



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie mécanique

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Energétique

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Reffas Hanane

Le : mardi 28 juin 2022

Détermination l'énergie d'activation pour la formation d'hydroxyapatite dans les mélanges kaolin-phosphate naturel

Jury :

Dr. Fateh Chouia	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. Hefaidh Hadeif	MCA	Université de Biskra	Président
Dr. Abdelhakim Begar	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021- 2022

Dédicace

Je dédier ce modeste travail à :

Mes parents

Pour toute ma famille

à mon mari et sa précieuse famille

à tous mes amis

H. Refas

Remerciements

Remerciements

Je remercie d'abord ALLAH le tout puissant qui m'a guidé et qui m'a donné la force et la volonté de réaliser ce travail.

Je tiens à remercier le directeur de ma thèse, M. Fateh Chouia , enseignant à l'Université de Biskra Mohamed Khider , d'avoir accepté de diriger ce travail avec une grande disponibilité et efficacité, et de partager son expérience, ses conseils et ses encouragements car il sait comment surveiller pendant cette hypothèse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur Hadeif Hefaidh , Professeur à l'Université Mohamed Khider - Biskra, pour lui avoir fait l'honneur et le plaisir d'accepter la présidence de ce jury.

Je tiens également à remercier M. Begar Abdelhakim, qui a eu l'honneur d'évaluer ce travail en tant que relecteur.

Je tiens à remercier mes amis et collègues Hamidani Loubna et Khaoui Souraya pour leur aide et leur soutien psychologique à mon égard.

Enfin, bien sûr, je voudrais remercier mes parents, mes frères, mon mari Abderrahmane et ma belle-mère. Et bien sûr tous les membres de ma famille, leur soutien et leur compréhension sont l'une des principales raisons pour lesquelles je fais ce travail.

Liste des Figures

CHAPITRE .I.

<i>Figure I.1 : Schématisation (A) d'un tétraèdre et (B) de la couche tétraédrique . 1. O apical ; 2 .Cavité tétraédrique ; 3. basal.</i>	4
<i>Figure I.2 : Structure d'un octaèdre $Al(OH)_6$ a) et d'une couche octaédrique b) (Eslinger et Peaver, 1988)</i>	5
<i>Figure I.3 : Représentation dans l'espace d'un feuillet TOT de phyllo-silicate 2:1</i>	6
<i>Figure I.4 : Représentation schématique de la structure des principaux minéraux argileux</i>	6
<i>Figure I.5 : Représentation d'un feuillet de kaolinite</i>	8
<i>Figure I.6 : Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite</i>	9
<i>Figure I.7 : (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée.(b) représentation d'une plaquette de kaolinite</i>	10
<i>Figure I.8 : courbes ATD et ATG de la kaolinite (vitesse de chauffe : 10°C/min)</i>	11
<i>Figure I-9 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP</i>	13
<i>Figure I-10 : Spectre IR de l'HAP</i>	13
<i>Figure I-11: environnement du calcium des sites I (cas de la fluoroapatite $Y = F$)</i>	14
<i>Figure I.12: Projection dans le plan de base (001) de la cellule élémentaire de l'hydroxyapatite</i>	15
<i>Figure I.13 : schéma illustratif de processus de synthèse des nanocristaux d'hydroxyapatite par la technique pyrolyse - spray (Luo et Nich , 1995)</i>	17
<i>Figure I-14 : Schéma illustrant le frittage densifiant</i>	18
<i>Figure I.15 : Frittage en phase liquide, a) phase susceptible de former la phase liquide</i>	19
<i>Figure I.16 : Courbe de retrait général lors du frittage en phase liquide</i>	20
<i>Figure I.17: Représentation schématique des étapes du frittage en phase solide</i>	20

CHAPITRE .II.

<i>Figure II.1. Position du gisement dans l'anticlinal [In renac et al (2009)]</i>	26
<i>Figure II.2. Coupe d'un des karst (Sonarem, 1978)du gisement de Djebel Debbagh riche en halloysite [In renac et al (2009)</i>	26
<i>Figure II.3 : Diagramme DRX du kaolin DD2 (K : Kaolinite)</i>	27
<i>Figure II.4 : Analyse thermo-différentielle (ATD) du kaolin DD2</i>	27
<i>Figure II.5 : Carte géologique de la zone de Bled El Hadba</i>	28
<i>Figure II.6 : Micrographie de la fraction des phosphates d'Oum El Khecheb, prise au MEB avec deux zooms différents (100 et 300 μm)</i>	29

<i>Figure II.7 : Diagramme DRX($\lambda\kappa$ Cu) du Phosphate Naturel (PN) fritté à différentes températures pendant 2h</i>	30
<i>Figure II.8 : Schéma d'un système de broyage en jarres</i>	31
<i>Figure II.9 : Broyeur planétaire (Fritsch P6)</i>	31
<i>Figure II.10 : Appareil de pressage uni-axiale</i>	32
<i>Figure II.11 : Schéma représentatif d'un dispositif ATD-ATG couplé</i>	34
CHAPITRE .III.	
<i>Figure III.1 : Les spectres FT-IR des échantillons frittée 1300°C pendant 2h</i>	38
<i>Figure III.2 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) globale des mélanges kaolin -phosphate naturel (vitesse de l'échauffement : 10,20 et 30°C/min)</i>	39
<i>Figure III.3 : Courbe de la fonction $\ln(V/[T_P]^2) = f(1000/T_p)$ du processus de cristallisation de l'Hap</i>	40
<i>Figure III.4 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	41
<i>Figure III.5. Courbe de la fonction $\ln(V/T_p) = f(1000/T_p)$ du processus de cristallisation de l'Hap</i>	42
<i>Figure III.6 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	42
<i>Figure III.7 : Courbe de la fonction $\ln(V) = f(1000/T_p)$ du processus de cristallisation de l'Hap</i>	43
<i>Figure III.8 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	44
<i>Figure III. 9 : Courbe de la fonction $\ln(V/(T_P-T_0)) = f(1000/T_p)$ du processus de cristallisation de l'Hap</i>	45
<i>Figure III.10 :Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	46
<i>Figure III.11 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	47
<i>Figure III.12 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) globale des mélanges kaolin -phosphate naturel</i>	48
<i>Figure III.13 : Courbe de la fonction $\ln(V/[T_P]^2) = f(1000/T_p)$ du processus de déshydroxylation de la kaolinite</i>	49
<i>Figure III.14.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	50
<i>Figure III.15: Courbe de la fonction $\ln(V/(T_P-T_0)) = f(1000/T_p)$du processus de des hydroxylation de la kaolinite</i>	51
<i>Figure III.16 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	51
<i>Figure III.17 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	52

Liste des tableaux

CHAPITRE I

<i>Tableau I-1: Paramètres thermo-physiques et mécaniques de l'HA</i>	15
-----------------------------------------------------------------------	----

CHAPITRE II

<i>Tableau II.1 : Composition chimique de Kaolin (DD2)</i>	27
------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau II.2 : Composition chimique de Phosphate Naturel (PN).</i>	29
-----------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau II.3 : Quantité d'eau distillé ajouté au mélange.</i>	31
------------------------------------------------------------------	----

CHAPITRE III

<i>Tableau III.1 : La température de pic T_p ($^{\circ}\text{C}$) à partir des courbes ATD</i>	39
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau III.2 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	41
-------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau III.3. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	42
------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau III.4 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	44
-------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau III.5 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	45
-------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau III.6 : Variation de l'énergie d'activation pour quatre méthodes selon le pourcentage de kaolin</i>	46
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau III.7 : La température de pic T_{p1} ($^{\circ}\text{C}$) à partir des courbes ATD</i>	48
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau III.8. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	49
------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau III.9. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin</i>	51
------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>Tableau III.10 : Variation de l'énergie d'activation pour deux méthodes selon le pourcentage de kaolin</i>	52
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Sommaire

Sommaire

Remerciements.....	(i)
Sommaire.....	(ii)
Introduction générale	01
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ARGILES	
I.1.Les argiles.....	03
I.1.1. Définition des argiles	03
I.1.2.Structure et classification des minéraux argileux	03
I.1.2.1. Minéralogie et cristallographie des argiles.....	04
I.1.3. La Kaolinite.....	07
I.1.3.1. Généralités	07
I.1.3.2. Structure de la kaolinite	07
I.1.3.3. Morphologie	09
I.1.3.4. Applications.....	10
I.1.3.5. Transformation thermique des argiles kaolinitiques	10
I.1.4. L'hydroxyapatite (HAp)	12
I.1.4.1. Introduction	12
I.1.4.2. Structure et propriétés.....	12
I.1.4.4. Comportement à haute température	16
I.1.4.5. Domaines d'applications de l'HAp.....	16
I.1.4.5.1. Applications biologiques et médicales.....	16
I.1.4.5.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie.....	17
I.1.4.5.3. Application dans le domaine environnement.....	17
I.1.4.5.4. Autre applications.....	18
I.1.5. Le frittage des argiles.....	18
I.1.5.1. Définition du frittage	18
I.1.5.2.Frittage avec phase liquide.....	19
I.1.5.3. Frittage en phase solide.....	20
I.1.5.4.Frittage par flux visqueux.....	21
REFERENCES	22
CHAPITRE II: MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION	
III.1. Matériaux.....	26
III.1.1.Kaolin (DD2)	26
III.1.2. Phosphate Naturel (PN)	28
III.2.Préparations des échantillons.....	30
III.2.1.Broyage en milieu humide	30
III.2.2. Séchage, tamisage et mise en forme des échantillons.....	32
III.2.3. Frittage.....	32
III.3. Méthodes de caractérisation.....	32
III.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR).....	32
III.3.2. Analyses thermique différentielle (ATD)	33
III.4. Détermination de l'énergie d'activation.....	34
III.4.1. Non isotherme	34
III.4.1.1.Théorie de Kissinger.....	34

III.4.1.2.Théorie d'Ozawa.....	35
III.4.1.3.Théorie de Boswell	35
III.4.1.4.Théorie de Bennett.....	36
REFERENCES.....	37

CHAPITRE III : RESULTAS ET DISCUSSIONS

III.1. Analyses par FT-IR.....	38
III. 2 .Détermination de l'énergie d'activation.....	38
III.2.1 .Méthode de Kissinger.....	40
III.2.2.Méthode de Boswell.....	41
III.2.3.Méthode d'Ozawa	42
III.2.4.Méthode d'Augis et Bennett.....	44
III.3.Détermination de l'énergie d'activation la formation de Kaolinite.....	47
III.3.1. Méthode de Kissinger.....	48
III.3.2. Méthode de Bennett.....	50
REFERENCES.....	54
Conclusion générale.....	55
Résumé	

Introduction Générale

Introduction

L'Algérie est un pays regorgeant de minerais naturels bon marché (kaolin, phosphate, dolomie, quartz, etc.), mais malheureusement non exploités à leur juste valeur jusqu'à présent, notamment dans la céramique.

Dans l'industrie, les argiles constituées majoritairement de kaolin sont appelées argile kaolinite, puisque le terme « kaolin » est réservé au produit issu de la purification de ces argiles, dans lequel la proportion de kaolin dépasse 80 % en masse. , les cristaux de kaolin apparaissent sous forme de plaques hexagonales.

Le phosphate naturel (PN) est un terme général décrivant les agrégats minéraux Matériaux naturels contenant un pourcentage élevé de minéraux phosphatés. Environ 80% de La production mondiale de roche phosphatée est dérivée de sédiments d'origine sédimentaire marine Il est constitué principalement d'apatites. Par ailleurs, l'Algérie dispose d'importantes réserves de phosphate situées à l'Est du pays à Jebel Onak (Tébessa).

L'hydroxyapatite fait partie du groupe des apatites minérales et sa formule chimique est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, qui est un phosphate de calcium avec un rapport Ca/P d'environ 1,67.

L'utilisation des courbes d'analyse thermique (ATD/ATG) avec des plusieurs vitesse d'échauffement permet de la détermination de l'énergie d'activation pour la formation des phases tel que la métakaolin et la cristallisation d'hydroxyapatite.

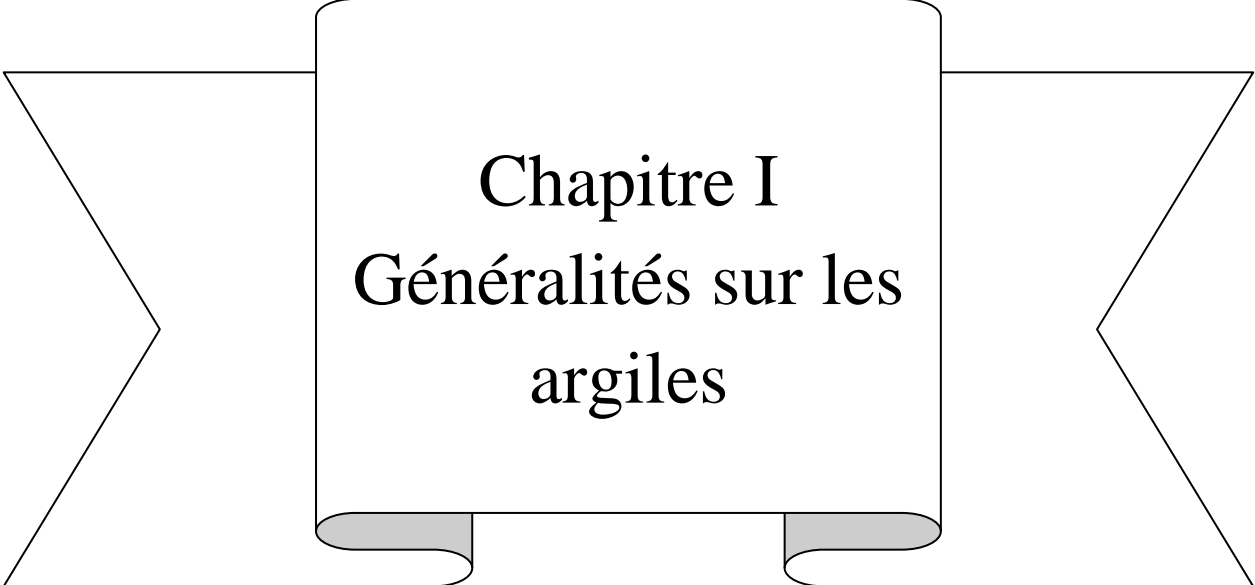
L'énergie d'activation est un concept introduit par le scientifique suédois svante August Arrhenius en 1889 après avoir découvert la loi expérimentale qui porte son nom et décrit comment la vitesse d'une réaction chimique change avec la température. Un terme à dimension énergétique molaire apparaît dans ses lois (voir ci-dessous), qu'il appelle énergie d'activation.

L'objectif de ce mémoire de maîtrise dans un premier temps est de déterminer l'énergie d'activation par les différentes méthodes : Kissinger, Ozawa, Boswell, Auges et Bennett pour former de l'hydroxyapatite dans des mélanges de kaolin et de roche phosphatée.

Cette thèse est divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation bibliographique des concepts généraux liés aux minéraux argileux et au kaolin, et montrant en particulier une des propriétés du phosphate de calcium tel que l'hydroxyapatite, (phases principales obtenues).

Le deuxième chapitre définira les caractéristiques des matières premières et détaillera les méthodes et techniques expérimentales mises en œuvre au cours des travaux présentés. Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit présente l'étude pilote avec les résultats et conclusions. Il est dédié à la détermination de l'énergie d'activation par différentes méthodes : Kissinger, Ozawa, Boswell, Auges et Bennett pour former de l'hydroxyapatite dans des mélanges de kaolin et de roches phosphatées.



Chapitre I
Généralités sur les
argiles

I .1. Les argiles

I .1 .1. Définition des argiles

Le terme d'"argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [1]

L'argile est donc un mélange de minéraux argileux (feldspath, quartz, carbonates etc.) ainsi que des impuretés (oxyde de fer, de titane, oxydes et hydroxydes d'aluminium, matières organiques etc.). Les minéraux argileux sont des phyllo-silicates, c'est à dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. La figure I.1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. [2]

L'argile, matériau qui contient habituellement des phyllo-silicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des minéraux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) ou de la matière organique : ce sont les phases associées. [3]

A l'échelle microscopique : Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllo-silicates et sont le produit de la décomposition physico-chimique des roches siliceuses suivie d'une altération chimique. Les silicates feuilletés sont formés d'agrégats de fines particules dont l'unité de base est une feuille bidimensionnelle de base, organisée en plusieurs couches superposées. [4]

Techniques de recherche et de caractérisation sophistiquées (RXD, SEM, ATD) [5]

I .1.2. Structure et classification des minéraux argileux

Afin de mieux comprendre la raison des expériences qui vont être menées et le choix des conditions expérimentales, il est important de mieux connaître le matériau qui va être étudié. Les paragraphes qui suivent donnent un aperçu rapide de ce que sont les argiles, en particulier les smaltites dioctaédriques. [6]

I .1.2.1. Minéralogie et cristalochimie des argiles

Les minéraux argileux forment un groupe minéralogique complexe, ils sont Silicates feuilletés ou silicates avec des couches inférieures à 2 μm . cela signifie qu'ils sont Empilés partir de feuilles qui forment une pile de couches ,une ou deux Couche de silicium :

- Couche tétraédrique $[\text{SiO}_4]^{-4}$ représente (T) Figure I-1,
- Couche octaédrique $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$ et/ou oxyde de magnésium Représente (O) La Figure I-2 et l'espace inter-feuillet qui contient généralement des cations.[7]

➤ La couche tétraédrique (T)

Cette couche de coordinence 4 est formée par la superposition de plans d'anions O délimitant une cavité tétraédrique laquelle est occupée par des cations Si , Al ou Fe (figure I-1A) . Les différents tétraèdres sont liés par la mise en commun des trois oxygènes basaux , le sommet de l'édifice étant occupé par l'oxygène dit apical Tous les oxygènes apicaux sont situés du même côté du plan défini par les oxygènes basaux formant ainsi la couche tétraédrique (figure I-1B) .[8]

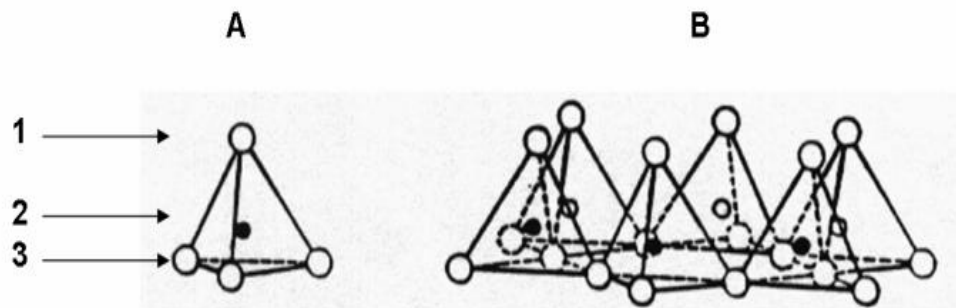


Figure I.1 : Schématisation (A) d'un tétraèdre et (B) de la couche tétraédrique . 1. O apical ; 2 .Cavité tétraédrique ; 3. basal.

➤ La couche Octaédrique (O)

de formule générale $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ et d'épaisseur d'environ 4 Å , est formée par deux plans d'anions oxygène O^{2-} ou d'anions oxhydroyle (OH^-), disposés en assemblage hexagonal compact. Les six anions O^{2-} ou (OH^-), aux sommets de chaque octaèdre, enserrent au centre un cation tel que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{2+} (Figure I.2 a et b).[9]

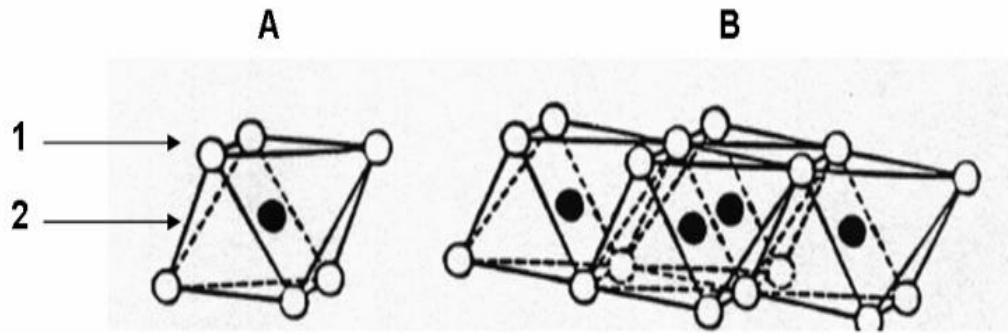


Figure I.2 : Structure d'un octaèdre $Al(OH)_6$ a) et d'une couche octaédrique b) (Eslinger et Peaver, 1988)[8]

Ce type de structure a une très grande surface spécifique liée aux propriétés physico-chimiques très spécifiques qui expliquent l'acceptation par l'argile de grandes quantités d'Echange de cations et d'anions dans leur réseau. La substitution d'atomes peut être fréquemment, détruisant ainsi la structure cristalline. elles sont causées par un déséquilibre Niveaux de charge des feuilles. Ces feuilletts sont alors compensés par l'adsorption de cations (ions potassium, sodium et chlorure) Dans l'espace inter-lamellaire, il représente l'espacement en forme de maille qui sépare deux flocons consécutifs. C'est cet espace qui est responsable Que l'argile se dilate ou non dépend de la séquence d'empilement et d'assemblage des feuilles. [10]

➤ **Type 1 :1 ou T – O**

(1 couche octaédrique et 1 couche tétraédrique) équidistance voisine de 7 Å.[11] Sa composition est $[M_{4-6}(OH)_2]^{6+} [Si_4 O_{10} (OH)_2]^{6-}$, c'est notamment le cas de la kaolinite.

