

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

*Paix – Travail – Patrie*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE

\*\*\*\*\*

CENTRE DE RECHERCHE ET DE

FORMATION DOCTORALE EN

SCIENCES, TECHNOLOGIES ET

GEOSCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE

INORGANIQUE APPLIQUEE



REPUBLIC OF CAMEROUN

*Peace – Work – Fatherland*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

\*\*\*\*\*

POSTGRADUATE SCHOOL OF

SCIENCE, TECHNOLOGY AND

GEOSCIENCE

APPLIED INORGANIC

CHEMISTRY LABORATORY

**Microstructure et propriétés technologiques des grès  
céramiques élaborés à partir de l'argile alluviale  
d'Ebebda (Centre-Cameroun) : effet de l'ajout des  
cendres de cortex de cacao**

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du Doctorat / PhD en Chimie

Par : **NDZANA Emma Julienne Augustine**

Master en Chimie (UYI)

Sous la direction de

**NJOYA Dayirou**

**Maître de Conférences**

**NJOPWOUO Daniel**

**Professeur Emérite**

Année Académique : 2020



REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
FACULTE DES SCIENCES

B.P. 812 Yaoundé

Département de Chimie Inorganique

Phone: (237) 22 10 81 29



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace – Work - Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
FACULTY OF SCIENCE

P.O. Box 812 Yaounde

Department of Inorganic Chemistry

Tel: (237) 22 10 81 29

**ATTESTATION DE CORRECTION DE THESE**

**DE DOCTORAT/Ph. D DE**

**Madame NDZANA Emma Julienne Augustine**

Nous soussignés, **LAMINSI Samuel**, Professeur ; **NENWA Justin**, Professeur ; et **NJOYA Dayirou**, Maître de Conférences ; enseignants de l'Université de Yaoundé 1, respectivement Président, Examineur et Rapporteur du Jury de soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de **Mme NDZANA Emma Julienne Augustine**, Matricule **08T0388**; attestons que ladite thèse a été effectivement corrigée conformément aux recommandations du Jury devant lequel le travail intitulé : « **Microstructure et propriétés technologiques des grès céramiques élaborés à partir de l'argile alluviale d'Ebebda (Centre-Cameroun) : effet de l'ajout des cendres de cortex de cacao** » a été soutenu le **Mardi 1<sup>er</sup> Septembre 2020 à 10 heures**, dans la salle S01/S02 du nouveau Bloc Pédagogique de l'Université de Yaoundé 1.

En foi de quoi la présente Attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit

Fait à Yaoundé le 21 Septembre 2020

Le Jury

**Président**

Pr LAMINSI Samuel

**Rapporteur**

Pr NJOYA Dayirou

**Examineur**

Pr NENWA Justin

## DEDICACES

A mon père **M. MENYE Adrien de regretté mémoire**, qui n'a cessé de m'encourager à mener mes études le plus loin possible. L'accomplissement de cette thèse est une preuve irréfutable que je ne t'ai pas déçu ; bien que tu ne sois plus parmi nous pour savourer ce moment, tu resteras à jamais gravé dans ma mémoire. Mon plus grand souhait est que ton âme trouve la paix éternelle.

A ma tendre et douce maman **ATEBA Jeannine**, toi qui n'as pas faibli malgré l'absence de ton cher époux, tu as su poursuivre toute seule la tâche que vous aviez l'habitude d'accomplir ensemble, chaque jour tu multiplies des efforts pour ne pas nous faire ressentir l'absence de papa. A travers cette thèse je te manifeste mon éternel reconnaissance pour l'immense travail que tu abats au quotidien pour tes enfants, peu importe leurs âges ou même leur statut social, pour toi nous demeurons tes bébés.

## REMERCIEMENTS

Je rends grâce tout d'abord à Dieu qui m'a bénie afin que je puisse réaliser ce travail.

La réalisation de ce travail n'aurait été aussi possible sans l'effort conjugué des hommes de bonne volonté. Qu'il me soit permis d'accomplir ici, le noble devoir de payer ma dette de reconnaissance envers ceux qui me motivent et me soutiennent dans la quête permanente de l'excellence. Aussi je remercie :

-mes directeurs de Thèse, M. Dayirou NJOYA (Maître de Conférences) et M. Daniel NJOPWOOU (Professeur Emérite) pour leur bonne compréhension, leur soutien moral et leur entière disponibilité doublée du travail bien fait ;

-le Professeur Antoine ELIMBI, qui m'a accompagnée au cours de ce travail tel un encadreur, à travers des critiques, des suggestions et un remarquable soutien moral ;

-les membres du jury qui ont bien voulu juger ce travail ;

-tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique, en particulier ceux du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, option Physico-chimie des Matériaux Minéraux, et plus particulièrement le Docteur Jean Aimé MBEY qui a apporté son expertise dans ce travail sans oublier le professeur KONG Sakeo pour son soutien ;

- le Professeur Roger RANDRIANJA de l'Université d'Antananarivo (Madagascar), Coordonnateur du programme de bourse PAFROID (Partenariat interuniversitaire entre l'AFRIQUE et l'Océan Indien pour le Développement) qui m'a octroyée dix mois de bourse au sein de son université ;

- le Professeur Gabriely V. RANAIVOARIVO qui a accepté de m'encadrer pendant la période de bourse dans le Laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo ;

-le Directeur du laboratoire des matériaux, au Laboratoire National des Travaux Publics et du Bâtiment (LNTPB) d'Antananarivo qui a accepté de m'octroyer 3 mois de stage au sein de son laboratoire pendant la période de bourse ;

-tous mes camarades de laboratoire, à travers un soutien mutuel, un échange d'expériences et aussi une ambiance conviviale qui n'a jamais cessé de régner entre nous ; je pense particulièrement à M. KENNE D. B. Beauderic qui s'est toujours rendu disponible pour

me soutenir en cas de besoin, et qui m'a toujours prodiguée de précieux conseils d'encouragement ;

- toute ma famille qui m'a toujours soutenue tant financièrement que moralement ; je pense en particulier à mes grands frères et leurs épouses respectives, à mon unique grande sœur et à mon petit frère, sans oublier ma fille qui, à travers son existence, m'a permise de comprendre et apprendre beaucoup de la vie ;

- tous mes amis ainsi que tous ceux qui de près ou de loin m'ont soutenue tout au long de ce travail ; que tous daignent trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

## TABLE DE MATIERES

<b>DEDICACES</b> .....	<b>i</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>ii</b>
<b>TABLE DE MATIERES</b> .....	<b>iv</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b> .....	<b>xi</b>
<b>RESUME</b> .....	<b>xii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xiv</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE</b> .....	<b>4</b>
I.1 Les argiles .....	4
I.1.1 Définition.....	4
I.1.2 Origine et formation des argiles .....	4
I.1.3 Structure et classification des minéraux argileux .....	5
I.1.3.1 Minéraux phylliteux ou phyllosilicates.....	6
I.1.3.2. Minéraux argileux fibreux .....	10
I.1.3.3 Minéraux argileux amorphes .....	11
I.1.4 Minéraux associés à l’argile .....	12
I.1.4.1 Silice .....	13
I.1.4.2 Oxydes et oxy-hydroxydes de fer .....	13
I.1.4.3 Oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes d’aluminium .....	13
I.1.4.4 Feldspaths .....	13
I.1.4.5 Carbonates.....	14
I.1.4.6 Matière organique .....	14
I.1.5 Quelques domaines d’utilisation des matériaux argileux .....	14
I.2 Les cabosses de cacao .....	15
I.2.1 Culture du cacao .....	15
I.2.2 Régions produisant du cacao au Cameroun.....	17
I.2.3 Composition chimique du cortex de cacao .....	17
I.2.4 Comportement Thermique du cortex de cacao .....	18
I.3 La céramique .....	19
I.3.1 Historique et définition .....	19
I.3.2 Classification des céramiques.....	20
I.3.2.1 Céramiques traditionnelles ou céramiques silicatées.....	21
I.3.2.2 Céramiques techniques ou céramiques non silicatées .....	22
I.3.3 Grès céramiques .....	22
I.3.3.1 Historique et définition des grès céramiques .....	22
I.3.3.2 Matières premières utilisées dans l’élaboration des grès céramiques.....	23
I.3.3.3 Procédés de fabrication des grès céramiques .....	26
I.3.3.4 Frittage des céramiques.....	29
I.3.3.5 Application des grès céramiques. ....	32
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>35</b>

II.1 Matériaux .....	35
II.1.1 Echantillon d'argile et cortex de cacao .....	35
II.1.2 Syénite .....	38
II.2 Méthodes expérimentales.....	39
II.2.1 Caractérisation de la matière première.....	39
II.2.1.1 Analyse chimique .....	39
II.2.1.2 Diffractométrie des rayons X sur poudre .....	40
II.2.1.3 Microscopie Electronique à Balayage .....	42
II.2.1.4 Bilan minéralogique quantitatif .....	43
II.2.2 Etude du comportement thermique des mélanges.....	44
II.2.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	44
II.2.2.2 Analyse dilatométrique.....	44
II.2.3 Façonnage et traitement thermique des éprouvettes.....	45
II.2.3.1 Préparation de la matière première .....	45
II.2.3.2 Façonnage et séchage des éprouvettes.....	45
II.2.3.3 Traitement thermique des éprouvettes.....	46
II.2.4 Propriétés technologiques des grès céramiques .....	48
II.2.4.1 Couleur .....	48
II.2.4.2 Retrait à la cuisson.....	48
II.2.4.3 Absorption d'eau, porosité et masse volumique apparente .....	48
II.2.4.4 Résistance à la flexion .....	49
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>51</b>
III.1: Caractéristiques des matières premières.....	51
III.1.1 Compositions chimiques .....	51
III.1.2 Composition minéralogique .....	54
III.1.3 Microstructure .....	58
III.1.4 Bilan minéralogique quantitatif .....	59
III.2 Comportement thermique des mélanges argile – cendres de cortex de cacao.....	62
III.2.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	62
III.2.2 Analyse dilatométrique .....	65
III.3 Caractérisation des produits de cuisson issus des mélanges argile – cendres de cortex de cacao. ....	66
III.3.1 Minéralogie et microstructure .....	66
III.3.1.1 Minéralogie .....	66
III.3.1.2 <i>Microstructure</i> .....	73
III.3.2 Propriétés physiques et mécaniques des grès obtenus .....	75
III.3.2.1 Couleur .....	75
III.3.2.2 Retrait de cuisson .....	77
III.3.2.3 Absorption d'eau et porosité apparente.....	78
III.3.2.4 Masse volumique apparente .....	80
III.3.2.5 Résistance à la flexion.....	80

III.4 Etude comparative des mélanges argile – cendres de cortex de cacao et argile – syénite.	83
.....	83
III.4.1 Comportement thermique .....	83
III.4.1.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	83
III.4.1.2 Dilatométrie.....	85
III.4.2 Analyse minéralogique des produits de cuisson .....	86
III.4.3 Analyse microstructurale des produits cuits .....	92
III.4.4 Propriétés physiques et mécaniques des céramiques obtenues .....	94
III.4.4.1 Couleur .....	94
III.4.4.2 Autres propriétés physiques .....	97
III.4.4.3 Propriétés mécaniques.....	98
III.5 Effet de substitution partielle des cendres de cortex de cacao par la syénite sur les propriétés technologiques des produits de cuisson.....	105
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>113</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>116</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>125</b>



## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I</b> : Classification des phyllites 1/1 ou 7 Å ou diphormique .	9
<b>Tableau II</b> : Classification des phyllites 2/1 ou 10 Å ou triphormiques.	10
<b>Tableau III</b> : Principaux groupes de matériaux argileux et leurs applications industrielles. .	15
<b>Tableau IV</b> : Composition chimique du cortex de cacao.....	18
<b>Tableau V</b> : Code des échantillons et différentes teneurs des mélanges EB + CCA puis EB + SY exprimés en pourcentage.....	46
<b>Tableau VI</b> : Code des échantillons et différentes teneurs des mélanges EB + CCA + SY exprimés en pourcentage.....	46
<b>Tableau VII</b> : Composition chimique des matières premières (PF : Perte au Feu).....	51
<b>Tableau VIII</b> : Composition chimique des mélanges C10, C20 et C30 calculée à partir de..	53
<b>Tableau IX</b> : Résultats du bilan minéralogique quantitatif obtenus pour les échantillons EB, CCA et SY.....	61
<b>Tableau X</b> : Liste des minéraux observés sur EB, C10, C20, et C30 à 1050 et 1100 °C. ....	72
<b>Tableau XI</b> : Couleur des éprouvettes avant et après cuisson.....	76
<b>Tableau XII</b> : Codes et couleurs des échantillons avant et après cuisson .	77
<b>Tableau XIII</b> : Classification des échantillons élaborés en fonctions de leurs taux d'absorption d'eau et selon la norme ISO 13006. ....	79
<b>Tableau XIV</b> : Classification des échantillons suivant leurs valeurs de résistance mécanique et selon la norme ISO 13006. ....	81
<b>Tableau XV</b> : Récapitulatif des valeurs de RC, Abs, $\rho$ et RF mesurées sur EB, C10, C20 et C30 à 1050 et 1100 °C. ....	82
<b>Tableau XVI</b> : Minéraux observés à 1050 °C sur les différents échantillons.....	91
<b>Tableau XVII</b> : Minéraux observés à 1100 °C sur les différents échantillons. ....	91
<b>Tableau XVIII</b> : Couleurs des éprouvettes EB, C10 et S10 à 25, 1050 et 1100 °C.....	94
<b>Tableau XIX</b> : Couleurs des éprouvettes EB, C20 et S20 à 25, 1050 et 1100 °C.....	95
<b>Tableau XX</b> : Couleurs des éprouvettes EB, C10 et S10 à 25, 1050 et 1100 °C.....	96
<b>Tableau XXI</b> : Codes et couleurs des échantillons issus des mélanges EB+CCA et EB+SY avant et après cuisson.....	96
<b>Tableau XXII</b> : RC, Abs, $\rho$ et RF des échantillons EB, C10, S10, C20, S20, C0 et S30 cuits respectivement à 1050 et 1100 °C.....	105
<b>Tableau XXIII</b> : Composition chimique des différents mélanges.....	106
<b>Tableau XXIV</b> : valeurs de RC, Abs, $\rho$ et RC mesurées sur EB, A, B, C, D et E.....	112

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b> Représentation des tétraèdres et des octaèdres ainsi que des différentes couches associées.....	6
<b>Figure 2 :</b> Les plans anioniques X (a), Y (b) et Z(c) des minéraux argileux.....	7
<b>Figure 3 :</b> a) Structure des minéraux 1/1 ; exemple de la kaolinite ; b) Structure idéale des minéraux 2/1 : cas de la pyrophyllite .....	8
<b>Figure 4 :</b> Les minéraux fibreux : Palygorskite (a), Sépiolite (b). .....	11
<b>Figure 5 :</b> image d'une cabosse de cacao. ....	16
<b>Figure 6 :</b> Coupe longitudinale de la cabosse de cacao.....	17
<b>Figure 7 :</b> Courbes d'analyses thermiques du cortex de cacao brut. ....	19
<b>Figure 8 :</b> Image d'un broyeur à boulets. ....	27
<b>Figure 9 :</b> MEB illustrant le frittage d'une poudre céramique. ....	30
<b>Figure 10 :</b> image de quels que carreaux en grès. ....	32
<b>Figure 11 :</b> images de quelques pots et assiettes en grès.....	32
<b>Figure 12 :</b> images de quelques produits sanitaires en grès. ....	33
<b>Figure 13 :</b> tuyaux de canalisation en grès pour l'industrie chimique .....	33
<b>Figure 14 :</b> tuyaux de canalisation en grès pour puits. ....	34
<b>Figure 15 :</b> échantillon d'argile d'Ebebda.....	35
<b>Figure 16 :</b> prélèvement d'argile à la tarière manuelle.....	36
<b>Figure 17 :</b> carte du site de prelevement. ....	36
<b>Figure 18 :</b> cortex de cacao secs.....	37
<b>Figure 19 :</b> cendres de cortex de cacao. ....	37
<b>Figure 20 :</b> carte de localisation site de prélèvement d'après une carte routière du Cameroun à l'échelle 1/200000 000. ....	38
<b>Figure 21 :</b> aspect physique de l'échantillon de Syénite de Linté.....	39
<b>Figure 22:</b> principe de diffraction des rayons X par le réseau cristallin. ....	41
<b>Figure 23 :</b> Schéma du microscope électronique à balayage. ....	43
<b>Figure 24 :</b> Image du four électrique programmable de marque Nabertherm (RHF 1500). ...	47
<b>Figure 25 :</b> Programme de cuisson des différentes éprouvettes.....	48
<b>Figure 26 :</b> illustration de la mesure de résistance à la flexion (méthode des trois points). ...	50
<b>Figure 27 :</b> Diagramme ternaire montrant les domaines de composition chimiques requises pour les carreaux à grès blanc (a) et à grès rouge (b), ainsi que les carreaux poreux : cottoforte (c) et majolica (d). ....	54

<b>Figure 28</b> : Diffractogramme des rayons X sur poudre de l'échantillon d'argile EB. ....	55
<b>Figure 29</b> : Diffractogramme des rayons X sur poudre des cendres de cortex de cacao (CCA). .....	55
<b>Figure 30</b> : Diffractogramme des rayons X sur poudre de l'échantillon de syénite (SY).....	56
<b>Figure 31</b> : Micrographie (MEB) des poudres de l'échantillon d'argile EB (K : kaolinite)...	58
<b>Figure 32</b> : Micrographie (MEB) des cendres de cortex de cacao (CCA), associée au spectre EDS. ....	59
<b>Figure 33</b> : Courbes ATG/DSC de EB. ....	63
<b>Figure 34</b> : Courbes ATG/DSC de C10 .....	64
<b>Figure 35</b> : Courbes ATG/DSC de l'échantillon C30. ....	64
<b>Figure 36</b> : Courbes dilatométriques des échantillons EB et C10.....	65
<b>Figure 37</b> : Diagramme ternaire de composition chimique $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ (ACS).....	67
<b>Figure 38</b> : Diagramme ternaire de composition chimique $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ (MCS). ....	67
<b>Figure 39</b> : Diagramme ternaire de composition chimique $Al_2O_3 - K_2O - SiO_2$ (AKS).....	68
<b>Figure 40</b> : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de grès obtenus à 1050 °C. ....	70
<b>Figure 41</b> : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de grès obtenus à 1100 °C. ....	71
<b>Figure 42</b> : Micrographies (MEB) et spectres EDS associés des spécimens cuits à 1100°C (a) Micrographies (MEB) des échantillons EB, C10 et C20 cuits à 1050 ° C (b).....	75
<b>Figure 43</b> : Courbes de retrait à la cuisson à 1050 et 1100 °C en fonction du taux de CCA. .	78
<b>Figure 44</b> : Courbes d'évolution de l'absorption d'eau des produits cuits à 1050 et 1100 °C en fonction du taux de CCA.....	79
<b>Figure 45</b> : Courbes d'évolution de la porosité des produits cuits à 1050 et 1100 °C en fonction du taux de CCA.....	79
<b>Figure 46</b> : Courbes de la masse volumique apparente des grès obtenus à 1050 et 1100°C en fonction du taux de CCA.....	80
<b>Figure 47</b> : Courbes de résistance à la flexion en fonction du taux de CCA des échantillons de grès obtenus à 1050 et 1100 °C .....	82
<b>Figure 48</b> : Courbes DSC de EB et des mélanges (a) S10, C10, et (b) S30, C30 .....	84
<b>Figure 49</b> : Courbes dilatométriques de EB, S10 et C10. ....	85
<b>Figure 50</b> : Diffractogrammes des rayons X des échantillons EB, S10, et C10 cuits respectivement à 1050 (a) et 1100 °C (b). ....	88
<b>Figure 51</b> : Diffractogrammes des rayons X des échantillons EB, S20, et C20 cuits respectivement à 1050 (a) et 1100 °C (b). ....	89

