

Étude thermique et texturale de la kaolinite de Sejnène (Tunisie)

K. Nahdi ^a, P. Llewellyn ^b, F. Rouquerol ^b, N. K. Ariguib ^c et M. T. Ayedi ^{a*}

^a LPCM, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Bizerte, Tunisie

^b MADIREL, Unité Mixte de Recherche CNRS-Université de Provence, Site CTM,
26 Rue du 141^{ème} RIA, 13331 Marseille, France

^c Laboratoire des procédés chimiques, INRST, BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie

(Reçu le 2 Mai 2001, accepté le 28 Février 2003)

RESUME : Dans le cadre de la valorisation des ressources argileuses tunisiennes, une étude fondamentale de la qualité d'une kaolinite provenant du gisement de Sejnène (Tunisie) a été réalisée par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC), par manométrie d'adsorption d'azote à 77K et par microcalorimétrie d'adsorption physique d'argon à 77K. L'étude par ATVC sous faible pression de vapeur d'eau (10^{-3} mbar) montre que la déshydroxylation de la kaolinite de Sejnène s'effectue selon un mécanisme de diffusion tridimensionnelle (D3) avec une énergie d'activation apparente égale à $230 (\pm 15)$ kJ.mol⁻¹. Dans ces conditions, la déshydroxylation presque totale de la kaolinite de Sejnène, (effectuée à 99 %), n'altère pratiquement pas la surface spécifique (qui reste égale à 36 m².g⁻¹). La microcalorimétrie d'adsorption d'argon à 77K permet de faire la distinction entre les faces basales et les faces latérales de la kaolinite.

ABSTRACT : A fundamental study of the quality of the kaolinite coming from the deposit of Sejnène (Tunisia) has been carried out in the framework of the valorization of the Tunisian clay resources. The study uses Controlled Rate Thermal Analysis (CRTA), isothermal adsorption of nitrogen at 77K and calorimetry of argon adsorption at 77K. The kinetic analysis of kaolinite by CRTA method, under 10^{-3} mbar, reveals that the dehydroxylation occurs according to a three-dimensional mechanism (D3) with an apparent activation energy equal to $230 (\pm 15)$ kJ.mol⁻¹. The thermal treatment of the studied kaolinite until a decomposition rate of 99 %, practically does not change the specific surface area (constantly equal to 36 m².g⁻¹). The microcalorimetry of argon adsorption allows to distinguish the basal and the lateral faces of the kaolinite.

Mots clés : kaolinite, argile Sejnène, ATVC, microcalorimétrie, isotherme d'adsorption.

INTRODUCTION

Les problèmes posés lors de la thermolyse de la kaolinite sont connus depuis très longtemps. La qualité des céramiques commercialisées largement aujourd'hui pour des utilisations domestiques, pourrait laisser supposer qu'à l'heure actuelle tous les problèmes liés au choix des matériaux de base, à leur mise en forme, à leur cuisson et à la tenue mécanique des produits finis sont parfaitement maîtrisés. La réalité est en fait très complexe et le savoir-faire s'appuie essentiellement sur l'expérience, d'autant plus que les caractéristiques physico-chimiques des minéraux argileux (en particulier la kaolinite) naturels varient d'un gisement à un autre.

En Tunisie, la valorisation des argiles kaolinitiques tunisiennes est très importante pour l'économie nationale. En effet, la Tunisie importe un grand tonnage de kaolin, ce qui entraîne une importante sortie de devises. En plus des problèmes causés par l'importation de la matière brute, la fabrication des pièces céramiques nécessite une consommation d'énergie très élevée surtout pendant la cuisson de la pâte et sa transformation en tesson.

Dans le but de valoriser les ressources argileuses tunisiennes une étude fondamentale de la kaolinite de Sejnène a été réalisée afin de comparer ses propriétés physico-chimiques à celles des kaolinites précédemment étudiées. On trouve dans la bibliographie deux types d'étude.

- le premier type d'étude de la kaolinite a été effectué par adsorption pour en quantifier la surface développée par les particules. Ces particules présentent des faces basales et des faces latérales dans

* correspondant



des proportions variables. La microcalorimétrie d'adsorption d'azote et d'argon à 77 K permet de quantifier l'hétérogénéité superficielle de ces particules et de mettre en évidence deux types de sites d'adsorption. *Cases et al.* [1] ont montré que les premiers sites d'adsorption qui représentent 20 % environ de la surface totale sont constitués par les faces latérales de la kaolinite qui sont énergétiquement hétérogènes, du fait des défauts de surface (défauts de cristallinité ou de composition) ; cette hétérogénéité peut être aussi électronique [2]. Les autres sites d'adsorption sont constitués par les faces basales de la kaolinite et sont énergétiquement homogènes.

- le second type d'étude concerne la thermolyse de la kaolinite et les produits qui en résultent. La cinétique de déshydroxylation de la kaolinite est en effet un processus complexe qui est très dépendant non seulement de son état de cristallisation, de sa pureté et de sa granulométrie, mais aussi de la pression de vapeur d'eau au voisinage de l'échantillon. Pour cette dernière raison, les études cinétiques récentes de la déshydroxylation de la kaolinite ont été effectuées par Analyse Thermique à Vitesse de transformation Contrôlée (ATVC) et à pression de vapeur d'eau contrôlée.