➤ **Le motif T-O-T**

La couche octaédrique est disposée entre deux couches tétraédriques (Figure I.3), le feuillet est dit de type 2:1. L'épaisseur du motif est d'environ 10Å, comme dans le cas de la muscovite. Sa composition est $[M_{2-3}]^{6+} [Si_4 O_{10} (OH)_2]^{6-}$.

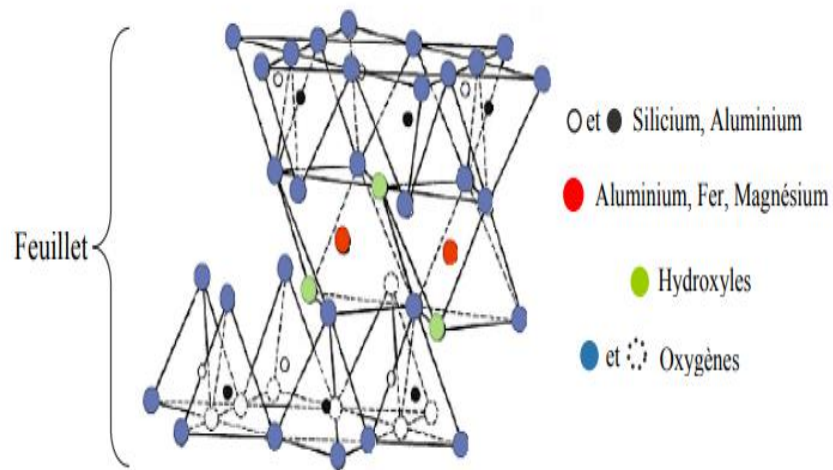


Figure I.3 : Représentation dans l'espace d'un feuillet TOT de phyllo-silicate 2:1 [12]

Le motif TOTO Une couche octaédrique libre s'associe à un motif TOT.

L'épaisseur de l'ensemble est d'environ 14Å . [12]

Plusieurs types d'assemblages des couches tétraédriques et octaédriques permettent de définir différents feuillets élémentaires de phyllo-silicates (figure I.4) :

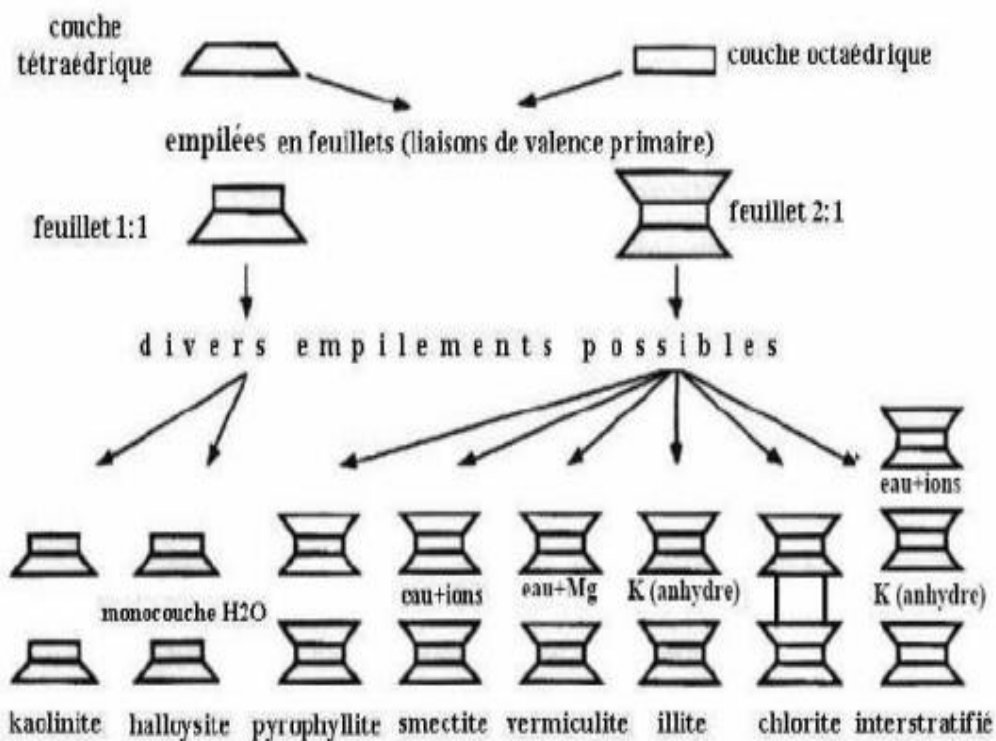


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure des principaux minéraux argileux

[9].

I. 1.3. La kaolinite

I. 1.3. 1. Généralités

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "KAOLING", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ. [2] Dans l'industrie, les argiles constituées en majorité de kaolinite sont appelées argiles kaolinitiques, le terme "kaolin" étant réservé au produit issu de la purification de ces argiles, et dans lesquels la proportion de kaolinite dépasse 80% en masse.[1]

Les argiles kaolinitiques proviennent de la dégradation, par érosion, de roches riches en feldspath comme le granit par exemple. Elles sont constituées pour l'essentiel, de kaolinite souvent associée à d'autres minéraux tels que de l'oxyde de titane (TiO₂) que l'on trouve sous forme d'anatase [13] , de quartz provenant du processus géologique de sa formation, de micas et/ou de feldspaths [14].

La classification des argiles kaolinitiques se fait selon la teneur en Al₂ O₃ du matériau calciné. Les argiles à faible teneur en alumine (Al₂ O₃ < 30% en masse) sont utilisées dans les terres cuites tandis que les argiles riches en alumine (Al₂ O₃ > 30 % en masse) sont réservées aux céramiques réfractaires[15]. Les argiles kaolinitiques ont une perte au feu élevée qui est due à l'élimination de l'eau de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates et la combustion des matières organiques. La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique Si₂Al₂O₅(OH)₄ est la suivante:

$$\text{SiO}_2 = 46.5\% \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 39.5\% \quad \text{H}_2\text{O} = 14.0\%.$$

Le carbone et le soufre sont les impuretés communes et devraient normalement être inférieures 1.5% et 0.1% respectivement[16].

I.1.3. 2. Structure de la kaolinite

Les kaolinites sont des minéraux argileux (silicates lamellaires micro-cristallisés) constitués par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale : Si₂ Al₂ O₅ (OH)₄ (figure I.5). Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres SiO₄ reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à

une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium : la kaolinite est un phyllo-silicate dioctaédrique . L'épaisseur du feuillet de la kaolinite est de l'ordre de 7Å formé par l'empilement d'une couche de cations tétraédriques et d'une couche de cations octaédriques [17-1]

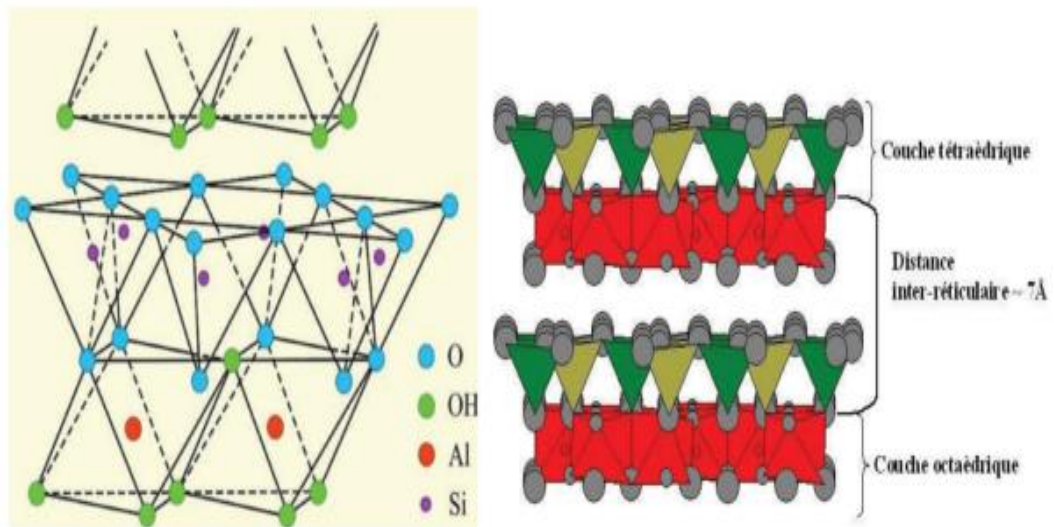


Figure 1.5 : Représentation d'un feuillet de kaolinite [18].

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement de deux couches:

- une couche octaédrique; $\text{Al}(\text{OH}^-)_2\text{O}$: 7 atomes pour 6 sommets plus l'aluminium au centre. Les OH^- et l'oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche.

- et une couche tétraédrique; SiO_4 : 5 atomes pour 4 sommets plus la silice au milieu. L'oxygène étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche.

Les faces principales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique. Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et al sont représentés sur la figure (I.6).[19]

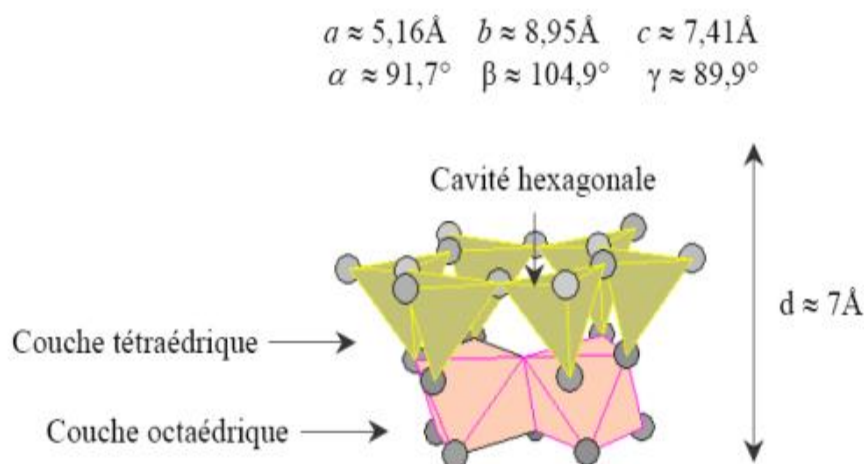


Figure I.6 : Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite [19]

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant la kaolinite ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène inter-feuillet. Il en résulte un clivage (001) très facile, produisant des lamelles inélastiques.

A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+} , Mg , Fe^{3+} , Na , K , Ti , etc. [19-20]

I.1.3. 3. Morphologie

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquette hexagonale (figure I.7.a), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) (figure I.7.b). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu [21]

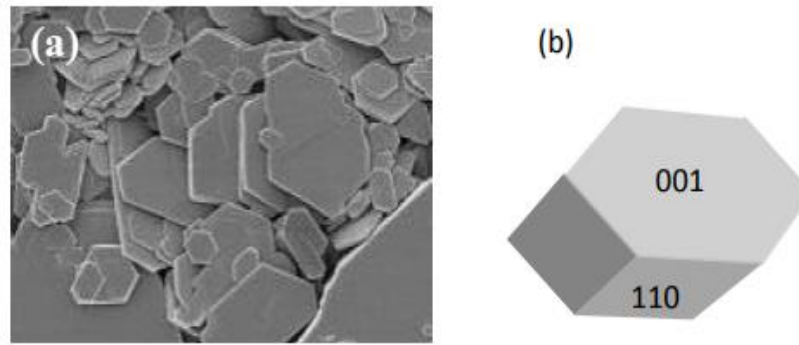


Figure I.7 : (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée. (b) représentation d'une plaquette de kaolinite [22]

I.1.3. 4. Applications

En raison de ses propriétés, le kaolin est utile dans de nombreuses applications. C'est un minéral qui reste chimiquement inerte sur une plage de pH relativement large (de pH 4 à pH 9) [23] et possède d'excellentes propriétés couvrantes, et peut être utilisé comme pigment ou diluant pour les revêtements et les bouchons. Plastique et non abrasif, il a une faible conductivité thermique et électrique. Ses deux applications les plus importantes sont la fabrication de produits céramiques (porcelaine, poterie, etc.) après cuisson à plus de 1000°C, et à l'état brut, il est utilisé dans l'industrie papetière pour fabriquer du papier couché. Dans une moindre mesure, il est également utilisé dans de nombreux autres procédés industriels, tels que la fabrication de peintures, de caoutchouc, où il augmente la résistance mécanique et agit comme un renfort pour les fibres de verre. [15]

I.1.3. 5. Transformation thermique des argiles kaolinitiques

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage observables sur une courbe d'analyse thermique différentielle (figure I.8). Si les températures associées à ces différents événements sont bien connues et admises de tous, il n'en est pas de même, de la nature de certaines des transformations qui les accompagnent. [24]

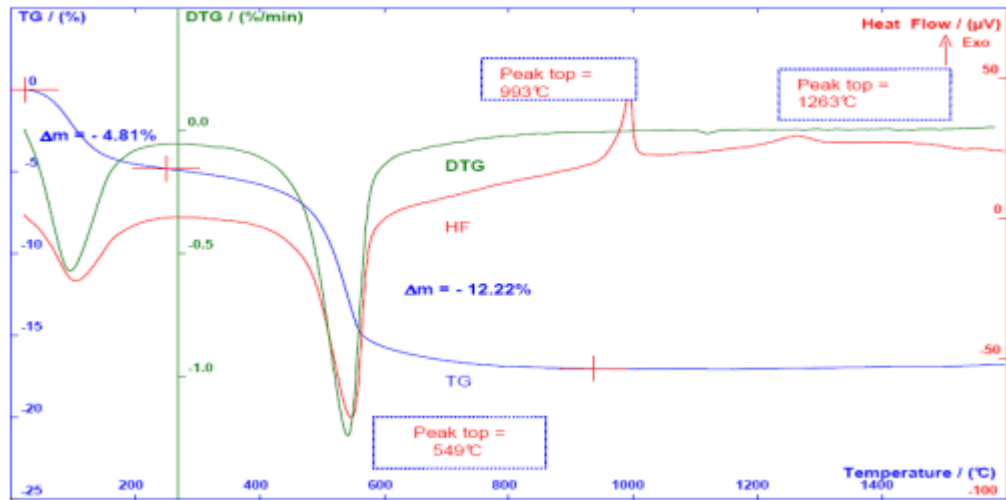
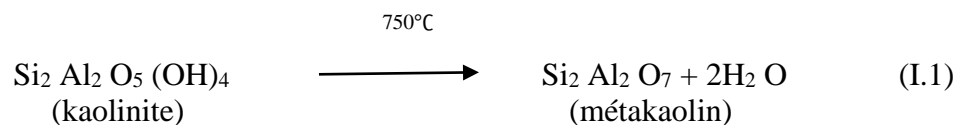


Figure I.8 : courbes ATD et ATG de la kaolinite (vitesse de chauffe : 10°C/min) [19]

La Figure I.8 présente aussi une courbe ATG et une courbe ATD d'une kaolinite, on peut déduire les informations suivantes, la courbe ATG présente deux pertes de masse :

- Le premier pic de faible intensité est associé à une petite perte de poids (environ 0,85% en poids). En raison du départ de l'eau d'hydratation sans aucune modification structurale du matériau [25]
- Le second pic, qui commence à partir de 450° C, à une intensité importante et la perte de poids est significative (environ 11,77 % en poids). Pour la déshydroxylation de la kaolinite, la perte de masse est égale à 13,76%. La réaction est donnée par [1]



La courbe ATD présente deux pics exothermiques :

- Un pic exothermique à 993°C est du à la transformation : metakaolinite mullite. La transformation associée a ce pic exothermique fait l'objet d'un certain nombre de controverses liées aussi bien à son mécanisme qu'à la composition chimique de l'éventuelle phase cristalline formée.

- Un faible pic exothermique à 1263°C est du à la cristallisation de la cristobalite. [19]

II.1.4. L'hydroxyapatite (HAp)

II.1.4.1. Introduction

L'hydroxyapatite (HA) Le terme « apatite » définit une famille de solides ioniques cristallisant dans le système hexagonal (groupe d'espace P6) et de formule générale : $Me_2O (XO) Y_2$ avec Me : cation bivalent XO : anion trivalent Y : anion monovalent Les apatites phosphocalciques qui entrent dans la constitution des tissus calcifiés peuvent être décrites à partir de l'HA .

L'HA a pour formule brute $Ca_5 (PO_4)_3 (OH)$.[26] La synthèse de l'hydroxyapatite est en général effectuée par précipitation en conditions basiques puis frittage à une température excédant les 1000°C. L'HA stœchiométrique est caractérisée par son rapport Ca/P de 1,67. Son analyse par spectroscopie infrarouge montre des bandes caractéristiques attribuées aux ions OH^- et au groupement phosphate ; et son diagramme de diffraction des rayons X correspond à une structure hexagonale (groupe P63/m) avec les paramètres de maille : $a = 0,9422 \text{ nm}$ et $c = 0,688 \text{ nm}$ (Le Geros 2002).[27]

Phosphate tricalcique synthétique (TCP, $Ca_3(PO_4)_2$) et hydroxyapatite (HAp , $Ca_{10} (PO_4)_6(OH)_2$) sont les céramiques à base de phosphate de calcium les plus importantes pour la production de soit des échafaudages denses et poreux pour la reconstruction osseuse [28]est aussi utilisé comme matériau de prothèse et d'implant[29]

Dans en particulier, le phosphate b-tricalcique (b-TCP) est l'un des biomatériaux les plus attractifs pour la réparation osseuse car il présente une excellente compatibilité biologique, ostéoconductivité et sécurité dans les tissus vivants [28].

II.1.4.2. Structure et propriétés

Une des formes les plus répandues du phosphate de calcium est l'hydroxyapatite (HAP). De formule chimique $Ca_{10} (PO_4)_6 (OH)_2$, elle appartient à une grande famille de composés isomorphes. L'hydroxyapatite phosphocalcique cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial P63/m) avec les paramètres cristallographiques suivants [Kay 1964] :

$$a = 9,418 \text{ \AA}, \quad c = 6,881 \text{ \AA}, \quad \beta = 120^\circ \text{C} \quad [30]$$

Le diagramme de diffractions des rayons X [JCPDS no 9-432] de l'HAP est reporté sur la figure I-9.

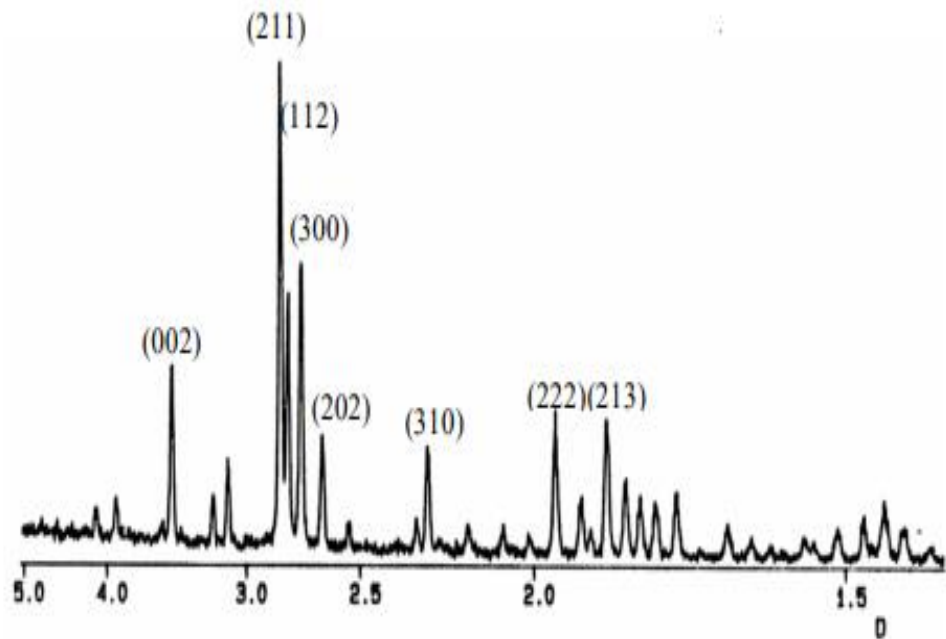


Figure I-9 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP

Le spectre IR de l'HAP est reporté sur la figure I-10.