<b>Figure 52 :</b> Diffractogrammes des rayons X des échantillons EB, S30, et C30 cuits respectivement à 1050 (a) et 1100 °C (b) .....	90
<b>Figure 53 :</b> Images MEB des échantillons EB, S10, C10 ; S20, C20 ; S30, et C30 obtenus par cuisson à 1050 (a) et à 1100 °C (b) : (P = pores ; C = fissures ; m = mullite ; G.P = P.V = phase vitreuse). .....	93
<b>Figure 54 :</b> Courbes d'absorption d'eau des différents mélanges traité thermiquement à 1050 (a) et 1100 °C (b). .....	100
<b>Figure 55 :</b> Courbes de retrait à la cuisson des différents mélanges traités thermiquement à 1050 (a) et 1100 °C (b). .....	101
<b>Figure 56 :</b> Courbes de masse volumique apparente des différents mélanges traités thermiquement à 1050 (a) et 1100 °C (b). .....	102
<b>Figure 57 :</b> Influence du retrait à la cuisson sur la masse volumique apparente des échantillons EB, C10, C20 C30 et S10, S20, S30. ....	103
<b>Figure 58 :</b> Influence de la masse volumique apparente sur la résistance à la flexion des échantillons EB, C10, C20 C30 et S10, S20, S30. ....	103
<b>Figure 59 :</b> Courbes de résistance à la flexion des différents mélanges traités thermiquement à 1050 (a) et 1100 °C (b). .....	104
<b>Figure 60 :</b> Histogrammes d'absorption d'eau des céramiques à base des mélanges des fondants CCA + SY (a) et de fondant unique CCA et SY (b). ....	108
<b>Figure 61:</b> Histogrammes de retrait à la cuisson des céramiques à base des mélanges des fondants CCA + SY (a) et de fondant unique CCA et SY (b). ....	109
<b>Figure 62 :</b> Histogrammes de masse volumique apparente des céramiques à base des mélanges des fondants CCA + SY (a) et de fondant unique CCA et SY (b). ....	110
<b>Figure 63:</b> Histogrammes de résistance à la flexion des céramiques à base des mélanges des fondants CCA + SY (a) et de fondant unique CCA et SY (b). ....	111

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>AFNOR</b>	Association Française de Normalisation
<b>ASTM</b>	American Society for Testing Materials
<b>Å</b>	Angström
<b>hkl</b>	Indices de Miller
<b>nm</b>	nanomètre
<b>µm</b>	micromètre
<b>mm</b>	millimètre
<b>MPa</b>	Méga Pascal
<b>PDF</b>	Powder Diffraction File
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>N</b>	Newton
<b>Min</b>	minute
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
<b>ATG</b>	Analyse Thermogravimétrique
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>CMS</b>	Clay Mineral Society
<b>AIPEA</b>	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles

## RESUME

Le but de cette étude a été d'utiliser les cendres de cortex de cacao (CCA) comme agent fondant alternatif pour la fabrication des grès céramiques à basse température à partir de l'argile alluviale d'Ebedda (EB). Les matières premières (EB, CCA et SY) ont fait l'objet de caractérisations chimiques, minéralogiques et microstructurales. La composition chimique de EB a montré le  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme oxydes prédominants avec le rapport massique  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 > 2$  et une valeur de perte au feu de 12,46 % ; CCA est marquée par la présence de l'oxyde fondant  $\text{K}_2\text{O}$  (45,83 %), la syénite a montré une existence simultanée des deux oxydes fondants :  $\text{K}_2\text{O}$  (5,97 %) et  $\text{Na}_2\text{O}$  (4,18 %). L'analyse minéralogique a montré la kaolinite comme minéral principal (55,8 %) de EB, associée au quartz (27,1 %), à l'hématite (7,8 %) et au rutile (2,5 %) ; dans CCA on a observé l'augite (39,2 %), le potassium oxyde (38,7 %), le potassium phosphate (10,5 %) et l'arcanite (5,4 %) comme phases cristallines ; la syénite quant à elle a montré l'albite (33,1 %), le microcline (28,7 %), la hornblende (18,5 %), le quartz (10,1 %) et la biotite (9,3 %) comme minéraux. La microstructure de EB a montré des plaquettes de kaolinite mal cristallisées tandis que CCA a montré en plus des amas blancs, un ton noir indiquant le carbone résiduel. Des échantillons de mélanges comprenant EB et CCA (0, 10, 20 et 30 % en masse) ont été réalisés et traités thermiquement à 1050 et 1100 °C. La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées.  $\gamma$ -alumine, mullite, akermanite, anorthite et grossulaire sont les nouvelles phases cristallines formées. De plus, les propriétés technologiques des tessons ont été déterminées. Les résultats ont montré qu'à 1100 °C, le retrait à la cuisson augmente jusqu'à 8,5 % pour les échantillons contenant 10 % de CCA (C10), puis diminue jusqu'à 2 % pour les échantillons contenant 30 % de CCA. Le spécimen C10 présente un aspect compact avec une absorption d'eau de 2 %, une masse volumique de 2,41 g/cm<sup>3</sup> et une résistance à la flexion de 32 MPa ; tandis que C20 et C30 ont une structure fragile.

La suite du travail a rapporté la comparaison de l'effet des CCA à celui de syénite (SY) sur les propriétés physico-mécaniques et la microstructure des grès céramiques élaborés à partir des mélanges EB + CCA et EB + SY contenant 0, 10, 20 et 30 % de chaque additif. A 1100 °C, la mullite et la  $\gamma$ -alumine sont identifiées comme nouvelles phases minérales communes résultant de la cuisson de tous les spécimens. L'akermanite, l'anorthite et le grossulaire sont présents dans C20 et C30. Le spécimen C10 présente une structure plus compacte comparée à S10, S20 et S30, tandis que ces deux dernières formulations sont plus compactes que C20 et C30 respectivement. Pour le mélange EB + SY, la formulation qui a les propriétés technologiques appréciables est S30 (absorption d'eau 3,87 % ; masse volumique apparente 2,37 g / cm<sup>3</sup> et résistance à la flexion 29,6 MPa) ; tandis que pour le mélange EB + CCA, C10 a des propriétés intéressantes. Selon la

norme ISO 13006, les produits obtenus avec 10 % de CCA sont des grès vitrifiés et ceux obtenus à partir des mélanges EB + SY sont des grès semi vitrifiés. Afin d'optimiser les propriétés technologiques des grès céramiques, une substitution partielle des CCA par SY a été réalisée. L'échantillon composé de 10 % de CCA + 10 % de SY cuit à 1100 °C a présenté des propriétés plus intéressantes (absorption d'eau 1 % ; masse volumique apparente 2,45 g/cm<sup>3</sup> et résistance à la flexion 41, 43 MPa).

**Mots clés :** argile alluviale, cendres de cortex de cacao, agent fondant, grès céramiques, microstructure, propriétés technologiques.

## ABSTRACT

The aim of this study was to use cocoa cortex ashes (CCA) as an alternative fluxing agent for the manufacture of low temperature ceramic stoneware from Ebebda alluvial clay (EB). The raw materials (EB, CCA and SY) have been subjected to chemical, mineralogical and microstructural characterizations. The chemical composition of EB showed SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as predominant oxides and the mass ratio SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 2 as well as the loss on ignition value of 12.46 %; CCA is marked by the presence of the fluxing oxide K<sub>2</sub>O (45.83 %), the syenite has shown a simultaneous existence of the two fluxing oxides: K<sub>2</sub>O (5.97 %) and Na<sub>2</sub>O (4.18 %). Mineralogical analysis showed kaolinite as the main mineral (55.8%) of EB, associated with quartz (27.1 %), hematite (7.8 %) and rutile (2.5 %); in CCA, augite (39.2 %), potassium oxide (38.7 %), potassium phosphate (10.5 %) and arcanite (5.4 %) were observed as crystalline phases; syenite showed albite (33.1 %), microcline (28.7 %), hornblende (18.5 %), quartz (10.1 %) and biotite (9.3 %) as minerals. The EB microstructure showed poorly crystallized kaolinite platelets while CCA showed in addition to white clusters, a black tone indicating the residual carbon. Samples of mixtures comprising EB and CCA (0, 10, 20 and 30 % by mass) were produced and heat treated at 1050 and 1100 °C. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were performed.  $\gamma$ -alumina, mullite, akermanite, anorthite and grossular are the new crystalline phases formed. In addition, the technological properties of the specimens have been determined. The results showed that at 1100 °C., the shrinkage during sintering increases up to 8.5 % for the samples containing 10% of CCA (C10), then decreases up to 2% for the samples containing 30 % of CCA. The C10 specimen has a compact appearance with a water absorption of 2 %, a density of 2.41 g / cm<sup>3</sup> and a flexural strength of 32 MPa; while C20 and C30 have a fragile structure.

The rest of the work reported the comparison of the effect of CCA to that of syenite (SY) on the physico-mechanical properties and the microstructure of ceramic stoneware produced from EB + CCA and EB + SY mixtures containing 0, 10, 20 and 30 % of each additive. At 1100 °C, mullite and  $\gamma$ -alumina are identified as new common mineral phases resulting from the cooking of all the specimens. Akermanite, anorthite and grossular are present in C20 and C30. Specimen C10 has a more compact structure compared to S10, S20 and S30, while the latter two formulations are more compact than C20 and C30 respectively. For the EB + SY mixture, the formulation which has appreciable technological properties is S30 (water absorption 3.87 %; apparent density 2.37 g / cm<sup>3</sup> and flexural strength 29.6 MPa); while for the EB + CCA mixture, C10 has interesting properties. According to ISO 13006, the products



obtained with 10 % CCA are vitrified sandstones and those obtained from EB + SY mixtures are semi-vitrified stoneware. In order to optimize the technological properties of ceramic stoneware, a partial substitution of CCA by SY was carried out. The sample composed of 10 % CCA + 10 % SY fired at 1100 °C showed more interesting properties (water absorption 1 %; apparent density 2.45 g / cm<sup>3</sup> and flexural strength 41, 43 MPa).

**Key words:** alluvial clay, cocoa cortex ashes, fluxing agent, ceramic stoneware, microstructure, technological properties.

## INTRODUCTION GENERALE

Les grès céramiques appartiennent à la grande famille des céramiques dites silicatées. Ce sont des matériaux inorganiques et non métalliques recouverts ou non d'émail (enduit vitrifiable déposé à la surface d'une céramique afin de la rendre imperméable ou de la décorer), présentant un tesson opaque, coloré, vitrifié ou semi-vitrifié. Les grès céramiques sont reconnus pour leur inaltérabilité, leur excellente performance mécanique et leur résistance à la corrosion et aux agents chimiques (*Boch, 2001 ; Fragassa, 2015*). Grâce à ces propriétés, les grès céramiques trouvent des applications dans divers domaines : dans la protection de l'environnement à travers l'élaboration des tuyaux de canalisation en grès ; dans la construction où ils sont utilisés comme carreaux de revêtement des sols et également comme sanitaires (*Boch et Niepce 2006*). Le choix de la matière première, le procédé de mise en forme du produit, ainsi que la température de frittage sont les principaux facteurs qui influencent considérablement la qualité du produit final. Les grès céramiques sont élaborés à partir d'un mélange d'argiles de type kaolinitique et/ou illitique, de quartz et d'agents fondants (*Salema et al., 2010*). Les fondants sont généralement riches en oxydes alcalins  $K_2O$  et  $Na_2O$  ; leur rôle est d'assurer la formation d'un film silicaté vitreux au cours du frittage, ce qui permet d'améliorer la densification et la résistance mécanique des produits obtenus en diminuant ainsi leur porosité et par conséquent leur absorption d'eau ; Ils permettent également d'abaisser la température de vitrification des matériaux. Ces fondants influencent également la formation de nouvelles phases cristallines ainsi que la microstructure des produits de cuisson lors du frittage. La température d'obtention des grès céramiques se situe entre 1120 et 1300 °C (*Mostafa, 2003*). Les basses températures de frittage entraînent une maturation insuffisante et des produits moins compacts avec une quantité importante de pores, tandis que la température très élevée entraîne la déformation des éprouvettes en raison de la formation d'une grande quantité de phase visqueuse (*Njoya et al., 2010 ; Lemougna et al., 2011 ; Touolak et Nya, 2014 ; Permana et al., 2019*). Les fondants usuels pour l'élaboration des grès céramiques sont les feldspaths, mais à cause de l'accès difficile à des feldspaths purs, ainsi que leur point de fusion élevé en raison de la présence de quartz et d'autres minéraux dans ces derniers (*Esposito et al., 2005*), plusieurs auteurs ont expérimenté d'autres sources de fondants. Ainsi, pour la fabrication de carreaux de revêtement des murs, *Das et al., 2005* ont utilisé de l'argile kaolinitique avec d'autres matières premières, notamment des cendres volantes, de la wollastonite ( $CaSiO_3$ ) et de la dolomie ( $CO_3CaCO_3Mg$ ), et ont obtenu des produits avec une résistance à la flexion atteignant 30 MPa à 1150 ° C. Par ailleurs, *Ergul et al., 2007* ont étudié les propriétés physiques d'un lot de

spécimens composé de 50% en masse de tufs (roche poreuse formée par des cendres volcaniques ou des dépôts de calcaires) basaltiques et de 50% en masse d'argile industrielle à 1150 ° C et ont obtenu des échantillons présentant une porosité totale de 13 % avec une absorption d'eau de 4 %. *Kamseu et al., 2013* ont évalué la distribution de la taille des pores du grès porcelainé élaboré à partir de la pegmatite et de la syénite néphélinique à 1175 ° C ; les résultats ont montré que la formulation utilisant de la syénite néphélinique présentait un volume de pores cumulé entre 0,09 et 0,12 mL / g, tandis que celle utilisant de la pegmatite présentait un volume de pores cumulé entre 0,05 et 0,6 mL / g. *Njindam et al., 2018*, ont élaboré les grès porcelainés destinés à servir comme carreaux de revêtement des sols et des murs, en utilisant comme fondant les poudres de verre et l'échantillon comportant 30 % de poudre de verre, 50 % d'argile kaolinitique et 20 % d'argile plastique a présenté une absorption d'eau de 0,4 % avec une résistance mécanique de 39 MPa à une température de 1150 °C.

La production de cacao est bien développée dans la plupart des régions tropicales du monde et cette exploitation génère un volume important de déchets de cortex de cacao. Le Cameroun est le cinquième producteur mondial de cacao (*Slavova, 2017*), et s'intéresse de près à la valorisation de ces déchets. Les cortex de cacao encore appelés coques de cabosses de cacao, représentent 68 % en masse du fruit total et constituent l'une des sources de déchets agricoles les plus importants abandonnés dans les champs après la récolte. On estime à 600670 t / an la quantité de cortex de cacao frais obtenue au Cameroun, avec une teneur en matière sèche d'environ 16% soit 93704 tonnes de cortex de cacao secs ; ces cortex de cacao véhiculent un champignon (*phytophthora megakaria*) responsable de la pourriture brune sur les plants de cacao (*Fallo, 1999*), d'où la nécessité de les débarrasser dans les champs après les récoltes. La valorisation des sous - produits issus du cacao en l'occurrence les cortex de cacao reste un défi de la filière cacao au Cameroun et partout ailleurs. A l'IRAD (Institut de Recherche Agronomique pour le Développement), on utilise les cortex de Cacao pour la production des engrais potassiques, de la potasse, et du savon local. Par ailleurs, au « Cocoa Research Institute of Ghana », on utilise également ces cortex de cacao dans les régimes pour poulet de chair (*Fallo et Snoeck, 2000*), et au « Cocoa Downstream Research Center » en Malaisie, une étude a été menée sur la production des composés parfumés volatils par imprégnation de sources d'azote dans le cortex de cacao (*Fallo et Snoeck, 2000*). A notre connaissance, les travaux portant sur la valorisation des cortex de cacao dans le domaine de la céramique n'ont pas encore été réalisés ; lorsque le cortex de cacao est calciné à 1000 ° C, les cendres obtenues contiennent une grande quantité de potassium oxyde, ce qui est en fait une source potentielle de fondant pour la fabrication des céramiques vitrifiées telle que les grès, les porcelaines et les vitreous

etc. L'objectif de ce travail est la valorisation des matériaux argileux de la localité d'Ebebda ainsi que les cendres de cortex de cacao de la même localité, dans l'élaboration des grès céramiques. Les objectifs spécifiques sont entre autres :

- la caractérisation chimique et minéralogique des matières premières ;
- l'étude de l'effet de l'ajout des cendres de cortex de cacao sur la formation de nouvelles phases, la microstructure ainsi que sur les propriétés technologiques des produits de cuisson ;
- l'étude comparative de l'influence des cendres de cortex de cacao (fondant d'origine organique) et de la syénite (fondant d'origine minérale) sur les caractéristiques des grès céramiques ;
- l'étude du mélange des deux fondants précédents sur les propriétés technologiques des produits élaborés.

Le présent travail comporte outre l'introduction générale et la conclusion générale, trois chapitres à savoir :

- le chapitre 1, qui porte sur la revue de la littérature ;
- le chapitre 2 qui traite des matériaux utilisés ainsi que des techniques expérimentales auxquelles nous avons fait recours pour la réalisation du présent travail ;
- le troisième chapitre qui porte sur la présentation des résultats obtenus ainsi que leur discussion.

# CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

## I.1 Les argiles

### I.1.1 Définition

Le terme argile vient du grec « argilos » dont la racine est « argos » qui veut dire blanc, montrant que les potiers de l'antiquité se sont d'abord intéressés à des glaises blanches ou à des argiles calcaires cuisant blancs. Ce terme englobe essentiellement deux notions, dont l'une est liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie, ainsi la définition du mot argile est propre à la spécialité :

-le géologue ou pédologue considère comme argile, tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 micromètres selon le cas et, ce quelque soit sa nature minéralogique (*Caillère et Henin, 1985*) ;

-l'ingénieur du génie civil définit un sol argileux comme un sol contenant une teneur importante de minéraux argileux et dont le comportement dépend de la présence de ces derniers. L'ingénieur s'intéresse beaucoup plus aux propriétés liées à la plasticité des matériaux argileux, peu importe leur taille (*Khatab, 2002 ; Jozja, 2003*) ;

-le céramiste considère l'argile comme une matière première qui, en présence d'eau, forme une pâte plastique qui durcit après cuisson (*Voinovitch et al., 1971 ; Zerbo, 2009*).