S. Akhouayri [3] a montré que la déshydroxylation d'une kaolinite mal cristallisée et de faible granulométrie ($1,12\mu\text{m} \leq \Phi \leq 4,48\mu\text{m}$), effectuée sous une très faible pression résiduelle de vapeur d'eau ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar), était limitée par une étape de diffusion tridimensionnelle (D3) pour un degré de déshydroxylation compris entre 0,15 et 0,65. Il semblerait aussi que l'énergie d'activation apparente de la déshydroxylation diminue lorsque la taille des grains augmente. *P. Dion et al.* [4] ont montré que la cinétique de déshydroxylation, effectuée sous une faible pression résiduelle de vapeur d'eau ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar), dépendait de l'état de cristallisation : Lorsque la kaolinite est mal cristallisée, la déshydroxylation, qui commence à partir des défauts, est limitée par une diffusion tridimensionnelle. Par contre, lorsque la kaolinite est bien cristallisée, la déshydroxylation qui commence par les bords des feuillets se poursuit avec une loi de vitesse d'ordre 1 (F1). L'allure des courbes cinétiques est donc caractéristique de la cristallinité de la kaolinite étudiée.

Le travail que nous présentons comprend deux parties. La première partie concerne d'abord l'analyse chimique de la kaolinite de Sejnène afin d'identifier les différentes phases argileuses et non argileuses présentes ainsi que leurs proportions. Cette analyse a été complétée par des études utilisant la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption IR, l'analyse thermique différentielle ATD et l'analyse thermogravimétrique TG. La deuxième partie est une analyse thermique et texturale de la kaolinite de Sejnène basée sur l'Analyse Thermique à Vitesse de transformation Contrôlée (ATVC), la mesure des isothermes d'adsorption d'azote à 77K et la microcalorimétrie d'adsorption d'argon à 77K.

ECHANTILLONNAGE ET CARACTERISATION

L'étude a porté sur une argile kaolinitique tunisienne provenant du gisement d'EL AOUNET situé à 12 km de l'Ouest de Sejnène (près de Bizerte) et au nord de l'ancienne mine de fer «d'EL AHRECH», accessible à partir de la route Sejnène-Nefza. Plusieurs prélèvements ont été effectués dans différents endroits du gisement. Les quantités prélevées ont été homogénéisées par quartage puis par broyage dans un broyeur à mortier en agate afin d'obtenir un échantillon représentatif du gisement. La poudre obtenue a été ensuite tamisée pour obtenir une granulométrie inférieure ou égale à $100\mu\text{m}$. L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur l'échantillon brut (Figure 1.a) et sur l'échantillon lavé par l'eau distillée (Figure 1.b) ; ce lavage a été effectué par mise en suspension de 20g d'argile brute dans 400 mL d'eau distillée, puis par agitation pendant 12 h avant sédimentation. Afin d'éliminer les impuretés, on récupère la fraction surnageante. Celle-ci est ensuite séchée puis broyée. Les diffractogrammes RX correspondants sont obtenus sur poudre. Les pics observés à $7,12\text{Å}$; $4,43\text{Å}$ et à $3,56\text{Å}$ sont attribués respectivement aux plans 001, 020 et 002 de la kaolinite [5]. Les intensités relatives des réflexions observées à $4,23\text{Å}$ et $3,33\text{Å}$ diminuent après lavage. Ces pics représentent les réflexions des plans 100 et 101 du quartz (silice libre) [5]. Les pics observés à $9,94\text{Å}$ et à $3,33\text{Å}$ sont dus respectivement aux réflexions des plans 001 et 003 de la muscovite [5].

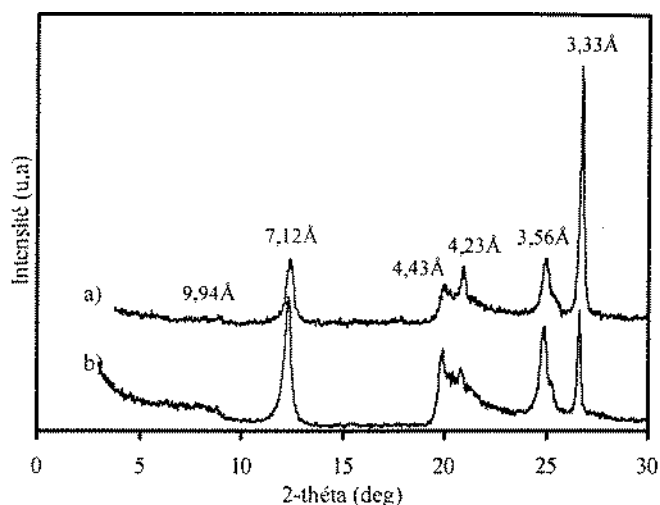


Figure 1 : diffractogrammes RX sur poudre de la kaolinite de Sejnène a) brute et b) lavée

Le résultat de l'analyse chimique de l'échantillon étudié est indiqué dans le tableau 1. D'après ce résultat il est possible d'estimer :

- la proportion de muscovite ($\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_2$) en attribuant le potassium total à la muscovite,
- la proportion de kaolinite ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) à partir de l'aluminium total diminué de l'aluminium contenu dans la muscovite,
- la proportion de quartz (SiO_2) à partir du silicium total diminué du silicium contenu dans la muscovite et du silicium contenu dans la kaolinite.

A partir des masses d'oxydes de potassium, aluminium et silicium contenues dans le kaolin, ($\text{K}_2\text{O}_{\text{tot}}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{tot}}$ et $\text{SiO}_{2\text{tot}}$) et des masses molaires de K_2O (94 g.mol^{-1}), de la muscovite (796 g.mol^{-1}), de Al_2O_3 (102 g.mol^{-1}) et de la kaolinite (516 g.mol^{-1}) on peut calculer les pourcentages suivants :

$$\% \text{ muscovite} = (\text{K}_2\text{O}_{\text{tot}}/94) \times 796$$

$$\% \text{ kaolinite} = [\text{Al}_2\text{O}_{3\text{tot}} - \% \text{ muscovite} \times (102 \times 3/796)] \times [516/(2 \times 102)]$$

$$\% \text{ quartz} = \text{SiO}_{2\text{tot}} - \% \text{ muscovite} \times (60 \times 6/796) - \% \text{ kaolinite} \times 60 \times 4/516$$

Le résultat de l'analyse montre ainsi que l'argile de Sejnène est formée de 60 % de kaolinite, 6 % de muscovite, 26 % de quartz et 3,43 % d'hématite (Fe_2O_3). La somme de ces pourcentages n'atteint pas 100 % (95,43 %). Il existe donc des phases minoritaires dont la proportion est trop faible pour être détectée par DRX ou qui, étant amorphe, sont indétectables.