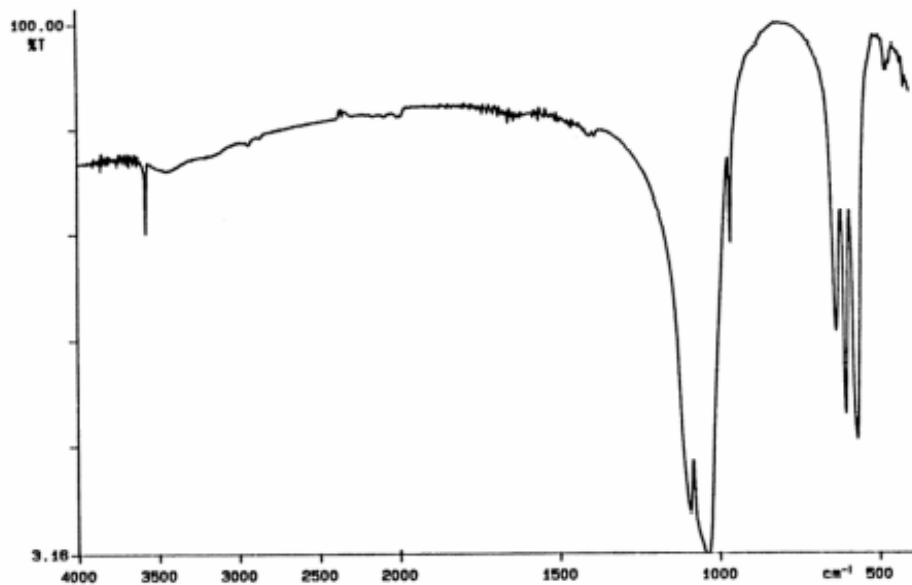


Figure I-10 : Spectre IR de l'HAP[30]

Les tétraèdres (PO_4) définissent le squelette de la structure apatitique. Contrairement aux deux autres sites (Ca) et (OH), aucune lacune n'a jamais été observée sur ces sites. Cette maille cristalline présente deux types de tunnels notés I et II, perpendiculaires au plan (001) (parallèles à l'axe Oz).[31]

Le tunnel de type I de diamètre égal a environ 2,5 Å est occupé par des cations Me (Me_1). Les sites de ces cations Me_1 , au nombre de quatre par maille, présentent une symétrie Ch. Ils sont placés sur les axes ternaires et sont entourés de neuf atomes d'oxygène (trois O(1), trois O(2) et trois O(3)) (figure I-11).[32]

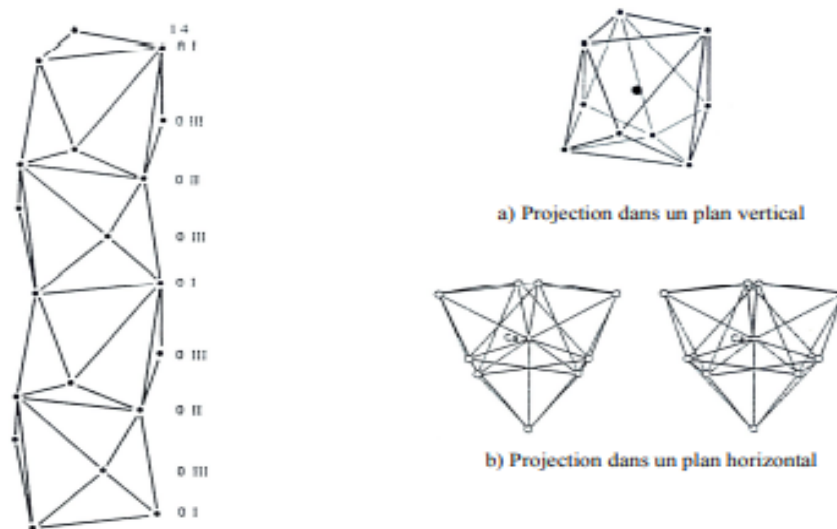


Figure I-11: environnement du calcium des sites I (cas de la fluoroapatite $Y = F$)

- Les tunnels de type I, de petit diamètre (environ 2,5 Å) sont occupés par des cations Ca^{2+} notés CaI qui sont au nombre de 4 par maille. Ils présentent une symétrie Ch et sont en coordinence 9 avec les atomes d'oxygène des tétraèdres PO_4 .

-Les tunnels de type II quant à eux ont un diamètre plus grand, compris entre 3 et 4,5 Å. Ils contiennent le reste des cations Ca^{2+} notés CaII, soit six cations par maille. Ces derniers sont situés en périphérie des tunnels et présentent une symétrie de type Cs. Ils forment des triangles équilatéraux à des côtes $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ décalés de 60° autour de l'axe sénaire hélicoïdal. De coordinence 7, ils sont entourés de six atomes d'oxygène des tétraèdres PO_4 et du groupement anionique OH^- . [31]

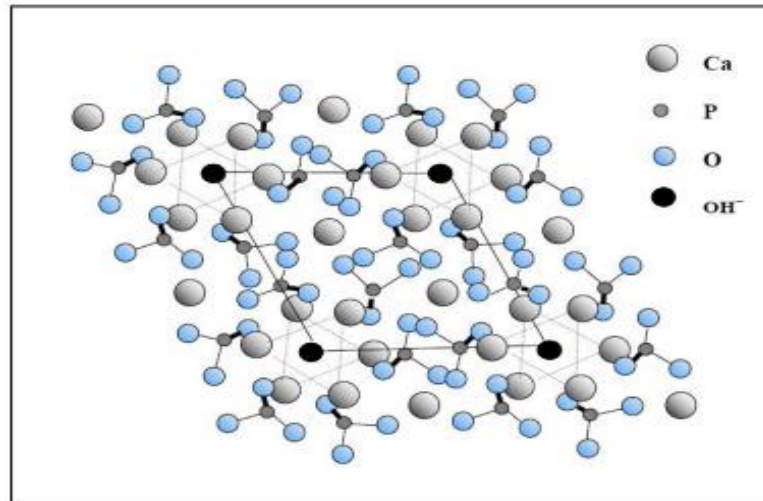


Figure I .12: Projection dans le plan de base (001) de la cellule élémentaire de l'hydroxyapatite [33]

Le tableau I-1 présente quelques paramètres thermo-physiques et mécaniques de l'hydroxyapatite.

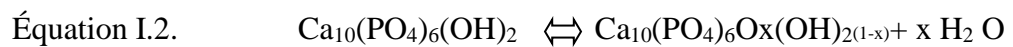
Paramètre	Température (K)	Valeur
Conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	283	0.72
	1352	2 .16
Chaleur spécifique ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	293-1300	766
($\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$)		0.15
Chaleur latente de vaporisation (kJ kg^{-1})	-	15.4
	-	1923
Point de fusion (K)	-	3.15
Densité théorique (g cm^{-3})	293	13.3
Expansivité thermique ($\times 10^{-6} \text{K}$)		13.3
Module d'Young (GPa)	1093	90
	-	3450
Dureté Knoop (MPa)	-	0.3
Coefficient de Poisson	-	50
Limite élastique (MPa)	-	
Contrainte résiduelle (MPa)	-	20-30

Tableau I .1: Paramètres thermo-physiques et mécaniques de l'HA [33]

II.1.4.4. Comportement à haute température.

Le cas $x=0$ correspond à la préparation de l'hydroxyapatite phosphocalcique. Les résultats, établis par de très nombreux auteurs sont bien connus. En fait quels que soient les produits de départ on sait que l'on obtient une hydroxyapatite à une température comprise entre 1000°C et 1200°C lorsque le mélange initial a pour rapport atomique $\text{Ca/P} = 1.67$. Pour obtenir une HA stoechiométrique et totalement hydroxylée, il est nécessaire de travailler sous pression de vapeur d'eau.

Au dessus de 1200°C , même en présence de vapeur d'eau, on observe l'élimination d'eau formée par condensation des ions hydroxyle et formation de l'oxyhydroxyapatite, selon la réaction :



Cette transformation est réversible et la cinétique de réaction est variable. Au dessus de 1250°C la quantité d'ions OH^- diminue et l'on devrait obtenir l'oxyapatite pure $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$.

A 1320°C intervient la décomposition thermique partielle de l'oxyapatite, avec la formation de α -TCP et de CaO :



Ces réactions sont réversibles et l'apatite décomposée à haute température peut être recomposée lors du refroidissement, pour autant que la vitesse de refroidissement soit assez lente. [34]

II.1.4.5. Domaines d'applications de l'HAP

Les propriétés de surface de l'hydroxyapatite (différents groupes fonctionnels de surface, charge de surface, caractère hydrophile et porosité) ont donné trois applications principales

II.1.4.5.1. Applications biologiques et médicales

en effet , l'hydroxyapatite est le matériau de base utilisé pour l'implantation de tissus durs au remplacement des tissus osseux ou des dents ; et ce grâce à sa bonne affinité aux tissus naturels et son caractère moulable . Encore plus , il est possible même d'adresser une molécule thérapeutique (antibiotique , polypeptide ou anti - inflammatoire) vers le tissu osseux en la fixant au préalable sur l'hydroxyapatite à implanter , ces molécules ne se libèrent de l'implant qu'après son durcissement (Yamamoto & Okonogi , 1999) [35]

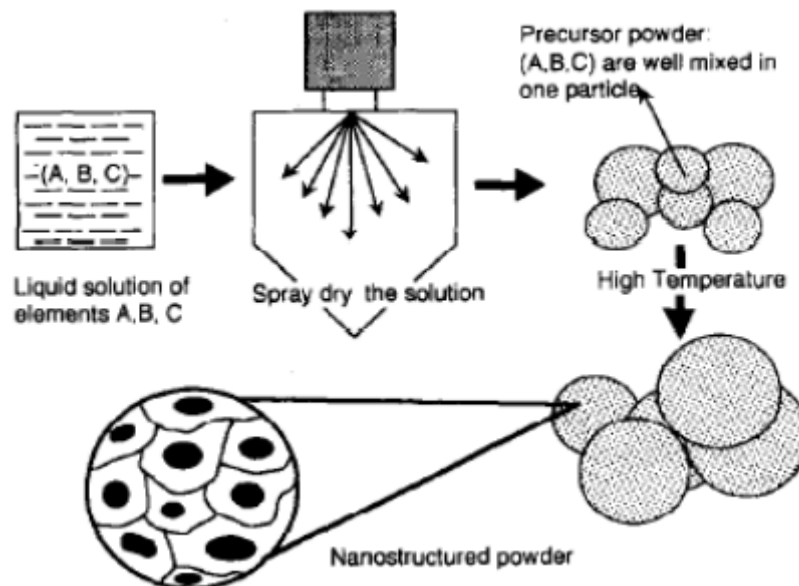


Figure I.13 : schéma illustratif de processus de synthèse des nanocristaux d'hydroxyapatite par la technique pyrolyse - spray (Luo et Nich , 1995)

I.1.4.5.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie

Les HAp sont des matériaux qui sont également étudiés en archéologie et en paléontologie. L'analyse des HAp provenant de restes humains ou animaux (dents, os), permet une reconstitution des modes d'alimentation de l'époque en question, et par là même de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat. En effet il a été prouvé que le rapport strontium sur calcium (Sr/Ca) permet d'identifier le type d'alimentation de l'animal et permet même de faire le distinguo entre carnivores, herbivores et omnivores. De la même façon, il est reporté que la quantité et la répartition (site A ou B) des carbonates au sein de ces apatites fossiles doit permettre d'identifier, en étudiant les ratio isotopiques de ces carbonates, la nature des plantes ingérées par les animaux, et là encore et donc d'en déduire des données climatologiques de l'époque à l'endroit où ils vivaient.[36]

II.1.4.5.3. Application dans le domaine environnement

Les hydroxyapatites ont aussi montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués , ainsi , les cations métalliques tels que Cu , Zn²⁺ , Pb²⁺ , Cd²⁺ * sont adsorbables (Chen et al , 1997) , (Coram et al , 2007) ; aussi les molécules Anioniques tels que les sélénites radioactives (SCO) sont bien adsorbées (Montal RIVER ALL 1999)[35]

II.1.4.5.4. Autres applications :

un exemple est l'emploi de l'hydroxyapatite comme catalyseur hétérogène nano-structuré pour les réactions d'oxydation, grâce à l'incorporation de cations tels que le Ru et la La (Aissa et al., 2009). Notons aussi son utilisation en tant qu'adsorbant dans la chromatographie séparative (Sheha, 2007) [35]

I.1.5. Le frittage des argiles

I.1.5.1. Définition du frittage

On peut dire d'une manière générale que le frittage est un procédé qui permet de réaliser des pièces à partir de poudres plus ou moins fines. Le terme frittage peut être défini d'une façon simplifiée et générale comme le traitement thermique conduisant à la formation de liaisons solides entre grains d'un comprimé, sans fusion totale de celui-ci (figure I-14). Ces « soudures » entre grains pouvant ou non s'accompagner d'une densification et de l'élimination de la porosité.

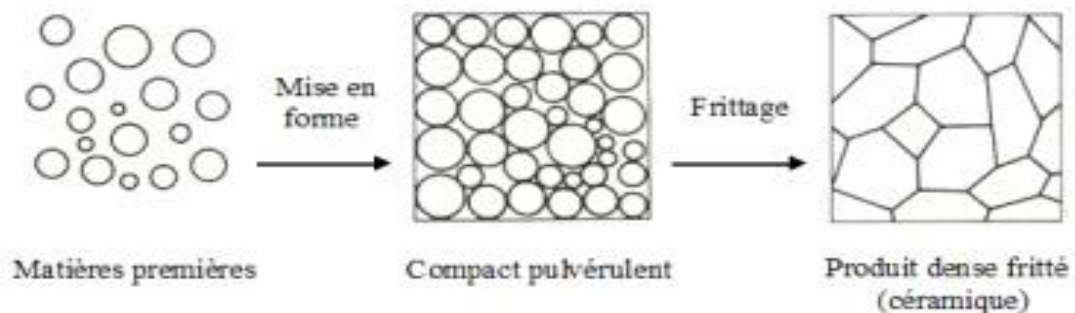


Figure I-14 : Schéma illustrant le frittage densifiant [37]

Le comportement au frittage, les mécanismes élémentaires et leurs conséquences sur la microstructure et les propriétés des pièces céramiques dépendent des caractéristiques et de la microstructure des corps crus, de l'atmosphère, de la pression, de la température et de la vitesse du traitement thermique de frittage.

Il est admis généralement que le frittage se déroule en trois étapes : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. Dans quelques cas, une étape « zéro » est mentionnée, il s'agit du stade de formation presque instantanée des cous (ou des ponts de raccordement) lors du chauffage des contacts entre particules.

On distingue trois types de frittage :

- Le frittage en phase liquide
- Le frittage visqueux
- Le frittage en phase solide [10]

I.1.5.2 Frittage en phase liquide

Pour ce type de frittage, (figure I-15), les compositions des matières de base et les températures sont choisies de façon qu'une phase liquide se forme durant le processus ce qui conduit à une solubilité partielle appréciable de la phase solide et de son mouillage. En conséquence, une diffusion importante qui mène à un frittage rapide et une densification totale.

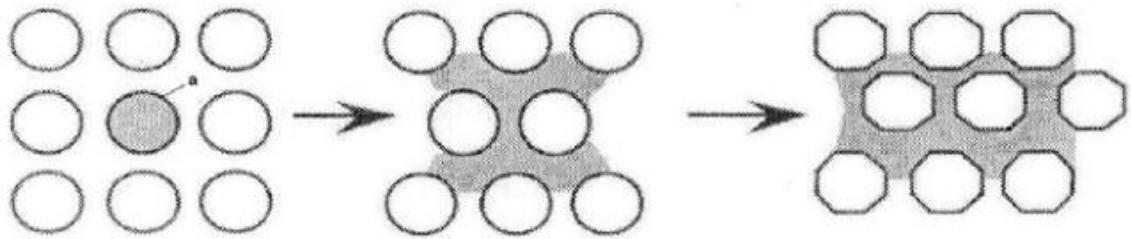


Figure I.15 : Frittage en phase liquide, a) phase susceptible de former la phase liquide

[10]

Le frittage en phase liquide est le processus de choix majeur en technologie des céramiques. Les mécanismes qui gouvernent ce frittage sont :

- Le réarrangement des particules sous l'effet des forces capillaires et le remplissage des pores par la phase liquide.
- La précipitation causée par le gradient de potentiel chimique, aux points de contact des particules, d'où de nouvelles solutions de précipitation marquées par le retrait et la densification de la céramique.
- Le frittage en phase solide qui déclenche une fois le squelette est formé et le frittage en phase liquide est terminé. Ce frittage est marqué par une chute considérable de la vitesse de densification.

La figure I-16 donne la courbe de retrait général lors du frittage en phase liquide.[10]

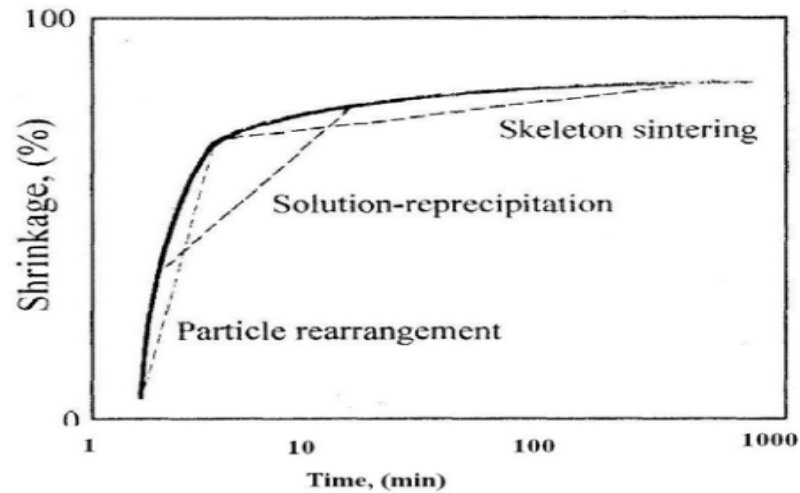


Figure I.16 : Courbe de retrait général lors du frittage en phase liquide.

I.1.5.3 Frittage en phase solide

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants restent à l'état solide et la densification résulte alors de la soudure et du changement de la forme des grains. La densification, lorsqu'elle a lieu au cours du frittage en phase solide, se produit en trois étapes d'après la courbe isotherme de l'évolution de la densité relative en fonction du temps (figure I-16) :[38]

- la formation des ponts entre les grains qui se termine vers une densité relative de 0,65
- l'élimination de la porosité ouverte qui se déroule entre des valeurs de densité relatives de 0,65 et 0,92
- l'élimination de la porosité fermée jusqu'à la fin du frittage, cette dernière étape est la plus difficile.[39-40]

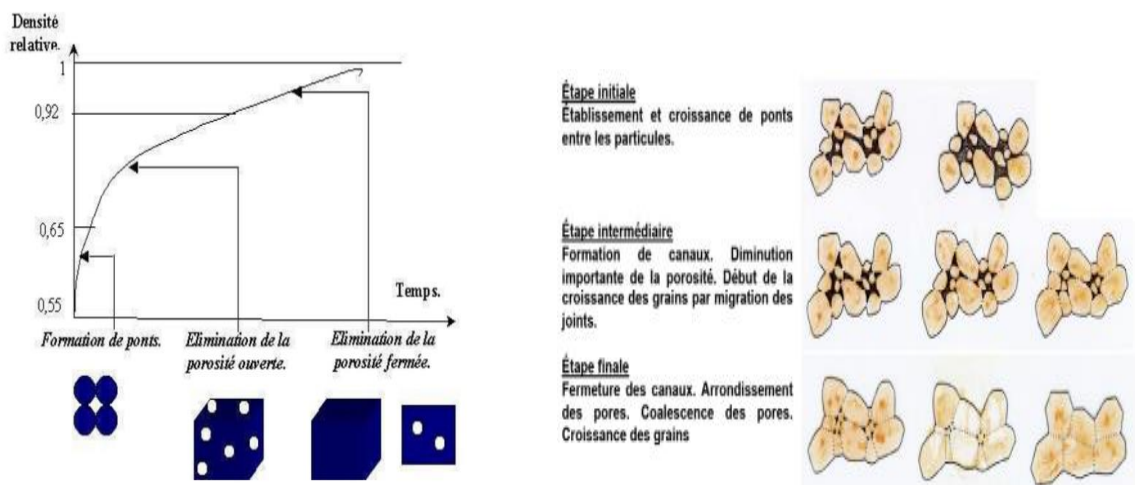


Figure I.17: Représentation schématique des étapes du frittage en phase solide.[40]

Plusieurs mécanismes de transport de la matière vers le pont peuvent intervenir lors de la première étape du frittage:

les transports gazeux par évaporation-condensation ou par diffusion gazeuse qui conduisent la matière de la surface des grains vers le pont ;

- la diffusion superficielle de la matière issue de la surface des grains.
- la diffusion en volume de la matière issue de la surface des grains.
- la diffusion en volume de la matière issue des joints de grains.
- la diffusion aux joints de grains de la matière issue des joints de grains.
- la déformation plastique dans le volume.

