, mais aussi par une très faible quantité de potassium. L'analyse des ions déplacés vers la solution montre que le total des charges déplacées dépasse le total des charges échangées ce qui révèle une solubilité faible, mais non négligeable, des matières synthétisées. Il a donc fallu estimer la capacité d'échange cationique d'origine structurale à partir de la composition de la maille telle que révélée par les analyses EDS ; celle-ci est dans tous les cas voisine de 700 meq/100g pour la zéolite pure. On a ensuite évalué la capacité d'échange de la matière transformée à partir de son

titre en sodium total et de la capacité d'échange de la zéolite pure, les analyses EDS ne révélant pas d'autres compensateurs structuraux que le sodium.

Les zéolites synthétisées ont été testées comme adsorbants cationiques sur des solutions 0,5 molaires pour le cuivre, le plomb, le zinc, le cadmium, et le magnésium et le potassium, sur une solution 0,25 molaire pour le mercure. L'adsorption a été mesurée pour des temps de contact d'un et trois jours. On note que les cinétiques d'échanges sont bien plus lentes que celles observées sur les argiles (au moins pour l'échange alcalin-alcalinoterreux), même en pâtes : la rétention à trois jours est toujours supérieure à la rétention à un jour. Comme on pouvait s'y attendre, en raison du taux de conversion, la rétention est meilleure pour les produits issus du kaolin de Rio Capim. La rétention avoisine 60% du remplissage théorique pour toutes les espèces testées, sauf pour le cuivre où elle dépasse la capacité théorique, comme cela a déjà été observé sur d'autres adsorbants, et pour le mercure où elle est très faible. Dans le cadre d'un échange entre espèces simples et le sodium, l'affinité des ions pour la surface interne se décline des plus aux moins capturables, dans l'ordre énoncé plus haut. Il est donc établi que les matières synthétisées sont de nature à piéger les formes cationiques de nombreux métaux et pourraient trouver un usage soit dans la décontamination d'effluents ou de milieux pollués, soit dans la capture sélective de métaux en solution, sous réserve que les contrastes observés ici se traduisent en réels effets de sélectivité.

Enfin, on pourrait envisager de séparer le kaolin de la gibbsite sur le matériau Uberaba, en exploitant le contraste des points de charge nulle, celui de la kaolinite se situant, en principe vers pH = 3, celui de la gibbsite vers pH = 6,5. On a vérifié que la question de la libération ne posait, en principe, pas de problèmes, et tenté des séparations par floculation sélective en se plaçant au point de charge nulle d'une des deux espèces, ou par électrophorèse, en se plaçant entre les deux points de charge nulle. Aucun de ces essais n'a donné de résultats concluants. Il ne faut cependant pas considérer cette partie comme perdue car tous les ressorts d'une préparation adaptée n'ont pas été explorés, de même que l'adsorption sélective des ions de conditionnement n'a pas été analysée et mériterait probablement une adaptation.

L'origine de ce travail était une démarche exploratoire et il est bien certain que le niveau d'investigation dont il a fait l'objet ne couvre pas la totalité de l'interrogation, ou, du moins, laisse de nombreuses questions ouvertes ou incomplètement explorées, qu'on peut évoquer ici.

On pourrait envisager la synthèse de zéolites à partir de cations basiques plus lourds, ce qui fournirait des composés dont les cages sont plus grandes.

Il faudrait analyser l'adsorption de cations en se référant à une isotherme complète décrite dans le repère quantité adsorbée en fonction du logarithme de la concentration d'équilibre normalisée à la solubilité du sel, et procéder à des mesures d'adsorption en milieux poly-cationiques. Bien entendu, ce type de détermination devrait être précédé d'une analyse des cinétiques d'échange.

Il faudrait aussi effectuer des tests de détergence sur des corps gras, par exemple sur des oléates calciques. En effet, les zéolites sont des échangeurs cationiques capables de fournir lentement le sodium nécessaire à convertir en micelles sodiques les micelles calciques, les premières étant plus solubles que les secondes, donc plus facilement mobilisables vers la solution.

Il resterait enfin à déterminer si certaines préparations mécaniques simples ne seraient pas de nature à lutter efficacement contre certaines formes d'adhésions entre espèces, dans l'hypothèse où ce phénomène limiterait la séparation. On peut suggérer ici le micro-émottage humide en milieu contrôlé. On peut aussi proposer le choix d'un milieu d'aussi faible force ionique qu'il est possible d'atteindre, amenant le contraste de charge le plus grand possible. Il serait peut-être aussi opportun de procéder par hydrocyclonage à haute pression. Cette dernière technique offre, outre ses possibilités de séparation, l'opportunité de soumettre le matériau à un très fort cisaillement préalable, de nature à lutter contre les adhésions entre particules de natures différentes.

Malgré certains contrastes concernant les teneurs en fer ferrique, on peut probablement écarter les techniques de séparations magnétiques.

8 - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AGUIAR M. R. M. P. De, NOVAES A. C., GUARINO A. W. S. (2002). Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. Química Nova. *25*, 1145.

ALLEN E., MING D., HOSSNER L., HENNINGER, D., GALINDO, C., (1995). growth and nutrient uptake of wheat in a clinoptilolite-phosphate rock substrate. Agronomy Journal, Madison, v. 87, n. 6, p. 1052-1059.

BARBARICK K. A., LAI T. M., EBERL D. D. (1990). Exchange fertilizer (phosphate rock plus ammonium-zeolite) effects on sorghum-sudangrass. Soil Science Society of America Journal. v. 54, n. 3, p. 911-916.

BARBOSA E.M., VARAJAO A. F. D. C., COSTA J. I., (1999). Mineralogy and general aspects of kaolins from Capim river, northeast Pará state, Brazil. In: Abstracts of "36th meeting of Clay Minerals Society", West Lafayette, EUA, p.8.

BARBOSA E.M., (2002). Evolution du Kaolin Supergene de la riviere Capim (Nord-Est du Para – Brésil). Relations entre les caractéristiques minéralogiques, cristallochimiques et les propriétés industrielles. Thèse de doctorat INPL Nancy, 84p.

BARBOSA E., VARAJAO A., YVON J., ALLARD T., BALAN E., MORIN G., ABDELMOULA M. (2004). – Iron EPR logging as a tool for stratigraphic determinations : application to Rio Capim Kaolin deposit. Journal of Mining and Metallurgy. Section A. Mining. 40, (1), 1-9.

BARDOT F. 1998. Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle: influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Thèse doctoral, INPL-LEM. 232p.

BARRER R.M., (1978). Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, London.

BELHATECHE, D. H., (1995). Choose appropriate wastewater treatment technologies. Chemical engineering progress. vol. 91, n^{o}8, pp. 32-51

BESSLER K. E. (1983). Fundamentos da espectroscopia de infravermelho e suas aplicações na mineralogia. Brasília, UnB. Departamento de Química. 33p. (Notas de aula).

BRANCO P. M. (1984). Importância econômica das zeólitas sedimentares, Mineração e Metalurgia, 452, 28-34.

BRECK D.W. (1974). Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses. John Wiley&Sons Inc. New York.

BRECK D. W. (1983). Synthetic zeolites: properties and applications. In:LEFOND, S. C. (ed) Industrial Minerals and Rocks. New York: SME. p.1399-1413.

BRUNAUER S., EMMET, P.H. & TELLER, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc., 60, 309-319

CASES J. M., BEREND I., FRANCOIS M., URIOT J. P., MICHOT, L. J., THOMAS F., (1997). Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms. Clay and clay minerals. 45, 1, 8-22.

CASES J. M., LIÉTARD O., YVON J., DELON J. F., (1982). Étude des propriétés cristallochimiques, morphologiques et superficielles de kaolinites désordonnés. Bulletin de Minéralogie 105: 439-457.

CASES J.M., GRILLET Y., FRANCOIS M., MICHOT L., VILLIERAS F. &YVON J. (1991). – Evolution of the porous structure and surface area of Palygorskite under vacuum thermal treatment. Clays and Clay Minerals. 39, (2), 191-201.

CHANDRASEKHAR S. (1996). Influence of metakaolinisation temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin. Clay Min. 31,253-261.

CHANDRASEKHAR S. & PRAMADA, P. N. (2002). Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms. Ceramics International 28 , 177-186.

CHELULE P. K., GQALENI N., DUTTON M.F., CHUTURGOON A.A. (2001). – Exposure of rural and urban populations in KwaZulu Natal, South Africa, to Fumonisin B_1 in Maize. Journal of the National Institute of Environmental Health Sciences. 109, (3), 253-256.

CIULLO P. A., (1996). Zeolite. In: Industrial Minerals and their Uses: A Handbook and Formulary. Noyes Publication. p. 78-81.