Tableau 1 : Composition centésimale de l'argile de Sejnène

Eléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P.F	Total
% en masse	56,64	25,23	3,43	0,42	0,53	0,13	0,66	12,52	99,56

L'étude de la kaolinite de Sejnène par spectroscopie d'absorption IR a été effectuée en réflexion diffuse à l'aide d'un spectromètre modèle F 185 de BIORAD. Le spectre IR enregistré est représenté dans la Figure 2. L'attribution des bandes [6] d'absorption aux fréquences de vibration des différents groupements fonctionnels des silicates est résumée dans le tableau 2.

Tableau 2 : attribution des fréquences de vibrations observées dans le spectre IR de l'argile de Sejnène.

a- Domaine 3850cm^{-1} - 3500cm^{-1} .

Vibration (cm^{-1})	Attribution
3698-3671-3656	Vibrations de valences des hydroxyles externes de la kaolinite
3623	Vibration de valence des hydroxyles internes de la kaolinite



b- Domaine 1200cm⁻¹ - 400cm⁻¹.

Vibration (cm ⁻¹)	Attribution
1114-1100-1030-1104	Vibrations de valences de Si-O(Si) et Si-O-
938-912	Vibrations de déformations des groupes hydroxyyles structuraux liés à Al ³⁺
538	Vibration de déformation de Si-O et de valence de Al-O(H)
470-430	Vibrations de déformations de Si-O
776-746	Vibrations de Si-O-Al ^{IV}

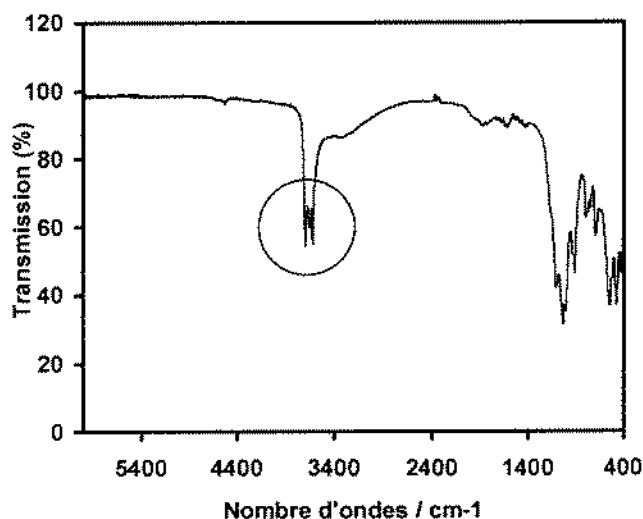


Figure 2a : spectre IR de l'argile de Sejnène

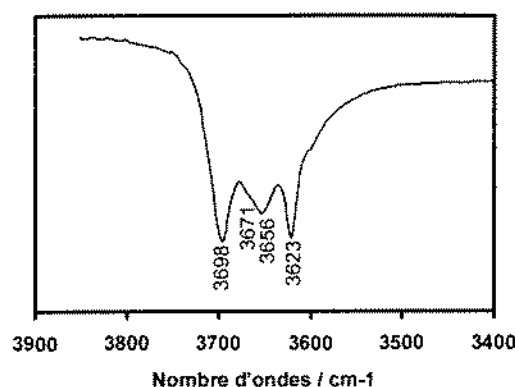


Figure 2b : agrandissement de la partie hautes fréquences du spectre IR

Les thermogrammes ATD-TG (Figure 3) ont été enregistrés en décomposant 20 mg d'échantillon sous flux d'argon dans un appareil ATD-TG couplées de type SETARAM. La vitesse de chauffage est de 10K.min⁻¹.

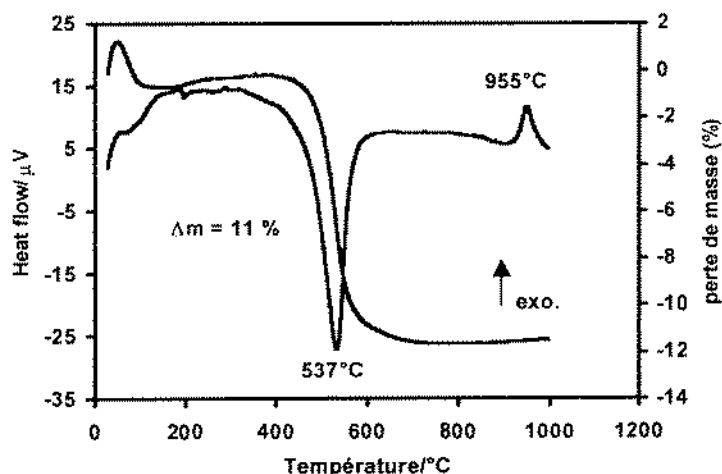


Figure 3 : thermogrammes ATD-TG de la kaolinite de Sejnène

Ces thermogrammes montrent deux phénomènes thermiques. Le premier est endothermique, centré à 537°C, et accompagné d'une perte de masse égale à 11 %. Il correspond à la déshydroxylation de la fraction kaolinitique et à la formation de la métakaolinite [7]. Le deuxième effet est exothermique, centré à 955°C, il n'est pas accompagné d'une perte de masse, et caractérise la recristallisation de la métakaolinite [8].

METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR L'ETUDE THERMIQUE ET TEXTURALE DE LA KAOLINITE DE SEJNENE

ANALYSE THERMIQUE A VITESSE DE TRANSFORMATION CONTROLEE (ATVC)

Principe

L'Analyse Thermique à Vitesse de transformation Contrôlée [9] permet d'adapter la vitesse de traitement d'un matériau en fonction de sa transformation, à l'inverse des analyses thermiques

conventionnelles (ATD-TG) dont le chauffage est programmé à l'avance. Ceci peut être fait en contrôlant, non pas la température, mais un paramètre lié à la vitesse de la réaction ; La température du système réactionnel est ensuite mesurée en fonction du temps. Dans le cas où la thermolyse produit un seul gaz, comme c'est le cas dans notre étude, le meilleur paramètre à contrôler pour chauffer un échantillon est le débit du gaz émanant [10]. Quand ce débit est maintenu constant la thermolyse s'effectue à vitesse constante.

En pratique, le chauffage de l'échantillon étudié est asservi au signal de pression d'un capteur de pression à l'aide d'une régulation PID (proportionnelle, intégrale, dérivée) de façon à ce que la pression au-dessus de l'échantillon soit constamment égale à une valeur p_c prédéterminée appelée pression de consigne.

La thermolyse de 40 mg de kaolinite de Sejnène a été effectuée par ATVC entre 25°C et 1000°C, sous une pression résiduelle de vapeur d'eau maintenue constamment à 10^{-3} mbar. L'échantillon est préalablement déshydraté sous vide à 150°C. Dans ces conditions le début de la réaction ($\alpha = 0$) correspond à l'instant où la pression au-dessus de l'échantillon atteint la valeur de consigne et la fin de la réaction ($\alpha = 1$) correspond à l'instant où la pression au-dessus de l'échantillon commence à décroître.

Traitement des données

Si α est le degré d'avancement de la réaction, la vitesse de la réaction en régime ATVC s'écrit sous la forme $\frac{d\alpha}{dt} = C$ où C est une constante.

Si on appelle t_i l'instant correspondant au début de la réaction ($\alpha = 0$) et t_f l'instant correspondant à la fin de la réaction ($\alpha = 1$), la constante C est alors donnée par la relation :

$$C = \frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = \frac{1}{t_f - t_i} \quad (1)$$

L'intégration de l'équation $\frac{d\alpha}{dt} = C$ entre les instants t_i et t aboutit à l'équation :

$$\alpha = \frac{t - t_i}{t_f - t_i} \quad (2)$$

Les thermogrammes ATVC obtenus sous la forme $T = f(t)$ peuvent être alors représentés sous la forme $\alpha = f(T)$ au moyen de l'équation 2.

Si $f(\alpha)$ traduit le déroulement de la réaction en fonction de son degré d'avancement, la loi de vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) \exp\left\{\frac{-Ea}{RT}\right\} \quad (3)$$

où A est le facteur pré-exponentiel et Ea est l'énergie d'activation apparente de la réaction. Les expressions de $f(\alpha)$ caractérisant les processus les plus simples qui interviennent en cinétique hétérogène sont répertoriées dans le tableau 3 [11].

Méthode des créneaux de vitesse

L'ATVC permet de mesurer directement l'influence de la vitesse de réaction sur la température de réaction par la méthode des créneaux de vitesse [12] : une même masse d'échantillon est décomposée alternativement aux vitesses C_1 et C_2 ; on enregistre alors les températures de décomposition de l'échantillon T_1 et T_2 correspondant respectivement aux vitesses C_1 et C_2 pour le même degré d'avancement de la réaction.



Si on suppose valable la loi d'Arrhenius on peut atteindre une énergie d'activation apparente de la réaction sans faire aucune hypothèse sur le mécanisme réactionnel, dans le cas où le facteur pré-exponentiel ne varie pas. L'énergie d'activation apparente est alors calculée à partir de la relation :

$$Ea = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \ln \left[\frac{C_2}{C_1} \right] \quad (4)$$

En pratique, 200 mg d'échantillon ont été décomposés, sous une pression de 10^{-3} mbar, alternativement aux vitesses C_1 et C_2 telles que $C_2 : C_1 = 3$. La période de thermolyse aux vitesses C_1 et C_2 est de 2 heures.

Tableau 3 : Mécanismes réactionnels usuels

Symbole	Mécanisme	f(α)
A2	Germination et croissance bidimensionnelle	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Germination et croissance tridimensionnelle	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
F1	Réaction d'ordre 1	$(1-\alpha)$
R2	Avancement d'interface : contraction en surface	$(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Avancement d'interface : contraction en volume	$(1-\alpha)^{2/3}$
D1	Diffusion unidimensionnelle	$1/2\alpha$
D2	Diffusion bidimensionnelle	$1/- \ln(1-\alpha)$
D3	Diffusion tridimensionnelle	$(3(1-\alpha)^{2/3}) / (2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$
D4	Diffusion tridimensionnelle	$3 / (2[(1-\alpha)^{1/3} - 1])$

ANALYSE TEXTURALE

L'analyse de la texture de la kaolinite de Sejnène a été effectuée à l'aide de la manométrie d'adsorption d'azote à 77K ainsi que la microcalorimétrie d'adsorption d'argon à 77K.

Manométrie d'adsorption

Les mesures des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K ont été réalisées à l'aide d'un appareil automatique Micromeritics « ASAP 2010 V3.02H » pour des valeurs de pression relative (p/p_0) comprises entre 10^{-5} et 1.

L'échantillon de kaolinite a été préalablement déshydraté sous vide à 150°C. Le traitement des résultats expérimentaux a permis de déterminer les aires spécifiques BET [13] ainsi que les aires externes « t » par la méthode de De Boer [14].

i) Méthode BET: la loi BET, traduisant une adsorption multimoléculaire de l'azote sur la kaolinite est applicable dans le domaine $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$. A partir de la droite obtenue dans le système

d'axe $\left\{ \frac{p/p_0}{n_m^{ads}(1-p/p_0)} ; p/p_0 \right\}$, il est possible de calculer la valeur de la pente $(C-1)/C \cdot n_m^{ads}$ et de

l'ordonnée à l'origine $1/(C \cdot n_m^{ads})$.