Selon l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) en accord avec la « Clay Mineral Society » (CMS), l'argile désigne tout matériau d'origine naturelle, composé principalement de minéraux à grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et qui durcit par séchage ou par cuisson (*Guggenheim & Martin, 1995*). La plasticité est l'aptitude du matériau à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage. Les argiles sont sous forme de petites paillettes ou phyllites, constituées de minéraux argileux et des minéraux non argileux (*Millot, 1964, Sigg, 1991*). Suivant leur localisation dans l'espace, elles prennent le terme d'argiles sédimentaires dans les bassins côtiers et les intracontinentaux, d'argiles résiduelles sur les interfluves de collines et enfin d'argiles alluviales le long des terrasses et berges des cours d'eau (*Thibault et le Berre, 1985 ; Njoya et al., 2001 ; Nkoumbou et al., 2001*).

### I.1.2 Origine et formation des argiles

Les argiles résultent de la désintégration physique des roches, suivie d'une transformation chimique, leur formation étant fortement influencée par plusieurs facteurs :

- le climat humide favorise la formation des argiles ;
- la forêt empêche l'érosion et joue un rôle de filtre séparateur.

Selon l'un ou l'autre de ces facteurs, les argiles se forment suivant trois processus :

- ***l'héritage*** : il désigne les minéraux argileux présents dans une roche, et que l'altération libère intacts, sans modification. Cependant, il est rare que les minéraux argileux n'aient réellement subi aucune modification, même limitée ;
- ***la transformation*** : C'est l'évolution des minéraux hérités ou néoformés en vue de prendre un nouveau statut en équilibre avec le nouveau milieu ;
- ***la néogénèse*** : Les minéraux argileux néoformés sont ceux qui résultent de la précipitation d'ions en solution (silicium, potassium, aluminium) ces ions étant susceptibles de réagir entre eux et suivant les conditions physicochimiques et climatiques (**Gridi-bennadji, 2007**).

Cependant, selon l'un ou l'autre de ces processus de formation, on distingue les argiles primaires (issues de l'héritage) et les argiles secondaires (issues de la transformation et la néogénèse). Nous allons nous appesantir sur les argiles secondaires et plus précisément les argiles alluviales.

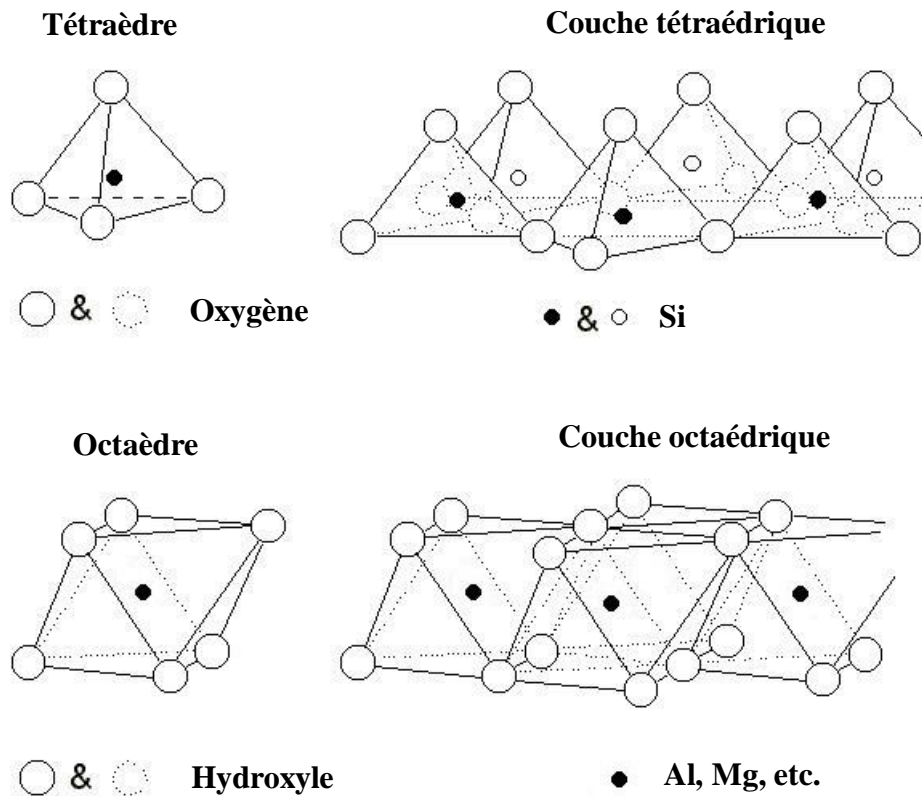
#### ❖ ***Les argiles alluviales***

Les argiles alluviales s'observent au pied des versants de collines dans les bas - fonds où se développent les sols hydromorphes (sols saturés en permanence ou temporairement par l'eau, du fait d'un engrainage naturel déficient). Elles sont localisées généralement le long des cours d'eau, et dans certaines vallées marécageuses. Leur épaisseur ainsi que leur largeur sont très variables d'une rivière à l'autre et sur le cours d'une même rivière. La nature des alluvions varie suivant la profondeur : ce sont par exemple, les argiles, les argiles sableuses, les vases plus ou moins organiques, etc. Elles résultent du transport par l'eau des argiles résiduelles ou sédimentaires à partir des reliefs élevés jusqu'aux bas-fonds le long des cours d'eau et marécages (*Thibault et Le Berre, 1985 ; Maurizot et al., 1986*). Au Cameroun les argiles alluviales s'observent dans la vallée de la Benoué à Gawar, dans les flats de la Mefou entre Nkolbisson et Nsimalen à Etoa, dans les zones marécageuses de Nkolbisson, Mvan (vers le complexe BEAC), Awaé, Akonolinga, Odzom I (*Mipromalo, 2009*). Des indices importants d'argiles alluviales ont également été mis en évidence en bordure du fleuve Sanaga dans les zones situées entre Nanga-Eboko et Ebebda, (*Thibault et Le Berre, 1985 ; Nzeukou 2014*).

### **I.1.3 Structure et classification des minéraux argileux**

Les minéraux argileux sont des silicates d'alumine hydratés et cristallisés, (*Brindley & Brown, 1980*). Ils sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques

( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) et/ou éventuellement d'octaèdres aluminiques ( $\text{AlO}_4^{5-}$ ) et/ou magnésiques ( $\text{MgO}_4^{6-}$ ) (figure 1). On distingue trois grandes classes de minéraux argileux : les minéraux phylliteux, les minéraux fibreux et les minéraux amorphes. La famille des minéraux phylliteux constitue la classe la plus importante du fait du nombre de ses minéraux constitutifs et de leurs domaines d'utilisation variés.



**Figure 1** : représentation des tétraèdres et des octaèdres ainsi que des différentes couches associées (Gautier, 2008).

### I.1.3.1 Minéraux phylliteux ou phyllosilicates

#### a) Structure des minéraux phylliteux

Le silicate phylliteux est caractérisé par un réseau feuilleté de type bidimensionnel. L'analyse structurale d'une particule de phyllite montre qu'elle est constituée par la superposition d'un certain nombre de feuillet élémentaires de nature et d'épaisseurs bien déterminées. Le feuillet élémentaire résulte de la superposition de trois types de plans anioniques dénommés X, Y et Z. Ces plans sont disposés de façon parallèle et contiennent des anions oxygènes et hydroxyles ; ils sont séparés par un espace dit inter feuillet qui peut être occupé par des cations éventuellement hydratés.

- **Plan anionique X**

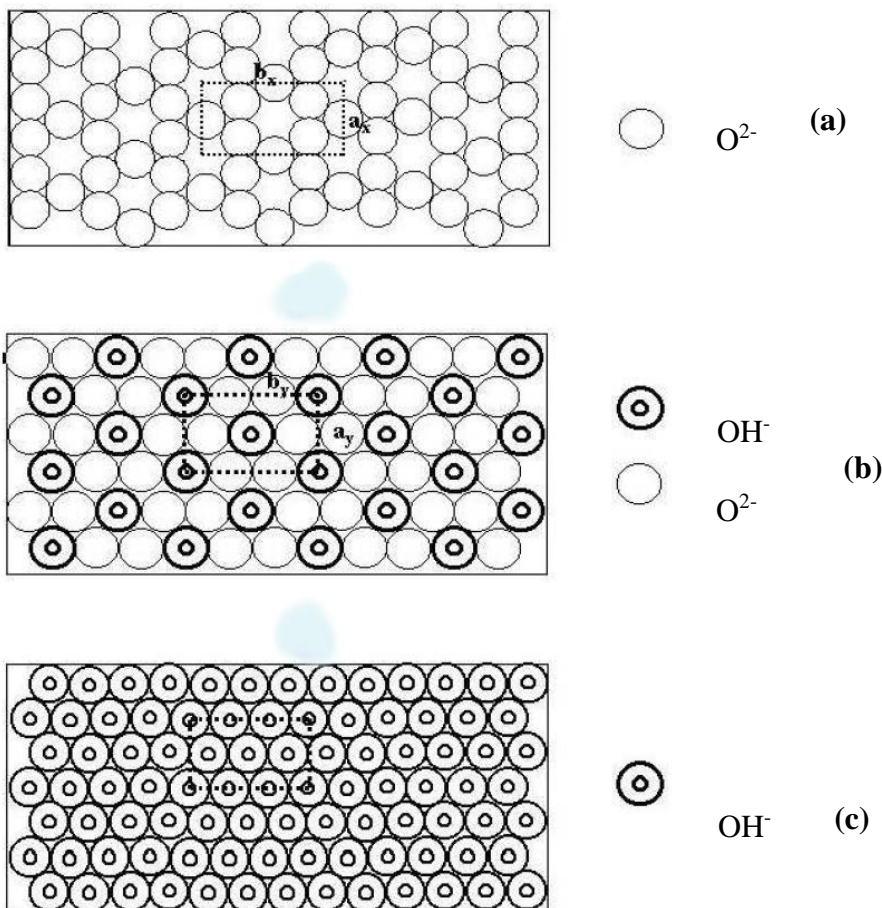
Il est non compact et constitué exclusivement d'anions oxygène tel qu'un oxygène sur deux est supprimé toutes les deux lignes. Ces oxygènes sont disposés de façon à délimiter des cavités hexagonales (figure 2.a).

- **Plan anionique Y**

Il est compact et comprend à la fois les anions oxygène et hydroxyle. Sur chaque ligne, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement hydroxyle. Le groupement hydroxyle se trouve ainsi au centre d'un hexagone décrit par les atomes d'oxygène (figure 2.b).

- **Plan anionique Z**

C'est un plan compact formé uniquement d'anions hydroxyles  $\text{OH}^-$  (figure 2.c).



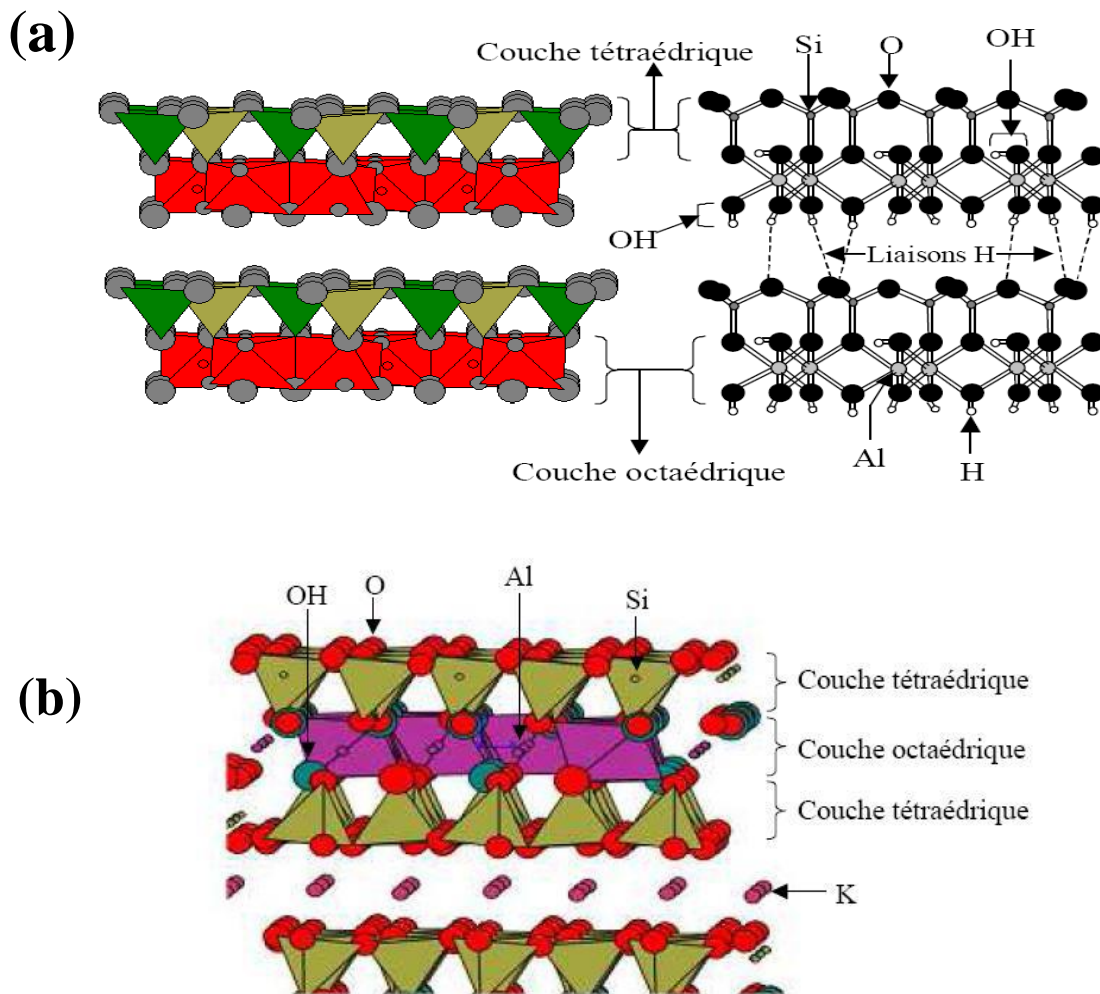
**Figure 2** : les plans anioniques X (a), Y (b) et Z(c) des minéraux argileux (*pialy, 2009*).

La superposition de ces plans permet de définir deux types de feuillets élémentaires :

- **feuillets à trois plans anioniques** : ce feuillet est constitué de la superposition de trois plans X, Y et Z. Par un tel assemblage, il apparaît des cavités tétraédriques entre les plans X et Y qui sont occupées par des cations de coordination quatre. Dans la nature, ce sont essentiellement



des cations  $\text{Si}^{4+}$  et quelque fois  $\text{Al}^{3+}$  (rarement  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ ). Entre les plans Y et Z apparaissent des cavités octaédriques occupées par des cations de coordination six. Les principaux cations que l'on trouve dans ces cavités sont :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , etc. L'épaisseur du feuillet à trois plans anioniques est généralement égale à  $7\text{\AA}$ . L'existence de ces feuillets a poussé certains auteurs à leur donner différents noms : « Feuillet à  $7\text{\AA}$  » d'après *Mauguin (1924)*, « feuillet Te-Oc » d'après *Pauling (1930)*, « feuillet 1 / 1 » d'après *Marshall (1935)* et six anions oxygène du plan X, de quatre oxygènes du plan Y et de six hydroxyles du plan Z (Figure 3.a). Le minéral type qui adopte cette structure est la kaolinite.



**Figure 3 :** a) structure des minéraux 1/1 ; exemple de la kaolinite ; b) Structure idéale des minéraux 2/1 : cas de la pyrophyllite (*Bergaya et al., 2006*).

- **feuillets à quatre plans anioniques** : ce type de feuillet résulte de la superposition de quatre plans anioniques notés  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $X_2$ . On observe des cavités tétraédriques entre les plans  $Y_2$  et  $X_2$ ,  $X_1$  et  $Y_1$  puis des cavités octaédriques entre  $Y_1$  et  $Y_2$ . L'épaisseur de ce feuillet est

d'environ 10Å (Figure 3.b). Les différents noms donnés par les auteurs cités plus haut à ceux-ci sont : « Feuillet à 10Å » (*Mauguin, 1924*) « feuillet Te-Oc-Te » (*Pauling, 1930*). « Feuillet 2/1 » (*Marshall, 1935*) et « feuillet triphormique » (*Brown, 1961*). Les minéraux types ayant cette structure sont la pyrophyllite et le talc.

**b) Classification des minéraux argileux phylliteux**

Les phyllosilicates sont divisés en deux grandes catégories : les phyllites 1/1 et les phyllites 2/1.

➤ **Phyllites 1/1**

Ces minéraux ont un feuillet élémentaire d'épaisseur 7 Å et sont constitués de deux couches polyèdres d'anions dont l'une est tétraédrique et l'autre octaédrique. L'antigorite ( $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_3(\text{OH})_4$ ) et la kaolinite ( $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ ) (figure 3.a) sont les minéraux types. L'halloysite par contre a un feuillet d'épaisseur 10 Å ; ceci est dû à la présence d'une mono couche d'eau entre les feuillets. Les phyllites 1/1 peuvent être alumineux ou magnésiques, ils peuvent admettre des substitutions en position octaédrique et /ou tétraédrique (tableau I).

**Tableau I : classification des phyllites 1/1 ou 7 Å ou diphormique .**

Epaisseur du feuillet	Occupation couche octaédrique	Charge octaédrique	Nature du cation octaédrique	Espèces principales	Polytype
7 Å	Di	Iso	Al (kaolins)	Kaolinite "Fire clay" Halloysite	Dickite Nacrite
	Tri	Iso	Mg (serpentes) Ni-Mg Fe <sup>II</sup>	Lizardite Népouite Greenalite	Antigorite Chrysotile
		Hyper (Berthierines)	Al-Mg Fe <sup>II</sup> -Fe <sup>III</sup> Al-Mn Fe <sup>II</sup> -Fe <sup>III</sup> (1)	Amesite Berthierines Berthierine Fe (chamosite) Grovesite Gronstedtite	

(1) Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> est ici en position tétraédrique.

➤ **Phyllites 2/1**

Les minéraux types sont les micas. Ils ont un feuillet élémentaire de 10 Å d'épaisseur, constitués d'une couche octaédrique en sandwich entre deux couches tétraédriques. La

pyrophyllite ( $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2$ ) (figure 3.b) et le talc ( $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$ ) constituent la famille des minéraux 2/1 à feuillets neutres. Tous les autres phyllites 2/1 sont obtenus à partir de ces derniers par substitution en position tétraédrique et/ou octaédrique. Le déficit foliaire créé par cette substitution est compensé par intercalation des cations dans l'espace inter foliaire. On obtient ainsi les micas, les smectites, les vermiculites et les chlorites (tableau II).