COLLELA, C. (1996). Ion exchange equilibria in zeolite minerals. Mineral Deposita, 31:554-562.

COOMBS D. S., ALBERTI A., ARMBRUSTER T., ARTIOLI G., COLELLA C., GALLI E., GRICE J. D., LIEBAU F., MANDARINO J. A., MINATO H., NICKEL E. H., PASSAGLIA, E., PEACOR D. R., QUARTIERI S., RINALDI R., ROSS, M., SHEPPARD R. A., TILLMANNS E., & VEZZALINI G. (1997). Recommended

nomenclature for zeolite minerals : report of the Subcommitee on Zeolites of the IMA commission on New Minerals and Mineral Names. Can. Mineral., 35 :1571-1606.

COSTA E., DE LUCAS A., UGUINA M., RUIZ J.C., (1988). Synthesis of 4A zeolites from calcined kaolins for use in detergents. Ind. Eng. Chem. Res. 27 (7), 1291-1296.

CRONSTEDT, A. F. (1756) Observation and description of an unknown kind of rock to be named zeolites (in Swedish). Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockholm, 17, 120–123.

DE BÖER J. H., LIPPENS B. C., LINSEN B. G., BROKHOFF J. C. P., VAN DER HEUVEL A., & OSINGA T. J. (1966). The t-curve of multimolecular N2 adsorption. J. Colloid Interf. Sci. 23, 577-599.

DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMANN J. (1992) - An introduction to the Rock Forming minerals 2nd ed, Longman Scientific & Technical, short loan.

DEGUSSA (1987). Technical Bulletin Pigments. Wessalith for detergents, No. 71.

DELINEAU Th. (1994). – Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France) : analyse typologique, cristallochimique, spéciation du fer et applications. Thèse de doctorat de l'INPL. Nancy, 627 pp.

DELINEAU T., ALLARD T., MULLER J.P., BARRES O., YVON J., CASES J.M. (1994). – FTIR Reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. Clays and Clay Minerals. 42, (3), 308-320.

DYER A. (1995). Zeolite surface and reactivity. In: D.J. VAUGHAN & RAD. PATRICK (eds). Mineral surfaces. The Mineralogical Society Series, Chapmann & Hall London . 5, 333-354.

DUBININ M. M. (1966) Modern state of the theory of gas and vapor adsorption by microporous adsorbents: *Pure appl. Chem.* 10, 309-321.

EBERHART J. P.,(1997). Analyse structurale et chimique des matériaux. Editeur Dunot. 611pp

ENGLERT A. H. et RUBIO J., (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. Int. J. Miner Process. 75, 21-29.

FARMER V.C., (1974). The infrared spectra of minerals. (Farmer V.C. Ed.). Mineralogical Society, London. 539p.

FERRAND Th. (1990).Contribution à l'étude des propriétés thermiques et d'échange cationique des matériaux argileux employés en prlothérapie. Thèse Université Nancy I 139 pp.

FIGUEIREDO J. L. et Ribeiro F. R. (1987). Catálise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.

FLAMENT A. (1976). Etude géologique, minéralogique et géochimique des formations kaoliniques associées aux bauxites varoises. Géoquimie Appliquee. Univ. Paris VI. 120pP. (Thèse de Docteur).

GIANNETO G. P. (1990). Zeolitas : características, propriedades y applicaciones industriales. In : Síntese de Zeolitas. [s. I] ; Editorial Inovación Tecnológica : Caracas.

GOTTARDI, G. et GALLI, E. (1985). Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 409 p.

GUEDON FIALIPS C-I. (1999). Etude expérimentale de la cristallinité et des conditions de formation de la kaolinite. Thèse de doctorat de l'université de Poitiers Spécialité "Matériaux Minéraux". 253 pp.

GRILLET Y., CASES J.M., FRANCOIS M., ROUQUEROL J. & POIRIER J.E. (1988). Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment. Clays and Clay Minerals; 36, (3), 233-242.

GRIM R.E. (1968). *Clay Mineralogy*, 2 ed. Mc Graw-Hill, New York, 596 pp.

HAGYMASSY, J. , BRUNAUER, S. , et MIKHAIL, R. Sh. , *J. Coll. Interface Sci.*, **29**, 485 (1969).

HAÜY, R. J. (1801) Traité de minéralogie, Vol. 3. Chez Louis, Paris.

HEY, M. H. (1930) Studies on the zeolites. Part I. General review. Mineralogical Magazine, 22, 422–437.

HINCKLEY D. N. (1963). Viability in "crystallinity" values among the kaolin deposits minerals of the coastal plain of Georgia and South Carolina. Clays Clay Mineralogy 11:229-235.

http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm consulté le 07-12-06

http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=1006 consulté le 07-12-06.

LARA R.P. (1997). As argilas do Platô de Uberaba (MG): Micromorfologia, mineralogia e geoquímica. Implicações genéticas. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 91pp.

LAZOFF S., LIANG L., WIRZ J. P. (1999). Dissolved mercury removal by adsorption on zeolites. In: Mercury as a Global Pollutant – International Conference, 5. Rio de Janeiro. Anais, 23-29. Maio, p. 306.

LIÉTARD O. (1977). Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, crystallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse Doctorat d'Etat es Sciences Physique, INPL. Nancy, France.347 pp.

LIÉTARD O., YVON, J., DELON, J.F., MERCIER R., CASES, J.M. (1980). Determination of the basal and lateral surfaces of kaolins : variations with types of crystalline defects Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, 558-582

LOVAT V.C. REES, CHANDRASEKHAR S. (1993). Formation of zeolite from the system $Na_2O_Al_2O_3_SiO_2_H_2O$ in alkaline medium (pH>10). Zeolites, 13, 524-533.

LUZ A. B. (1995) Tecnologia Mineral; Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais – MCT/CNPq/CETEM, Rio de Janeiro, 35 pp.

LUZ A. B. & LINS, F. A. F. (2005). Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações. Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando Antônio Freitas Lins. 726p.

MACKENZIE R.C. (1957). - The differential thermal investigation of clays. The mineralogical society ed. London 456 pp.

MACKENZIE, K. J. D., BROWN, I. W. M., MEINBOLD, R.H., BOWDEN, M.E. (1985). Outstanding problems in the kaolinite-mullite sequence investigated by ^{29}Si and $^{27}A1$ solid state NMR: 1 Metakaolinite. J. Am. Ceram. Soc. 68 (6), 293-297.

MADANI A., AZNAR A., SANZ J., SERRATOSA J. M. (1990). ^{29}Si and $^{27}A1$ NMR study of zeolite formation from alkali leached kaolinites: Influence of thermal preactivation. J. Phys. Chem. 94, 760-765.

MANTIN I., GLAESER R. (1960). Fixation des ion cobalt hexamine par les Montmorillonites acides. Bulletin du Groupe Français de Argiles. 12, 83-88.

MICHOT L., FRANCOIS M. & CASES J.M. (1990). Surface heterogeneity studied by a quasi equilibrium gas adsorption procedure, Langmuir, 6, 677-681p.

MILLOT G. (1963) Géologie des Argiles, Masson Ed., Paris, 499pp.

MOSSER C., MICHOT L.J., VILLIERAS F. & ROMEO M. (1997). Migration of cations in copper(II)-exchanged montmorillonite and laponite upon heating. Clays and Clay minerals. 45, (6), 789-802.

MUMPTON, F. A. (1981). Natural zeolites. In: Mumpton, F. A. (ed) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, 4 p.1-17.

MURAT M. & BACCHIORINI A. (1982). – Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin. Bull. Soc. Franc. Miner. 105, (5), 543-556.

MURAT M., AMBROISE J., PERA J., BASTIDE J.P. (1984). – Influence des caractérisyiques cristallochimiques sur les propriétés pouzzolaniques des minéraux argileux thermiquement activés . Cr Ac . Sci. Paris. II, 299, (17), 1179-1182.

MURAT M. & DRIOUCHE M. (1988). – Conductimetric investigations on the dissolution of metakaolinite in dilute hydrofluoric acid. Structural implications. Clay Minerals, 23, 55-67.

MURRAY, H. H. (1986). Clays. Ullmanns Encyclopaedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers, A7, pp. 109-136.

MURRAY, H. H. (1991). Overview: Clay mineral application. Appl. Clay Sci. 5, 379-395.

Norme Française NF H 00-320 (1988). – Emballages, produits déshydratants.

Norme Française NF H 00-321 (1989). – Emballages, sachets déshydratants.

NOTARIO-DEL-PINO J. S.; ARTEAGA-PADRON I. J., GONZALEZ-MARTIN M. M., GARCIA-HERNANDEZ J. E.(1994). Reponse of alfafa to a phillipsite-basedslow-release fertilizer. Communications in Soil Science and Plant Analysis.