Dans tous les cas, les transports gazeux et les transports superficiels conduisent à une simple consolidation de la pièce tandis que les diffusions en volume et aux joints de grains permettent en plus une densification de la pièce.[4]

I.1.5.4. Frittage par flux visqueux

Dans certains cas, le frittage de produits céramiques se fait par flux visqueux. En effet, si lors du traitement thermique il se forme une grande quantité de phase amorphe de viscosité relativement faible (entre 10^9 et 10^4 dPa.s) sans présence de phase liquide, la densification se fait par déplacement de toute la matière (écoulement visqueux) et la vitesse de ce mouvement dépendra de la viscosité de la phase amorphe impliquée. C'est le cas du kaolin pur jusqu'à 1500°C et de nombreuses céramiques élaborées à partir de matières premières. Argileuses Divers modèles, dont les principaux sont décrits ci-dessous, ont été développés pour décrire le frittage en flux visqueux.[41]

REFERENCES

- [1] F. chouia ; determination des parametres cinetiques des ceramiques a base de kaolin-phosphate ;Thèse de doctorat ; universite mohammed seddik benyahia - jijel ; (2016)
- [2] N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, et l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint, (2012).
- [3] O. Bouras, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2003).
- [4] m.r.boudchicha, etude de la cristallisation et des proprietes mécaniques et diélectriques de céramique prepares à partir de kaolin- dolomite, these de doctorat, université el-hadjlakhder- batna, algerie, 2010
- [5] j. beauchamp ,université de picardie jules verne ;pédologie ;les argiles ;15 octobre 2005
- [6] J. Hadi, Influence de la cristalochimie des argiles sur le potentiel redox de leur fer structural, Thèse de doctorat, l'Université de Grenoble, France, (2006).
- [7] N. EL YAKOUBI; Potentialités d'utilisation des argiles marocaines dans l'industrie céramique : cas des gisements de Jbel Kharrou et de Benhmed (Meseta marocaine occidentale) Thèse de doctorat ; universite mohammed v-agdal ; (2006)
- [8] E. N. Paineau ; transitions de phases dans les argiles . influence de la mineralogie et de la morphologie . comportement sous ecoulement et sous champs ; Thèse Présentée à par l'Institut National Polytechnique de Lorraine ; 2011
- [9] M. Chretien, Compréhension des mécanismes de retrait-gonflement des sols argileux : approche sur site expérimental et analyse de sinistres sur constructions individuelle, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France, (2010).
- [10]H. Bounib, Elaboration et caractérisation microstructurale et mécanique des réfractaires a base de kaolin DD3 et la dolomite (5-20% poids), Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie, (2013).
- [11] C. Truche, Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les soles expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2010).

- [12] F. Gridi-Bennadji, Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2007).
- [13] J. A. Mbey, Films composites amidon de manioc-kaolinite : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, (2013)
- [14] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles, Masson, Paris (1982)
- [15] A. Esharghawi, Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS, Thèse de docteur, Université de Limoges, France, (2009).
- [16] Fireclay, Oct. 2005, <http://www.mineralsuk.com/britmin/mpffireclay.pdf>
- [17] C. Bich, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2005).
- [18] S. Deniel, Elaboration et caractérisation de céramiques texturées de mullite à partir de phyllosilicates, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2009).
- [19] N. Aklouche, Préparation et étude des composites cordiérite et anorthite, Thèse de doctorat, Université de Mentouri –Constantine, Algérie, (2009).
- [20]. M. Sayed Hassan, "Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz ", Thèse de doctorat, Lorraine, (2005).
- [21] R. Bahia ; Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh ; Thèse de Doctorat ; université m'hamed bougara-boumerdes ; (2013)
- [22] P. Bariand, F. Cesbron et J. Geffroy, "Les minéraux : leurs gisements, leurs associations" ; Minéraux et Fossiles ; (1977)
- [23] J. Yuan, W. L. Garforth, R.J. Pruett, Influence of dispersants on the solubility of calcined kaolin, Appl. Clay Sci. (1998).
- [24] A. Mecif, Elaboration et étude des réfractaires à Base de Mullite et du Zircon, Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine, Algérie, (2010).
- [25] K. L. Konan, C. Peyratout, A. Smith, J. P. Bonnet, S. Rossignol, S. Oyetola, Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions, J. Colloid. Interface. Sci, (2009).

- [26] L. Obadia, Synthèse et caractérisation de phosphate de calcium d'intérêt biologique : - Structure et propriétés de phosphate tricalcique β dopés au sodium – Formation d'apatites non stœchiométriques par hydrolyse de phosphate dicalcique dihydraté, Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, (2004).
- [27] H. Autefage, Rôle osteoinducteur d'un revêtement d'apatite carbonatée nanocristalline sur des céramiques de phosphate de calcium biphasique, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009).
- [28] I. Cacciotti, A. Bianco, High thermally stable Mg-substituted tricalcium phosphate via precipitation, Ceram. Inter, (2011).
- [29] A. EL HAMIDI, Etude de l'interaction du cuivre (II) avec le phosphate de calcium dihydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Application à la dépollution des eaux ; thèse de doctorat ; (2013)
- [30] M. Banu ; mise en forme d'apatites nanocristallines : ceramiques et ciments ; thèse présentée pour obtenir le titre de docteur de l'institut national polytechnique de toulouse ; (2005)
- [31] M. PALARD ; synthese et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatees ; these pour obtenir le grade de docteur de l'université de limoges ; (2007)
- [32] D. Marchat ; fixation du cadmium par une hydroxyapatite osphocalcique – etude cinetique et thermodynamique ; these pour obtenir le grade de docteur de l'universite de limoges ; (2005)
- [33] L. CHETIBI ; Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite /MWCNTs/TiO₂/Ti ; these de Doctorat en Sciences En Physique ; université constantine 1 ; (2014)
- [34] R. N. Borşa, Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2008).
- [35] S. KADOUCHE ; utilisation des biomateriaux dans le traitement des eaux ; Thèse de doctorat ; Université Mouloud mammeri ; (2013)
- [36] M. Sarah DIALLO-GARCIA ; Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs ; soutenue ; thase de doctorat de l'universite pierre et marie curie ; (2012)

[37] P. Pialy, Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2009).

[38] A. Nouara , Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures pérovskite complex de type $\text{Ca}_{1-x}\text{AXTi}_{1-y}\text{ByO}_3$ (A=Sr, B=Zr,...), Thèse de doctorat, Université de Tizi Ouzou, Algérie, (2011).

[39] H. Belhouchet, Elaboration et caractérisation d'un composite à dispersoïdes à base d'alumine et de zircon, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie, (2008).

[40] J. Jacot, A. Dufaux, Frittage, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, France, (2010).

[41] N. K. Lecomte Gisèle Laure, Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2004).



**Chapitre II:
Matériaux et méthodes
de caractérisation**

II.1. Matériaux

Le matière premières utilisées dans la partie expérimentale ont été préparés à partir du mélange de deux matières ; sont de matière argileuse locales de type kaolinite, référencées DD2 et le phosphate naturel PN .

II.1.1. Kaolin (DD2)

Le kaolin sont extraites des carrières du Djebel Debbagh à l'ouest de Guelma dans un lieu de coordonnées géographiques (36°31'52 N et 7°16'03 E) situé à l'est de l'Algérie. Cette région est un ancien bassin d'effondrement, longtemps fermé, où s'est entassé un ensemble varié de sédiments allant du miocène au quaternaire [1]. La région de Djebel Debbagh est une unité tertiaire formant un anticlinal au sommet duquel se trouvent de nombreux karsts contenant des argiles [2].

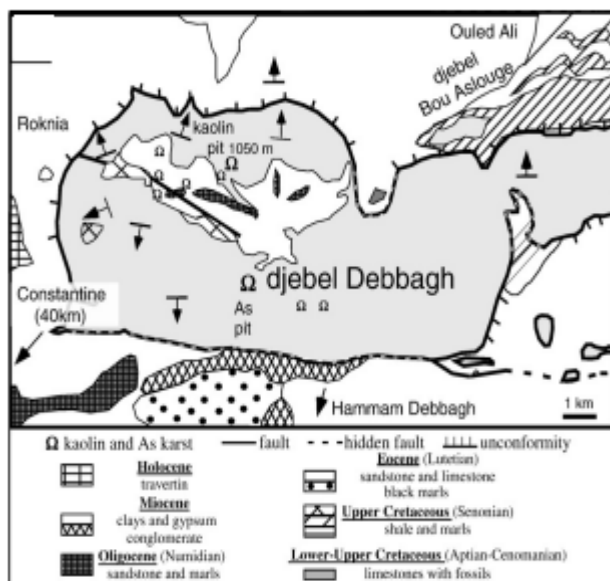


Figure II.1. Position du gisement dans l'anticlinal. [In renac et al (2009)].

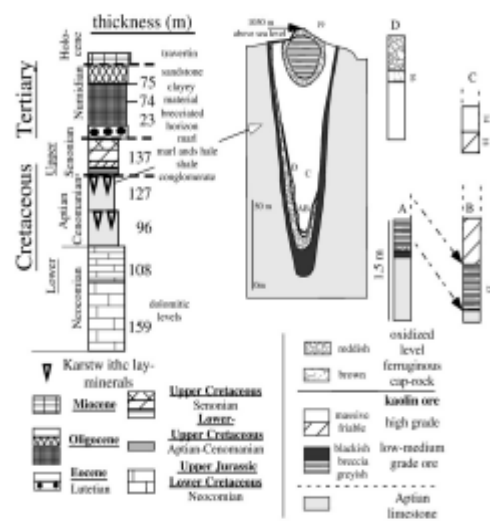


Figure II.2. Coupe d'un des karst (Sonarem, 1978) du gisement de Djebel Debbagh riche en hallosite . [In renac et al (2009)].

L'analyse chimique par spectroscopie de fluorescence X a donné la composition chimique du kaolin (DD2). La kaolinite a été pulvérisée et la poudre obtenue a été exposée sur un appareil de diffraction des rayons X dans les conditions expérimentales suivantes : angle de diffraction $2\theta = 10^\circ$ et maximum $2\theta = 60^\circ$, tension $V = 35 \text{ kv}$ et intensité de courant $30 = \text{mA}$, vitesse de balayage est : $v = 37,5^\circ/\text{min}$, longueur d'onde

monochromatique des rayons X du cuivre cathodique $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, et la formule chimique définissant les éléments constitutifs du kaolin est : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Le kaolin DD2 est blanc, de faible dureté et riche en alumine. Le tableau II.1 donne la teneur en différents oxydes présents dans le kaolin DD2. [3]

Éléments (mass.%)	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	L.O.I
DD2	45.52	38.75	0.18	0.04	0.05	0.03	15.15

Tableau II.1 : Composition chimique de Kaolin (DD2)

Le spectre de DRX de kaolin (figure II.3) ne présente pas d'impuretés minéralogiques mais seulement des pics de kaolinite.

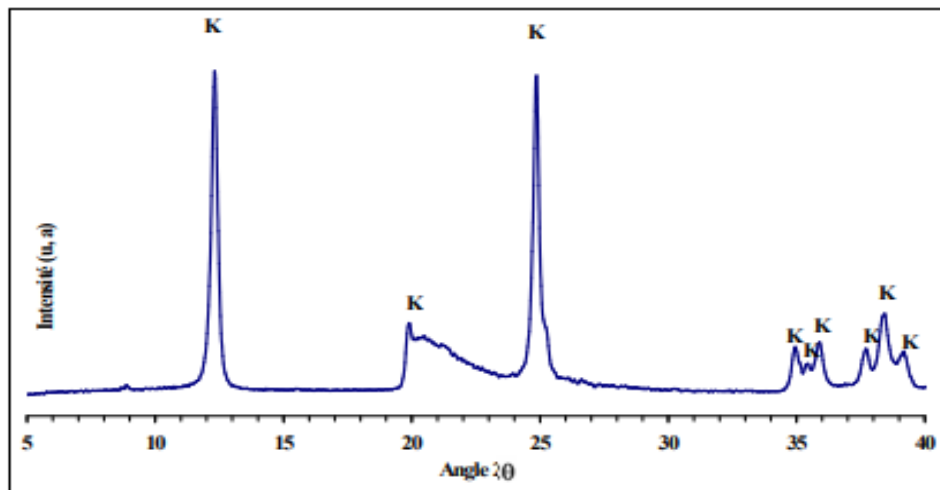


Figure II.3: Diagramme DRX du kaolin DD2 (K : Kaolinite)[4]

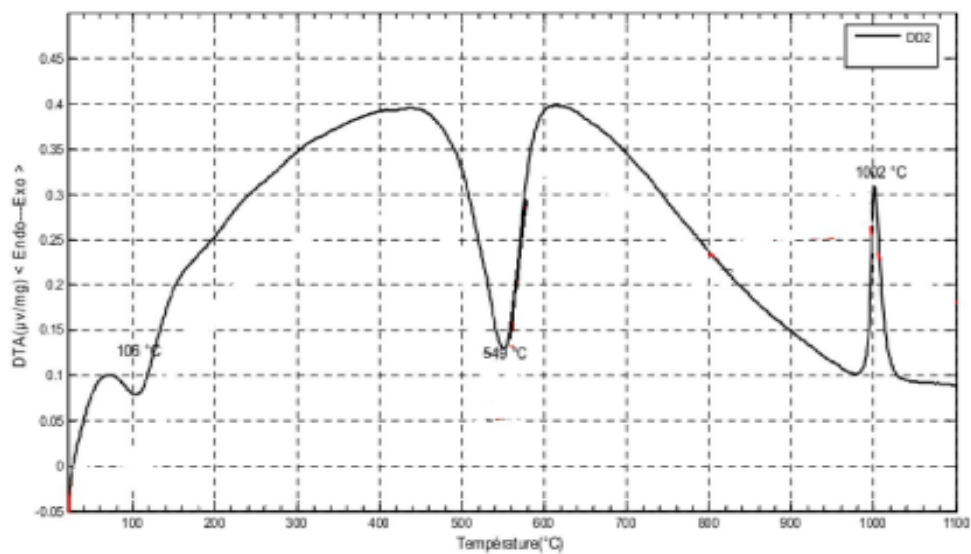


Figure II.4: Analyse thermo-différentielle (ATD) du kaolin DD2

La courbe ATD montre que le pic endothermique à 106 °C correspond au départ de l'eau adsorbée, un autre pic à 509,14 °C doit être attribué à la déshydroxylation de la kaolinite, et le pic exothermique à 1002 °C correspond à la mullite primaire ou nucléation de mullite [3].

II.1.2. Phosphate naturel (PN):

Les phosphates de la région du Djebel Onk, située au Sud-Est de l'Algérie, font partie d'une succession de strates sédimentaires formées à la fin de l'ère Crétacé-Eocène. Le Djebel Onk est un massif montagneux calcaire, long d'une vingtaine de kilomètres. Il comprend plusieurs secteurs ou formations phosphatées dont le Kef Es Sennoun, objet de cette étude. Elle présente une couche de phosphate aux caractéristiques assez constantes et homogènes sur toute l'étendue de la couche reconnue, soit sur une surface de ~3,16 km² (3,5 km de longueur et 0,9 km de largeur) [3-5] (figure II.5) Les gisements de phosphates de la région de Djebel Onk sont d'âge Thanétien supérieur. La couche phosphatée a une épaisseur de l'ordre de 30 m [6] Seules quelques fines entretoises stériles (dolomite). Ce minerai beige clair est constitué de trois sous-couches bien distinctes chimiquement, posant la question d'une éventuelle exploitation sélective [4].

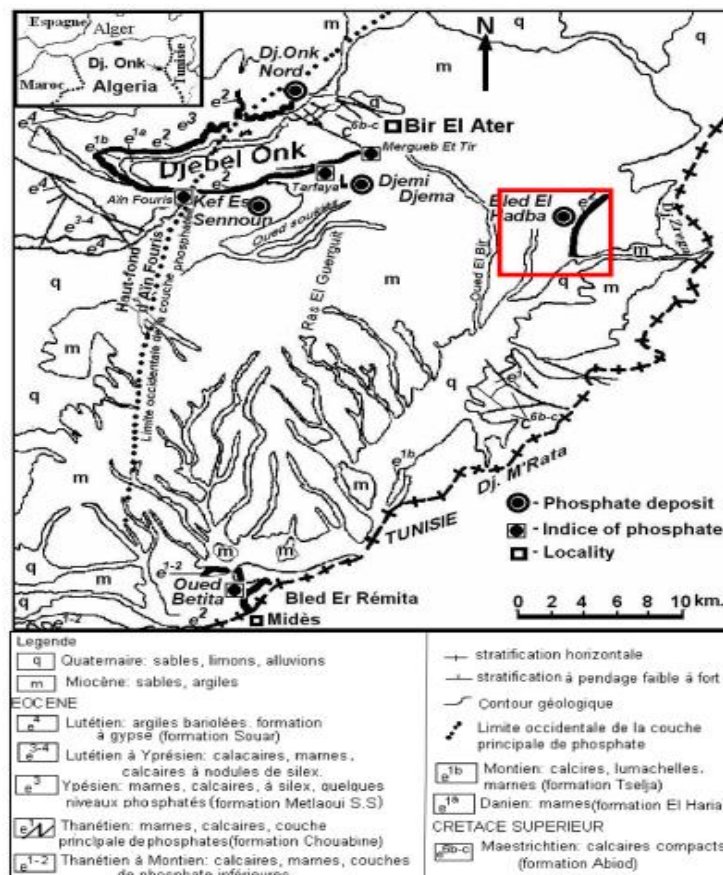


Figure II.5 : Carte géologique de la zone de Bled El Hadba [7].

Les compositions chimiques et la morphologie des grains des matières de départ sont donnés dans le tableau II.2 et la figure II.5, respectivement.

Eléments (mass.%)	SiO_2	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	Fe_2O_3	Na_2O	SO_3	K_2O	MgO	<i>L.O.I</i>
PN	02,30	0,41	53,16	26,74	0,69	0,85	3,26	0,10	0,75	11,74

Tableau II.2 : Composition chimique de Phosphate Naturel (PN).