**Tableau II : classification des phyllites 2/1 ou 10 Å ou triphormiques.**

Présence et force de rétention du Cation inter foliaire (feuillelet neutre)	Charge du feuillelet	Nombre n de cations en couche octaédrique dans la demi-maille	Groupes	Comportement
Sans cation inter foliaire	$z=0$	$n=2$ ou 3	Pyrophyllite, talc	Argiles stables et anhydres épaisseur du feuillelet=10 Å
Cation inter foliaire anhydre et fixe	$z=1$ ou 2		Micas	
Cation inter foliaire hydraté et échangeable	$0,6 < z < 1$	$n=2n$ ou 3	Vermiculites	Argiles gonflantes, expansibles et hydratées épaisseur feuillelet= $(10 + x)$ Å
	$z = 0,3-0,6$		Smectites	
Cation hydroxylé	$z$ variable	$n=4$ à 6	Chlorites	Epaisseur Feuillelet =14 Å

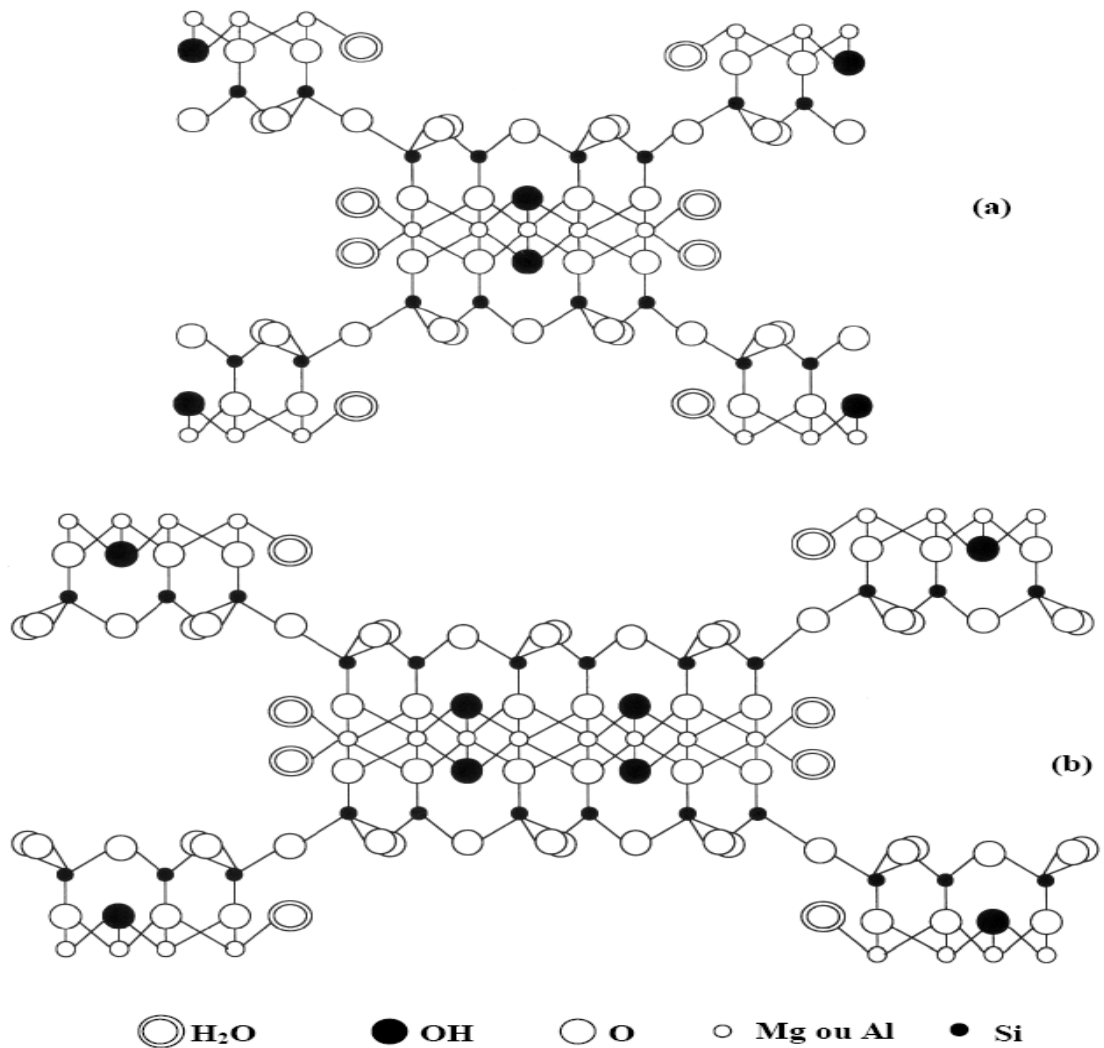
### I.1.3.2. Minéraux argileux fibreux

Ils sont formés de pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène (plan X) séparés entre deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (plan Y). L'empilement de ces plans forme un long ruban d'octaèdres dont la croissance se limite à une seule dimension. Ces rubans sont disposés alternativement au-dessus du plan continu de type X ; les feuillets sont alors continus dans la direction de l'axe commun  $\vec{c}$  et discontinus dans les directions perpendiculaires  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  sur une coupe parallèle du plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ), la structure apparaît sous forme de rubans discontinus séparés entre eux par des canaux parallèles à l'axe commun et occupés par des molécules d'eau zéolitiques. En considérant la longueur du ruban dans la direction  $\vec{b}$ , on distingue deux familles de minéraux fibreux :

-Les palygorskites (figure 4.a), qui constituent un ruban à 5 octaèdres. Leur famille cristalline monoclinique renferme 2 motifs de composition :  $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4,4\text{H}_2\text{O}$ .

Dans cette formule, OH<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O représentent respectivement les eaux de cristallisation et zéolithique.

-Les sépiolites (figure 4.b), constituées d'un ruban à 8 octaèdres. Elles diffèrent aussi des palygorskites par le nombre de molécules d'eau zéolithique occupant les canaux. La maille cristalline de ces minéraux est orthorhombique et comprend 2 motifs de composition : Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>Mg<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,8H<sub>2</sub>O.



**Figure 4** : les minéraux fibreux : Palygorskite (a), Sépiolite (b), (Caillere et al., 1982).

### I.1.3.3 Minéraux argileux amorphes

Les minéraux argileux amorphes sont des minéraux n'ayant pas de structure cristalline précise. Ils sont pour la plupart formés de gels. Ainsi nous distinguerons trois types de gels :

- gels silico-alumineux

Selon leur origine, ces gels prennent le nom d'allophane ou d'imogolite. L'allophane est un gel provenant d'un processus de néogenèse ou d'altération de la kaolinite. Sa formule est  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . On rencontre l'allophane aux alentours des zones volcaniques souvent associé à des phosphates ou à des oxydes de fer. Il est caractérisé par le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 1 et 2 et par sa capacité d'échange cationique relativement élevée (supérieur à 70 mg / 100 g). L'imogolite est également rencontré aux bords des zones volcaniques mais il est associé à la Gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , son rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est voisin de 1.

#### **- gels silico-ferriques**

Ils sont désignés sous le nom d'hisengérite. Ils peuvent être un mélange d'oxydes hydratés, de silicates amorphes, de silicates ferrifères non encore décrit ou une nontronite non encore cristallisées. Les hisengérites sont solubles en milieu acide chlorhydrique, et on les rencontre dans les mines métalliques comme produit d'altération des minéraux ferrifères.

#### **- gels de silice**

Ils sont désignés sous le nom d'opale. Leur formule est  $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$  et on les rencontre dans la nature, associés à d'autres espèces dans le sol et dans les formations sédimentaires. Ce sont des minéraux très réactifs en milieu alcalin et cette propriété est utilisée comme test d'identification, à condition que les particules très fines de silice cristallisées soient absentes du milieu. On distingue plusieurs types d'opales : l'opale commune, précieuse et pulvérulente. La perte d'eau leur donne un aspect crayeux ou kaolinique.

Dans certaines matières argileuses, il y a alternance des feuilles de nature différentes : on parle de minéraux interstratifiés. On peut alors distinguer : les interstratifiés à alternance régulière (*ABABAB* par exemple) et les interstratifiés irréguliers à alternance irrégulière (*ABBAABAA* par exemple) ; A et B étant des feuillettes de nature différentes.

### **I.1.4 Minéraux associés à l'argile**

Les minéraux argileux se trouvent souvent associés à d'autres espèces non argileuses, appelées minéraux associés. Ceci peut être expliqué par le fait que, sous certaines conditions atmosphériques et/ou en raison du processus géologique, les constituants terrestres se décomposent en donnant lieu à la formation simultanée des minéraux argileux et des minéraux associés. Par ailleurs, il peut également exister au sein d'un matériau argileux, de la matière organique,

#### **I.1.4.1 Silice**

Dans les argiles, la silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz. Ses particules, beaucoup plus grosses (20 à 60 $\mu\text{m}$ ) que celles des minéraux argileux, contribuent significativement à la résistance mécanique des pièces crues. La forme sous laquelle se trouve la silice pendant et après cuisson conditionne les propriétés thermiques des céramiques silicatées. Ainsi, le quartz et la cristobalite n'ont pas la même influence sur la dilatation de la pièce. Le quartz peut aussi être à l'origine d'une détérioration des propriétés mécaniques du produit fini du fait de la brusque variation de dimension ( $\Delta L/L \approx -0,35\%$ ) associée à la transformation réversible, quartz  $\alpha \rightarrow$  quartz  $\beta$  observée vers 573°C. La transition cristobalite  $\beta \rightarrow$  cristobalite  $\alpha$ , s'avère moins dommageable pour les produits finis (Zerbo, 2009).

#### **I.1.4.2 Oxydes et oxy-hydroxydes de fer**

Le fer est présent dans les argiles essentiellement sous forme d'oxy-hydroxyde et/ou d'oxydes tels que la goéthite (FeOOH  $\alpha$ ), la lépidocrocite (FeOOH  $\gamma$ ), l'akaganéite (FeOOH  $\beta$ ) le feroxyhydroxyde (FeOOH  $\delta'$ ). La présence d'aluminium substitué au fer dans la goéthite a été rapportée. Les principaux oxydes anhydres contenus dans les argiles sont l'hématite (Fe $2\text{O}_3$   $\alpha$ ), et des composés de la série maghémite-magnétite (Fe $2\text{O}_3$ - $\gamma$ -Fe $3\text{O}_4$ ). Nous avons aussi la wustite (Fe $1-x\text{O}$ ) mais qui n'est jamais présente à l'état naturel dans les argiles (Soro, 2003).

#### **I.1.4.3 Oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes d'aluminium**

La présence d'aluminium dans l'environnement est naturelle et anthropique. On le trouve sous forme : d'oxyde Al $2\text{O}_3$  (corindon  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ , émeri, rubis, saphir, émeraude, etc.) ; d'hydroxyde (gibbsite ou hydrogillite Al(OH) $_3$ , bayérite, et nordstrandite) et d'oxy-hydroxyde AlO(OH) (boehmite et diaspore) (Renaudin, 1998).

#### **I.1.4.4 Feldspaths**

Ce sont des tectosilicates avec remplacement partiel des ions Si $^{4+}$  par Al $^{3+}$  dans les tétraèdres. Ceci entraîne un déficit de charge qui est compensé par l'insertion dans leur structure des ions K $^+$ , Na $^+$  et Ca $^{2+}$ . On assiste donc à la formation des feldspaths de type potassique (Si $_3\text{AlO}_8$ )K (orthose, microcline et sanidine), sodique (Si $_3\text{AlO}_8$ )Na, (albite) et calcique (Si $_2\text{Al}_2\text{O}_8$ )Ca, (anorthite). Comme la silice, les feldspaths réagissent avec la chaux en milieu très alcalin pour donner les silicates de calcium hydratés (Millogo, 2008).

#### **I.1.4.5 Carbonates**

Les carbonates existent sous plusieurs formes dont les plus connues sont : la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), la dolomie ( $\text{Ca, Mg} (\text{CO}_3)_2$ ), la rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ). La calcite et la dolomie sont les plus fréquemment rencontrées dans les argiles.

#### **I.1.4.6 Matière organique**

Dans les sols, le terme de matière organique regroupe tous les produits constitués de molécules carbonées. Son origine récente est liée au développement d'un sol pédologique alors que son origine ancienne est associée à la genèse de la roche (bitumes, lignite charbon) (*Cabane, 2004*). La matière organique se trouve en général sous forme d'acides humiques. Elle influence la dispersion des argiles. La présence de matières organiques retarde la réaction pouzzolanique car elles enveloppent la surface de l'argile (par la formation de : « argile – complexe organique ») et gêne ainsi la réaction chaux/argile (*Millogo, 2008*).

#### **I.1.5 Quelques domaines d'utilisation des matériaux argileux**

Grace à leurs diverses propriétés (adsorption et absorption de divers ions et molécules, adhésion, émulsion, malléabilité, résistance), les domaines d'application des matériaux argileux sont nombreux et variés.

Les argiles ont été utilisées depuis la plus haute antiquité et déjà par nos ancêtres de la préhistoire pour la fabrication des poteries rudimentaires. De nos jours, l'utilisation des argiles connaît un nouvel essor notamment dans la céramique pour la fabrication des terres cuites, grès, porcelaines, émaux, réfractaires... ; en pharmacologie et en médecine où elles sont utilisées pour des pansements gastro-intestinaux et excipients ; en agriculture pour diluer certains pesticides ; en papeterie, en cosmétique, pour le raffinage d'huile alimentaire. Les argiles jouent aussi un rôle important dans la protection de l'environnement ; leur pouvoir adsorbant permet de nettoyer les graisses, huiles, produits chimiques et autres substances indésirables sur les surfaces (*Caillere et al., 1989 ; Nkoumbou et al., 2001*). Les principaux groupes de matériaux argileux et leurs applications industrielles sont résumés dans le tableau III (*Jourdain, 1966 ; Jouenne, 1984 ; Martin 1994 ; Kabre et al., 1998 ; Elton et al., 1999 ; Garcia et al., 1999 ; Carretero, 2002 ; Martin, 2005 ; Njoya, 2007 ; Osomba, 2012* ).

**Tableau III : principaux groupes de matériaux argileux et leurs applications industrielles.**

Groupe	Minéral type	Principales applications
Kaolinite-serpentine	Kaolinite Halloysite	Charge minérale, revêtement et coloration des papiers, caoutchouc, céramique, pharmacologie
Smectites	Montmorillonite Bentonite	Pharmacologie, catalyse chimique, composites organo-minéraux, liants des fonderies, céramique, industrie des hydrocarbures, cosmétiques (savons, pommades, champoings, crèmes)
	Talc Pyrophyllite	Céramique, fibres organo-minéraux, cosmétique, métallurgie
Minéraux fibreux	Palygorskite (attapulgite) Sépiolite	Agro-alimentaire, charge minérale, pharmacologie, fertilisant
Argiles banales « Ball clay »	Kaolinite + illite +quartz + oxydes, ...	Céramique, charge minérale, ...

## I.2 Les cabosses de cacao

### I.2.1 Culture du cacao

Le terme « cacao » est une dénomination que l'on peut attribuer à l'arbre fruitier (qui est le cacaoyer), à son fruit (qui est la cabosse de cacao), ou aux fèves de cacao. Cependant, toutes ces appellations restent fondées. Le cacaoyer, dont le nom scientifique est « *Theobroma cocoa* » est une plante des tropiques d'une rare beauté, cultivée entre 0 et 700 mètres d'altitudes, ses origines sont le Venezuela et le Mexique, mais de nos jours, il pousse dans tous les pays chauds et les cargos qui sillonnent toutes les mers du globe sont chargés de ses fèves. Les facteurs qui favorisent la culture du cacao sont :

- **le climat** : pour une bonne croissance, les plants de cacao ont besoin de chaleur (température comprise entre 24 et 28 °C) ; d'eau à environ 1,800 mm de pluie répartie tout au long de



l'année. Ils ont également besoin de la lumière, mais lorsqu'ils sont adultes l'ombrage est nécessaire pour les protéger de l'action directe des rayons solaires (*Bastide et al., 2008*).

- **le type de sol** : la culture du cacao s'effectue sur des sols profonds, meubles, perméables, toujours frais mais bien drainés, bien aérés et abondamment pourvus en humus et en matières minérales (*Bastide et al., 2008*).

-**la végétation** : la culture du cacao nécessite la présence d'un ombrage permanent pour maintenir une productivité élevée et stable (*Bastide et al., 2008*).

Il existe trois grands types de cacaoyers dont sont issues de multiples variétés différentes (*Motamayor and Lanaud, 2002*) :

- **le cacaoyer criollo** : cette variété représente 1 à 5 % de la production mondiale, elle provient du Venezuela et donne des fruits à cabosse verte ou rouge et à amande blanche ;

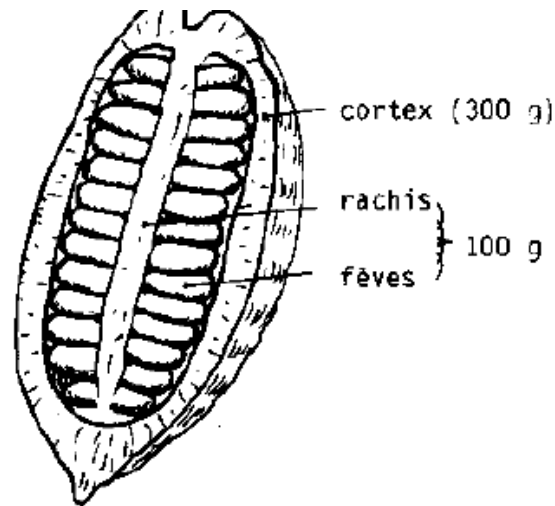
- **le cacaoyer forasteros** : cette variété représente 80 à 90 % de la production mondiale. Elle provient d'Amazonie et donne des fruits à cabosse jaune et à amande pourpre-violette, elle est cultivée en Afrique occidentale, au Brésil et en Équateur ;

- **le cacaoyer trinitario** : cette variété représente 10 à 20 % de la production mondiale. C'est une variété hybride issue du croisement des deux variétés précédentes. Elle est cultivée en Amérique hispanophone (Mexique, Amérique centrale, Trinidad, Colombie, Venezuela, Équateur), en Afrique (surtout au Cameroun) et en Asie.

Les plus gros producteurs actuels de cacao au monde sont la Côte d'Ivoire, le Ghana, Le Nigéria, l'Indonésie et le Cameroun (*Slavova, 2017*). La figure 5 présente une cabosse de cacao et la figure 6 montre la coupe longitudinale de la cabosse de cacao illustrant son cortex.



**Figure 5** : image d'une cabosse de cacao.



**Figure 6** : coupe longitudinale de la cabosse de cacao (*Kenne, 2010*).

### **I.2.2 Régions produisant du cacao au Cameroun**

D'après les statistiques officielles produites par l'Office National du Cacao et du Café (ONCC), le cacao est cultivé dans sept des dix régions au Cameroun soit  $\frac{3}{4}$  environ de tout le territoire national. Il s'agit là du Centre, de l'Est, du Littoral, du Nord-Ouest, de l'Ouest, du Sud et du Sud-Ouest, il représente environ 25 % de la valeur totale des exportations du pays, avec une production estimée à 82053,608 tonnes entre 2017-2018 (*Tjeg, 2018*).