PASSAGLIA E. & GALLI, E. (1991). Natural zeolites: mineralogy and applications. Eur. J. Mineral., 3:563-640.

PEDRO G. (1958). Premiers resultats concernant la réalisation expérimentale d'un processus de latérisation. Comptes Rendus Académie des Sciences, 247 : 1217-1220.

PEDRO G. (1966). Essai sur la caractérization géochimique des différents processus zonaux résultant de l`altération des roches superficielles. Comptes Rendus Académie des Sciences, 262, D, : 1828-1831.

PEDRO G. (1968) Distribution des principaux types d'altération chimique a la surface du globe, Revue Géographique Physique et de Géologie Dynamique (2), vol. X, Fasc. 5: 457-470.

PEDRO G. (1969). Essai d'évaluation de la vitesse d'hydrolyse d'une kaolinite en conditions expérimentales « latéritisantes ». Comptes Rendus Académie des Sciences, D : 2517-2519.

PEDRO G. & SIEFFERMANN G. (1979). Weathering of rocks and formation of soils, Review in Modern Problems of Geochemistry, F. R. Siegel Ed., UNESCO: 39-55.

PEDRO G. & DELMAS A.B. (1980). Regards actuels sur les phénomènes d'altération hydrolitique. Leur nature, leur diversité et leur place au cours de l'évolution géochimique superficielle. Cahier ORSTOM, Pédologie, 3-4 : 217-234.

PEDRO, G. & MELFI, A.J. (1983) – The superficial alteration in tropical region and the laterisation phenomena. In: International Seminar on Laterisation Processes, Proceeding, São Paulo: 3-13.

PLANÇON A. & TCHOUBAR C. (1977a). – Determination of structral defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction. I Principle of calculation of the diffraction phenomenon. Clays and Clay Minerals 25, 430-435.

PLANÇON A. & TCHOUBAR C. (1977b). – Determination of structral defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction. II Nature and proportion of defects in natural kaolinites. Clays and Clay Minerals 25, 436-450.

PLANÇON A., GIESE R.F., SNYDER R. (1988). – The Hinckley index for kaolinites. Clay Minerals. 23, 249-260.

PLANÇON A. & ZACHARIE C. (1990). – An expert system for the structural characterization of kaolinites. Clay Minerals. 25, 249-260.

RANGE K.J., RANGE A., WEISS A. (1969). – Fire clay type kaolinite or fine clay mineral ? Experimental classification of kaolinite-Halloysite minerals. Proc Int. Clay Conf. Tokyo I. 3-13, Israel University press, Jerusalem.

REES L.V.C. & CHANDRASEKHAR, S. (1993). Formation of zeolites from the system Na_20-$A1_2O_3$-SiO_2 -H_2O in alkaline medium (pH >> 10). Zeolites 13, 524-533.

REZENDE N.G.A.M., et ANGÉLICA R.S. (1997) Geologia das zeólitas sedimentares no Brasil. In : SCHOBBENHAUS, C., *et al.*, Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM, v. 4-B, 193-212.

REZENDE N. G. A. M.; COSTA, M. L. da ; ANGÉLICA, R. S. ; SIAL, A. N, (2002). Estudos de isótopos estáveis em arenitos da Formação Corda (Bacia do Parnaíba) - contibuição ao entendimento das condições de diagênese. In: Evandro Luiz Klein, Marcelo Lacerda Vasquez e Lúcia Travassos da Rosa-Costa. (Org.). Contribuições à Geologia da Amazônia. Belém (Pará): Sociedade Brasileira de Geologia - Núcleo Norte, 2002, 3, 273-281.

ROBINSON G. W., (1949). Soils, their origin, constitution and classification. Thomas Murby, London, 537p.

ROCHA J., KLINOWSKI, J. (1990). Solid state NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite. Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 5, 553-554.

ROCHA J., KLINOWSKI J., ADAMS, J.M. (1991). Synthesis of zeolite 4A from metakaolinite (revisited). J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (18), 3091-3097.

ROUBAULT M., FABRIES J., TOURET J., WEISBROD A. (1963). - Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Lamarre-Poinat Paris.

RUPP M.T.C., (1996). Thése de Doctorat, Université Federale de Rio de Janeiro, Brasil.

SAMPAIO J. A., ANDRADE M. C., DUTRA A. J. B. (2005). Bauxita. Em: Rochas & minerais industriais, Luz, A. B. e Lins, F. A. F. (Eds.). CETEM/MCT, pp. 279-304.

SANTOS M.C. (2003). Caracterização dos Depósitos Argilosos da Porção Centro-Sul do Sinclinal Moeda, Quadrilátero Ferrífero, M.G.: Macromorfologia, Micromorfologia, Cristaloquímica, Gênese e Considerações Industriais. Thèse pour obtention du titre Docteur d'UFOP - Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 200p.

SANTOS M. C., VARAJÃO, A.F.D.C., YVON J. (2006). Geochemistry of a sedimentary lateritic kaolin deposit in Quadrilátero Ferrífero, Brazil. Journal of Geochemical Exploration. , v.88, p.318 – 321.

SANZ J., MADANI A., SERRATOSA J.M.. MOYA J.S., & AZA S. (1988). – Aluminum^{27} and silicon^{29} Magic-Angle-Spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-Mullite transformation. Journ. Amer. Ceram. Soc. 71, (10), 418-421.

SCHERRER P. (1918). Bestimmung der grösse und der inneren Struktur Von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nach. Ges. Wiss. Göttingen. 2, 96-100.

SMOLKA H. G., SCHWERGER N. J. (1978). Cleaning action of natural zeolites in detergents. In: L.B. Sand, F.A. Mumpton (Eds.), Natural Zeolites, Occurrence and Properties. Pergamon Press, p. 489.

SOUSA D.J.L. (2000). Caracterização geológica, mineralógica, química e física do caulim da Mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA). Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 116p.

SOUSA D. J. L. (2005). Ètude Petrologique et Cristallochimique du Kaolin de la Rivière Capim – Pará, Brésil Implications industrielles. Thèse (Universidade Federal de Ouro Preto – Evolução Crustal e Recursos Naturais) en Co-Tutelle pour obtention du titre de Docteur de l'I.N.P.L. 219pp.

SOUSA D.J.L., VARAJÃO A. F. D. C., YVON J. (2006). Geochemical evolution of the Capim river kaolin, northern Brazil. Journal of Geochemical Exploration. , v.88, p.329 – 332.

SOUSA D. J. L., VARAJÃO A.F.D.C., YVON J., SCHELLER T., MOURA C. A. V. (2007a). Ages and possible provenance of the sediments of the Capim River kaolin, Northern Brazil. Journal of South American Earth Sciences (in press).

SOUSA D. J. L., VARAJÃO A.F.D.C., YVON J., DA COSTA G.M. (2007b). Mineralogical, micromorphological and geochemical evolution of the kaolin facies deposit from the Capim region (northern Brazil). Clay Minerals (in press).

TAYLOR, W. H. (1930) The structure of analcite ($NaAlSi_2O_6 \bullet H_2O$). Zeitschrift für Kristallographie, 74, 1–19.

TCHOUBAR C., PLANCON A., BEN BRAHIM J., CLINARD C. et SOW C. (1982). Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées. Bull. Min 105, (5), 477-492.

VAN OLPHEN H. & FRIPRIAT J.J. (1979). In data handbook for clay materials and other non metallic minerals. Oxford. Pergamon Press. 346p.

VARAJÃO A.F.D.C., BOULANGÉ B., MELFI A.J. (1989). The petrologic evolution of the facies in the kaolinite and bauxite deposits of Vargem dos Óculos, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Travaux,* **19:**137-146.

VARAJÃO A.F.D.C., BOULANGÉ B., MELFI A.J. (1990). Caracterização morfológica, mineralógica e química das fácies estruturais da jazida de caulinita de Vargem dos Óculos, Quadrilátero Ferrífero, MG. *Revista Brasileira de Geociências*, **20:**75-82.

VARAJÃO A.F.D.C., LARA R.P., BOULANGÉ B., COSTA J. I. (2000a). Mineralogical and micromorphological evolution of the clayey cover of the Uberaba Plateau, Minas Gerais, Brazil. Zentralblatt Für Geologie und Paläontologie, **7/8:**903-916.

VARAJÃO A.F.D.C., ROCHA L.A., BOULANGÉ B., MOREIRA A.P.A. (2000b). Colluvial features of clayey deposits of the Moeda Syncline, Quadrilatero Ferrifero, Minas Gerais, Brazil. Zentralblat Fur Geologie und Palaontologie, **7/8:**957-968.