La morphologie de phosphate naturel présente une répartition régulière des agglomérats où les plus grandes sont formées par des petits grains (figure II.6)

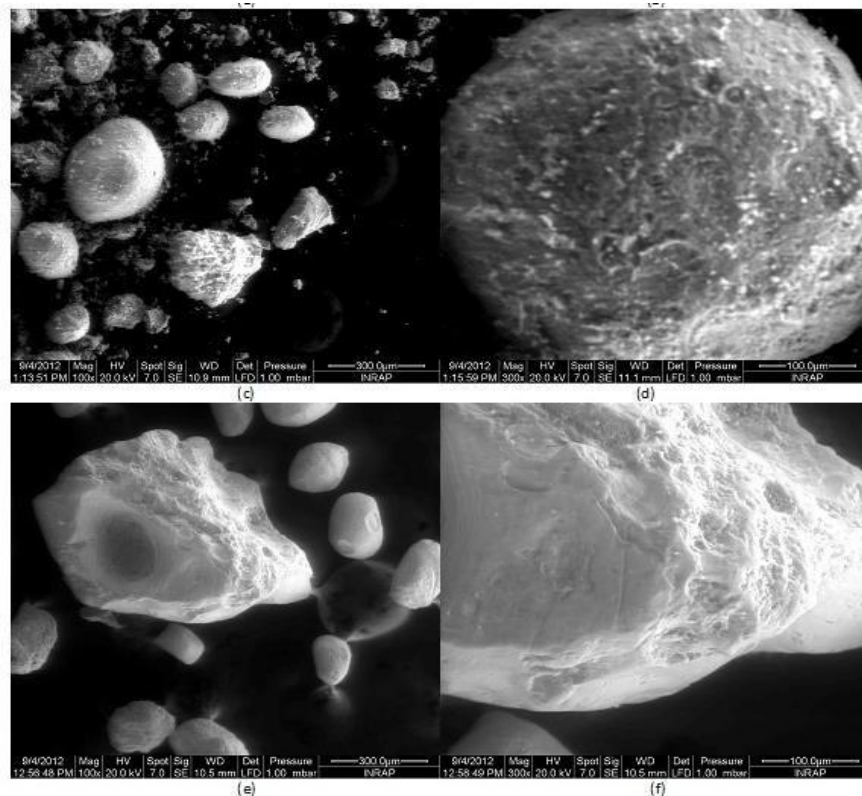


Figure II.6 : Micrographie de la fraction des phosphates d'Oum El Khecheb, prise au MEB avec deux zooms différents (100 et 300 µm)[8]

Les diagrammes de diffraction des rayons X de phosphates natifs traités à différentes températures pendant 2 heures (Figure. II.7) montrent que la phase principale est l'hydroxyapatite. L'intensité de HAp augmente avec la température jusqu'à 1200 °C et diminue à 1400 °C en raison de la dissolution partielle de cette phase.[4]

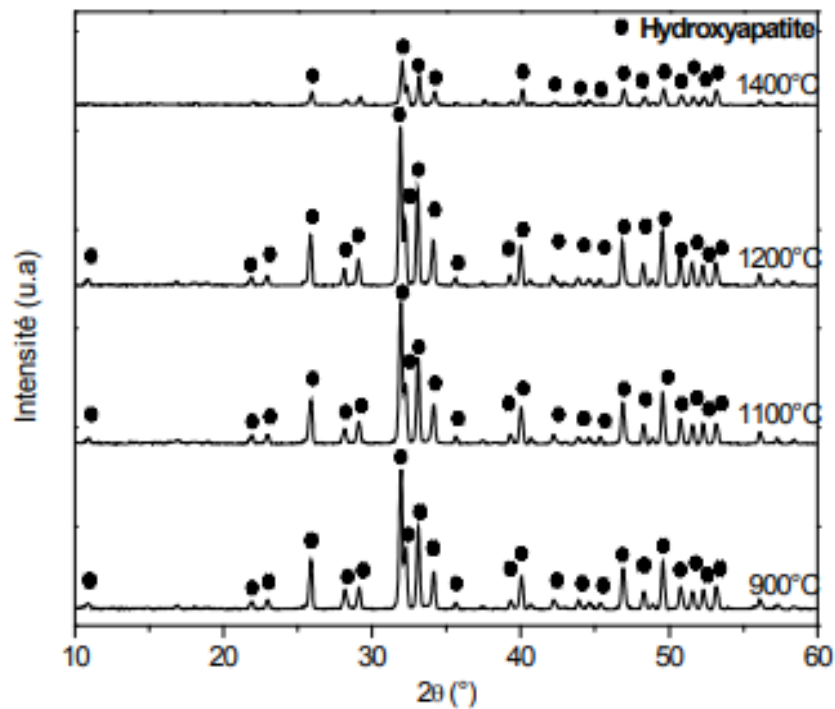


Figure II.7 : Diagramme DRX($\lambda\alpha$ Cu) du Phosphate Naturel (PN) fritté à différentes températures pendant 2h.

II.2 Préparation des échantillons

Sept compositions ont été préparées en faisant varier le pourcentage en poids de kaolin de 20 % à 80 % par incréments de 10 %. Ceux-ci sont nommés 20K, 30K, 40K, 50K, 60K, 70K et 80K

II.2.1. Broyage en milieu humide

Les matières premières sont ensuite mélangées et broyées pour homogénéiser le mélange, et Augmente la réactivité de la poudre. Les deux principales méthodes de broyage sont le broyage dans un bocal et usé.

Le broyage en pot nécessite l'utilisation de billes en acier ou en zircone. Pots inclus La matière première et les balles sont mises en rotation à l'aide d'un système appelé rouleauxLe « retourneur de bocaux » (Figure. II.8). Le broyage a été réalisé par broyage de la poudre avec des billes de zircone 15 (diamètre 15 mm).

Le meulage par abrasion nécessite également l'utilisation de billes en acier inoxydable ou en zircone (volume de 250 ml).

Des expériences de broyage à billes ont été réalisées à l'aide d'un broyeur planétaire à billes (Fritsch P6) à 250 tr/min pendant 5 h. [04-11]

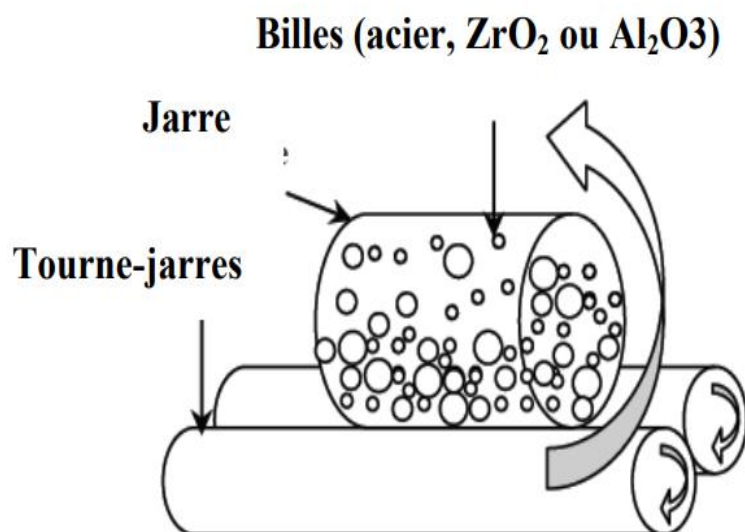


Figure II.8. Schéma d'un système de broyage en jarres [11].



Figure II.9 : Broyeur planétaire (Fritsch P6). [12]

Échantillons	20K	30K	40K	50K	60K	70K	80K
Quantité d'eau (ml)	26	30	34	38	42	46	50

Tableau II.3 : Quantité d'eau distillé ajouté au mélange.

II.2.2. Séchage, tamisage et mise en forme des échantillons

La poudre pulvérisée a été séchée à 110 °C en une poudre et tamisée à travers un tamis de 63 μm , puis compactée à l'aide d'une presse à froid uniaxiale à une pression de 75 MPa (Figure II.10). Des éprouvettes cylindriques d'un diamètre de 13 mm et d'épaisseurs allant de 5 à 6 mm ont été réalisées. Les comprimés comprimés ont été chauffés à 800°C à une vitesse de 1°C/min pour éviter la rupture de l'échantillon.[4]



Figure II.10 : Appareil de pressage uni-axiale . [13].

II.2.3. Frittage

Afin de déterminer la température de frittage optimale initiale, les pastilles sont frittées à différentes températures entre 1000 et 1400 °C à 50 °C pendant 2 h puis refroidies dans une étuve. De celle-ci, on constate que la vitesse de chauffage est restée constante et égale à 10°C/min.

II.3. Méthodes de caractérisation

II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction des rayons X pour l'étude des matériaux peu cristallisés. De son apparition à la fin du siècle dernier jusqu'aux guerres mondiales, il a été principalement utilisé en chimie organique. Pour l'observation des minéraux et des roches, son développement n'a commencé que dans les années 1950, et la méthode de

transmission est généralement utilisée pour la mesure. Quelle que soit leur disposition, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leurs positions d'équilibre. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences caractéristiques varient selon la nature du type de connexion. Après irradiation, ces oscillateurs sont excités et absorbent l'énergie électromagnétique lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système. La spectroscopie infrarouge En identifiant les bandes d'absorption présentes sur le spectre, les propriétés chimiques des produits minéraux peuvent être reconstituées. La transmittance T en % s'exprime en fonction de la fréquence U en cm^{-1} [14].

Les groupes fonctionnels chimiques ont été étudiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) sur un Shimadzu Corporation FT-IR 8300 E dans la gamme des nombres d'onde ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$).

II.3.2. Analyses thermique différentielle (ATD)

Les poudres ont été soumises à une analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant Setaram Setsys 16/18 (figure II.11). Nous avons utilisé une vitesse de chauffe égale $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence chimiquement inerte. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon, fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement [1].

L'Analyse Thermo- Gravimétrique (ATG) consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

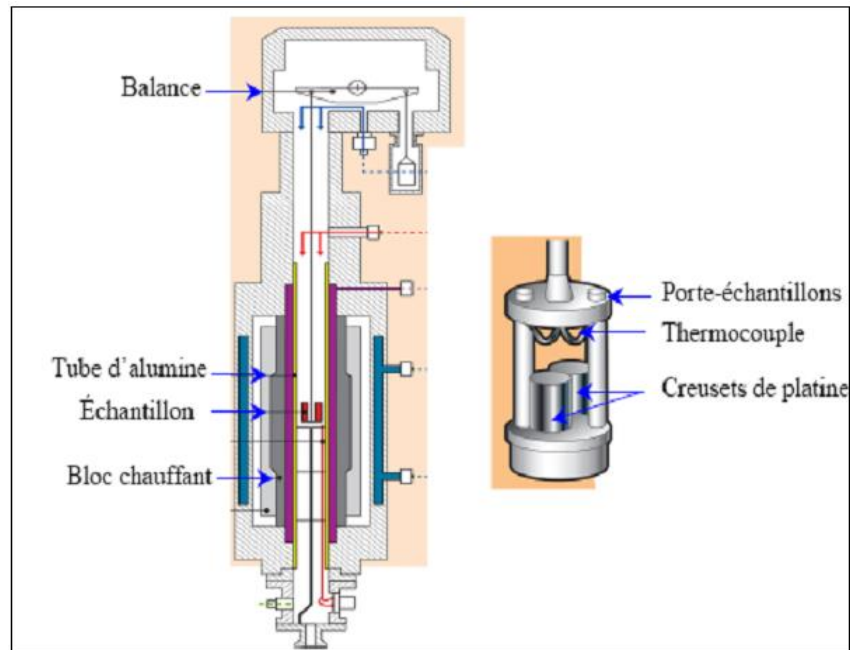


Figure II.11 : Schéma représentatif d'un dispositif ATD-ATG couplé. [1]

II.4. Détermination de l'énergie d'activation :

II.4.1. Non isotherme

La détermination des paramètres cinétiques et principalement de l'énergie d'activation, s'appuie sur différentes méthodes. Parmi ces modèles, citons ceux de Kissinger et Ozawa et Bennet et de Boswell que nous avons utilisés car ils permettent d'effectuer les calculs des paramètres cinétiques [15].

II.4.1.1. Théorie de Kissinger

La théorie de Kissinger est principalement adaptée aux études de cristallisation réalisées par Analyse Thermique Différentielle (ATD) ou par étude de Calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Différentiel Scanning Calorimétrie) [16]. La température varie linéairement avec le temps à une vitesse d'échauffement connue [4, 15,16]:

$$\phi = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

L'équation de base a été proposée par Kissinger et est donnée par l'équation [16] :

$$\ln\left(\frac{\phi}{Tp^2}\right) = -\left(\frac{Ea}{RTp}\right) + C \quad (\text{II.2}) \quad [17]$$

Où T_p est la température correspondant à la température de vitesse de cristallisations/ou réaction maximale (correspondant à la température de pic de cristallisation d'analyse ATD ou de DSC), E_a l'énergie d'activation de la cristallisation, R la constante des gaz parfaits et C une constante. Les valeurs des énergies E_a sont obtenues graphiquement par le traçage de la fonction $[\ln(\phi/Tp^2)=f(1/Tp)]$ donne une droite de pente $(-E/R)$.

II.4.1.2. Théorie d'Ozawa

- Une version simplifiée de cette équation a par la suite été proposée par Ozawa.

Pour calculer l'énergie d'activation on a utilisé cette méthode isoconversionnelle d'Ozawa qui est très répandue et basée l'évolution de la température T_p du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse ϕ de chauffage, et qui est définie par la relation suivante [15]:

$$\ln(\phi) = -\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) + C \quad (\text{II.3})$$

Où T_p est la température correspondant à la température de vitesse de cristallisations/ou réaction maximale (correspondant à la température de pic de cristallisation d'analyse ATD ou de DSC), E_a l'énergie d'activation de la cristallisation, R la constante des gaz parfaits et C une constante. Les valeurs des énergies E_a sont obtenues graphiquement par le traçage de la fonction $[\ln(\phi)=f(1/Tp)]$ donne une droite de pente $(-E/R)$. [16]

II.4.1.3. Théorie de Boswell

- Cette Méthode est définie par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\phi}{Tp}\right) = -\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) + C \quad (\text{II.4})$$

Elle est aussi basée sur l'évolution de la température T_p du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse ϕ de chauffage, la courbe $[\ln(\phi/Tp)=f(1/Tp)]$ donne donc une ligne droite avec une pente égale à $(-E_a/R)$. L'énergie d'activation E_a , est obtenue à partir de la pente du droit en fonction de $(1000/Tp)$ [16].

II.4.1.4. Théorie d'Augis et Bennett:

L'autre méthode d'analyse des données DTA, proposée par Augis et Bennett, utilise la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\phi}{(T_p - T_0)}\right) = -\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) + C \quad (\text{II.5}) \quad [18]$$

Elle est aussi basée sur l'évolution de la température T_p du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse ϕ de chauffage, la courbe $[\ln(\phi/(T_p - T_0)) = f(1/T_p)]$ donne donc une ligne droite avec une pente égale à $(-E_a / R)$. L'énergie d'activation E , est obtenue à partir de la pente du droit en fonction de $(1000 / T_p)$ [18]

REFERENCES

- [1] A. Mecif, Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon, Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine, Algérie, (2010).
- [2] N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, et l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint, (2012).
- [3] F. chouia ; determination des parametres cinetiques des ceramiques a base de kaolin-phosphate ;Thèse de doctorat ; universite mohammed seddik benyahia - jijel ; (2016)
- [4] A. Mecif, Elaboration et étude des réfractaires à Base de Mullite et du Zircon, Thèse de doctorat , Université Mentouri – Constantine, Algérie, (2010).
- [5] N. Bezzi, T. Aïfa, S. Hamoudia, D. Merabet, Trace elements of Kef Es Sennoun natural Phosphate (Djebel Onk, Algeria) and how they affect the various Mineralurgic modes of treatment, Proc. Eng. (2012).
- [6] Z . Graba , S. Hamoudi , D. Bekka, N. Bezzi ,R. Boukherroub, Influence of adsorption parameters of basic red dye 46 by the rough and treated Algerian natural phosphates, J. Ind. Eng. Chem, 25, (2015).
- [7]https://www.researchgate.net/publication/317958558_Typologie_geochimique_et_geostatistique_des_minerais_de_phosphates_du_gisement_de_Bled_El_Hadba_-_Djebel_Onk_Algerie_Orientale_-_Memoire_de_Magister_1st_Post-Graduation
- [8] Kh. Boughzala; Etude des propriétés physico-chimiques du phosphate naturel du gisement d'Oum, El Khecheb : traitement et valorisations des co-produits de ce procédé ; Institut Supérieur des Etudes Technologiques de Ksar Hellal, Tunisie ; RHAZES: Green and Applied Chemistry, Vol. 11, (2021) .
- [9]https://www.researchgate.net/publication/350641145_Effect_of_High_Temperature_on_Composite_Mortars_Containing_Hazardous_Expanded_Polyvinyl_Chloride_Waste
- [10] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslem, H. Arkoub, Caractérisation physico-chimique du minéral de phosphate de Bled el Hadba – Tebessa, J. Ann. Chim. Sc. Mat, (2001).
- [11] N. Aklouche, Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite, Thèse de doctorat, Université Mentouri –Constantine, Algérie, (2009).
- [12] <http://www.afrimesure.com/produit/broyeur-planetaire-pulverisette-7-classic-line/>
- [13]<https://www.chuanghelab.com/manual-hydraulic-press/40-ton-manually-tablet-press-machine.html>
- [14] C. Bich, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2005)
- [15] M. CHAMI ; Changement de phase et précipitation dans l' alliage Al-4,5 % mass. Cu; MEMOIRE de MASTER; Université de M'sila; (2013)
- [16] O. Delattre, Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, Thèse de doctorat, Université D'Orléans, France, (2013).
- [17] M. Romero, J. Martín-Márquez, J.Ma Rincón., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, J.Eur. Ceram. Soc. 26, 1647-1652, 2006.
- [18] A. Aguilar Reyes; Robin A. L. Drew; Kinetic Study of Amorphous Ytria–Alumina Fibers Using Differential Thermal Analysis; Universidad Michoacana de San Nicola´s de Hidalgo, Department of Mining, Metals, and Materials Engineering, McGill University, J. Am. Ceram. Soc., 86 [1] 43–48 (2003)



Chapitre III:
Résultats et Discussions

III.1. Analyses par FT-IR

Le spectre révèle la présence de HAp: $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$ [1]. Le doublet pics a été observé vers 570 et 600 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu_4 \text{O-P-O}$. Le pic situé à 925 cm^{-1} est attribué au ν_4 non dégénéré symétrique de la liaison P-O [2,3]. La dernière large bande qui a été observée à 1153 cm^{-1} correspond à la vibration de $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2^{3-}$.

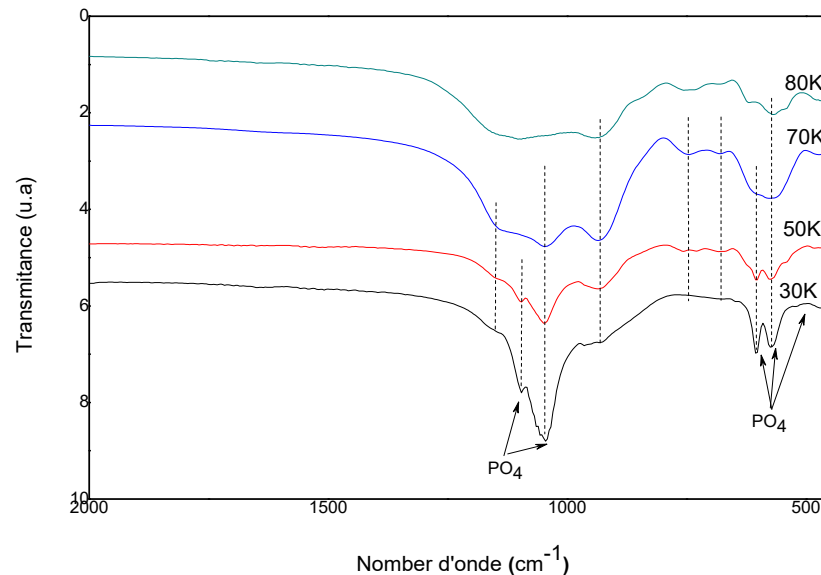


Figure III.1 : Les spectres FT-IR des échantillons frittée 1300°C pendant 2h.

III. 2 .Détermination de l'énergie d'activation l'HAp

La figures III.2 montrent la courbe ATD des mélanges de kaolin – phosphate naturel sous un traitement thermique ayant jusqu'à 1300°C avec une vitesse d'échauffement de 10°C/min. Plusieurs transformations de phase ont été observées au cours de ce traitement, différents endos et exothermiques liées à la concentration de kaolin dans les mélanges sont constatés.

Deux pics endothermiques clairs sont observés dans les courbes ATD à 124 et 546°C, et deux pics exothermiques sont notés à 732 et 931°C. Les pics endothermiques ont été observés à une température entre 546°C, dû à la des hydroxylation de la kaolinite où l'eau de structure est éliminée suivant un mécanisme de diffusion qui aboutit à la formation d'un matériau amorphe le métakaolin , qui ne se réorganise qu'à plus haute température

La courbe ATD montre deux pics exothermiques, le premier est observé autour de 732°C, et il est dû à la cristallisation partielle de l'HAp. [4,5]

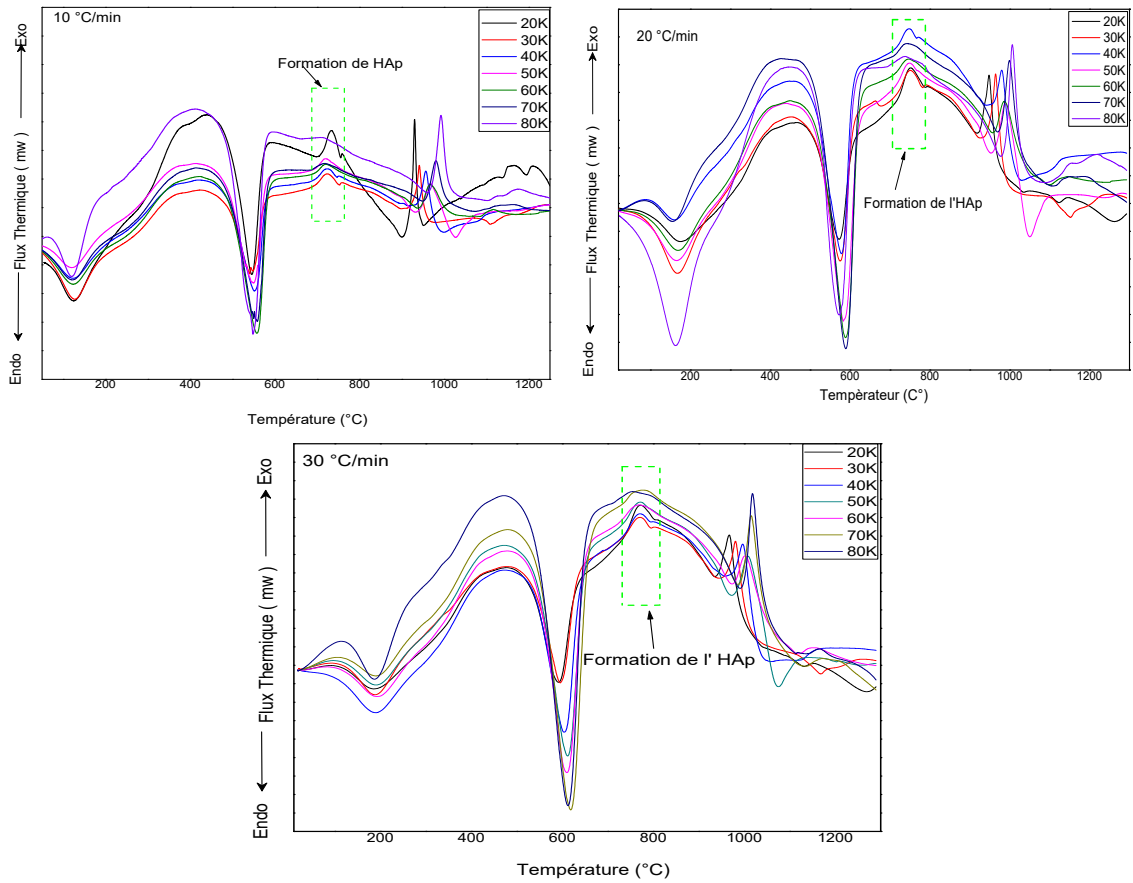


Figure III.2 : Courbes d’analyse thermique différentielle (ATD) globale des mélanges kaolin –phosphate naturel (vitesse de l’échauffement : 10,20 et 30°C/min).