### **I.2.3 Composition chimique du cortex de cacao**

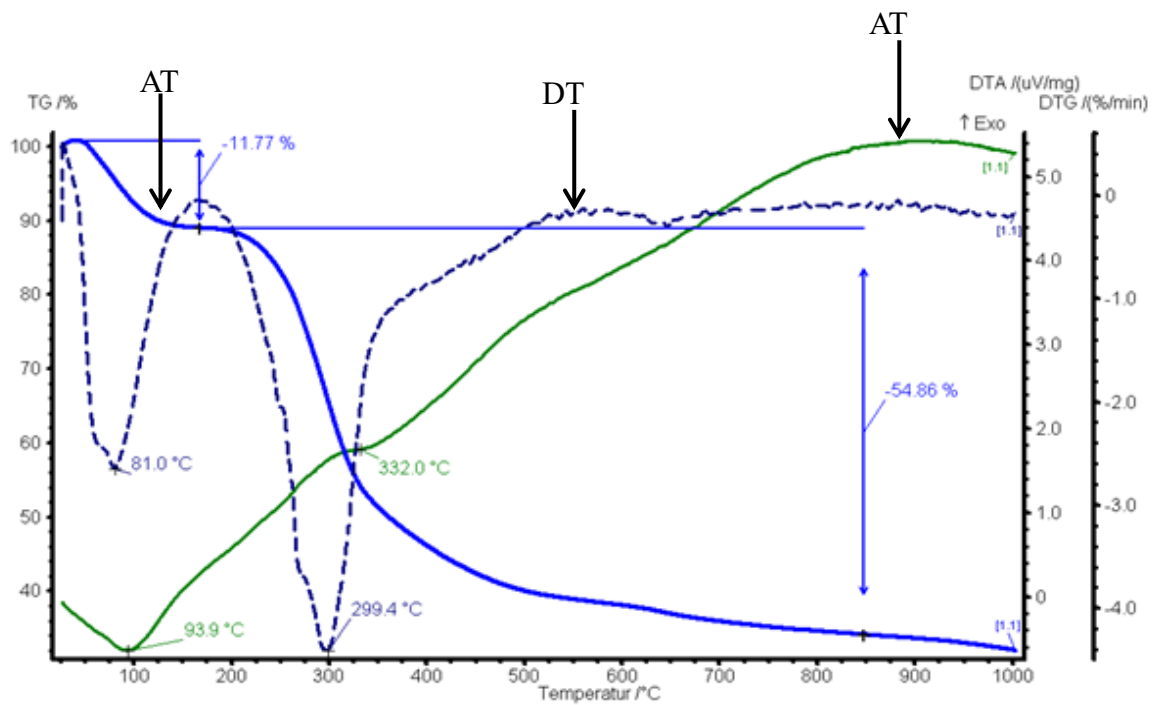
La composition chimique du cortex de cacao donnée dans le tableau IV montre à travers sa valeur de perte au feu (70 %), qu'il est majoritairement composé de matière organique. En plus de la matière organique, les oxydes tels que la silice  $\text{SiO}_2$ , le potassium oxyde  $\text{K}_2\text{O}$ , et l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  sont également présents à des teneurs appréciables (4,28% ; 4,09% et 1,11% respectivement).

**Tableau IV : composition chimique du cortex de cacao (Kenne, 2010).**

Oxydes	Pourcentage (%)
SiO <sub>2</sub>	4,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16
CaO	0,96
MgO	1,11
Na <sub>2</sub> O	0,00
K <sub>2</sub> O	4,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10
TiO <sub>2</sub>	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,56
Perte au feu	69,98
Total	81,27

#### **I.2.4 Comportement Thermique du cortex de cacao**

La figure 7 ci-contre indique les courbes d'analyse thermique différentielle et gravimétrique du cortex de cacao séché. Le pic endothermique observé aux alentours de 94 °C, associé à une perte de masse d'environ 11,8 % par rapport à celle de la matière sèche correspond l'élimination d'eau hygroscopique, et le pic exothermique de très faible intensité, avec maximum autour de 332 °C, associé à une perte de masse d'environ 55 % par rapport à celle de la matière sèche est attribué à la combustion de la matière organique. Ces résultats montrent que le traitement thermique du cortex de cacao jusqu'à 1000 °C conduirait à une perte de masse approximative de 67 % par rapport à la masse initiale.



**Figure 7** : courbes d'analyses thermiques du cortex de cacao brut (Kenne, 2010).

### I.3 La céramique

#### I.3.1 Historique et définition

La notion de céramique est historiquement liée à la notion de terre cuite et de poterie, d'où le terme grec « *keramikos* » faisant référence aux terres, aux roches broyées ; elle met aussi l'accent sur la cuisson. Les premières céramiques sont apparues en Dolni Vestonice en Tchécoslovaquie, dès 26000 avant notre ère. Ce sont à la fois des figurines anthropomorphes et des objets divers dont les tessons ont été découverts par milliers. Après plusieurs milliers d'années, les céramiques japonaises Jomon, vieilles de 12000 ans ont été découvertes dans les grottes de Fukui, près de Nagasaki, pour constater le début d'une production qui perdure jusqu'à nos jours. Il est intéressant de constater que les premières céramiques sont apparues de façon sporadique dans des sociétés de chasseurs, cueilleurs, semi-nomades, dans lesquelles une structure sociale élaborée se met en place. Dans l'état actuel des découvertes, ces apparitions de terre cuite sous forme de statuettes sont rares et ne semblent pas perdurer (sauf dans le cas des Jomons) ; on en signale en Sibérie vers 12000 avant notre ère, puis en Chine dans la province du Jiangxi mille ans plus tard. L'explosion de ce matériau se fera aussi bien en Asie, qu'au proche et Moyen-Orient et en Europe vers 7000-6000 avant notre ère. Elle est liée à un changement des modes de vies, des besoins et des croyances avec l'apparition de la

sédentarisation, de l'agriculture et de l'élevage (*Vandiver et al., 1990 ; Harris, 1997 ; Bouquillon, 2001*).

La définition du terme céramique dépend du point de vue adopté car il n'existe pas une définition sur laquelle tout le monde s'accorde. On peut ainsi considérer le point de vue de du scientifique (physicien, chimiste...), de l'ingénieur ou de l'industriel (*Boch 2001*) C'est ainsi que :

- Les physiciens du solide sont particulièrement intéressés par la structure électronique des solides et par les propriétés de conduction, Ils emploient rarement le terme céramique, mais quand il l'est, c'est pour faire allusion à des oxydes qu'ils soient isolants ou conducteurs voire supraconducteurs (comme les cuprates).

- Les chimistes du solide attachent une importance particulière à la nature des forces de liaison, en distinguant trois types de liaisons fortes (liaison métallique, liaison ionique et liaison covalentes) et différentes variantes de liaisons faibles (liaison de Van der Waals, liaison hydrogène...). Les céramiques sont alors des solides à liaison essentiellement iono-covalente, Mais les chimistes du solide réservent habituellement le terme céramique aux matériaux polycristallins par opposition aux matériaux cristallisés et aux verres.

- La science des matériaux adopte une classification ternaire qui distingue : les matériaux organiques, les matériaux inorganiques et métalliques et les matériaux inorganiques et non métalliques etc...

- Le génie des matériaux qui est une science de l'ingénieur, prend en compte non seulement la composition chimique, la structure les propriétés des solides, mais également leur méthode de préparation etc...

La société Américaine ASTM (American Society for Testing Materials) définit une céramique comme « un article ayant un corps vitrifié ou non, de structure cristalline ou partiellement cristalline, ou en verre, dont le corps est formé de substance essentiellement inorganiques et non métalliques, et qui est formé par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formé et porté à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur » (*ASTM, 2010*).

### **I.3.2 Classification des céramiques**

On peut classer les céramiques selon :

- **leur application** : ainsi on distingue les céramiques traditionnelles et les céramiques techniques ;

- **leur mode d'élaboration et la forme finale** : on distingue les produits façonnés et les produits non façonnés ;

- **leur composition chimique** : les céramiques monolithiques et les céramiques composites.

Conformément au présent travail nous allons considérer la classification des céramiques selon leur application.

### **I.3.2.1 Céramiques traditionnelles ou céramiques silicatées**

Ce sont des matériaux à base d'aluminosilicates, plus ou moins complexes, obtenus à partir des matières premières naturelles. Elles présentent un ensemble de propriétés fondamentales, telle qu'inertie chimique, stabilité thermique, résistance mécanique, à l'origine de leur très large utilisation en tant que produit pour bâtiment (sanitaires, carreaux de sol et de mur, brique, tuiles) et articles domestiques (vaisselles, objets décoratifs, poteries) (*Bonnet et Guillard, 2001*). Sur la base des critères prenant principalement en compte la porosité ouverte et / ou la coloration du tesson, il est d'usage de distinguer, parmi les céramiques silicatées, les produits de terre cuite, les faïences, les grès, les vitreous et les porcelaines. Les matériaux traités à haute température ou contenant une quantité importante de fondant sont généralement moins poreux. La blancheur est essentiellement liée à l'utilisation des matières premières exemptes de fer et de titane ou ne contenant que de faibles teneurs en métaux de transition.

- Les produits de terres cuites sont poreux, mécaniquement résistants, de coloration naturelle variant du blanc jaunâtre au brun ; ils sont généralement obtenus par cuisson entre 900 °C et 1100 °C,

- Les faïences sont des produits céramiques à pâte poreuse, opaque, blanche, à cassure terreuse et mate, à réflectivité assez élevée (faible déformabilité à la cuisson), à forte perméabilité ; pour y remédier, elles nécessitent une couche continue d'émail. Les faïences sont obtenues à une température comprise entre 900 et 1300 °C.

- Les grès céramiques présentent un tesson vitrifié, opaque, coloré et pratiquement imperméable, Leur température de cuisson se situe entre 1120 et 1300 °C.

- Les porcelaines présentent un tesson blanc (du fait de la pureté des matières premières utilisées), translucides sous faible épaisseur et dépourvu de porosité ouverte. La cuisson des porcelaines s'opère à des températures variant suivant les compositions (1250 °C à 1420 °C).

- Les vitreous donnent un tesson à cassure vitreuse de coloration blanche ou légèrement grisâtre. Leur résistance mécanique est élevée et leur porosité très réduite (< 0,5 %). Ils sont à la transition entre les grès à pâte blanche et les porcelaines. Leur température de cuisson est voisine de celle des grès céramiques.

### **I.3.2.2 Céramiques techniques ou céramiques non silicatées**

A la différence des céramiques silicatées, les matières premières servant à la préparation des céramiques non silicatées sont généralement des poudres de synthèse, non des mélanges de roches broyées. Mais ces poudres de synthèse peuvent résulter de produits naturels. Selon l'usage, ces matériaux peuvent se subdiviser en deux grands groupes : les céramiques structurales et les céramiques fonctionnelles (*Aliprandi, 1979 ; Boch, 2001*).

#### **a) Céramiques structurales**

Les usages de ces céramiques varient selon leurs caractéristiques :

- pour les céramiques à hautes performances mécaniques, les marchés établis sont ceux des abrasifs, des outils de coupe et des applications tribologiques ;
- pour les céramiques exploitées à haute température, les marchés établis sont ceux des matériaux réfractaires, indispensables dans les équipements des industries sidérurgiques, verrières, cimentaires, ou de l'incinération (*Aliprandi, 1979 ; Boch, 2001*).

#### **b) Céramiques fonctionnelles**

Elles se caractérisent par leurs :

- propriétés électriques : isolants, semi-conducteurs, conducteurs et supraconducteurs ;
- propriétés magnétiques : magnétiques durs ou magnétiques doux ;
- propriétés chimiques : catalyse, capteurs ;
- propriétés nucléaires : combustibles ;
- propriétés biologiques : biomatériaux et prothèses (*Aliprandi, 1979 ; Jouenne, 1984 ; Boch, 2001*).

### **I.3.3 Grès céramiques**

#### **I.3.3.1 Historique et définition des grès céramiques**

Le grès céramique désigné en anglais par le terme « stoneware » c'est-à-dire objet de pierre, est caractérisé par une très grande dureté et une excellente résistance aux agressions chimiques ou climatiques. Les premiers grès attestés sont des pièces chinoises datant de la dynastie des Shang et la dynastie des Han, plus tard les grès apparaîtront au Japon, en Corée, et en Europe à partir du X<sup>e</sup> siècle. Les grès céramiques présentent un tesson vitrifié ou semi vitrifié, opaque, coloré et pratiquement imperméable. Ils sont obtenus soit à partir d'argiles seules dites grésantes, soit à partir d'un mélange d'argiles plastiques et de fondants parfois

complétés par du sable ou de la chamotte (Boch, 2001). Ainsi, en fonction de la matière première qui les constitue, on peut distinguer :

- **Les grès naturels** : ils sont obtenus à partir d'argiles naturelles grésantes, c'est-à-dire aptes à former une importante quantité de liquide à haute température. La production des grès naturels est essentiellement artisanale dans la mesure où les argiles utiles à leur fabrication sont rares.

- **Les grès chamottés** : ce sont des matériaux céramiques dont le tesson constitué d'argile grésante et d'une proportion élevée de chamotte est revêtu en cru d'un engobe, puis d'un émail avant d'être soumis à une cuisson unique, Ils sont utilisés pour la fabrication des produits céramiques sanitaires volumineux, et permettent d'obtenir des produits très robustes d'aspect agréable mais de poids élevé.

- **Les grès composés ou grès fins** : ils sont aussi appelés **grès céramiques** et se différencient des grès naturels par le fait que le fondant n'est plus contenu dans l'argile, mais apporté comme ajout ; ils sont caractérisés par une faible porosité ouverte, de remarquables propriétés mécaniques et une excellente résistance aux agents chimiques. Ils sont obtenus à partir d'argiles ou de kaolin, de *ball clay* (argiles plastiques) et d'un fondant qui est généralement le feldspath ; leur température maximale de cuisson est comprise entre 1250 et 1280 °C. Les grès fins sont utilisés comme vaisselle, carreaux de revêtement des sols, dalles antiacides et tuyaux de canalisation pour assainissement.

### **I.3.3.2 Matières premières utilisées dans l'élaboration des grès céramiques**

Les matières premières utilisées pour l'élaboration des grès céramiques peuvent être classées en deux familles : les matières plastiques qui sont principalement les argiles et les matières non plastiques qui regroupent les fondants et les dégraissants.

#### **a) Argiles**

Les matériaux argileux constituent la matière fondamentale de la quasi-totalité des pâtes céramiques. Ils sont caractérisés par la présence d'une proportion importante de particules fines de phyllosilicates de taille  $< 2 \mu\text{m}$ . Leurs propriétés spécifiques (surface spécifique élevée, absence de liaisons coupées ou pendantes Si-O-Si sur les surfaces, leur structure en plaquette...), dues à leur nature colloïdale en présence d'eau permet le façonnage des produits céramiques dont elles assurent la cohésion des pièces en cru présentant une bonne tenue mécanique. Les grès céramiques peuvent être élaborés à partir des argiles grésantes (type illite ou montmorillonite), des argiles kaoliniques ou même des argiles dites communes c'est-à-dire



constituées d'un mélange de minéraux argileux de type illite, kaolinite, smectite. Les argiles peuvent posséder en faible quantité les minéraux tels que le quartz, le calcaire, le gypse, les feldspaths, les micas, le rutile, l'ilménite, les minéraux lourds (tourmaline, zircon, ...), et même de la matière organique (*Devineau, 2002*).

## **b) Fondants**

Les fondants en céramique sont des matériaux incorporés dans les formulations céramiques pour assurer la formation d'un film silicaté vitreux (*Worrall, 1986*). Sous l'effet de la température, les fondants provoquent la formation d'une phase vitreuse dans la masse céramique. Ils agissent soit par leur propre fusion (feldspath, silicoaluminates alcalino-terreux ou alcalins, fondants artificiels), soit par formation de produits fusibles provenant de leur combinaison avec la silice ou les silicates. Ces derniers ont pour rôle d'allonger le palier de vitrification de la pâte céramique en abaissant son point de vitrification sans toutefois abaisser son point de fusion. L'industrie céramique utilise les fondants de nature variée, parmi les plus employés, nous distinguons :

### **i) Les feldspaths**

Ce sont des aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux comprenant de nombreuses variétés. Ces minéraux sont très courants dans la nature. L'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), l'orthose ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) et l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) sont les trois feldspaths couramment utilisés dans l'industrie céramique. Toutefois aucun gisement n'est constitué de l'un ou l'autre de ces minéraux à l'état pur. En pratique, on trouve toujours des feldspaths sous forme de solutions solides. Selon que celles-ci sont riches en Na ou en K, on parle de feldspath albitique ou orthosique. Les feldspaths sont toujours associés au quartz dans leur gisement, d'où leur point de fusion élevé.

Les variétés utilisées pour la fabrication de céramiques sanitaires sont des feldspaths albitiques et orthosiques.

- L'albite : c'est un feldspath triclinique sodique qui développe en présence du quartz un liquide eutectique autour de 1060 °C. La présence de sodium rend le liquide fluide. Ce dernier est donc plus mobile. La pyroplasticité qui est la déformation en fonction de la température, est plus importante pour ce type de feldspath.

- L'orthose : le feldspath potassique se présente sous deux formes cristallines : le microcline, triclinique et l'orthose, monoclinique. L'action de ce fondant est plus lente que celle de l'albite et est moins sensible à la température. En raison de la taille du cation  $\text{K}^+$ , le flux vitreux est plus visqueux que dans le cas de l'albite, Par conséquent, les déformations de la pièce et les mouvements du liquide pendant la cuisson sont plus limitées (*Munier, 1957*).

### ***ii) Les syénites***

Ce sont des roches composées d'un magma cristallin de néphéline ( $9\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O}$ ), de feldspaths potassiques, et sodiques et de quelques minéraux accessoires micacés et ferrugineux ; elles se présentent à l'état naturel sous un aspect de granit. Ce sont des roches dont la fusibilité et le pouvoir fondant sont supérieurs à ceux du feldspath. D'une manière générale, leur emploi par rapport aux feldspaths, à température égale, augmente la phase vitreuse, ce qui permet en principe soit d'augmenter la vitrification soit de diminuer la température de cuisson. Le palier de cuisson de ces matières est assez long, ce qui lutte contre les déformations.

### ***iii) La calcite***

Le calcium carbonate est un minéral à priori réfractaire. Au cours du traitement thermique d'une pâte céramique, la calcite se décompose entre 900 et 1100 °C selon l'équation :



Alors que le carbone dioxyde se dégage, le calcium oxyde réagit dans la matrice de la formulation. Pour certaines pâtes céramiques, l'anorthite apparaît : elle cristallise entre 1200 et 1550 °C (Konta, 1995 ; Njoya, 2010). A cause de ses propriétés basiques, l'oxyde de calcium favorise la fusion de certains constituants, en particulier celle de la silice  $\text{SiO}_2$  à 1050 °C, ce qui induit la vitrification du produit céramique.

### ***iv) Les pegmatites***

Ce sont des roches très voisines des feldspaths, elles peuvent être considérées comme un mélange de feldspath et de quartz et dont la teneur moyenne en feldspath doit être de l'ordre de 70 à 75 % pour être industriellement utilisables. Les pegmatites sont plus fusibles que le mélange de feldspath et de quartz libre et leur comportement dans les pâtes est assez différent de celui du mélange.

### ***v) la dolomie***

Théoriquement, c'est du carbonate double de calcium et de magnésium  $\text{CO}_3\text{CaCO}_3\text{Mg}$ . Leur coloration en cru peut être très blanche, jaune, grise, brune, rosée, bleutée... Les dolomies commencent à se décomposer en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  vers 600-700 °C et à 900 °C environ, la décomposition est en général achevée. Leur mode d'action et de combinaison avec les pâtes est similaire à celui de la calcite.

Les oxydes ferreux ( $\text{FeO}$ ), ferriques ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et ferro-ferrique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sont également des fondant énergétiques, mais ils proviennent dans la plupart des cas des matières premières argileuses.