VARAJÃO A.F.D.C., GILKES R.J., HART R. D. (2001). The relationships between kaolinite crystal properties and the origin of materials for a Brazilian kaolin deposit. Clays and Clay Minerals, **49:**45-59.

VARAJÃO A.F.D.C., GILKES R.J., HART R. D. (2002). Amorphous aluminosilicate materials in a Brazilian hydromorphic lateritic soil. Australian Journal of Soil Research, **40:**1-17.

VILLIERAS F., MICHOT L., BARDOT F., CASES J.M., FRANÇOIS M., RUDZINSKI W. (1997). An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals, Langmuir, 13, 1104-1117.

WILLAIME C., (1987). Initiation à la microscopie électronique par transmission.

WOLFF R.G. (1962). *Structural aspectes of kaolinite using infrared absorption*. The American Mineralogist 48:390-399.

YVON J., CASES J.M., VILLIERAS F., MICHOT L., THOMAS F. (2002). – Les minéraux techniques naturels: connaissance, typologie et propriétés d'usage. C.R. Géosciences. 334, 717-730.

YVON J. & FERRAND Th. (1996). Préparation ex-situ de péloïdes, propriétés thermiques, mécaniques et d'échange. Conveno Argille Curative Salice Terme/PV. Gruppo Italiano AIPEA & Associazione Medica Italiana. F. Veniale ed. 67-78.

YVON J., CASES J.-M., MERCIER R., DELON J.-F., (1987). Effect of comminuition on the cation exchange capacity of talc and chlorite from Trimouns, France. in : L.G. Schultz, H. Van Olphen, F.A. Mumpton (Eds.), Proc. VIII th Int. Clay Conf., Denver, The Clay Mineral Society, Bloomington, In. 257–260p.

YVON J., MICHOT L.J., CASES J.M., POIRIER J.E., (1990). Applications industrielles des argiles: un pragmatisme quotidien pour les technologies d'avant-garde. In: materiasi argileux, Structure , propriétés et applications. Decarreau, A. ed. Société Française de Mineralurgie et de Cristallographie. Paris. P 459-509.

9 - ANNEXE

Tentatives de séparation kaolinite-Gibbsite sur le matériel d'Uberaba

a - Fondements

Il existe entre les deux minéraux un contraste de point de charge nulle dont on pourrait tirer parti pour une opération séparative. La kaolinite présente un point de charge nulle voisin de pH 3 alors que la Gibbsite présente un point de charge nulle voisin de pH 8, comme cela sera vérifié ici sur le produit L8UB (Fig XI), et le quartz vers pH 2 .

Mineral	pH_{ZPC}
Gibbsite	10
Hematite	4.2 - 6.9
Goethite	5.9 - 6.7
Na-feldspar	6.8
Kaolinite	2 - 4.6
Montmorillonite	<2 - 3
Quartz	1 - 3

Tableau 9.1 – Valeurs du point isoélectrique

On peut donc proposer deux schémas fondés sur une floculation sélective. Le premier est de placer une suspension vers pH 3 alors la kaolinite sera floculée et la gibbsite dispersée sous l'effet des charges positives. Le second est de placer une suspension du mélange vers pH 9 alors la gibbsite sera floculée et la kaolinite dispersée sous l'effet des charges négatives.

Pour cet essai, on a utilisé des suspensions à 50g/L de matériels (échantillons d'Uberaba-L7UB et L8UB) ; leurs pH d'équilibre spontané ont été mesurés (pH = 5,56 et pH = 5,98 respectivement). Ensuite le pH a été élevé jusqu'à stabilisation à 9 avec NH_4OH pour chaque échantillon, puis mises à s'équilibrer durant 24 heures à 200 rpm. Après cette homogénéisation, les suspensions ont été décantées dans un cône pendant 24 heures ; leurs surnageants (L7UBsur ,

L8UBsur), et leurs décantats (L7UB-dec1, L8UB-dec1,) ont été soumis aux analyses par DRX (figures I et II) et IR (III et IV). Les mêmes procédures ont été essayées à pH 3 avec HCl et les décantats L7UB-dec2 et L8UB-dec2 ont été analysés par DRX (figures I et II) et IR (III et IV) .

b - Résultats des essais de floculation sélective.

Comme on peut le constater sur les diffractogrammes-X, les essais de séparation par floculation ne montrent aucune sélectivité quant aux devenirs de la kaolinite et de la gibbsite, tout au plus, on observe une séparation granulaire, les matières colloïdales étant enrichies dans le surnageant et le quartz dans la fraction décantée. On note aussi que dans ces conditions, l'essai de floculation conduit à une décantation totale, donc non sélective du produit en milieu acide, d'où l'existence d'une seule fraction surnageante (sur), celle qui se différencie à pH basique (dec 1).

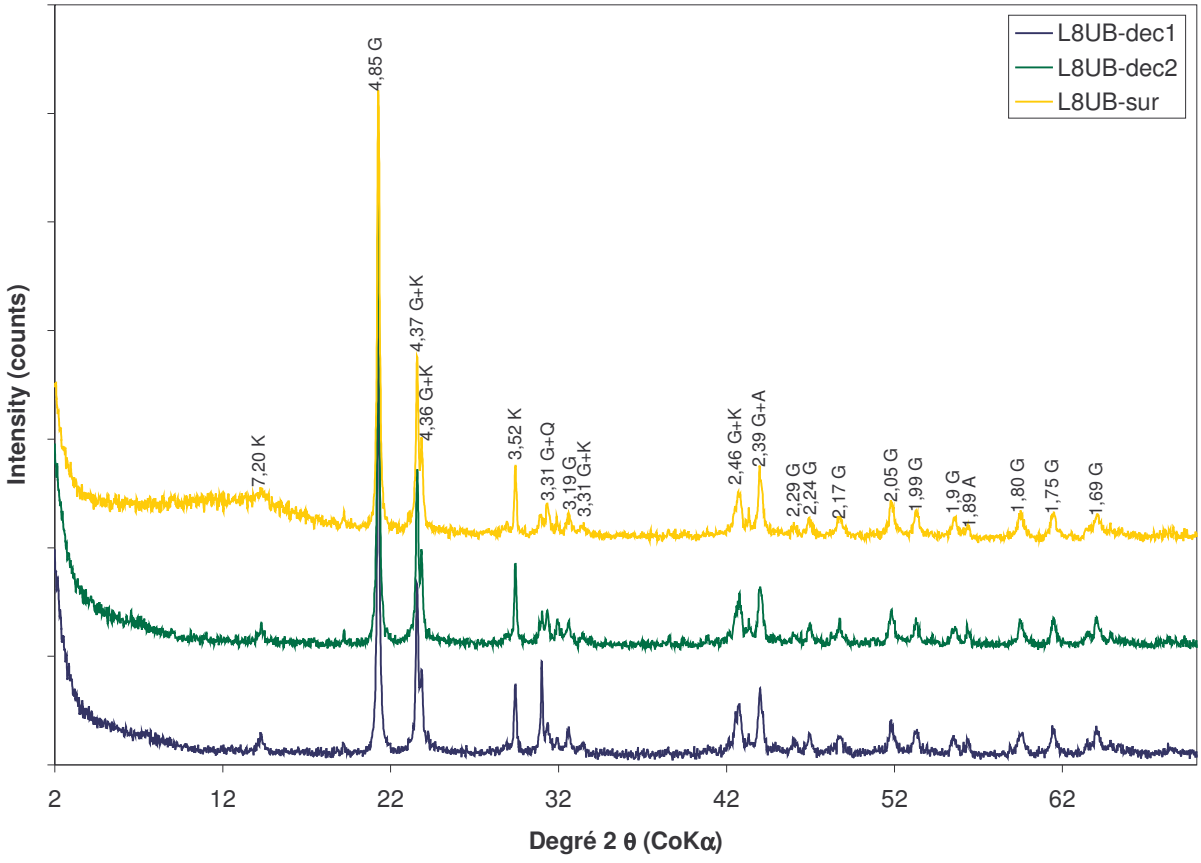


Figure I – Diffractogrames-X des échantillons correspondants à l'échantillon L8UB, Uberaba, Minas Gerais, Brésil.