Le tableau III.1 représente les valeurs de température maximum de réaction (Tp) des sept compositions à différents vitesse d’échauffement

Matériaux composites	Vitesse d’échauffement		
	10°C/min	20°C/min	30°C/min
20 K	716.61	752.03	772.1
30 K	723.19	751.09	770.53
40 K	724.13	747.64	770.84
50 K	720.06	748.58	772.37
60 K	720.06	746.08	768.33
70 K	716.3	739.49	776.8
80 K	714.14	738.24	752.97

Tableau III.1 : La température de pic Tp (°C) à partir des courbes ATD

III.2.1 .Méthode de Kissinger

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode de Kissinger.

$$\ln\left(\frac{V}{T_p^2}\right) = -\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) + C \quad (III.1)$$

L'approche de Kissinger permet de représenter des courbes $\ln(V/T_p^2) = f(1000/T_p)$ figure III.3

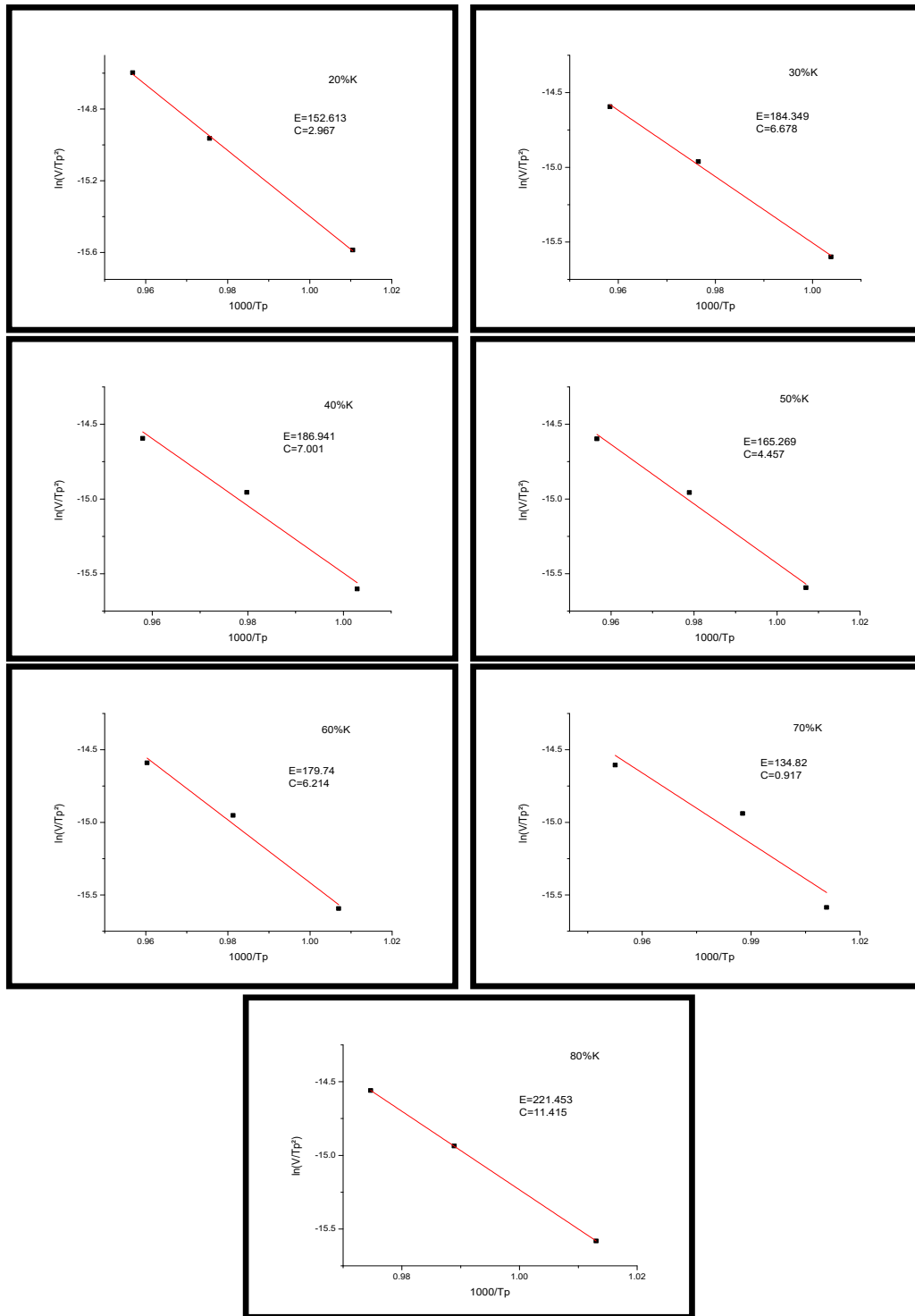


Figure III.3 : Courbe de la fonction $\ln(V/T_p^2) = f(1000/T_p)$ du processus de cristallisation de l'HAp

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	152.613	184.349	186.941	165.269	179.74	134.82	221.453

Tableau III.2 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

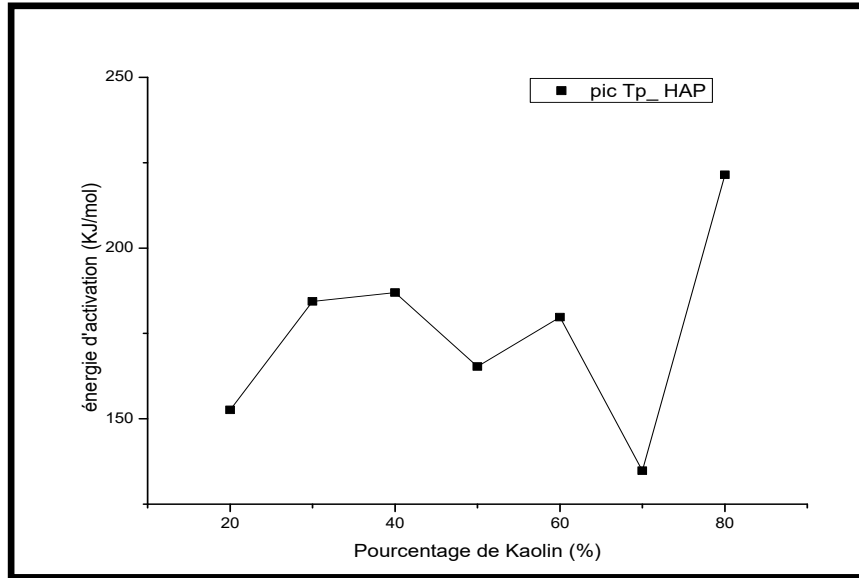


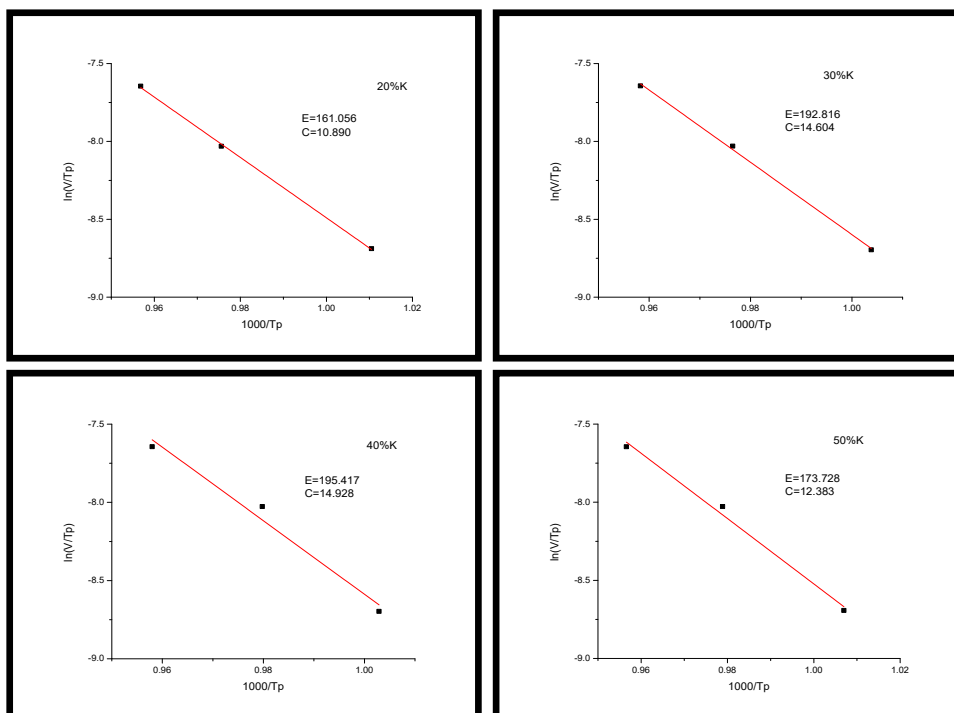
Figure III.4 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

III.2.2.Méthode de Boswell

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode de Boswell.

$$\ln\left(\frac{V}{T_p}\right) = -\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) + C \quad (III.2)$$

L'approche de Boswell permet de représenter des courbes $\ln(V/T_p) = f(1000/T_p)$ figure III.5



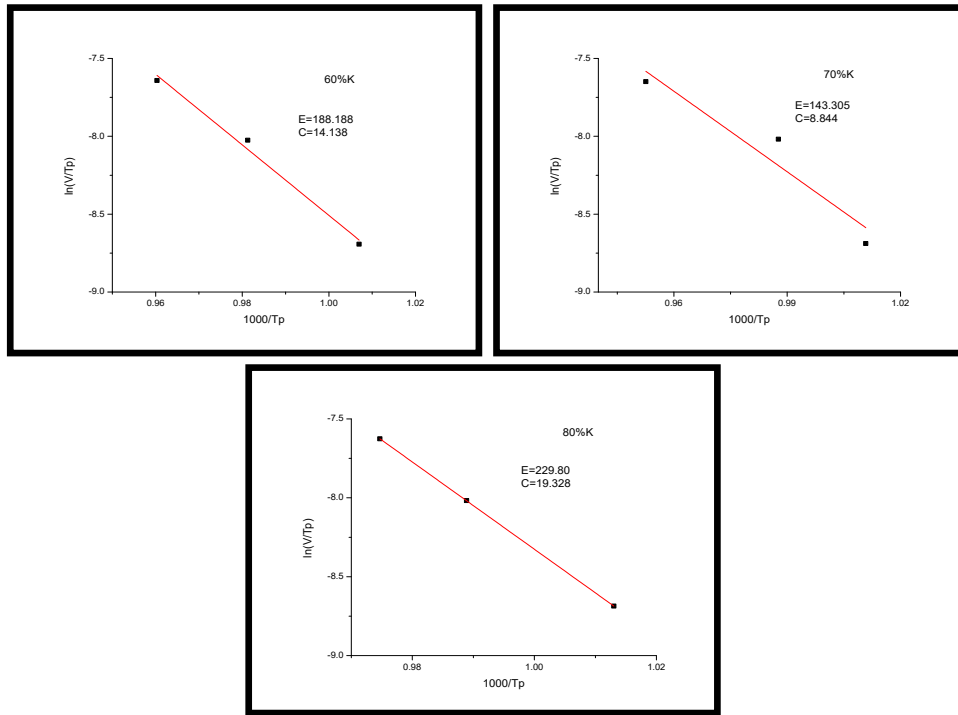


Figure III.5. Courbe de la fonction $\ln (V/T_p) = f(1000/T_p)$ du processus de cristallisation de l’HAp

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	161.056	192.816	195.417	173.728	188.188	143.305	229.8

Tableau III.3.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

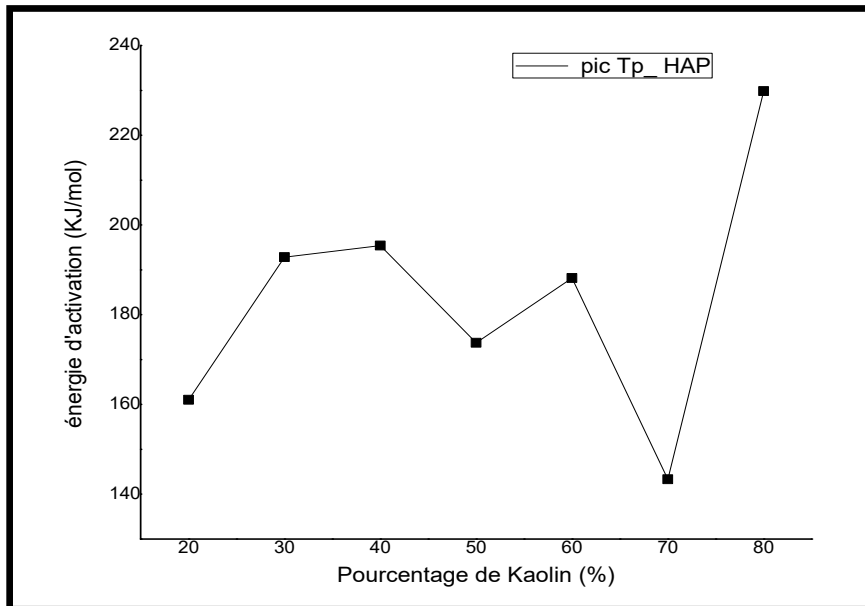


Figure III.6 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

III.2.3.Méthode d’Ozawa

Nous avons déterminé l’énergie d’activation en utilisant la méthode de Ozawa

$$\ln(V) = -\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) + C \quad (III.3)$$

L'approche de Ozawa permet de représenter des courbes $\ln V = f(1000/T_p)$ figure III. 7

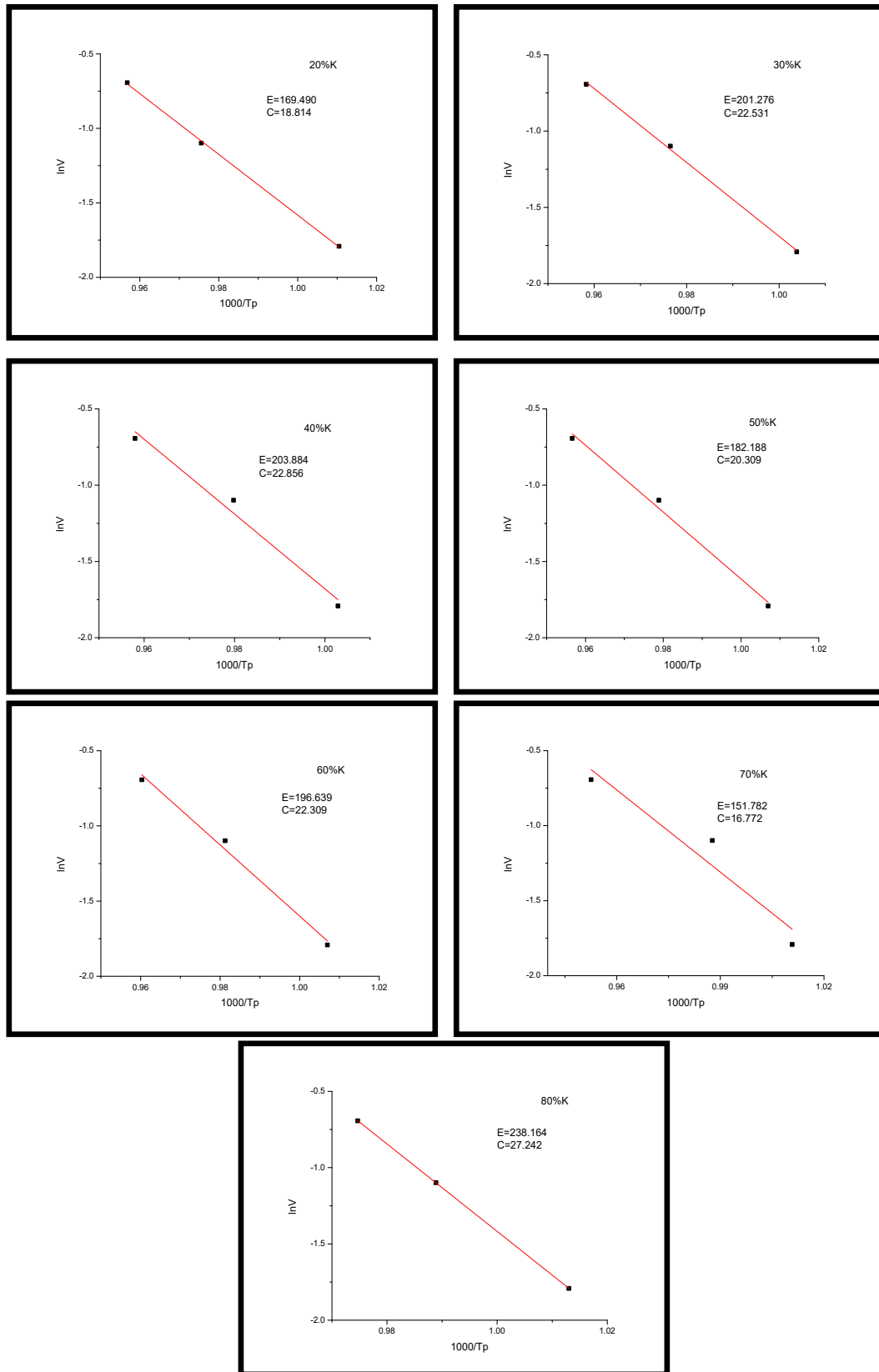


Figure III.7 : Courbe de la fonction $\ln V = f(1000/T_p)$ du processus de cristallisation de l'HAp

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	169.490	201.276	203.884	182.188	196.639	151.782	238.164