C est une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche [15] qui donne des informations sur les forces d'interactions adsorbat-adsorbant et n_m^{ads} est la quantité de gaz adsorbé (exprimée en mol.g⁻¹) nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de solide d'une couche monomoléculaire de gaz.

La surface spécifique de la kaolinite, exprimée en m².g⁻¹, est alors calculée en écrivant :

$$S_{BET} = N_A \cdot n_m^{ads} \cdot \sigma \cdot 10^{-18} \quad (5)$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro et σ l'aire occupée par une molécule de gaz adsorbée dans une couche monomoléculaire complète.

ii) méthode t de De Boer : Cette méthode permet de comparer le mode d'adsorption sur l'échantillon étudié à celui qu'on observerait sur un échantillon non poreux. Pour cela il faut porter les quantités adsorbées par l'échantillon étudié en fonction de l'épaisseur statistique « t » de la couche multimoléculaire qui serait formée sur un échantillon non poreux, pour une même valeur de la pression relative et à la même température.

Nous avons utilisé l'équation de Harkins et Jura pour calculer l'épaisseur statistique « t » :

$$t(\text{Å}) = \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (6)$$

Microcalorimétrie d'adsorption d'argon à 77K

La manométrie d'adsorption a été couplée à la microcalorimétrie [16]. Pour cela la cellule d'adsorption est placée dans une thermopile de type Tian Calvet, constituée d'un millier de thermocouples chromel-alumel, immergée dans l'azote liquide. L'adsorption s'effectue par introduction continue de gaz dans la cellule avec un débit faible et constant. La mesure du flux thermique dégagé au cours de l'adsorption permet de mesurer la variation de l'enthalpie dérivée molaire d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée.

RESULTATS

ANALYSE THERMIQUE A VITESSE DE TRANSFORMATION CONTROLEE

Le thermogramme ATVC relatif à la déshydroxylation de la kaolinite de Sejnène sous la pression de vapeur d'eau résiduelle 10^{-3} mbar est représenté dans la Figure 4.

Les températures correspondant au début et à la fin de la réaction sont respectivement égales à 250°C et 800°C. La durée de la thermolyse est alors égale à 30 heures, ce qui correspond à une vitesse de décomposition égale à $9,25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Mesure de l'énergie d'activation

Le thermogramme des créneaux de vitesse obtenu sous une pression résiduelle de vapeur d'eau de 10^{-3} mbar est représenté dans la Figure 5. Tout changement de vitesse de la réaction entre les valeurs C_1 et C_2 correspond au changement de la température de la réaction.

Les énergies d'activation calculées tout le long de la déshydroxylation de la kaolinite étudiée, au moyen de l'équation (4), sont répertoriées dans le tableau 4. La valeur moyenne de l'énergie d'activation apparente est égale à $230(\pm 15) \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est relativement constante dans le domaine de température compris entre 315°C ($\alpha = 0,07$) et 425°C ($\alpha = 0,81$).

Tableau 4 : énergies d'activation calculées par la méthode des créneaux de vitesse sous 10^{-3} mbar.

$T_1/^\circ\text{C}$	315	327	334	337	340	344	346	351	349	355	356
$T_2/^\circ\text{C}$	330	343	349	352	356	359	362	367	365	371	372
$E_a/\text{kJ.mol}^{-1}$	215	220	233	234	223	240	227	236	225	234	231

363	371	376	383	389	403	412	425
381	389	393	400	407	422	430	444
215	219	231	237	233	231	245	245

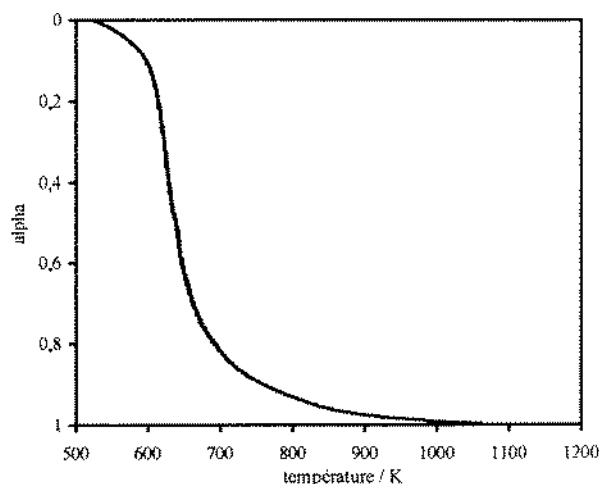


Figure 4 : ATVC de la kaolinite de Sejnène
($P_{H_2O} = 10^{-3}$ mbar, $C = 9,25 \cdot 10^{-6} s^{-1}$)

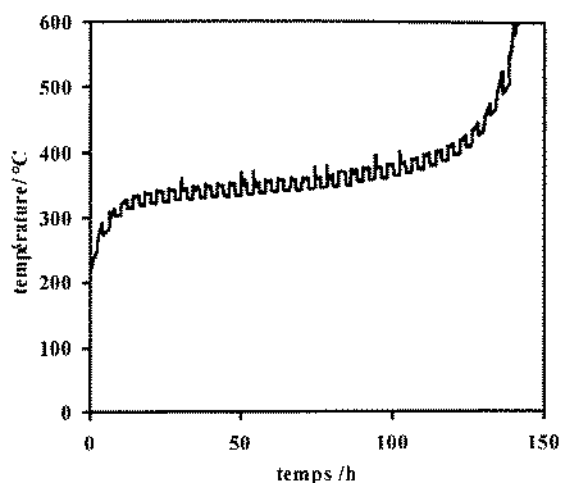


Figure 5 : thermogramme obtenu par la méthode
des créneaux de vitesse 10^{-3} mbar