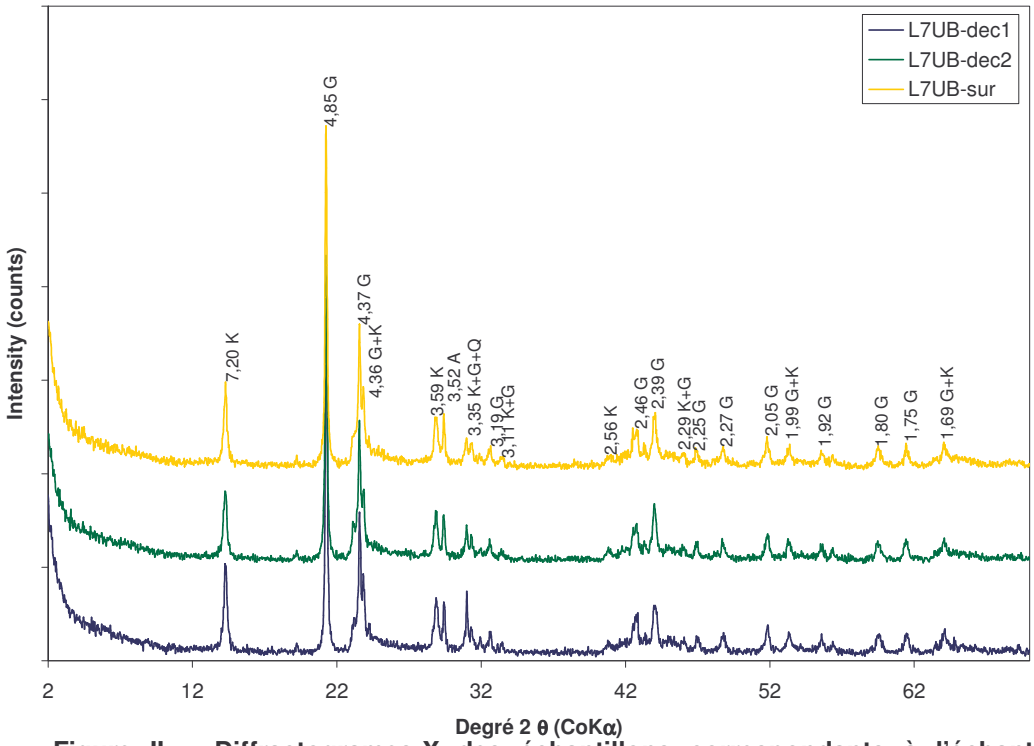


Figure II – Diffractogrames-X des échantillons correspondants à l'échantillon L7UB, Uberaba, Minas Gerais, Brésil.

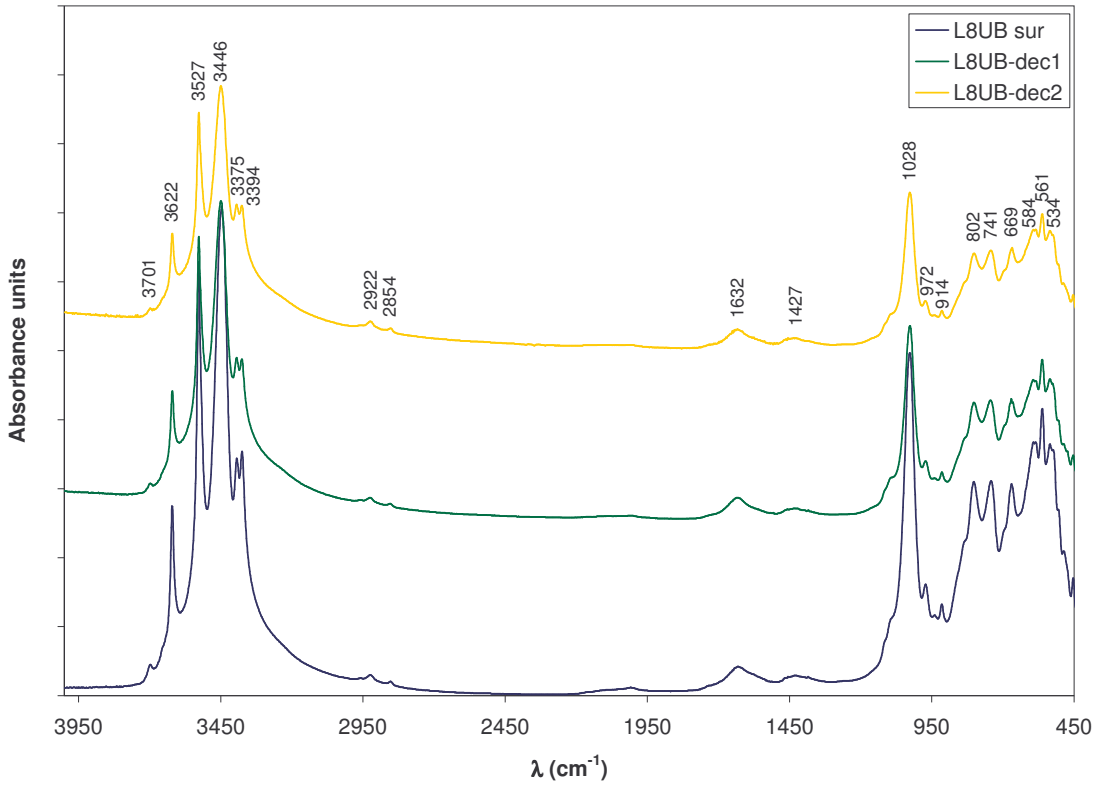


Figure III – Spectre infrarouge des échantillons correspondants à l'échantillon L8UB, Uberaba, Minas Gerais, Brésil.

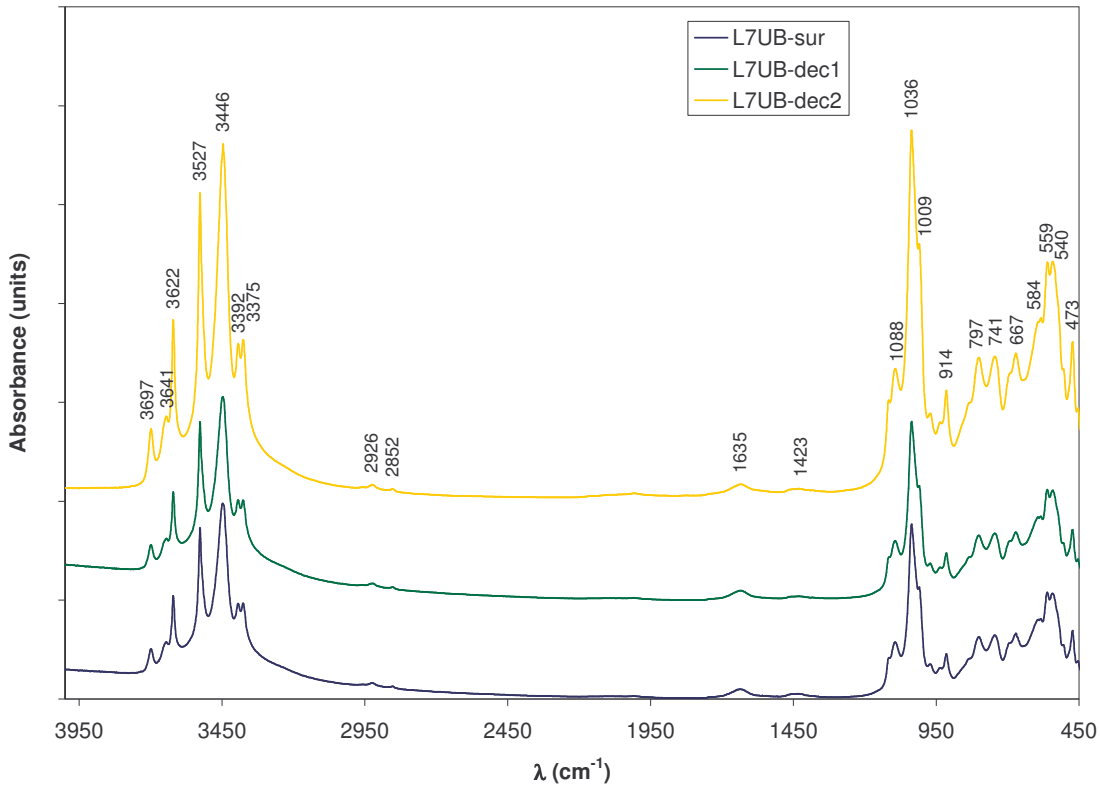


Figure IV – Spectre infrarouge des échantillons correspondants à l'échantillon L7UB, Uberaba, Minas Gerais, Brésil.

c - Essai fondé sur les différences de mobilité électrophorétique

On peut aussi proposer un schéma de séparation fondé sur les différences de mobilité électrophorétique. On s'attend en effet que, conditionnée à un pH situé entre les deux points de charge nulle, une suspension du mélange mis dans un champ électrique, voit la kaolinite chargée négativement se déplacer du côté positif alors que la gibbsite, chargée positivement se déplacera du côté négatif (figure V). En théorie, si le conditionnement est effectué au milieu de l'intervalle des points de charge nulle, les deux types de particules devraient être dispersés.