### ***c) Dégraissants***

Les dégraissants servent à diminuer les retraits des pâtes, en effet ils diminuent aussi l'excès de plasticité qui rend le séchage difficile. Comme dégraissants, on distingue : les matières siliceuses et la chamotte (Devineau, 2002).

#### ***i) La silice***

La silice  $\text{SiO}_2$ , est une matière première polymorphe rencontrée dans la nature sous forme amorphe (opale, galet de mer) ou cristallisée (quartz, cristobalite et tridymite). Le sable contient entre 95 et 100 % en masse de quartz. C'est le dégraissant le plus fréquemment utilisé dans l'industrie céramique. Pour contribuer significativement à la résistance mécanique des pièces crues, il doit être constitué des particules beaucoup plus grosses que l'argile. Dans les procédés modernes de fabrication des grès, il est d'usage d'utiliser les grains de sable relativement fins. Au cours de la cuisson d'une céramique, le sable peut réagir, notamment avec les fondants. Cette réaction est rarement totale. La transformation du quartz résiduel en cristobalite peut alors commencer dès 1200 °C, elle est favorisée par l'augmentation de la température, l'utilisation de sable à grains fins, la présence de certaines impuretés et une atmosphère réductrice.

#### ***ii) La chamotte***

L'argile cuite pulvérisée prend le nom de chamotte. Si cette chamotte provient de la même argile, elle ne change pas le degré de fusibilité de l'argile à laquelle on l'incorpore. Dans le cas des débris cuits broyés, la chamotte prend le nom de tesson. Elle est généralement utilisée à des tailles élevées pour l'élaboration des grès dits chamottés.

### **I.3.3.3 Procédés de fabrication des grès céramiques**

Les étapes de fabrication des grès céramiques sont similaires à celles des autres catégories de céramiques silicatées et ce malgré la diversité de leurs formes, leurs propriétés physico-mécaniques ainsi que le type d'argile utilisé. Elles comprennent la préparation, la mise en forme, le séchage, les éventuels traitements de surface et le frittage.

#### ***a) Préparation***

La préparation vise comme objectif d'obtenir une pâte plastique et homogène ou une poudre adéquate suivant le produit à façonner. Elle nécessite diverses opérations selon la matière première disponible ainsi que son degré de plasticité (Jouenne, 1984 ; UBA, 2001, Cerame-Unie, 2003 ; Osomba, 2012). Ainsi, nous avons :

- *le concassage-broyage* : cette opération s'effectue sur des matières premières préalablement séchées, elle consiste à réduire la taille des particules, le broyage pour la production des

carreaux de revêtement des sols et des murs par exemple, est un broyage fin qui peut être effectué avec des broyeurs à boulets continus ou discontinus (figure 8) dans lesquels on fait tourner des boules de céramique dures dans des tambours montés à l'horizontale.



**Figure 8 :** image d'un broyeur à boulets.

- *le calibrage et classification* : cette opération est effectuée pour optimiser certaines propriétés des céramiques telles que la densité. Le criblage à sec consiste généralement à utiliser des tamis vibrants, qu'on chauffe électriquement pour éviter les accumulations de matières et le colmatage. Les classificateurs pneumatiques à base de cyclones de séparation peuvent également servir au dimensionnement granulométrique des poudres à sec.

- *le mélange des composants* : Les matières premières préparées dans des proportions contrôlées doivent être malaxées et homogénéisées pour obtenir l'uniformité physicochimique requise.

Il est à noter que, de nombreux défauts observés sur les produits à la sortie du four, sont le résultat d'une mauvaise préparation ; ainsi :

- Un dosage irrégulier du mélange entraîne une dispersion des caractéristiques des produits finis, accompagnée parfois des séquences de déchets anormaux ;
- Une mauvaise homogénéisation du mélange provoque des fissures au séchage et donne des produits hétérogènes ;
- Un dosage irrégulier de l'humidité rend impossible l'équilibrage de la filière, favorisant les fentes et déformations au séchage ;
- Une mauvaise désaération de l'argile perturbe le séchage, diminue la cohésion des produits et modifie les propriétés du produit fini.

**b) Mise en forme des grès céramiques**

Une fois la pâte convenablement préparée, il faut lui donner les formes désirées c'est-à-dire celles des produits finis envisagés. Cette opération s'appelle façonnage et présente un double rôle. Le premier rôle est de donner à la pâte argileuse une cohésion suffisante pour que celle-ci puisse être façonnée à la forme desdits produits finis. Cette cohésion déjà existante dans une certaine mesure, peut notamment être augmentée grâce à l'élimination dans l'argile, à l'aide du vide, de l'air occlus entre les particules ou à l'action d'une pression. Ces occlusions d'air gênent la cohésion entre particules d'argile et ne permettent pas de ce fait aux forces de liaison entre ses particules de s'exercer avec le maximum d'intensité. Le second rôle est celui de donner à la masse argileuse non seulement la forme désirée mais aussi la résistance mécanique en sec. Les grès céramiques peuvent être mis en forme de diverses manières (Devineau, 2002 ; Osomba, 2012) :

- *le pressage uniaxial* : il consiste à comprimer dans un moule une poudre de composition bien définie, souvent additionnée d'une faible proportion d'eau. La poudre granulée qui remplit la cavité du moule métallique est soumise à une pression verticale. Ce mode de façonnage permet d'obtenir les carreaux de grès principalement.

- *l'extrusion* : sous l'effet d'une pression importante, la pâte est propulsée à travers une filière dans une étireuse. Un coupeur assure la mise à longueur des produits qui sont ensuite séchés. Cette technique est utilisée pour l'élaboration des tuyaux de grès et de certains carreaux de grès.

- *le coulage* : la barbotine est une suspension aqueuse de la matière première, elle est obtenue en ajoutant à la pâte sèche la moindre quantité d'eau de 35 à 50 % et un défloculant tel que le carbonate ou silicate de soude 1/3 ou 1/2 % du poids de la pâte. Elle est versée dans un moule en plâtre, réplique en négatif de la forme à façonner. En aspirant l'eau de la barbotine, le plâtre assure la formation d'un dépôt. Après élimination du surplus de barbotine et raffermissement du dépôt, le moule est ouvert et la pièce extraite mise à sécher. Cette méthode est adoptée pour la fabrication des sanitaires.

### ***c) Le séchage***

La préparation de la pâte nécessite la présence d'eau pour la rendre plus facile au façonnage. Cette eau est à éliminer une fois le produit ayant pris forme. Le séchage a pour but d'éliminer lentement l'eau de façonnage et éventuellement l'eau contenue dans le matériau argileux de base sans déformer le produit et permettre sa manutention et son empilement. Il convient de noter à cet effet que l'élévation de la température, en provoquant l'évaporation de l'eau, constitue le moteur du séchage. Plus la température est élevée, plus rapide est l'évaporation, donc le séchage. Mais, une élévation trop rapide de température peut provoquer des déformations, des fentes et parfois même des éclatements. C'est ainsi qu'un bon séchage

de produits façonnés à l'échelle du laboratoire doit être effectué tout d'abord à l'air ambiant ensuite dans une étuve à température constante. D'un point de vue industriel, le séchage s'effectue dans des installations industrielles permettant d'assurer à la fois un chauffage progressif et une ventilation régulière. Le séchage est rationnel grâce au conditionnement de l'air utilisé, à l'évaporation et au réglage de l'hygrométrie de l'air et de la ventilation (*Osomba 2012*).

### ***c) Traitement de surface et décoration des produits***

Le traitement de surface et la décoration des produits passent par :

- *la texturation et le revêtement* : On peut texturer la surface d'un produit en argile pour des raisons esthétiques ou fonctionnelles, par exemple pour obtenir une finition antidérapante sur les carreaux de sol.

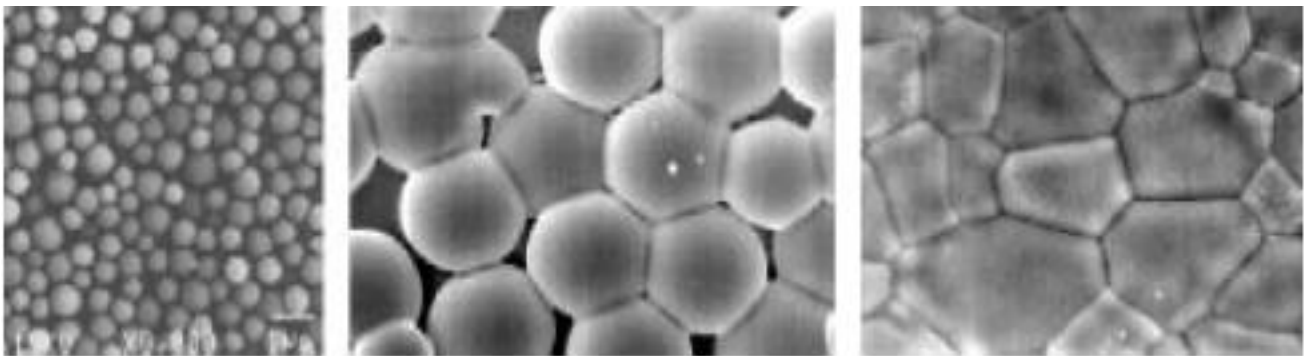
- *l'émaillage et l'engobage* : L'émaillage est la technique la plus répandue dans la fabrication des carreaux pour sols et murs, des appareils sanitaires, de la vaisselle de table et des tuiles. Lors de l'émaillage, on fait durcir le produit en céramique crue séché par une cuisson de biscuit puis, selon les composants de d'émail appliqués (par trempage dans le bain d'émail ou projetés au pistolet), on le recouvre d'une couche vitreuse, lisse, transparente ou sombre. Cette technique permet donc d'imperméabiliser les produits poreux. L'engobage quant à lui est employé principalement dans la fabrication des tuiles en argile et des carreaux céramiques pour sols et murs. Il s'applique généralement à l'issue du séchage et, dans certains cas, les produits sont engobés même à l'état cru ou cuit. Pendant ce procédé, on applique une couche de masse céramique à grain fin, non transparente, claire ou colorée sur la partie visible ou sur la totalité de la surface. L'opération se pratique par pulvérisation, par trempage ou par coulage. Il existe des engobeurs automatiques (*Osomba, 2012*).

### **I.3.3.4 Frittage des céramiques**

Le frittage est le processus physico-chimique provoqué par un traitement thermique avec ou sans application de pression extérieure, par lequel un agglomérat de grains modifie quelques-unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état résistant, massif et compact, c'est-à-dire à une faible porosité (*Houmba, 1987 ; Njoya, 2010 ; Fantozzi et al., 2013*). Parmi les différentes caractéristiques physico-chimiques, la porosité est généralement choisie comme paramètre pour la description du processus de frittage des produits céramiques. En effet, les variations géométriques du matériau peuvent être interprétées par les variations de dimensions et de formes des pores, lesquelles sont liées aux réactions chimiques entre les grains.

Le fait de porter pendant un certain temps un matériau composé de grains fins à une température inférieure à celle de sa fusion entraîne une augmentation de sa compacité, donc de sa densité et une diminution de son volume. Les phénomènes qui se passent au cours du frittage peuvent être divisés essentiellement en trois étapes (figure 9) :

- a) Contact entre les grains, accompagné d'un début de transfert de matière.
- b) Formation d'une porosité fermée : le rapprochement des grains emprisonne et isole les pores.
- c) Densification et croissance des grains : formation de grains de plus en plus gros ne comportant pas ou très peu de porosité.



**Figure 9** : images illustrant le frittage d'une poudre céramique (*Boch, 2001*).

Le frittage est lié essentiellement aux phénomènes de transport de matière. Dans ce transport principalement à l'état solide, les actions liées aux surfaces des grains en contact (énergie de surface et diffusion) interviennent de façon importante.

Trois facteurs essentiels influencent le frittage :

- le temps de cuisson ;
- la température ;
- la granulométrie.

Le retrait augmente avec la température et le temps de cuisson. La compacité du mélange joue un rôle important dans le frittage. Des particules fines ajoutées à des particules grosses tendent à remplir l'espace entre ces dernières, ce qui améliore le frittage.

#### ❖ *Types et mécanismes du frittage*

Le frittage exclut une fusion totale du matériau et peut donc se produire sans l'intervention d'une phase liquide. Cependant, il peut aussi être facilité par la présence d'une phase liquide en quantité plus ou moins abondante. On distingue ainsi le frittage en phase solide

et le frittage où une phase liquide est présente. Le second cas peut conduire à considérer soit le frittage avec phase liquide, soit la grésification selon l'importance de la phase liquide. Dans certains cas le frittage s'effectue par un flux visqueux. (*Bernache-Assollant, 1993; German, 1996; Boch, 2001; Diatta, 2016*).

***i) Frittage en phase solide.***

La quantité de liquide est nulle ou du moins trop faible pour être détectée. Consolidation et élimination de la porosité exigent un bouleversement de l'architecture granulaire : à l'issue du frittage, les grains du polycristal sont en général beaucoup plus gros que les particules de la poudre de départ et les morphologies en sont différentes. Le frittage en phase solide exige des particules très fines et de hautes températures de traitement ; il est réservé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage.

***ii) Frittage avec phase liquide***

La quantité de liquide formée est très faible pour combler la porosité inter particulaires. Cependant, le liquide favorise les mouvements de matière grâce en particulier aux phénomènes de dissolution puis précipitation. La dissolution partielle des particules modifie leur morphologie et peut conduire au développement de nouvelles phases. Un nombre élevé de céramiques techniques (réfractaires, alumine pour isolants électriques, diélectriques à base de BaTiO<sub>3</sub>) est fritté en phase liquide.

***iii) Grésification***

Ici, la phase liquide est abondante (environ 20 % en volume) et provient de la fusion de certains constituants de départ ou des produits de réaction entre ces constituants. Ce liquide comble les espaces entre particules non fondues ; la consolidation intervient essentiellement par pénétration du liquide dans les interstices grâce aux forces capillaires puis par solidification au cours du refroidissement pour donner des phases cristallisées ou un verre amorphe. Ce type de frittage est la règle pour les céramiques silicatées, telles que grès, porcelaines et vitreous. Il faut cependant éviter que le liquide soit en quantité excessive, ou que sa viscosité soit trop faible, car alors la pièce s'affaisserait sous son propre poids et perdrait la forme qui lui a été donnée.

***iv) Frittage par flux visqueux***

La formation d'une grande quantité de phase amorphe de viscosité relativement faible suite au chauffage conduit à la densification par déplacement de la matière (écoulement visqueux) ; la vitesse de transport dépend alors de la viscosité de la phase amorphe impliquée. A ce propos, il peut être signalé que le traitement thermique de la kaolinite jusqu'à 1500 °C ainsi que de nombreux produits céramiques élaborés à partir de matières premières argileuses constituent des exemples de ce type de frittage.



### I.3.3.5 Application des grès céramiques.

Grâce à leurs propriétés physicochimiques et mécaniques remarquables, les grès céramiques peuvent être utilisés dans plusieurs domaines variés tels que :

- la construction, où ils sont produits en tant que carreaux de revêtement des sols (Figure 10), et même comme dalles céramiques ;



**Figure 10** : image de quelques carreaux en grès.

- la décoration pour la production des céramiques ornementales (figure 11) ;



**Figure 11** : images de quelques pots et assiettes en grès.

- Les grès céramiques sont également produits à des fins domestiques, en tant qu'appareils sanitaires (figure 12)



**Figure 12 :** images de quelques produits sanitaires en grès.

- dans la protection de l'environnement pour la production des tuyaux de canalisation (figures 13 et 14) pour assainissement.



**Figure 13 :** tuyaux de canalisation en grès pour l'industrie chimique



**Figure 14** : tuyaux de canalisation en grès pour puits.

## CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

### II.1 Matériaux

#### II.1.1 Echantillon d'argile et cortex de cacao

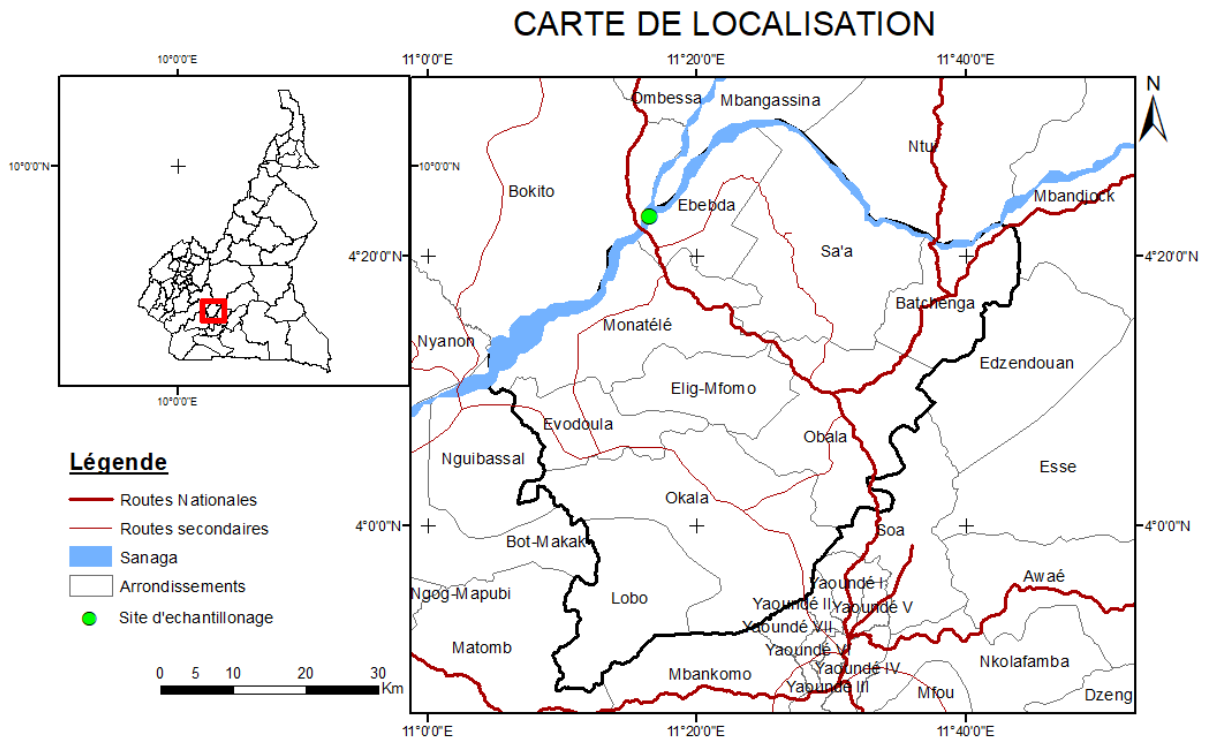
L'échantillon représentatif d'argile dénommé EB (Figure 15), utilisé comme matière première principale dans ce travail a été prélevé au bord du fleuve Sanaga (sur la rive gauche), à l'aide d'une tarière manuelle (Figure 16) dans la localité d'Ebebda (figure 17), précisément dans le village Ebomzout (région du centre – Cameroun), situé à environ 87 kilomètres de Yaoundé et accessible par la route bitumée (RN°4) reliant la capitale à la Région de l'Ouest-Cameroun. Les coordonnées géographiques relevées sur le lieu de prélèvement sont : 04°22'2,24'' latitude Nord et 11°16'27,38'' longitude Est. Les cortex de cacao secs (figure 18) quant à eux ont été prélevés dans une cacaoyère à environ 3 kilomètres du site de prélèvement de l'argile ; après conditionnement, ces derniers ont été calcinés à 1000 °C et les cendres illustrées par la figure 19 ont été obtenues.