Recherche du mécanisme réactionnel

La loi cinétique décrivant la déshydroxylation de la kaolinite de Sejnène peut être recherchée en reportant les données expérimentales dans les coordonnées $\ln[f(\alpha)]$ en fonction de $1/T$ à l'aide des différentes fonction $f(\alpha)$ citées dans le tableau 3 [17]. A partir de l'équation (3) écrite sous la forme :

$$\ln[f(\alpha)] = \ln \frac{C}{A} + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

On peut alors considérer que la loi la plus probable est celle qui permet d'obtenir la droite qui, non seulement a le meilleur coefficient de régression linéaire, mais dont la pente conduit à la valeur de l'énergie d'activation la plus proche de la valeur expérimentale. Cette représentation ne permet pas d'obtenir une droite dans tout le domaine de température de déshydroxylation (250°C-800°C). Le mécanisme régissant la déshydroxylation de la kaolinite de Sejnène dans le domaine de température 250-800°C est certainement complexe. Nous avons limité l'étude de la déshydroxylation à 420°C ($\alpha = 0,80$). C'est en effet dans ce domaine qu'on peut faire les observations suivantes :

- 1- L'énergie d'activation mesurée tout le long de la déshydroxylation est relativement constante (tableau 4) jusqu'à la température 420°C, aux erreurs d'expérience près.
- 2- La structure de la kaolinite est complètement détruite à 420°C comme cela a été montré par DRX et RMN [18].

Le traitement des résultats obtenus entre 290°C ($\alpha = 0,03$) et 420°C est présenté dans le tableau 5. On peut constater que la loi caractéristique d'une diffusion tridimensionnelle (D3) donne le meilleur coefficient de régression linéaire (0,9780) et une valeur d'énergie d'activation (227 kJ.mol⁻¹) proche de la valeur mesurée expérimentalement (230 kJ.mol⁻¹).

Tableau 5 : traitement des données d'ATVC de la kaolinite de Sejnène pour $0,03 \leq \alpha \leq 0,80$.

Mécanisme	A2	A3	F1	R2	R3	D1	D2	D3	D4
Ea/kJ.mol ⁻¹	31	3	115	57	76	124	168	227	188
R ²	0,1321	0,0011	0,7383	0,7383	0,7383	0,8704	0,9620	0,9780	0,9753

On peut alors en déduire que, dans le domaine de température où l'énergie d'activation apparente est constante, c'est-à-dire entre 290°C et 420°C, la déshydroxylation de la kaolinite de Sejnène effectuée à vitesse de transformation contrôlée et sous une pression résiduelle de vapeur d'eau de 10^{-3} mbar, est limitée par un processus de diffusion tridimensionnelle.

ANALYSE TEXTURALE

Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la kaolinite de Sejnène préalablement traitée sous vide à 150°C, est représentée sur la Figure 6, où les quantités d'azote adsorbées et désorbées (pour un gramme d'échantillon) sont portées en fonction de la pression relative d'équilibre p/p_0 .

D'après la classification de l'IUPAC [19], l'isotherme d'adsorption obtenue est de type II, caractéristique d'une adsorption multimoléculaire sur une surface non-poreuse ou macroporeuse. Toutefois on peut observer une hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption pour des pressions relatives supérieures ou égale à 0,42. Cette hystérésis est vraisemblablement liée à l'existence d'agrégats mais n'est pas caractéristique d'une texture poreuse.

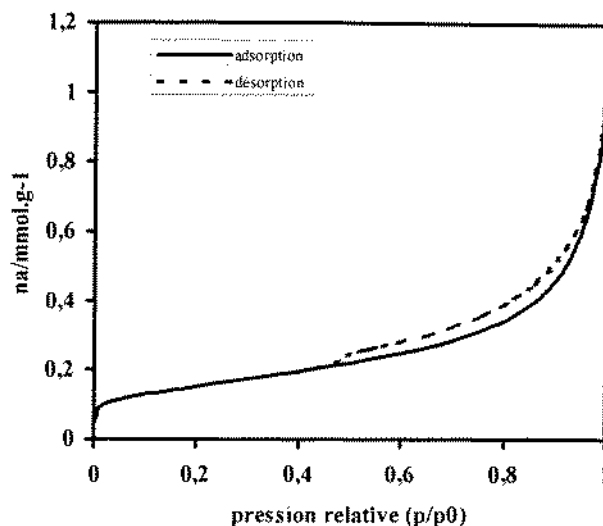


Figure 6 : isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la kaolinite de Sejnène à 77K

Evaluation de la surface BET

La surface spécifique de la kaolinite de Sejnène traitée sous vide à 150°C, mesurée par adsorption d'azote, a été calculée dans le domaine des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30 (Figure 7). La quantité d'azote adsorbée, nécessaire à recouvrir la surface d'un gramme d'échantillon d'une couche monomoléculaire est égale à 0,39 mmol.g⁻¹, ce qui conduit, en supposant un encombrement de 0,162 nm², à une surface spécifique égale à 38 m².g⁻¹. La surface spécifique calculée à partir des données d'adsorption d'argon, en supposant un encombrement de 0,138 nm² par molécule d'argon adsorbée n'est que de 32 m².g⁻¹. La différence observée entre les surfaces mesurées à l'azote et à l'argon peut s'expliquer par le fait que la molécule d'azote peut s'orienter sur une surface hydroxylée [20-21].