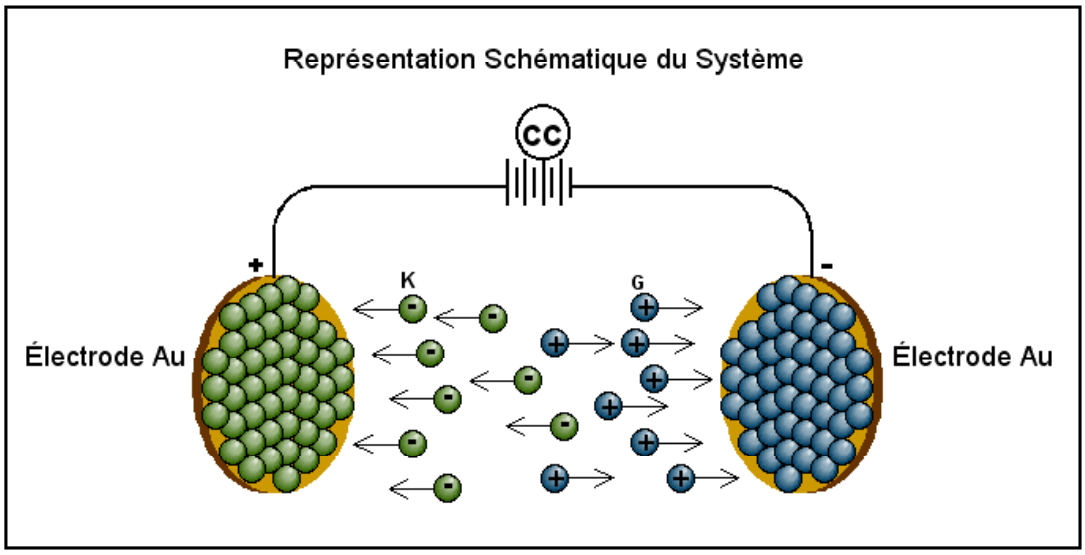


Figure V – Schéma de fonctionnement de la cellule.

d - Essais de séparation par électrophorèse

Ces essai ont montré que pour des raisons qui restent à déterminer, tous les composés minéraux se déplacent dans le même sens et que, par conséquent, il n'y a aucune séparation.

Pour cela une cellule a été construite selon les schémas décrits en fig.XX et YY.

Les conditions imposées sont les suivantes :

suspentions 2 g/L d'argile en KNO_3 10^{-3} et 10^{-2} mol/L

Temps : 30 minutes

Tension : 1 à 8 V

pH : 5,6.

Le dépôt a été détecté seulement avec une suspension 2g/L en milieu KNO_3 10^{-2} mol/L à une tension de 3V pendent 30 minutes (figure XII).

e - Construction d'une cellule de séparation électrophorétique

La cellule a été construit selon le plan suivant (figures VI, VII, VIII et IX)

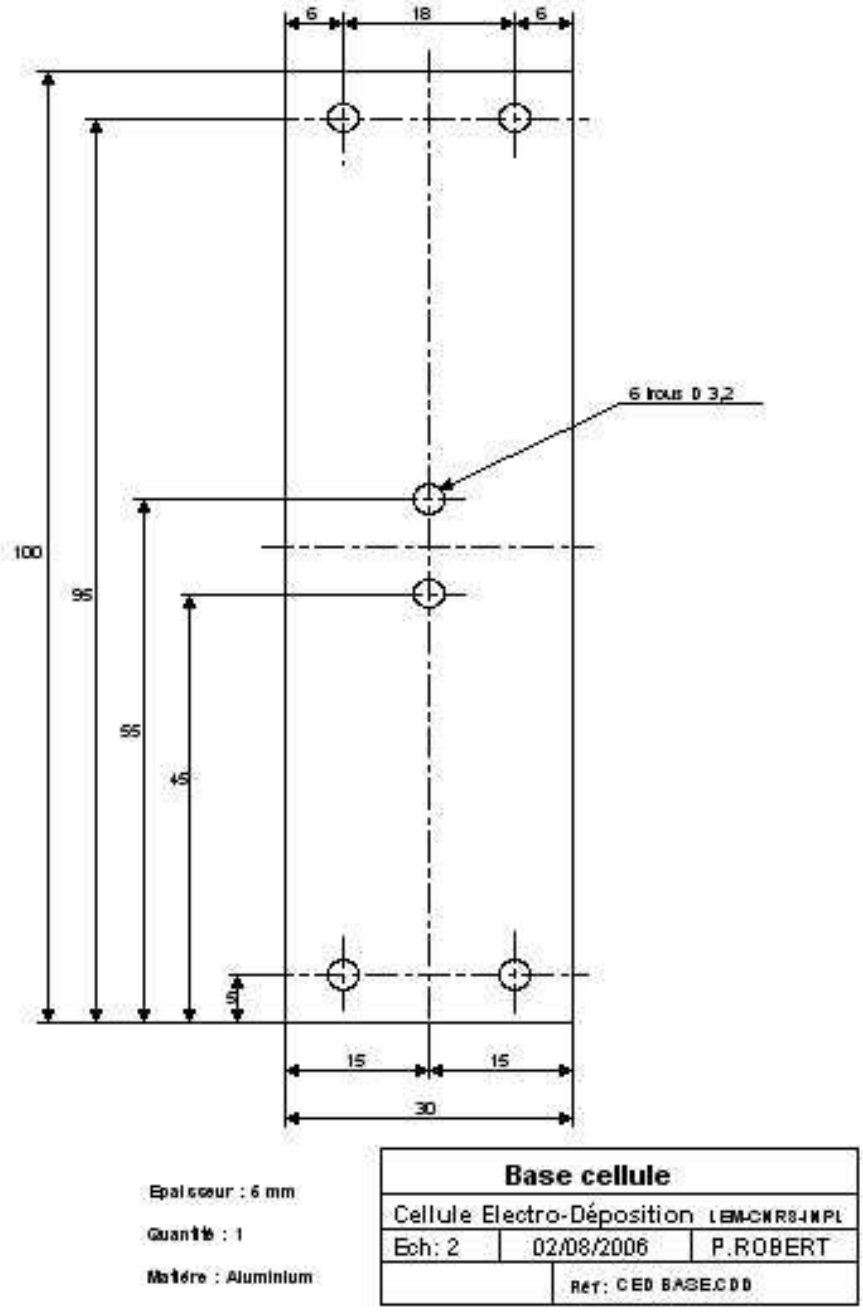
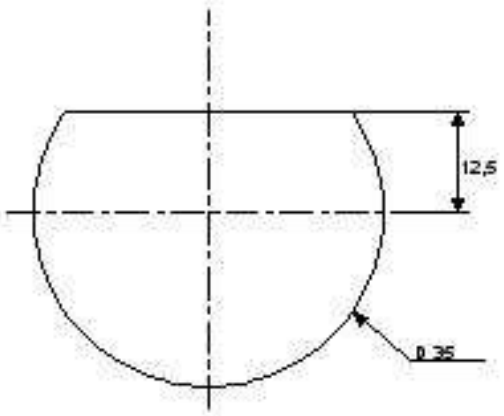


Figure VI– Plan de la base da la cellule en aluminium



Epaisseur : 6mm

Quantité : 2

Matière : Polypropylène

Bouchon cellule polypro.		
Cellule Electro-Déposition LEM-CNRS-INPL		
Ech: 2	02/08/2006	P.ROBERT
	Réf: CED BOUCHON1.CDD	