**Figure 15** : échantillon d'argile d'Ebebda.



**Figure 16** : prélèvement d'argile à la tarière manuelle.



**Figure 17** : carte du site de prelevement.



**Figure 18 : cortex de cacao secs.**



**Figure 19 : cendres de cortex de cacao.**

## II.1.2 Syénite

La syénite utilisée dans le cadre de ce travail provient de Linté, précisément à Ngomboh (Région du Centre – Cameroun), cette localité est située entre les parallèles 5°40'00'' et 6°00'00'' de latitude Nord et les méridiens 11°40'00'' et 11°55'00'' de longitudes Est. La carte de localisation du site de prélèvement et l'aspect physique de l'échantillon sont représentés respectivement sur les figures 20 et 21.

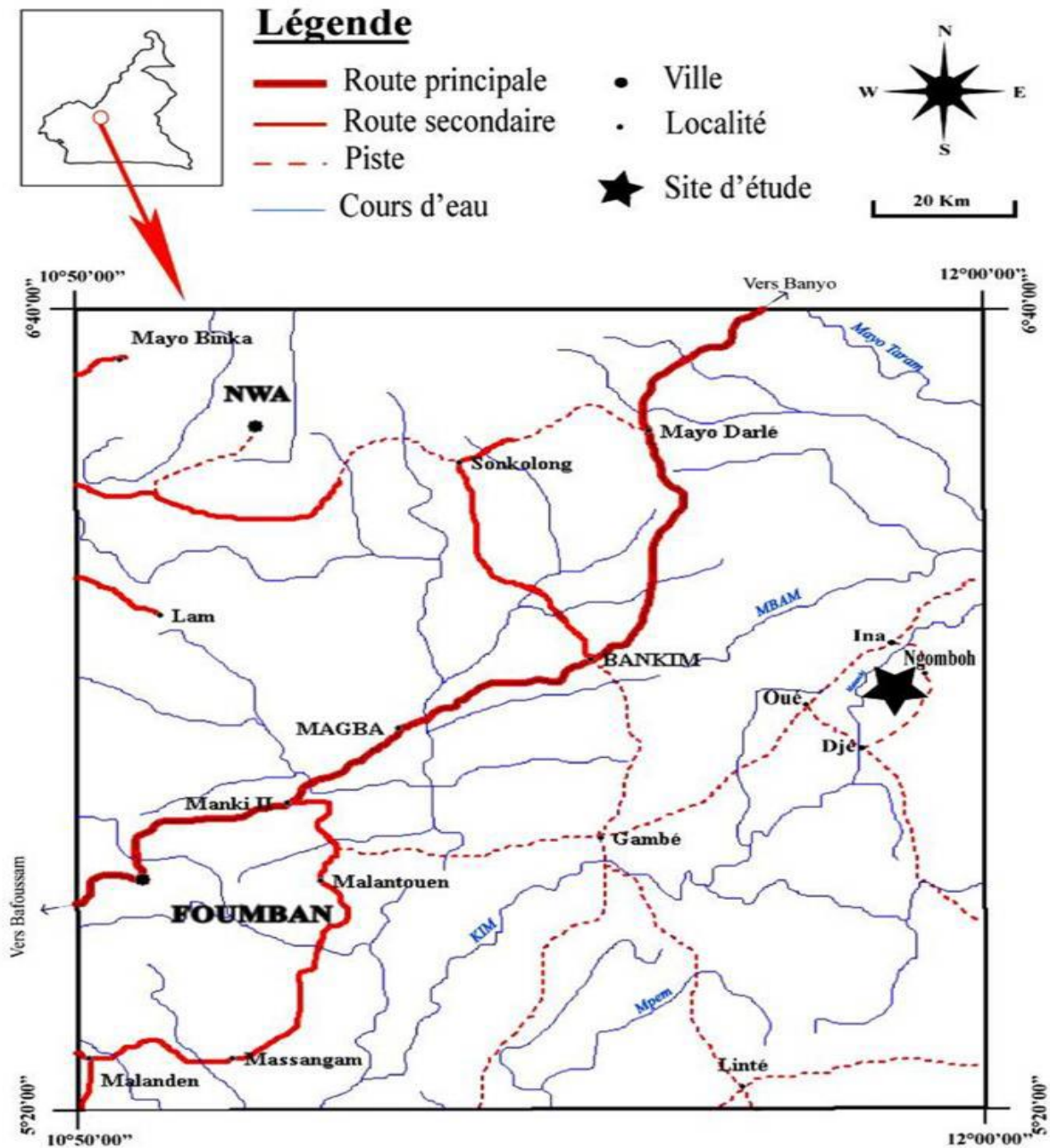


Figure 20 : carte de localisation site de prélèvement d'après une carte routière du Cameroun à l'échelle 1/200000 000.



**Figure 21 : aspect physique de l'échantillon de syénite de Linté.**

## **II.2 Méthodes expérimentales**

### **II.2.1 Caractérisation de la matière première**

#### **II.2.1.1 Analyse chimique**

L'analyse chimique élémentaire des échantillons d'argile, de cendres de cortex de cacao et de syénite a été réalisée par fluorescence des rayons X. La technique analytique par spectrométrie de fluorescence X utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique donc l'effet photoélectrique, l'émission spontanée et la diffraction des rayons X (*Bernache, 1993*). On excite l'échantillon à analyser avec un rayonnement standard (solicitation avec un tube à rayons X) et on analyse le rayonnement propre réémis par l'échantillon. Ainsi pour pouvoir étudier un échantillon, il faut :

- générer des rayons X susceptibles d'exciter un atome et d'éjecter un électron ;
- récupérer et compter les photons émis en fonction de leurs niveaux d'énergie ;
- analyser le signal obtenu.

Le spectromètre de marque PANalytical Zetium, disponible dans le laboratoire du Centre Européen de la Céramique de Limoges (France) a été utilisée pour le dosage des éléments majeurs contenus dans les échantillons étudiés. La mise en solution des matériaux a



été effectuée par fusion des échantillons au métaborate de lithium (LiBO<sub>2</sub>) à partir de laquelle on a obtenu des perles (pastilles) qui ont été soumises par la suite à l'analyse. La perte au feu (P.F) qui constitue la perte de masse engendrée par l'élimination d'eau de constitution (départ des hydroxyles), la décomposition des carbonates et de la matière organique ; a été évaluée à partir de la relation :

$$PF (\%) = 100 \times \frac{M_3 - M_4}{M_3} \quad (1)$$

Où M<sub>3</sub> est la masse de l'échantillon à 105 °C et M<sub>4</sub> sa masse après cuisson à 1050 °C.

### II.2.1.2 Diffractométrie des rayons X sur poudre

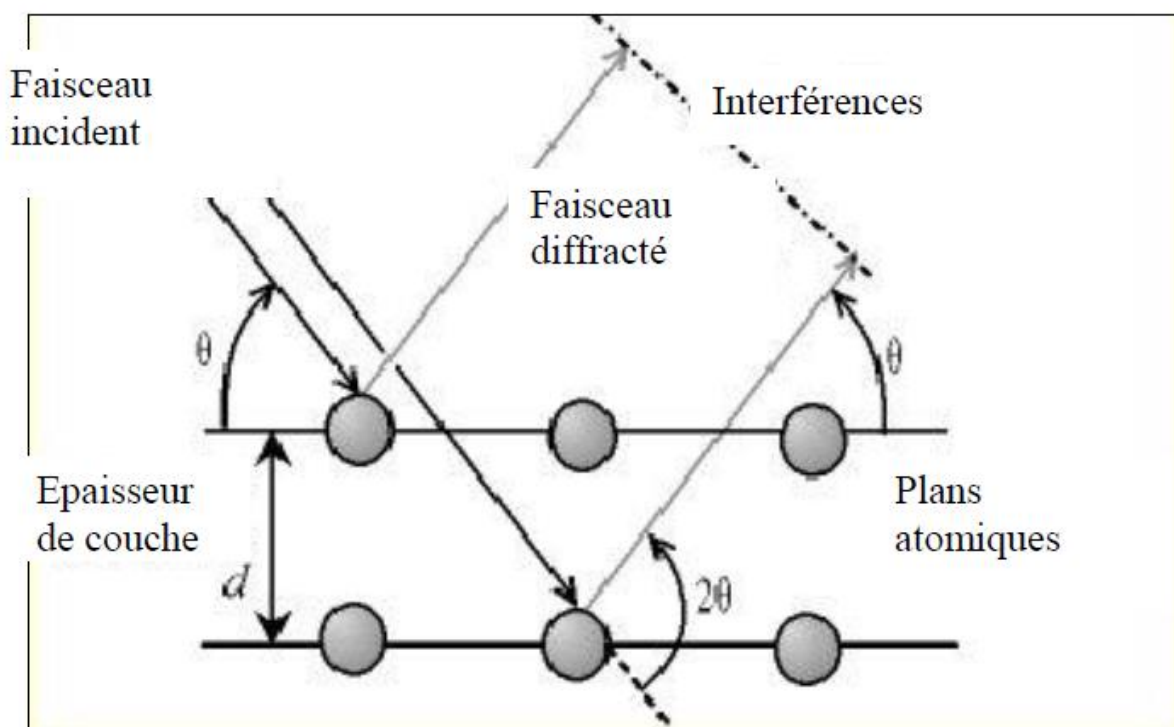
#### *i) Nature des rayons X*

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Max Von Laue. Les rayons X correspondent aux radiations électromagnétiques dont le domaine de longueur d'onde s'étend entre 0,1 Å (limite des rayons  $\gamma$ ) et 100 Å (limite de l'UV lointain) ; en termes d'énergie, ceci correspond à la gamme 0,1-100 Kev (*Gravereau, 2012*).

#### *ii) Principe de diffraction des rayons X*

Technique analytique de base bien connue dans la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X permet la détermination (identification) et la semi-quantification des phases minérales micro et/ou polycristallines.

Le principe de cette méthode est basé sur la diffraction des rayons X par le réseau cristallin selon la loi de Bragg. L'état cristallin est une répartition tridimensionnelle dans l'espace d'un motif atomique. Cet arrangement forme des plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires (h, k, l) séparés l'un de l'autre par une distance réticulaire « d » qui est fonction de la nature du minéral concerné (figure 22). La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X issus d'une anode métallique et lesquels sont premièrement colmatés par une fente de divergence afin de produire un faisceau subparallèle. Ce dernier est dirigé sur l'échantillon selon un angle  $\Theta$  et est diffracté lorsque les conditions de la loi de Bragg exprimées par la relation suivante sont remplies  $n\lambda = 2d\sin\theta$  (2) (*Hardy et Turcker, 1988*). Lorsqu'un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  connue est projeté sur un matériel cristallin selon un angle  $\Theta$ , le phénomène de diffraction apparaît quand la distance inter-réticulaire d est égale à un multiple entier h de la longueur d'onde.



**Figure 22:** principe de diffraction des rayons X par le réseau cristallin.

Cette loi impose aussi que l'angle entre le faisceau incident et le réseau cristallin soit égal à celui entre le réseau et le faisceau diffracté. Il faut donc, pour une rotation de  $\Theta^\circ$  de la platine porte-échantillon, amener le système d'analyse à un angle double de  $2\Theta^\circ$ . C'est le goniomètre qui assure ce rôle.

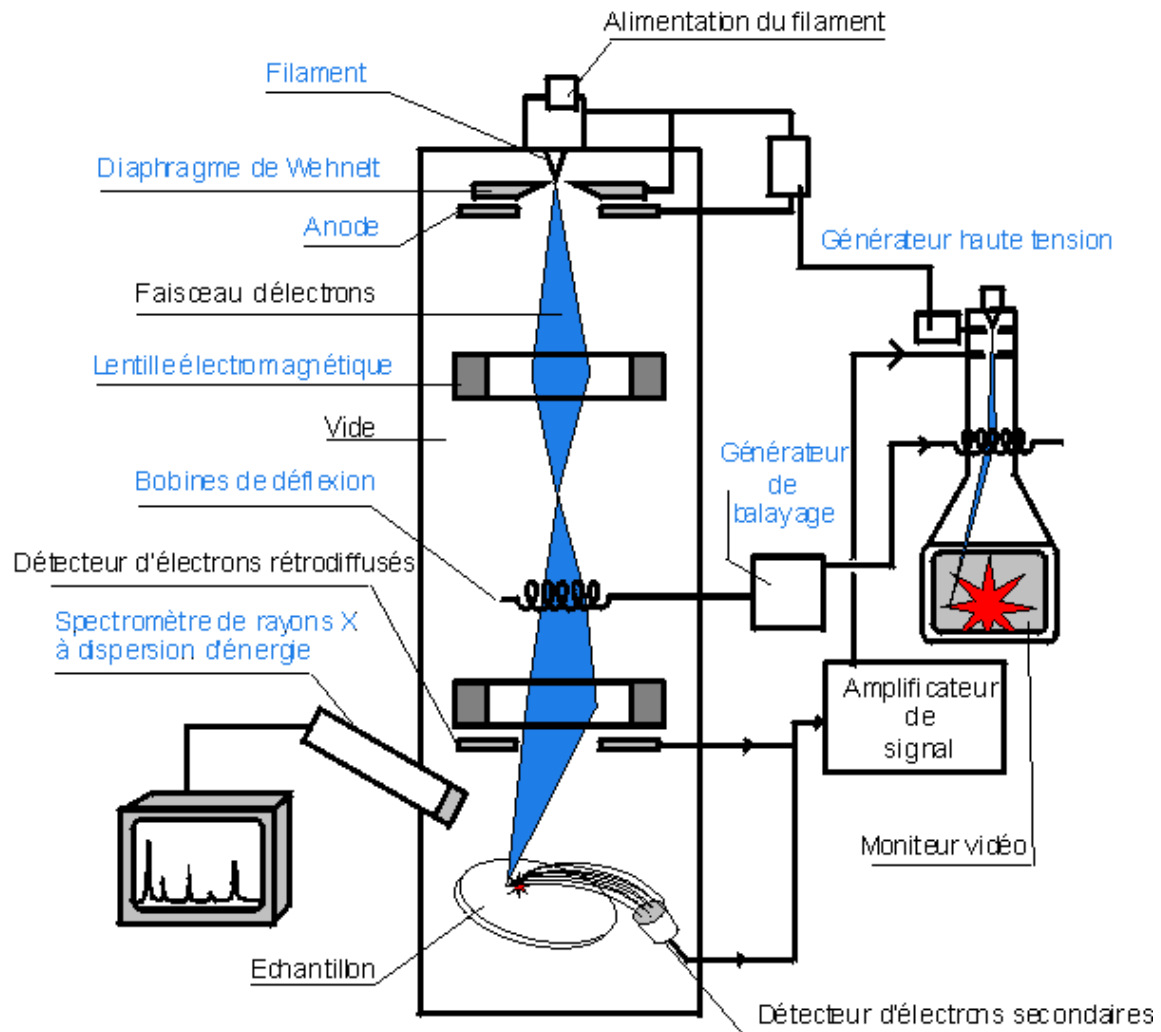
En faisant varier l'angle  $\Theta$ , les conditions de la loi de Bragg sont satisfaites pour différentes valeurs de « d » dans les matériaux polycristallins. Après leur passage dans les différents réseaux de fentes, les rayons X diffractés sont reçus sur un détecteur. Le signal amplifié est reçu par le détecteur puis transmis à un ordinateur qui présente les résultats sous forme d'un graphe, le diffractogramme, représentant l'intensité des pics diffractés en fonction des positions angulaires c'est-à-dire de l'angle de déviation  $2\Theta$  (deux-thêta) du faisceau. Ce diffractogramme est caractéristique de l'échantillon analysé et l'intensité des pics (et/ou la surface selon les hauteurs) est fonction de la quantité de chaque phase minérale présente dans cet échantillon (*Holtzapffel, 1985 ; Osomba, 2012*).

Dans le cadre de ce travail, les examens par la diffraction des rayons X sur poudre des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre de marque BRUKER D8 Advance, équipé d'une anticathode en cuivre ( $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ) et le domaine angulaire de balayage est  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Cette analyse a été réalisée dans le laboratoire du Centre Européen de la Céramique de Limoges (France).

### **II.2.1.3 Microscopie Electronique à Balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la microstructure d'un matériau avant ou après traitement thermique. Dans le cas où le contraste chimique le permet, la microscopie électronique à balayage met en évidence la présence de nouvelles phases dans des échantillons traités thermiquement. Le microscope électronique à balayage (figure 23), se caractérise principalement par sa capacité à réaliser des images à fort grossissement et à une forte profondeur de champ. Pour procéder, un fragment de l'échantillon est figé dans de la résine dans de petites éprouvettes cylindriques de hauteur d'environ 3 à 5 millimètres. Après séchage de la résine, les faces de l'éprouvette sont passées au polissage jusqu'à mise à nue de la surface de l'échantillon. L'éprouvette est passée à la métallisation, dans un autre appareil appelé métalliseur, pour rendre la surface de l'échantillon conductrice d'électrons. L'échantillon est enfin porté dans l'appareil MEB pour l'analyse.

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque FEI-QUANTA FEG ESEM 450 opérant sous une tension de travail de 15 kV. Ces observations ont été faites sur les cendres de cortex de cacao, ainsi que sur les produits de cuisson préalablement imprégnés de résine et métallisés avec du platine afin de rendre la surface observée conductrice d'électrons. Les analyses de MEB ont été réalisées dans le laboratoire du Centre Européen de la Céramique de Limoges (France).



**Figure 23 :** schéma du microscope électronique à balayage.

### II.2.1.4 Bilan minéralogique quantitatif

Les calculs minéralogiques ont été réalisés en se basant sur des données d'analyses minéralogiques qualitatives, les résultats d'analyses chimiques et en utilisant la relation donnée par l'équation (3)

$$T_a = \sum_{i=1}^n M_i P_i (a) \quad (Njopwouo, 1984) \quad (3)$$

dans laquelle

T<sub>a</sub> : teneur en élément « a » dans le matériau ;

M<sub>i</sub> : teneur en minéral « i » dans le matériau et contenant l'élément « a » ;

P<sub>i</sub>(a) : proportion de l'élément « a » dans le minéral « i ».

Les schémas de calculs varient d'un matériau à l'autre selon la complexité de la composition minéralogique.

## **II.2.2 Etude du comportement thermique des mélanges**

### **II.2.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

L'analyse thermique désigne toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée.

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui permet d'identifier le flux de chaleur associé à des phénomènes sur l'échantillon étudié par comparaison avec une référence (inerte) alors qu'un profil de température est imposé. L'échantillon à analyser ( $\pm 5$  mg) est placé dans un creuset en aluminium, puis déposé dans un four où se trouve la référence (creuset vide) et chauffé graduellement (par exemple  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). L'énergie nécessaire à cet effet est mesurée. Lors de la transition, une réaction endothermique ou exothermique se produit. La différence de flux entre l'échantillon et la référence est enregistrée en fonction de la température et ensuite reprise dans un thermographe.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer au cours d'un traitement thermique et sous atmosphère contrôlée les pertes de masse d'un échantillon par rapport à une référence. Les pertes de masse de la matière peuvent être dues à une combustion, un départ d'eau ou de tout autre composé volatil. La complémentarité des données respectivement propres à l'ATG et la DSC permet d'identifier de manière plus précise les phénomènes physico-chimiques associés aux pertes de masse et aux variations de température.