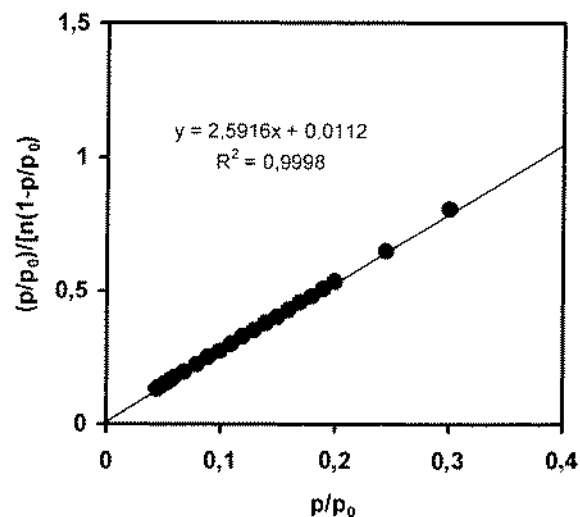


Figure 7 : transformée BET pour l'adsorption d'azote à 77K par la kaolinite de Sejnène

Evaluation de la surface externe par la méthode « t »

Nous avons reporté dans la Figure 8 le diagramme « t » obtenu, en utilisant l'équation de Harkins et Jura, à partir des données expérimentales d'adsorption de N₂ à 77K sur la kaolinite de Sejnène traitée sous vide à 150°C. On peut observer une partie linéaire dans le domaine des pressions relatives comprises entre 0,06 et 0,5. A partir de la pente de la droite obtenue, on trouve une surface externe, $s(t)$, égale à 32 m².g⁻¹. On peut alors en déduire qu'une partie de la surface de la kaolinite



(soit $[38-32]/38 = 15,8\%$) ne se comporte pas comme le reste ; cette partie de la surface serait en interaction plus forte avec l'azote.

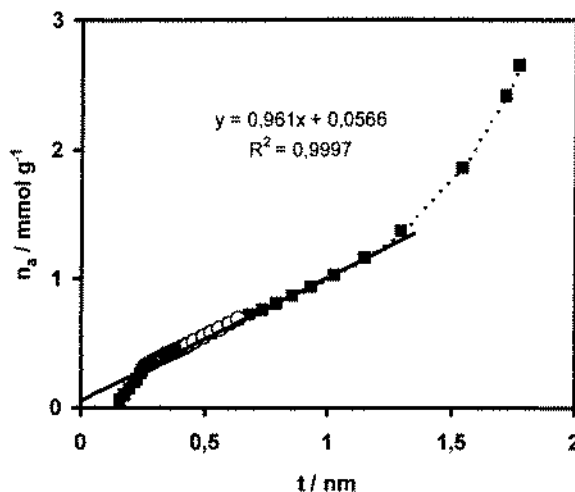


Figure 8 : diagramme « t » obtenu pour l'adsorption d'azote à 77K par la kaolinite de Sejnène

Effet du traitement thermique sur la surface spécifique

Pour suivre l'évolution de la surface spécifique de la kaolinite de Sejnène, nous avons préparé une série d'échantillons traités par ATVC sous 10^{-3} mbar, jusqu'à différents taux de déshydroxylation. Les résultats de traitement des données d'adsorption d'azote sur les échantillons plus ou moins déshydroxylés sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6 : évolution de la surface spécifique des échantillons plus ou moins déshydroxylés

α	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$s(t) / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$100(S_{\text{BET}} - s(t)) / S_{\text{BET}}$
0,00	38	32	15,8
0,31	36,4	33,4	8,2
0,74	36	33	8,3
0,85	35,8	32,9	8,1
0,94	36	33,1	8,0
0,99	36	33	8,3

Entre le début et la fin de la déshydroxylation (jusqu'à un taux de déshydroxylation égale à 99 %), la surface spécifique BET de la kaolinite de Sejnène, mesurée à l'azote, reste pratiquement constante et égale à $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De même, l'aire externe $s(t)$ obtenue par la méthode « t » ne varie pas : ceci permet de dire que la déshydroxylation ne change ni l'étendue de l'aire spécifique, ni la structure de la kaolinite.

Microcalorimétrie d'adsorption d'argon à 77K

La Figure 9 représente simultanément l'isotherme d'adsorption d'argon et la courbe de variation de l'enthalpie dérivée molaire d'adsorption d'argon, en fonction de la quantité d'argon adsorbée ($n^{\text{ads}} / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) à 77K.

On peut observer :

- Une diminution de l'enthalpie dérivée d'adsorption de $10,5$ à $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ jusqu'à $n^{\text{ads}} = 0,065 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,
- Une stabilisation de l'enthalpie dérivée d'adsorption à une valeur égale à $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $0,065 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \leq n^{\text{ads}} \leq 0,22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

- Une diminution progressive de l'enthalpie dérivée d'adsorption jusqu'à l'énergie de liquéfaction dans le domaine $0,22 \text{ mmol.g}^{-1} \leq n^{\text{ads}} \leq 0,39 \text{ mmol.g}^{-1}$.

A la suite des études de Cases et al [1], on peut dire que les sites d'adsorption les plus énergétiques correspondent aux faces latérales de la kaolinite et que les sites d'adsorption caractérisés par une même enthalpie d'adsorption correspondent aux faces basales de la kaolinite de Sejnène.

Si on se souvient que la kaolinite de Sejnène étudiée ne contient que 60 % de kaolinite pure, on peut alors considérer que le reste de la surface recouverte correspond aux différents types d'impuretés. En effet la quantité d'azote ainsi adsorbée correspond à peu près à 43 % de la surface totale ($[0,39-0,22]/0,39$).

Les proportions des deux types de faces de la kaolinite peuvent alors être calculées à partir du rapport des quantités de gaz adsorbées dans chaque domaine à la quantité totale de gaz adsorbée par la seule kaolinite. On trouve ainsi que dans la kaolinite étudiée, il y aurait environ 30 % de faces latérales et 70 % de faces basales. Cela signifie encore que l'argon adsorbé sur les faces latérales ne correspond plus qu'à 16,6 % ($0,065/0,39$) de la quantité d'argon nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de l'échantillon étudié d'une couche monomoléculaire.