Tableau III.4 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

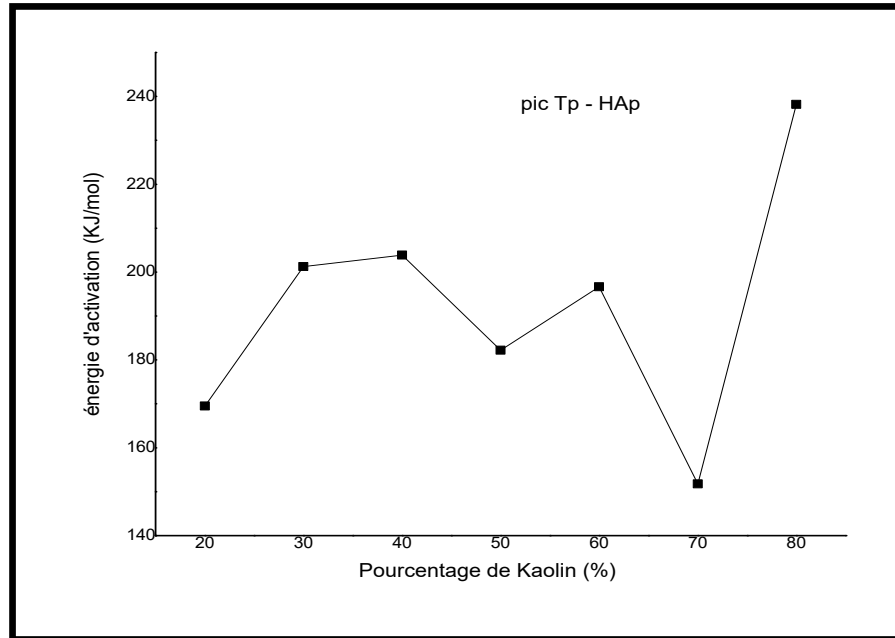


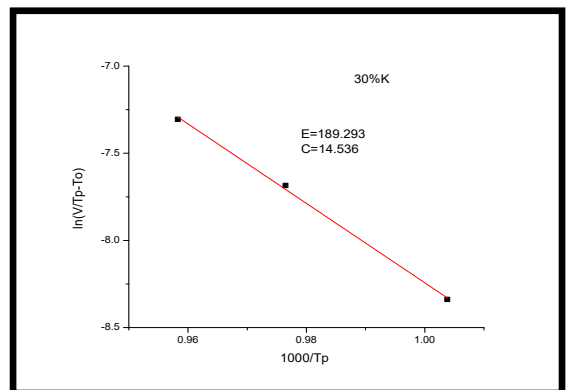
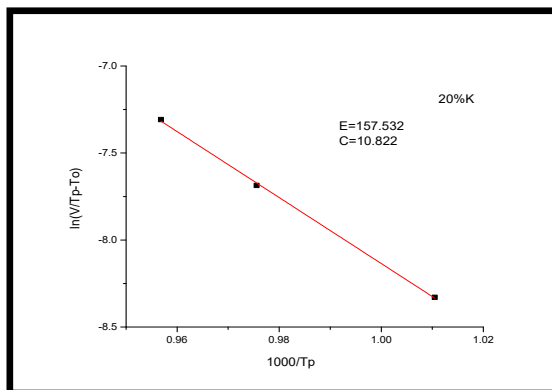
Figure III.8 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

III.2.4.Méthode d’Augis et Bennett

Nous avons déterminé l’énergie d’activation en utilisant la méthode d’Augis et Bennett

$$\ln\left(\frac{V}{T_P - T_0}\right) = -\left(\frac{E_a}{RT_P}\right) + C \quad (III.4)$$

L'approche de d’Augis et Bennett permet de représenter des courbes $\ln(V/(T_P - T_0)) = f(1000/T_p)$ figure III.9



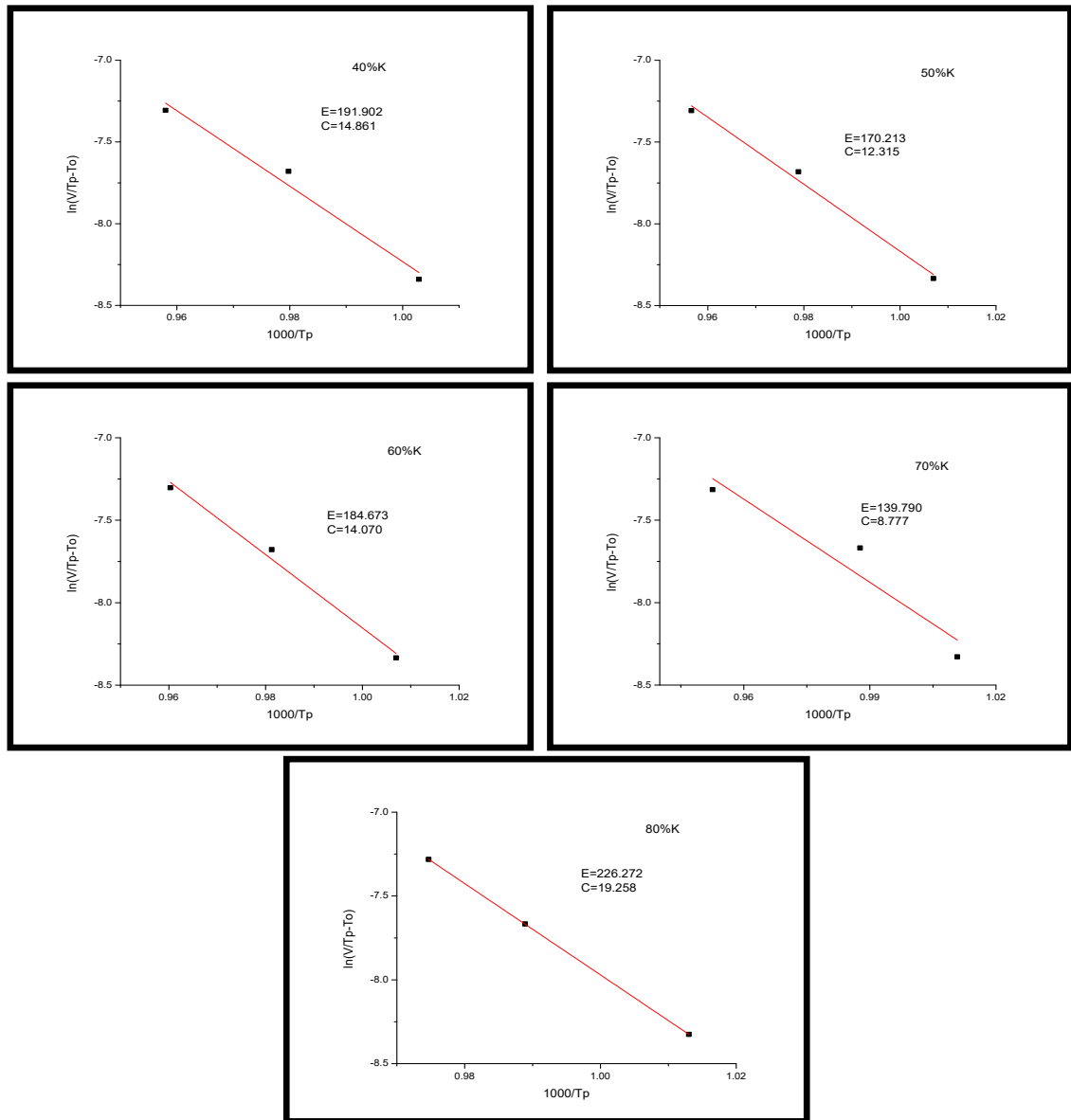


Figure III. 9 : Courbe de la fonction $\ln (V/(T_p - T_0)) = f(1000/T_p)$ du processus de cristallisation de l'HAp

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	157.532	189.293	191.902	170.213	184.673	139.790	226.272

Tableau III.5 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

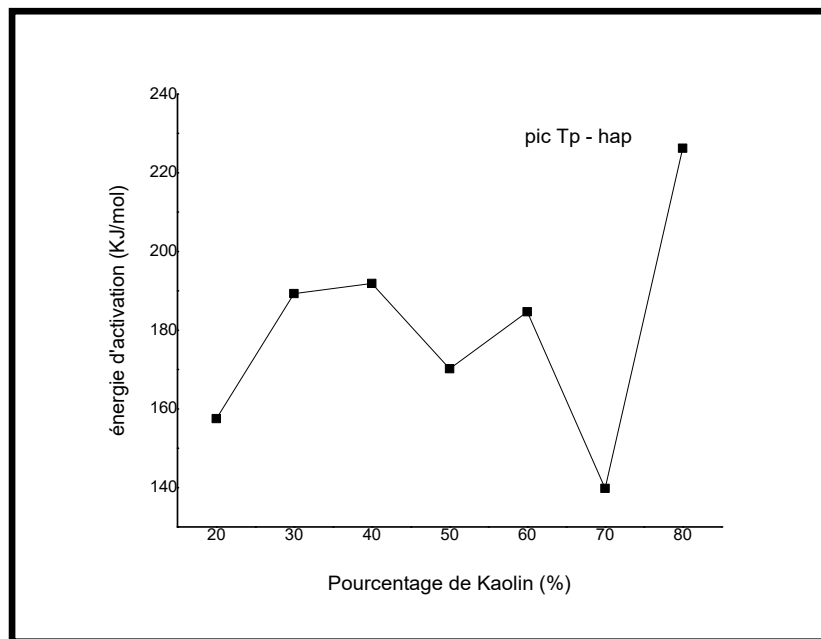


Figure III.10. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

Dans le cas de l'échantillon préparé avec 40% de kaolin (Fig. 8), l'énergie d'activation associée au processus de cristallisation ou à la formation de HAP présente une valeur maximale (191.902 kJ/mol), et l'énergie d'activation diminue significativement en solution, jusqu'à 60 K et variation de l'énergie d'activation des HAP entre (139- 226 kJ/mol) à une teneur en phosphate naturel de 70 K Figure III.10

- Variation de l'énergie d'activation calculé par les 4 méthodes en fonction de pourcentage de kaolin (figure III.11) ;(tableau III.6)

Kaolin (%)	bennett(kj/mol)	boswell(kj/mol)	kissinger(kj/mol)	ozawa(kj/mol)
20	157.532	161.056	152.613	169.49
30	189.293	192.816	184.349	201.276
40	191.902	195.417	186.941	203.884
50	170.213	173.728	165.269	182.188
60	184.673	188.188	179.74	196.639
70	139.79	143.305	134.82	151.782
80	226.272	229.8	221.453	238.164

Tableau III.6 : Variation de l'énergie d'activation pour quatre méthodes selon le pourcentage de kaolin

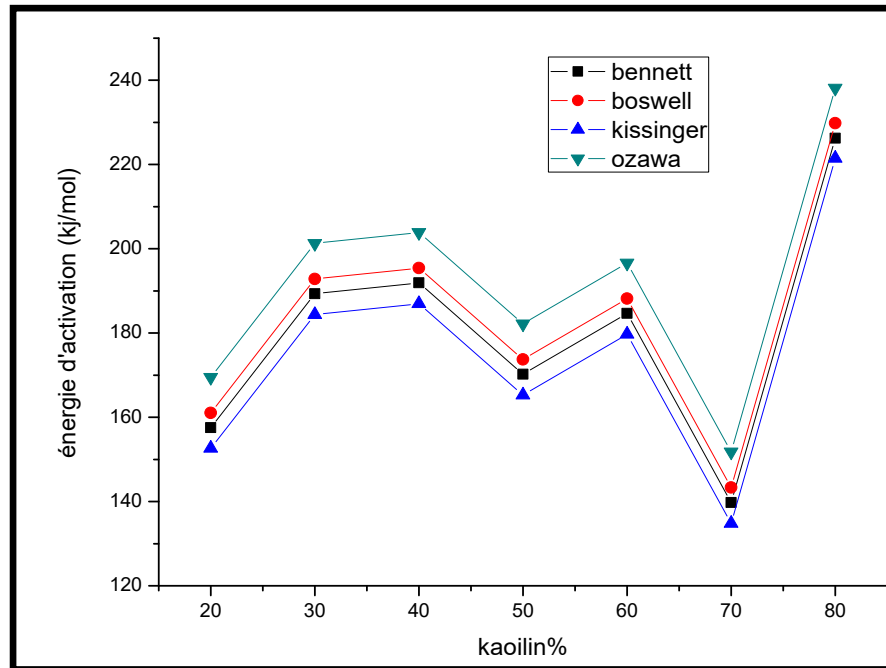


Figure III.11 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

Les diagrammes de Boswell, Kissinger, Bennett et Ozawa correspondant à la cristallisation du l'hydroxyapatite (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 K), respectivement. L'énergie d'activation peut être facilement calculée à partir de la pente du graphique et les valeurs sont résumées dans le (tableau III.6), comme on peut le voir en notant la courbe de la valeur de l'énergie augmentant progressivement de 20 à 40 K avec l'augmentation du pourcentage de kaolin, puis décroît à 50 K, puis remonte à 60 K, puis décroît à 70 K, puis prend un maximum de 80 K, principalement par manque de phosphate. Ces quatre méthodes conduisent à des valeurs proches de l'énergie d'activation allant de (134,82 à 238,164 kJ/mol). Gross et al. [9] Il a été constaté que l'énergie de cristallisation de HAp était plus élevée ($E_a = 274$ kJ/mol). [10] Feng et al. [10] montrent que l'énergie d'activation de la cristallisation de l'HAp élaboré à partir d'un phosphate tricalcique amorphe est située dans l'intervalle 198–268 kJ/mol.

III.3.Détermination de l'énergie d'activation la formation de métakaolin

Les courbes ATD enregistrés à partir des sept compositions (20,30, 40, 50, 60, 70 et 80% en poids de kaolin) avec différents vitesse d'échauffement de 10°C/min sont présentés dans les figures III.12. La forme et l'aire des trois pics varient avec le contenu de kaolin dans les mélanges.

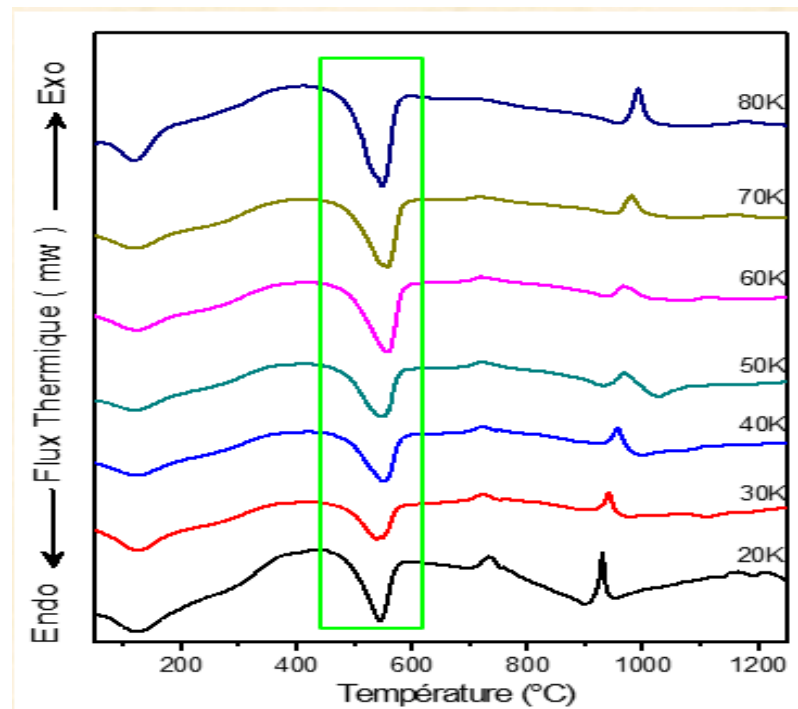


Figure III.12 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) globale des mélanges kaolin –phosphate naturel

Matériaux composites	Vitesse d'échauffement		
	10°C/min	20°C/min	30°C/min
20 K	551.521	572.183	591.179
30 K	540.438	575.548	595.611
40 K	552.351	578.369	603.761
50 K	549.216	583.385	611.340
60 K	557.366	588.087	610.344
70 K	557.993	589.341	618.495
80 K	548.275	573.040	612.539

Tableau III.7 : La température de pic T_p (°C) à partir des courbes ATD

D'après les résultats du tableau, nous constatons que les valeurs de T_p étaient constantes avec l'augmentation du rapport de kaolin pour les trois vitesses de chauffage car CaO (le facteur de flux) de la décomposition du carbonate réduit la température de réaction maximale.

III.3.1. Méthode de Kissinger

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode de Kissinger. La méthode de Kissinger peut représenter la courbe $\ln(V/T_p^2) = f(1000/T_p)$ Figure III.13

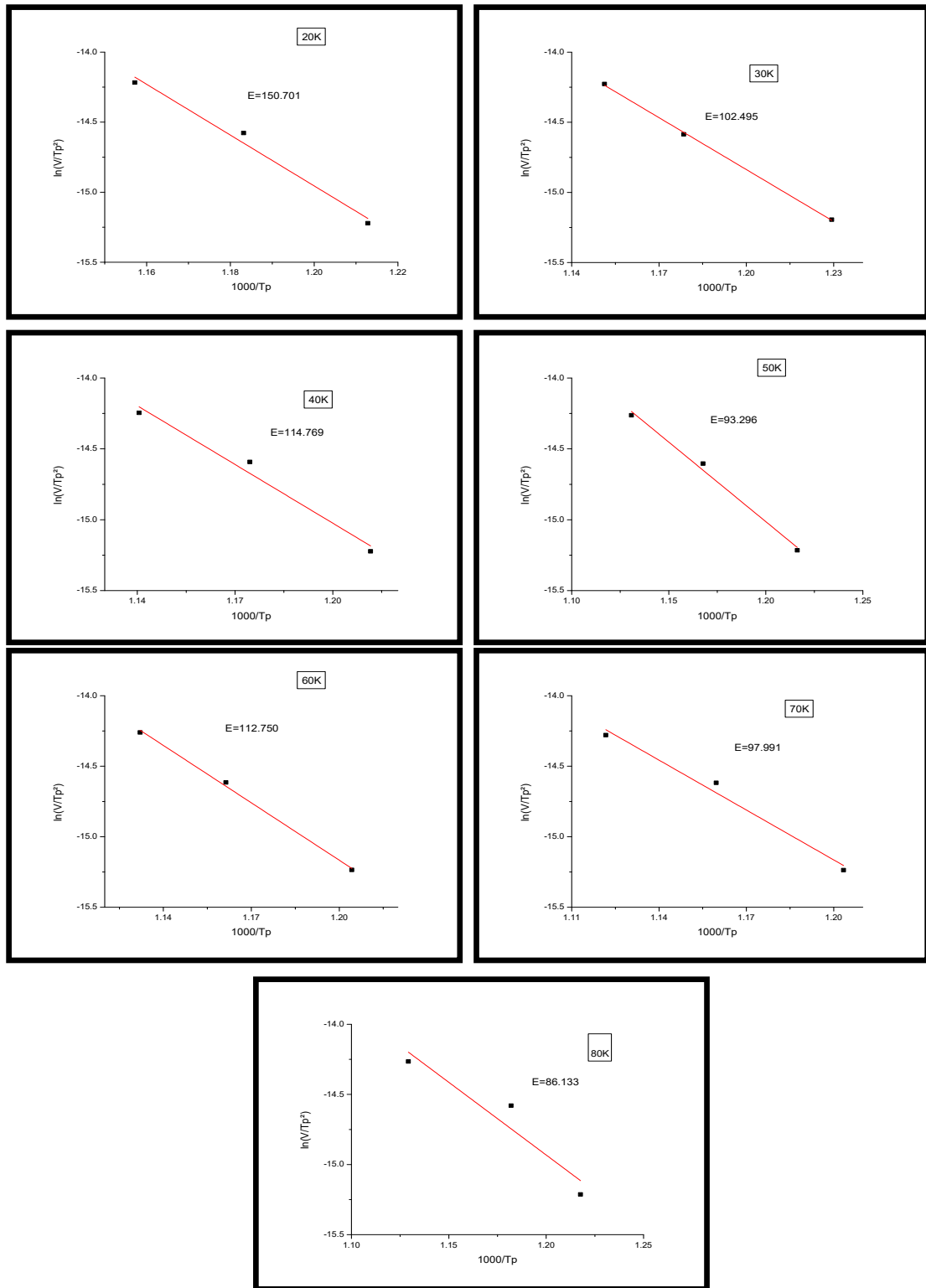


Figure III.13 : Courbe de la fonction $\ln (V/T_p^2) = f(1000/T_p)$ du processus de déshydroxylation de la kaolinite.