Figure VII– Plan du bouchon de la cellule en polypropyléne

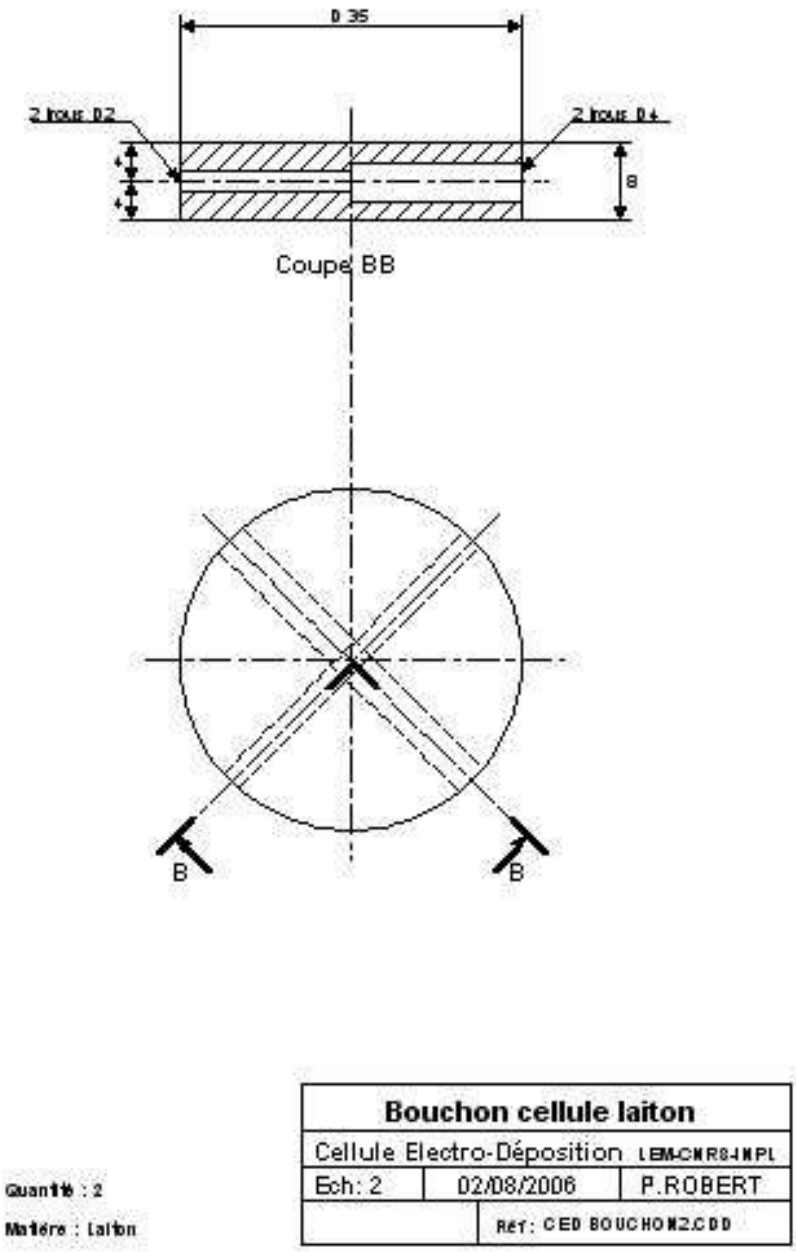


Figure VIII– Plan du bouchon de la cellule en laiton

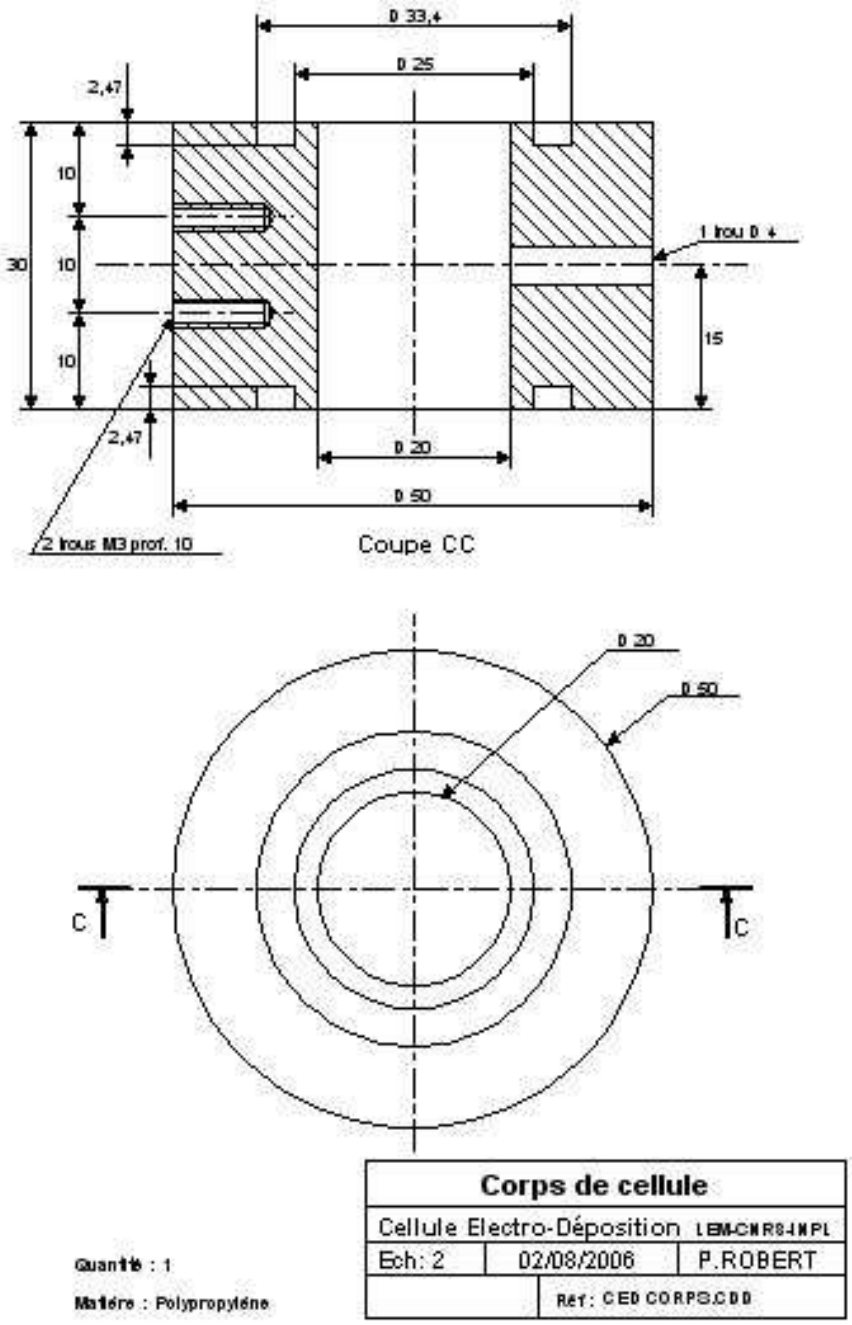


Figure IX– Plan du corps de la cellule en polypropyléne

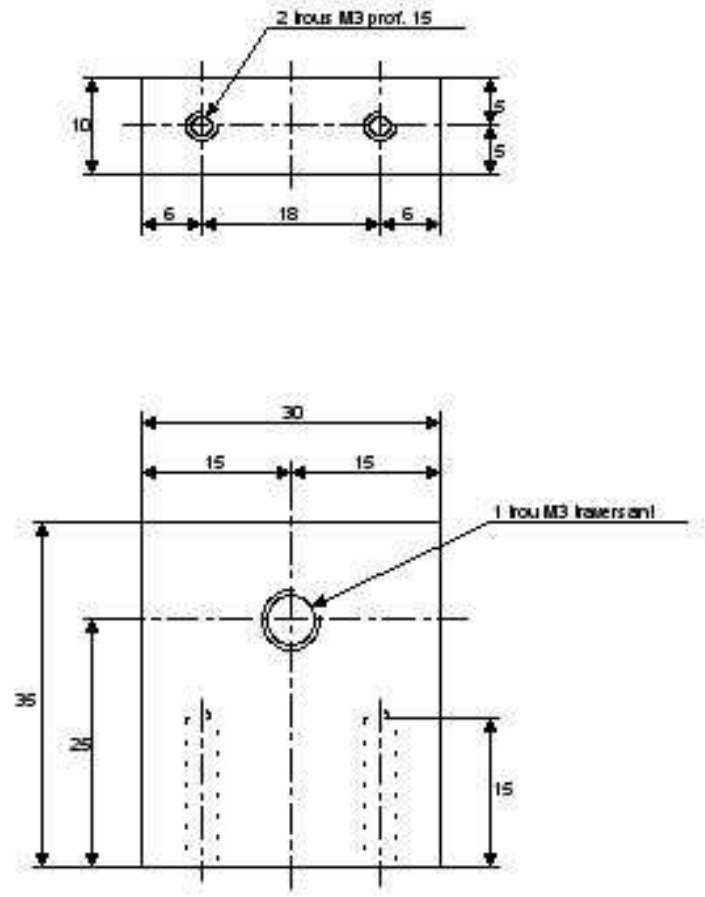


Figure X – Plan du coté de la cellule en aluminium

f - Résultats de la séparation

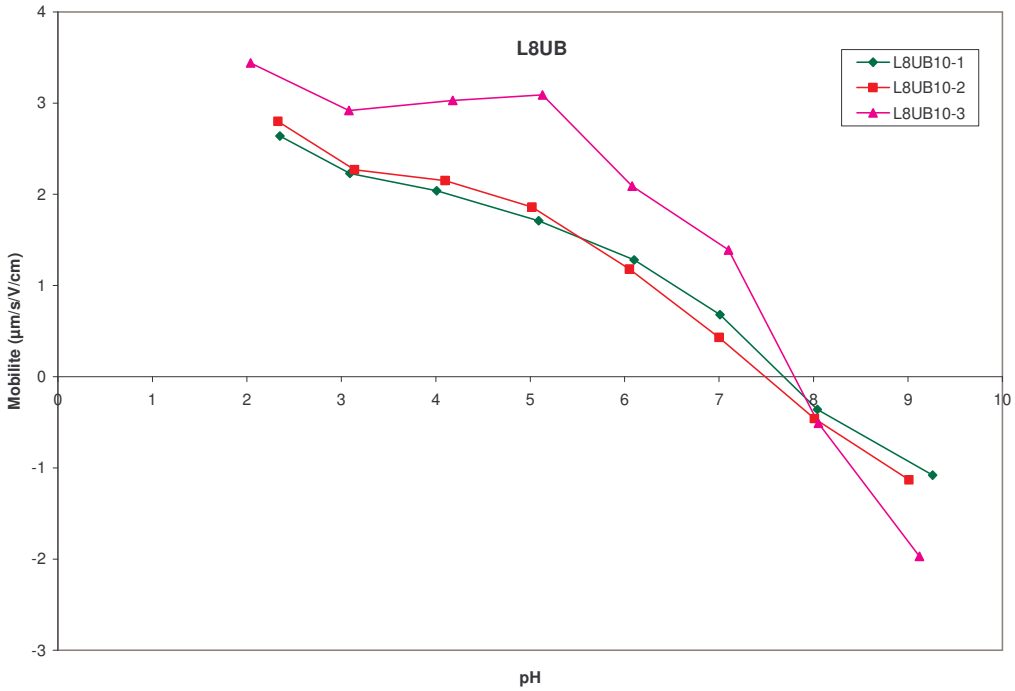


Figure XI – Graphique de mobilité x pH pour l'échantillon L8UB ulilisant KNO_3 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3} mol/L.

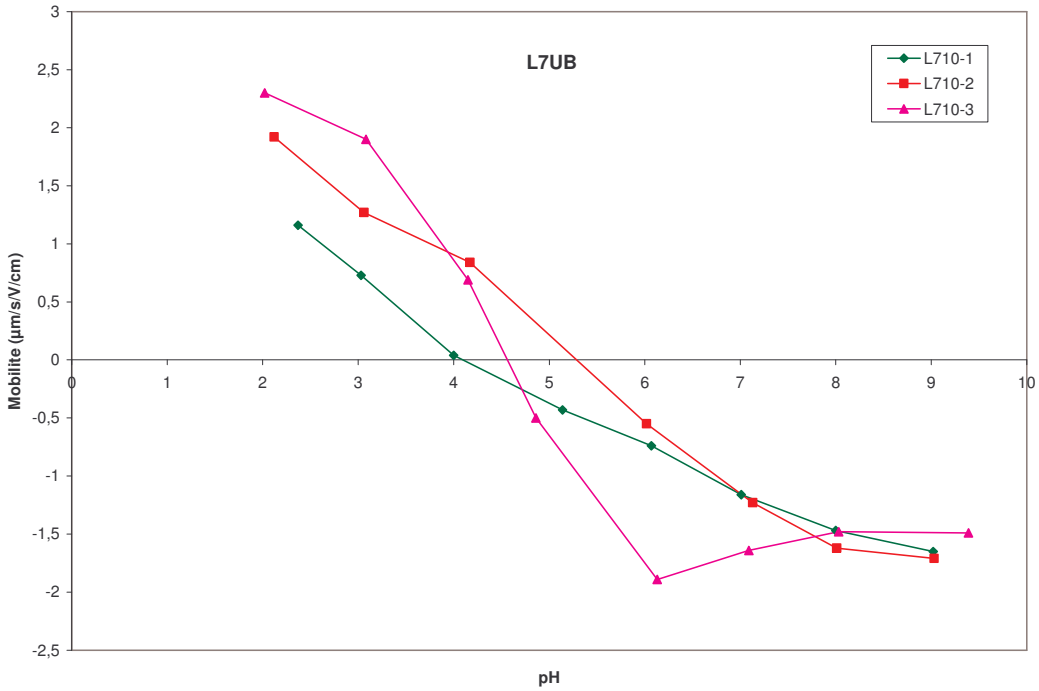


Figure XI – Graphique de mobilité x pH pour l'échantillon L7UB ulilisant KNO_3 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3} mol/L.

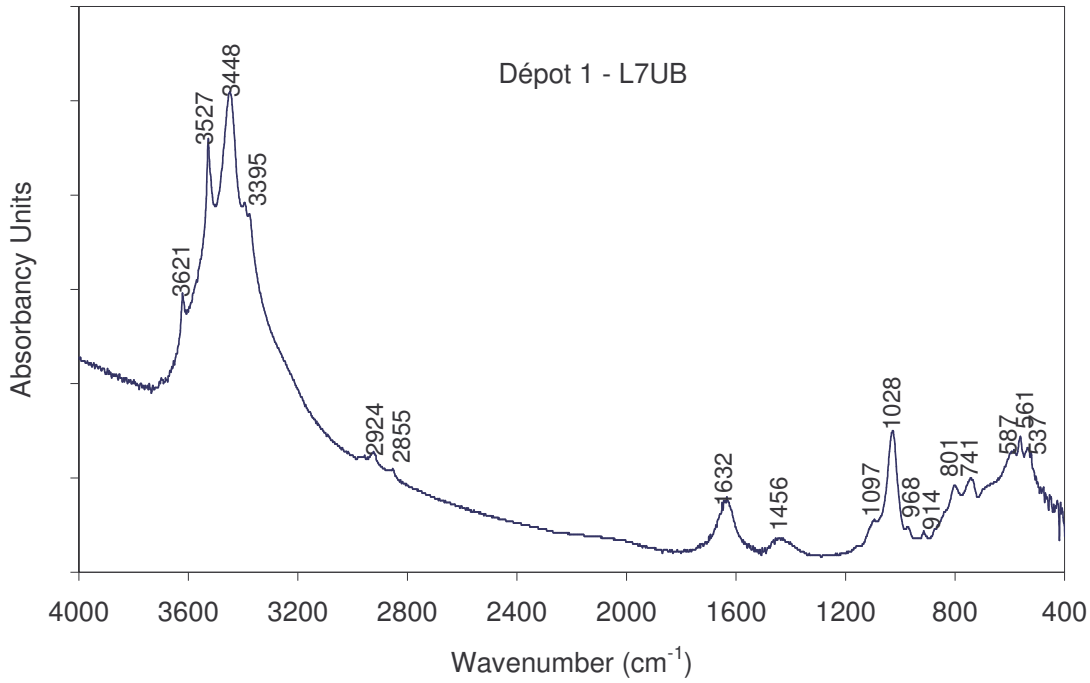


Figure XII – Spectre infrarouge du dépôt 1 d'échantillon L7UB.

g - Interprétations et propositions.

De l'ensemble des considérations exposées ci-dessus, il ressort que les contrastes de charges superficielles ne permettent pas d'opérations de séparation directes, dans le cadre des conditionnements considérés ici. Ce résultat ne préjuge évidemment pas des comportements dans d'autres conditions que celles qui ont été imposées ici, car l'ensemble des possibilités de conditionnement préalable n'a pas été complètement exploré.

En particulier, il resterait à déterminer si certaines préparations mécaniques simples comme le micro-émottage humide en milieu contrôlé, (par exemple à l'aide de broyeurs à microéléments) ou si le choix d'un milieu d'aussi faible force ionique qu'il est possible d'atteindre, amenant le plus grand contraste de charge possible, ne seraient pas plus favorables. Il serait peut-être aussi opportun de procéder par hydrocyclonage à haute pression, ne serait-ce que comme étape préliminaire. Ces types de préparation permettraient d'infliger au matériau un stress préalable peut-être bénéfique à la meilleure libération mutuelle des espèces, condition essentielle d'un comportement différentiel.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Jocelyne BRENDLE, Professeur, ENSCM, Université de Haute-Alsace, Mulhouse

Monsieur Antônio C. Vieira COELHO, Professeur, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brésil

Monsieur José Fernando de PAIVA, Professeur, Universidade Federal de Ouro Prêto, Brésil

Monsieur François MARTIN, Professeur, LMTG, OMP, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame ARMOND MUSSI Lydia

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Valorisation de résidus d'exploitation d'argiles dans des applications industrielles et environnementales"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Géosciences** »

Fait à Vandoeuvre, le 19 mars 2007
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55