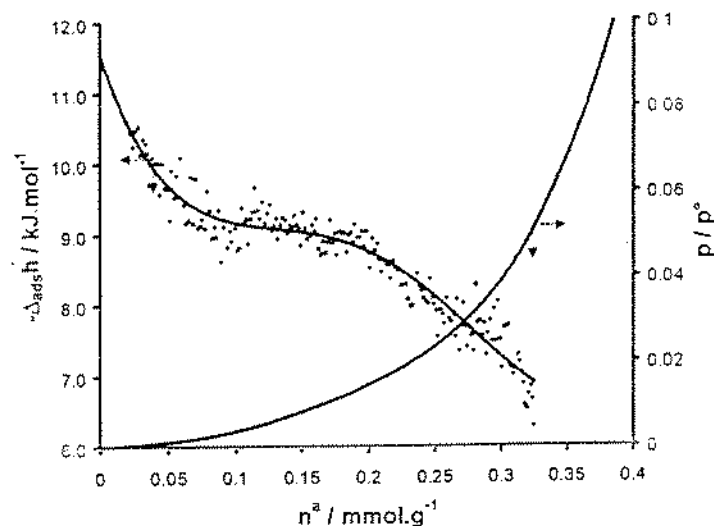


Figure 9 : variation de l'enthalpie dérivée molaire d'adsorption d'argon à 77K sur la kaolinite de Sejnène

CONCLUSION

L'étude cinétique de la déshydroxylation de la kaolinite de Sejnène par ATVC sous 10^{-3} mbar, complétée par une étude d'adsorption, nous a permis de caractériser l'argile étudiée par comparaison avec des kaolinites déjà bien connues.

Les résultats trouvés nous permettent de conclure qu'il s'agit d'une kaolinite mal cristallisée constituée de petits agrégats (responsables d'une aire spécifique BET de $38 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à l'azote et de $32 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à l'argon). Lorsque la déshydroxylation est effectuée à vitesse constante, sous une faible pression de vapeur d'eau résiduelle (10^{-3} mbar), la structure cristalline n'est pas altérée : la proportion des faces latérales par rapport aux faces basales de la kaolinite n'est pas modifiée.

A l'intérieur des agrégats, les défauts d'empilement sont nombreux et responsables d'un mécanisme de diffusion tridimensionnelle qui limite la vitesse de déshydroxylation, dans les conditions précédemment indiquées. Il en résulte que ce type de kaolinite peut être déshydroxylé à des températures plus basses que celles qui sont nécessaires pour des kaolinites mieux cristallisées. Ceci peut présenter un intérêt lors de la fabrication des briques et des carreaux de faïence, effectuée avec un souci d'économie d'énergie.



REMERCIEMENTS

Nous présentons avec plaisir nos remerciements à Madame GIBERT Raymonde (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne) pour toute l'aide qu'elle nous a apporté pour la réalisation des spectres d'absorption infrarouge.

REFERENCES

- [1] J. M. Case, P. Cuni, Y. Grillet, C. Poinsignon et J. Yvon, *Clay minerals*, **1986**, 21, 55.
- [2] L.M. Coyne et S.W.S. Mc Keever, *Amer. Chem. Soc.*, **1989**, 1, 29.
- [3] S. Akhouayri, Thèse de l'Université d'Aix-Marseille, **1989**, 256p.
- [4] P. Dion, J. F. Alcover, F. Bergay, A. Ortega, P.L. Llewellyn et J. Rouquerol, *Clay minerals*, **1998**, 33, 269.
- [5] Brindley G.W., *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society, **1980**, London.
- [6] Farmer V.C., *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, **1974**, London.
- [7] Mackenzie, R.C., *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, **1970**, Vol. I, 775p.
- [8] G.W. Brindley et M. Nakahira, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1959**, 42, 311.
- [9] J. Rouquerol, *J. Thermal Analysis*, **1970**, 2, 123.
- [10] J. Rouquerol, *J. Thermal Analysis*, **1973**, 5, 203.
- [11] J.H. Sharp, G.W. Brindley et B.N.N. Achar, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1966**, 49, 133.
- [12] J. Rouquerol, S. Bordère et F. Rouquerol, *Thermochim. Acta*, **1992**, 203, 193.
- [13] S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- [14] J. H. De Boer, B. G. Linsen et T. J. Osinga, *J. Catalysis*, **1965**, 4, 643.
- [15] C. Letoquart, F. Rouquerol et J. Rouquerol, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 70, 559.
- [16] J. Rouquerol, *Thermochimie*, CNRS Pub. Paris, **1972**, 538 p.
- [17] J. M. Criado, A. Ortega et F. Gotor, *Thermochim. Acta*, **1990**, 157, 171.
- [18] F. Bergaya, P. Dion, J. F. Alcover, C. Clinard et D. Tchoubar, *J. Mater. Sci.*, **1966**, 31, 5069.
- [19] K.S.W. Sing, *Pure and App. Chem.*, **1982**, 54, 2201.
- [20] J. Rouquerol, F. Rouquerol, C. Pérès, Y. Gillet et M. Boudellal, *Calorimetric study of nitrogen and argon adsorption on porous silicas. In : characterization of porous solids* (S.J. Gregg, K.S.W. Sing and H.F. Stoeckli, eds), **1979**, London Society of Chemical Industry, 107p.
- [21] J. Rouquerol, F. Rouquerol, C. Pérès, Y. Gillet et M.J. Torralvo, *Influence of the orientation of the nitrogen molecule upon its actual cross-sectional area in the adsorbed monolayer*, **1984**, Edition A.L. Meyers and G. Belfort, 501p.