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	150.701	102.495	114.769	93.296	112.750	97.991	86.133

Tableau III.8. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

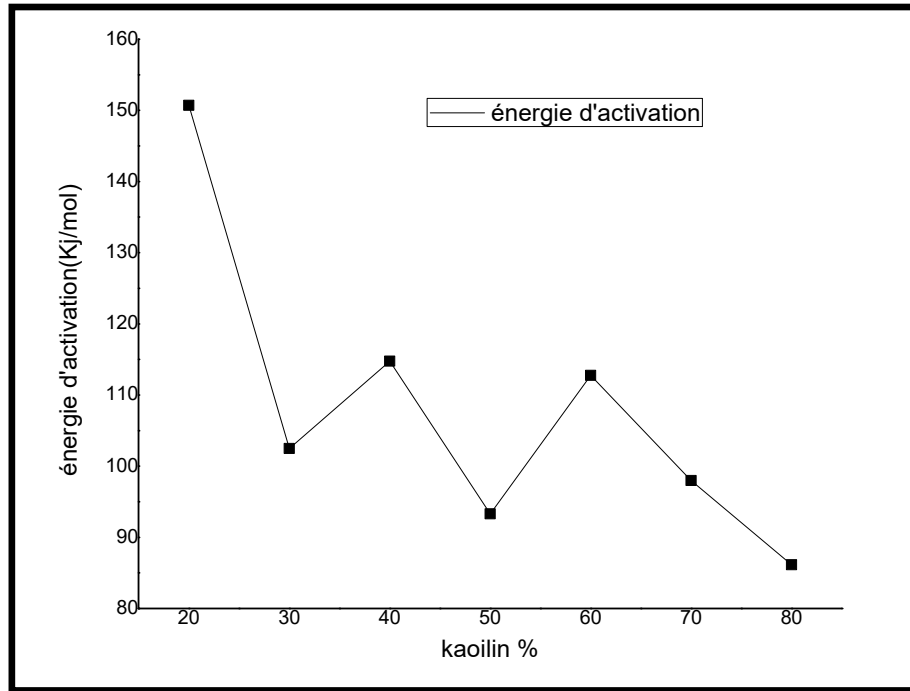
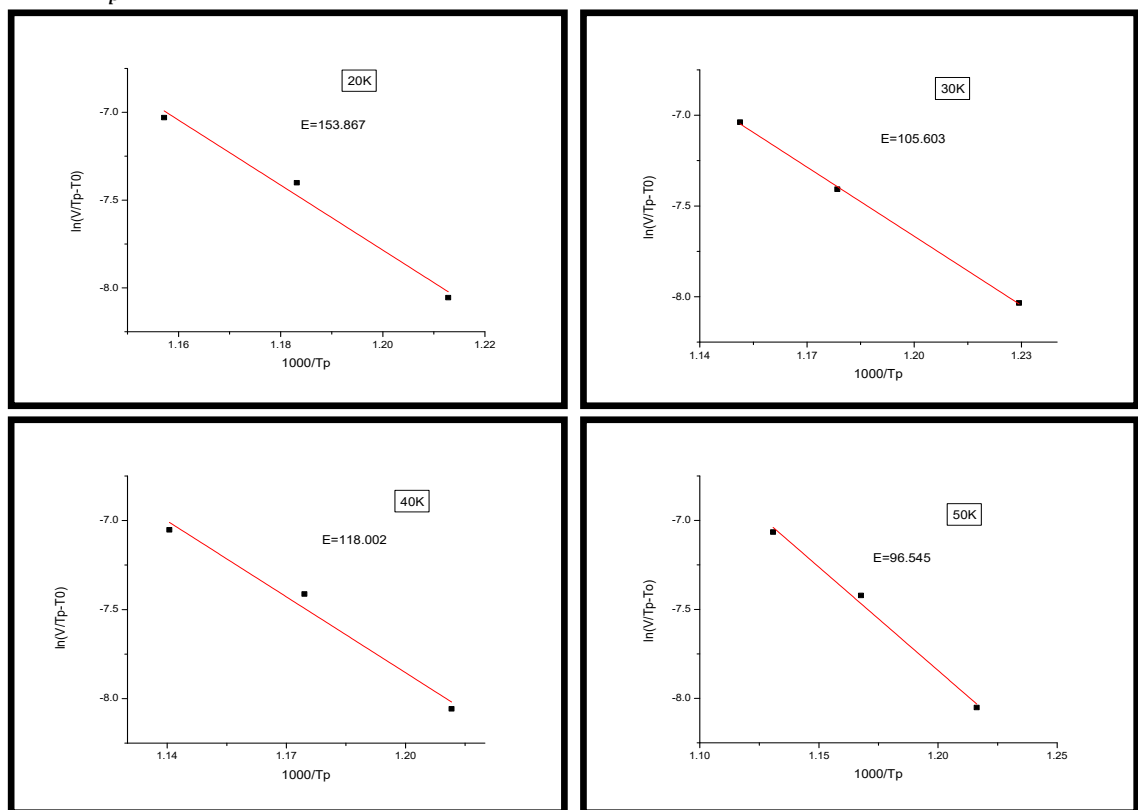


Figure III.14. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

III.3.2. Méthode d'Augis et Bennett

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode d'Augis et Bennett . La méthode de d'Augis et Bennett peut représenter la courbe $\ln(V/(T_p - T_0)) = f(1000/T_p)$ Figure III.15



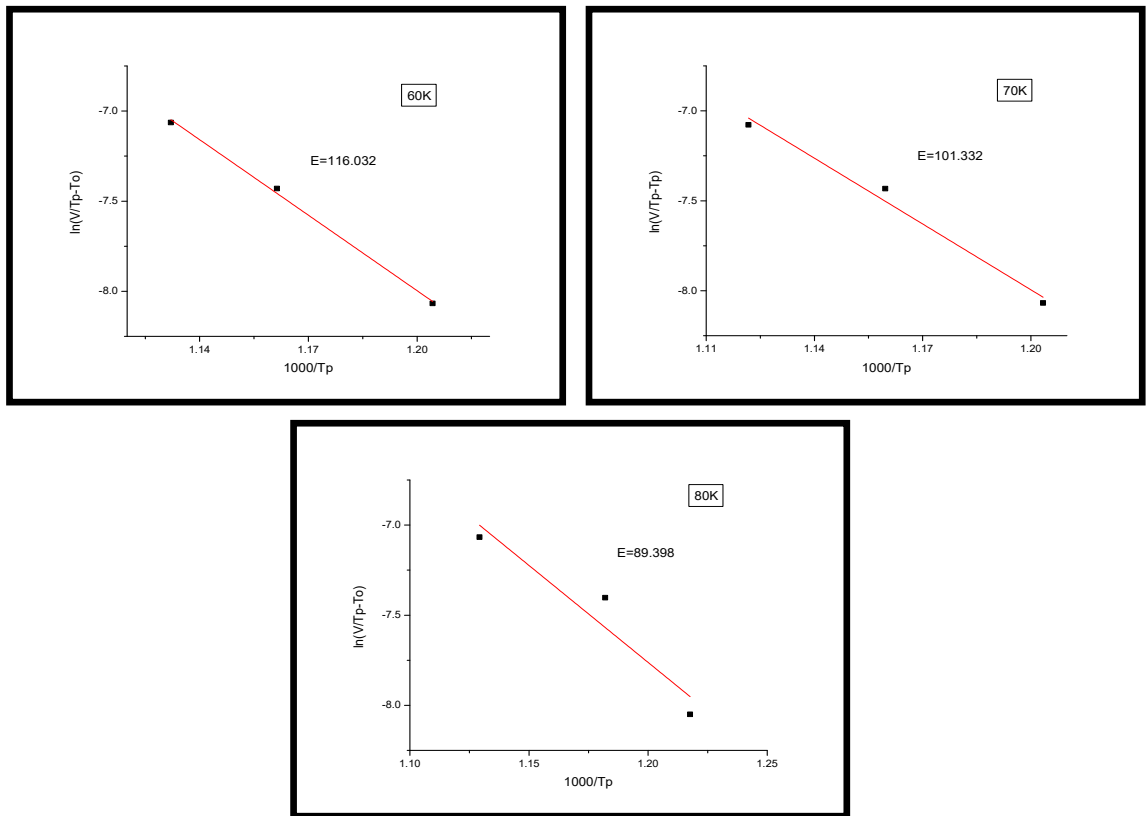


Figure III.15: Courbe de la fonction $\ln(V/(T_p - T_0)) = f(1000/T_p)$ du processus de des hydroxylation de la kaolinite.

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	153.867	105.603	118.002	96.545	116.032	101.332	89.398

Tableau III.9. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

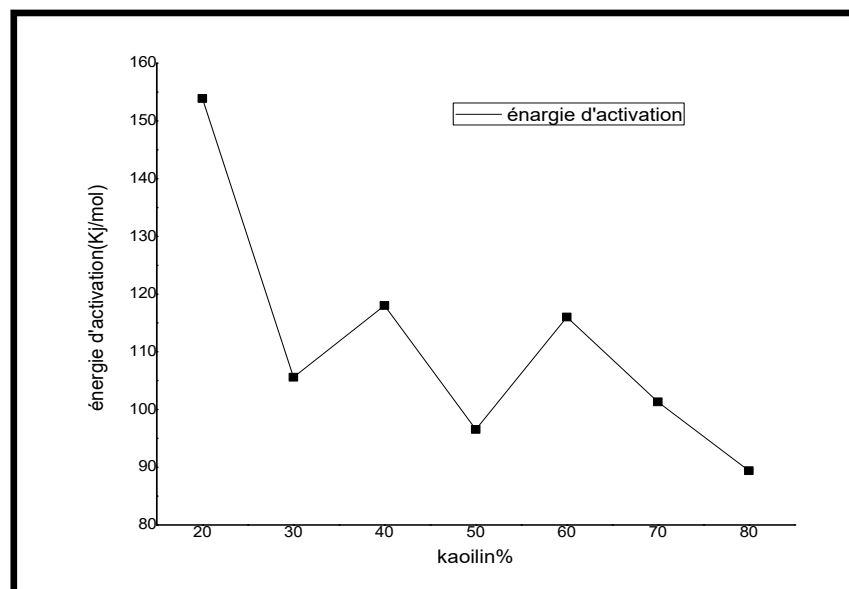


Figure III.16. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

La courbe de diversité de puissance d'activation montre une diminution significative et rapide de l'EA pour éliminer l'hydroxyle kaolinite avec une augmentation du pourcentage de kaolin dans les mélanges et une variété entre 153 et 89 KJ/mol (figure III.16). La différence entre les valeurs rapportées pour stimuler l'élimination de Kaolin est attribuée à de nombreux facteurs tels que la structure du kaolin [6], les impuretés [7] et le taux de chauffage [8].

Variation de l'énergie d'activation calculé par les 4 méthodes en fonction de pourcentage de kaolin (figure III.17) ;(tableau 10)

Kaolin (%)	bennett (kj/mol)	kissinger(kj/mol)
20	153.867	150.701
30	105.603	102.495
40	118.002	114.769
50	96.545	93.296
60	116.032	112.75
70	101.332	97.991
80	89.398	86.133

Tableau III.10 : Variation de l'énergie d'activation pour deux méthodes selon le pourcentage de kaolin

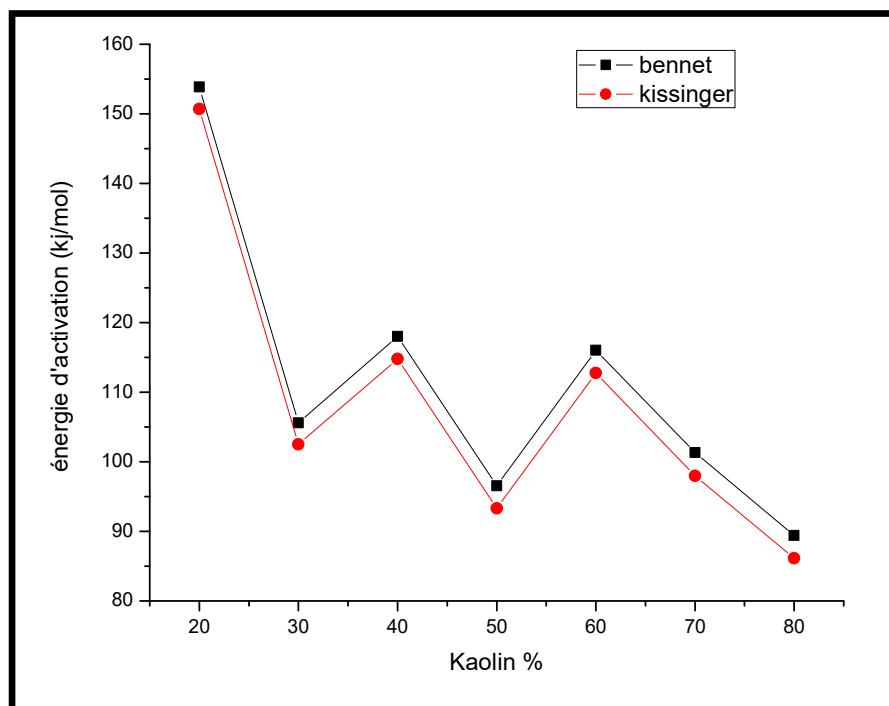


Figure III.17. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

Les deux méthodes Kissinger et d'Augis et Bennett .L'énergie d'activation peut être facilement calculée à partir de la pente du graphique, les valeurs sont résumées dans le (tableau 10), on peut voir que lorsqu'on passe de 20 à 30 K, Nous avons remarqué une diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de quantité de kaolin dans le mélange .

Cette augmentation est due à l'augmentation d'alumine (Al_2O_3) et de Quartz (SiO_2) les éléments qu'ils forment la métakaolin , puis augmente à 40 K et le rendement diminue à 50 K et augmente à 60 K puis prend la valeur la plus faible (70 K à 80 K), principalement en raison de l'augmentation de la quantité de phosphate. Dans la gamme des valeurs proches de l'énergie d'activation (86.133 à 153.867 KJ/mol).

Nous avons remarqué une diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de quantité de kaolin dans le mélange .

Cette augmentation est due à l'augmentation d'alumine (Al_2O_3) et de Quartz (SiO_2) les éléments qu'ils forment la métakaolin.

La différence d'énergie d'activation trouvée par différents auteurs pourrait être due en partie à des processus de cristallisation différents et en partie à des conditions différentes des méthodes expérimentales utilisées [11].

RÉFÉRENCES

- [1] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot, F. Valdivieso, *Algerian kaolinite used for mullite formation*, Appl. Clay Sci, 38, (2008),
- [2] A. K. Chakraborty, *DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region*, Thermochim. Acta, 398, (2003),
- [3] A. M. Sofronia, R. Baies, E. M. Anghel, C. A. Marinescu, S. Tanasescu, *Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite*, Mater. Sci. Eng. C, 43, (2014),
- [4] G. C. Koumoulidis, A. P. Katsoulidis, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, C. C. Trapalis, A. T. Sdoukos, T. C. Vaimakis, *Preparation of hydroxyapatite via microemulsion route*, J. Colloid Interface Sci, 259, (2003),
- [5] G. Bolelli, D. Bellucci, V. Cannillo, L. Lusvarghi, A. Sola, N. Stiegler, P. Müller, A. Killinger, R. Gadow, L. Altomare, L. D. Nardo, *Suspension thermal spraying of hydroxyapatite: Microstructure and in vitro behavior*, Mater. Sci. Eng C, 34, (2014).
- [6] K. Heide, M. Földvari, *High temperature mass spectrometric gasrelease studies of kaolinite $Al_2[Si_2O_5(OH)_4]$ decomposition*, Thermochim. Acta, 446, (2006),
- [7] D. Prodanoc, Z D Zivkovic, M Domic, *The kinetics of dehydroxylation and mullitization of zettlitz kaolin in the presence of calcium(II) as an ingredient*, Thermochim. Acta, 156, (1989),
- [8] O. Castelein, B. Soulestin, J. P. Bonnet, P. Blanchart, *The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material*, Ceram Inter, 27, (2001),
- [9] K. A. Gross, V. Gross, C. C. Berndt, *Thermal Analysis of Amorphous Phases in Hydroxyapatite Coatings*, J. Am. Ceram. Soc, 81, (1998),
- [10] C. F. Feng, K. A. Khor, E. J. Liu and P. Cheang, *Phase transformations in plasma sprayed hydroxyapatite coatings*, Scripta. mater, 42, (2000),
- [11] E. Tkalcec, H. Ivankovic, R. Nass, H. Schmidt, *Crystallization kinetics of mullite formation in diphasic gels containing different alumina components*, J. Eur. Ceram. Soc, 23, (2003),

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire de master est de calculer l'énergie d'activation pour la formation de deux phases HAp et Métakaolinite qui est obtenue à partir du mélange de kaolin naturel et de phosphate, et étudions le comportement thermique de ce mélange ATD à 1300 °C lors d'un chauffage à une vitesse de 10 °C/min.

Deux pics endothermiques sont observés dans les courbes ATD à 124 et 546 °C, et deux pics exothermiques sont observés à 732 et 931 °C.

Les valeurs d'énergie d'activation sont obtenues par quatre méthodes (KISSINGER, OZAWA, BOSWEL, BENNETT) calculées pour la déshydroxylation du kaolin (20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80 K). L'énergie varie entre des valeurs maximales et minimales lorsque le pourcentage de kaolin augmente. Ces quatre méthodes conduisent à des valeurs proches de l'énergie d'activation allant de (134,82 à 238,164 kJ/mol).

Quant aux valeurs d'énergie d'activation pour la formation de métakoline pour deux méthodes Kissinger et Bennett : 86,133 à 153,867 kJ/mol.

Le frittage réactif du mélange naturel kaolin/phosphate est une méthode possible pour obtenir de l'hydroxyapatite utilisable dans divers Régions.

Enfin, nous avons atteint notre objectif de calculer l'énergie d'activation des phases d'hydroxyapatite et de métakaolin.

Résumé

L'objectif de ce mémoire de master est la détermination de l'énergie d'activation par quatre méthodes (Kissinger, Ozawa, Bennett et Boswell) pour la formation de l'hydroxyapatite et métakaolin dans des mélanges de kaolin et de phosphate naturel (PN) avec des proportions variables de 20 à 80% K en poids

Les échantillons ont été frittés à une température entre 1000 et 1400 °C sous pression d'air constante pendant deux heures.

Les transitions de phase des poudres ont été étudiées par des techniques thermodynamiques (DTA), la spectroscopie infrarouge (FT-IR).

A partir des résultats de l'énergie d'activation calculée pour la formation d'hydroxyapatite, nous avons obtenu des valeurs différentes et proches, dont des valeurs maximales à 80% (Kissinger = 221,453kj/mol , Ozawa =238,164kj/mol , Bennett = 226,272 kj/ mol , Boswell = 229,8 kj/mol), et des valeurs de The plus bas à 70% (Kissinger =134,82 kj/mol, Ozawa = 151,782 kj/mol, Bennett = 139,79 kj/mol, Boswell = 143,305 kj/mol).

Dans le cas de la formation de métakaolin, nous avons déterminé l'énergie d'activation par deux méthodes, nous avons remarqué que ces valeurs sont proches puisqu'elles prennent des valeurs maximales à 20% (Bennett = 153,867 kj/mol, Kissinger = 150,701 kj/mol. La différence d'énergie d'activation calculée dans les deux cas est due en partie à la différence des processus de cristallisation et en partie aux conditions de la méthode expérimentale utilisée.

Abstract

The objective of this master's thesis is the determination of the activation energy by four methods (Kissinger, Ozawa, Bennett and Boswell) for the formation of hydroxyapatite and metakaolin in of kaolin and natural phosphate (PN) mixtures with varying proportions from 20 to 80% K by weight

The samples were sintered at a temperature between 1000 and 1400°C under constant air pressure for two hours.

The phase transitions of the powders have been studied by thermodynamic techniques (DTA), infrared spectroscopy (FT-IR).

From the results of the activation energy calculated for the formation of hydroxyapatite, we obtained different and close values, including maximum values at 80% (Kissinger = 221.453kj/mol, Ozawa =238.164kj/mol, Bennett = 226.272 kj/mol, Boswell = 229.8 kj/mol), and lower The values at 70% (Kissinger = 134.82 kj/mol, Ozawa = 151.782 kj/mol, Bennett = 139.79 kj /mol, Boswell = 143.305 kj/mol).

In the case of the formation of metakaolin, we determined the activation energy by two methods, we noticed that these values are close since they take maximum values at 20% (Bennett = 153.867 kj/mol, Kissinger = 150.701 kj/mol The difference in activation energy calculated in the two cases is partly due to the difference in the crystallization processes and partly due to the conditions of the experimental method used.

ملخص

الهدف من أطروحة الماستر هذه هو تحديد طاقة التنشيط بأربعة طرق (Kissinger و Bennett و Boswell و Ozawa) لتكوين l'hydroxyapatite و métakaolin في خلائط kaolin والفسفات الطبيعي (PN) بنسب متفاوتة من 20 إلى 80% بالوزن 10% .

تم تلييد العينات في درجة حرارة بين 1000 و 1400 درجة مئوية تحت ضغط هواء ثابت لمدة ساعتين .

تمت دراسة انتقالات الطور للمساحيق بواسطة الديناميكا الحرارية (DTA) ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR).

من نتائج طاقة التنشيط المحسوبة لتشكل l'hydroxyapatite حصلنا على قيم مختلفة وقريبة , بما في ذلك القيم القصوى عند 80% (= kissinger = 221.453 كيلو جول / مول ، ozawa = 238.164 كيلو جول / مول ، bennett = 226.272 كيلو جول / مول ، boswell = 229.8 كيلو جول / مول) ، وأقل القيم عند 70% (= kissinger = 134.82 كيلو جول / مول ، ozawa = 151.782 كيلو جول / مول ، bennett = 139.79 كيلو جول / مول ، boswell = 143.305 كيلو جول / مول) .

في حالة تكوين métakaolin ، حددنا طاقة التنشيط بطريقتين ، لاحظنا أن هذه القيم قريبة و تأخذ قيم قصوى عند 20% (= bennett = 153.867 كيلو جول / مول ، kissinger = 150.701 كيلو جول / مول) ، والقيم أدنى عند 80% (= bennett = 89.398 كيلو جول / مول ، kissinger = 86.133 كيلو جول / مول) .

يرجع الاختلاف في طاقة التنشيط المحسوبة في الحالتين جزئياً إلى الاختلاف في عمليات التبلور وجزئياً بسبب ظروف الطريقة التجريبية المستخدمة.