Les thermogrammes des différents mélanges sont obtenus à l'aide d'un montage couplé ATG-DSC de marque NETZSCH STA 429 (CD), fonctionnant sous air et à la vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Le matériau de référence est du kaolin pré calciné à  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  et la masse du matériau utilisé est en moyenne de 25 mg. Les analyse ATG/DSC ont été réalisées dans le laboratoire du Centre Européen de la Céramique de Limoges (France).

### **II.2.2.2 Analyse dilatométrique**

Le fait de chauffer un matériau accroît son énergie interne, en raison de l'agitation thermique. L'accroissement des distances interatomiques moyennes peut être corrélé avec la température par un facteur de proportionnalité qui est le coefficient de dilatation. La mesure de la dilatation d'un matériau ne permet, en général, que de caractériser sa dilatation linéaire. Pour chaque température on peut définir les coefficients de dilatation linéaire et volumique par :

$$a_L = dL / LdT \quad (4), \text{ et}$$

$$a_V = dV / VdV \quad (5).$$

L désigne une longueur et V un volume

La dilatométrie présente d'énormes intérêts car elle permet de mettre en évidence et de caractériser des phénomènes ou des processus extrêmement diversifiés et non spécifiques. Dans le cadre de ce travail, l'analyse dilatométrique a été effectuée sur des éprouvettes parallélépipédiques (20 mm x 20 mm x 60 mm) à l'aide d'un dispositif de marque Setaram TMA Setsys Evo fonctionnant sous air et à la vitesse de 5 °C/min. Les analyses dilatométriques ont été réalisées dans le laboratoire du Centre Européen de la Céramique de Limoges (France).

## **II.2.3 Façonnage et traitement thermique des éprouvettes**

### **II.2.3.1 Préparation de la matière première**

L'échantillon d'argile (EB), et celui de syénite (SY), ont été initialement séchés dans l'air atmosphérique du laboratoire, concassés, homogénéisés, broyés (figure 8), puis tamisés jusqu'à passage intégral au travers d'un tamis d'ouvertures de maille 100 µm. Les cortex de cacao quant à eux ont été lavés à l'eau distillée, puis séchés de nouveau à l'air atmosphérique du laboratoire ; ils ont ensuite été concassés puis calcinés à 1000 °C dans un four programmable de marque Nabertherm à une vitesse de chauffe de 5 °C / min avec un palier de cuisson de deux heures. Les cendres obtenues ont par la suite été tamisées à 100 µm jusqu'à passage intégral.

### **II.2.3.2 Façonnage et séchage des éprouvettes**

Afin d'obtenir des éprouvettes de type grès céramiques, nous avons effectué de premiers mélanges entre l'argile et les cendres de cortex de cacao, d'autres entre l'argile et la syénite et enfin des mélanges incluant à la fois l'argile, les cendres de cortex de cacao (CCA) et la syénite. Toutes les éprouvettes composant les différents mélanges ont été réalisées suivant deux formes :

- la première forme pour mesurer le retrait à la cuisson et la résistance à la flexion. Pour la confection de ces éprouvettes, 40 g de mélange sont pesés, aspergés avec de l'eau distillée (5 % de la masse totale de la poudre), homogénéisés, tassés dans un moule en acier puis pressés à 5 tonnes à l'aide d'une presse hydraulique de marque SPECAC. Il en ressort des éprouvettes parallélépipédiques (80 mm x 40 mm x 7 mm) qui sont d'abord séchées dans l'air atmosphérique du laboratoire, ensuite étuvées à 105 °C jusqu'à masse constante.

- la deuxième forme destinée à déterminer la masse volumique apparente, le pourcentage d'eau absorbée, la porosité ouverte et aussi à observer la microstructure des différents mélanges. Suivant le protocole précédent, une masse de 2 g de mélange a été utilisée pour l'obtention des éprouvettes cylindriques (hauteur : 6 mm ; diamètre : 12 mm), ces dernières ont également été séchées dans l'air atmosphérique puis étuvées à 105 °C jusqu'à masse constante.

Les codes des échantillons ainsi que les teneurs des différents mélanges sont consignés dans les tableaux V et VI ci-après :

**Tableau V : codes des échantillons et différentes teneurs des mélanges EB + CCA puis EB + SY exprimés en pourcentage.**

Code de l'échantillon	Taux d'EB (%)	Taux de CCA (%) = C	Taux de SY (%) = S
<b>C0 = S0=EB</b>	100	0	0
<b>C10 – S10</b>	90	10	10
<b>C20 – S20</b>	80	20	20
<b>C30 – S30</b>	70	30	30

**Tableau VI : codes des échantillons et différentes teneurs des mélanges EB + CCA + SY exprimés en pourcentage.**

Code de l'échantillon	Taux d'EB (%)	Taux de CCA (%)	Taux de SY (%)
<b>A</b>	90	5	5
<b>B</b>	80	10	10
<b>C</b>	90	2.5	7.5
<b>D</b>	90	7.5	2.5
<b>E</b>	85	7.5	7.5

### II.2.3.3 Traitement thermique des éprouvettes

Le traitement thermique permet l'agglomération des particules des matières premières et la formation de nouvelles phases cristallines. La cuisson des céramiques en général et des grès en particulier impose un traitement thermique parfaitement adapté, ainsi, toute cuisson insuffisante entraîne une persistance de la porosité et toute cuisson à température trop élevée, des déformations importantes. Ce traitement se fait suivant un cycle à trois étapes :

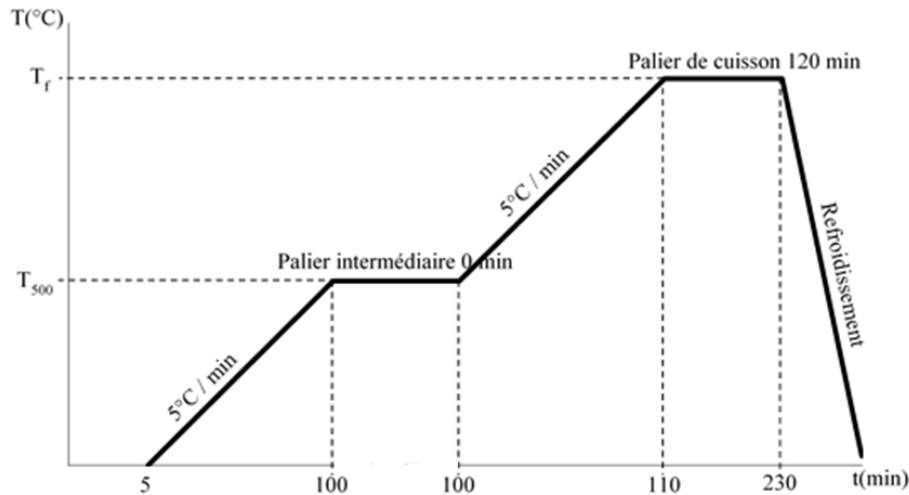
- Montée en température contrôlée jusqu'à la valeur désirée ;
- Maintien de la température à cette valeur ;
- Refroidissement.

Dans le cadre de cette étude, les éprouvettes sont traitées aux températures respectives de 1050 et 1100 °C dans un four électrique programmable de marque Nabertherm (RHF 1500). Le temps de maintien au palier de cuisson est de 2 h et la vitesse de chauffe de 5 °C / min dans l'air atmosphérique du four. Après la cuisson, les produits sont laissés refroidis dans le four. Les figures 24 et 25 ci-dessous représentent respectivement le four utilisé pour la cuisson de nos échantillons ainsi que le cycle de cuisson adopté.



**Figure 24** : image du four électrique programmable de marque Nabertherm (RHF 1500).





**Figure 25 :** programme de cuisson des différentes éprouvettes.

## II.2.4 Propriétés technologiques des grès céramiques

### II.2.4.1 Couleur

La couleur du tessou est liée principalement aux concentrations relatives en oxyde de fer, de calcium, de manganèse et de titane. Ainsi, pour les tessous étudiés dans ce travail, leur couleur visuelle a été appréciée à l'aide du code Munsell (*GrethbagMacbeth, 2000*).

### II.2.4.2 Retrait à la cuisson

Le retrait à la cuisson (RC), est la diminution en longueur de l'éprouvette après traitement thermique (*Jourdain, 1966*). En désignant par  $L_0$  et  $L_T$  les longueurs (mesurées à l'aide d'un pied à coulisse) de l'éprouvette avant et après traitement à la température  $T$ , RC est donné par :

$$RC = \frac{L_0 - L_T}{L_0} \times 100 \quad (6)$$

### II.2.4.3 Absorption d'eau, porosité et masse volumique apparente

L'absorption d'eau par immersion est le résultat des mouvements capillaires dans les pores du matériau céramique qui sont ouverts au milieu ambiant. Etant une image de la porosité, l'absorption d'eau est donc utilisée comme un des indicateurs importants de la qualité du matériau. Une faible porosité constitue le meilleur moyen de défense de ce dernier contre les agents agressifs extérieurs. La masse volumique apparente quant à elle permet d'apprécier la densification du matériau. Dans le but d'évaluer la résistance et la durabilité des produits céramiques obtenus, l'absorption d'eau, la porosité et la masse volumique apparente ont été réalisées sur des éprouvettes cuites par pesée hydrostatique. Cette méthode repose sur le

principe de la poussée d'Archimède et permet d'obtenir la porosité ouverte et/ou interconnectée (AFNOR, 1997). Nous avons utilisé les pastilles de masse  $M_1$  que nous avons placées dans un dessiccateur sous vide. De l'eau est ensuite coulée sur les échantillons de sorte que tous les pores soient occupés par celle-ci. Au bout de 30 mn d'immersion, la masse  $M_2$  de l'échantillon immergée est déterminée. Enfin on pèse l'échantillon immédiatement, une fois sorti de l'eau afin de déterminer la masse imbibée  $M_3$  de l'échantillon. Les calculs ont été effectués à partir des relations ci-contre :

$$\text{Abs} = 100 \times (M_3 - M_1) / M_1 \quad (7)$$

$$P_{\text{ouverte}} = 100 \times (M_3 - M_1) / (M_3 - M_2) \quad (8)$$

$$\rho_{\text{app}} = (M_1 / (M_3 - M_2)) \times \rho_{\text{liq}} \quad (9)$$

où :

$M_1$  est la masse sèche de l'éprouvette ;

$M_2$  la masse apparente de l'éprouvette immergée ;

$M_3$  la masse de l'éprouvette imbibée et

$\rho_{\text{liq}}$  la masse volumique du liquide d'imbibition qui est l'eau dans le cas présent.

NB:  $\rho_{\text{app}}$  et  $\rho_{\text{liq}}$  sont exprimés en ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ), Abs et  $P_{\text{ouverte}}$  sont exprimés en (%).

#### II.2.4.4 Résistance à la flexion

La résistance à la flexion correspond à la contrainte limite avant la rupture en flexion d'un matériau (Aliprandi, 1979 ; Houmba, 1987).

Les matériaux expérimentés sont soumis à des tests de rupture par la méthode de trois points (Figure 26). L'éprouvette parallélépipédique servant à cette mesure est placée sur deux appuis fixés sur le plateau d'une presse électrohydraulique de marque INSTRON 3369. Ces appuis sont cylindriques, parallèles, horizontaux et le plateau est fixé sur un piston mobile selon un plan vertical. Au-dessus de cette éprouvette est monté un troisième cylindre par rapport auquel les deux autres sont symétriques (figure 26). Au cours de l'essai, le couteau supérieur descend à une vitesse jusqu'à la rupture (AFNOR, 1997).

La valeur de  $\sigma$ , pour une éprouvette de section rectangulaire, est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{3F \times L}{2l \times e^2} \quad (10)$$

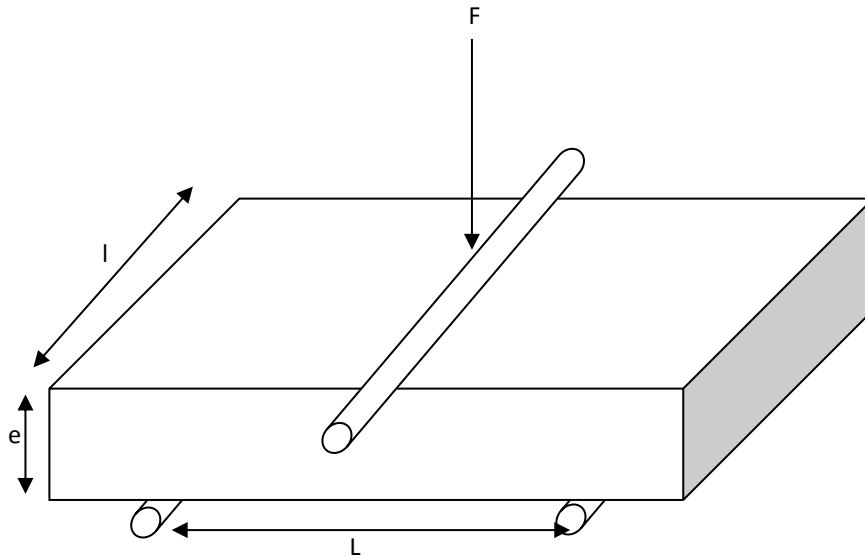
$\sigma$  (en MPa) ;

F : la charge appliquée (N) ;

L : la distance entre les deux appuis ;

e = épaisseur de l'éprouvette à l'endroit où se produit la rupture ;

l = largeur de l'éprouvette (en mm).



**Figure 26** : illustration de la mesure de résistance à la flexion (méthode des trois points).

Il convient de signaler que les produits cuits obtenus ont également fait l'objet d'une étude minéralogique et microstructurale à travers les méthodes de diffractométrie des rayons X sur poudre et de microscopie électronique à balayage décrites précédemment (**paragraphes II.2.1.2 et II.2.1.3**)

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

### III.1: Caractéristiques des matières premières

#### III.1.1 Compositions chimiques

Les résultats d'analyse chimique de l'échantillon d'argile (EB), des cendres de cortex de cacao (CCA) et de la syénite (SY) sont regroupés dans le tableau VII.

**Tableau VII : composition chimique des matières premières (PF : Perte au Feu).**

Oxydes	EB (%)	CCA (%)	SY (%)
SiO <sub>2</sub>	53,05	3,73	63,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,12	1,05	15,91
K <sub>2</sub> O	1,17	45,83	5,97
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,21	4,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,87	0,42	4,54
TiO <sub>2</sub>	2,50	0,14	0,73
MgO	0,37	7,71	1,82
CaO	0,05	10,23	2,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	6,29	0,35
MnO	/	0,13	/
SrO	/	0,13	/
SO <sub>3</sub>	/	2,49	/
PF à 1050 °C	12,46	22,12	0,37
Total	99,82	100,48	99,34
Rapport massique SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,40	3,55	3,98

Il ressort de ce tableau que EB est principalement constitué de SiO<sub>2</sub> (53,05 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22,12 %) et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,87%). La présence de la kaolinite dans EB est présagée par la présence de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le rapport massique : SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,4 (Njoya *et al.*, 2007). La teneur en

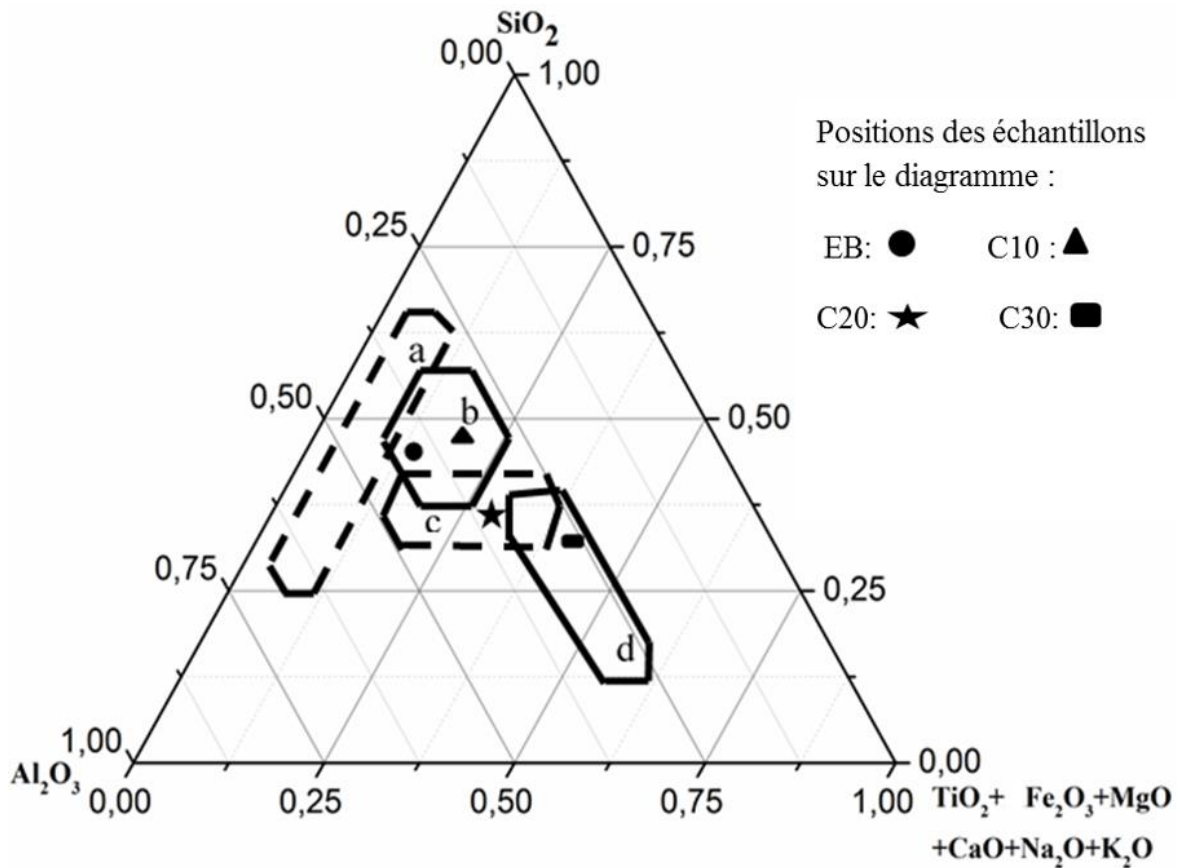
$\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7,87%) considérable dans ce matériau justifie sa coloration ; coloration renforcée ici par la présence de  $\text{TiO}_2$  (2,5 %) (*Njoya et al., 2007*). Les oxydes  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  sont également présents dans EB mais en quantité faibles ou négligeables. La valeur de perte au feu dans EB est voisine de celle souvent observée pour les argiles de type kaolinitiques (*Njoya et al., 2007 ; Pialy et al., 2008 ; Nkoumbou et al., 2009*). La composition chimique des cendres de cortex de cacao, indique un fort pourcentage de  $\text{K}_2\text{O}$  (45,83 %), d'où l'intérêt de leur usage comme source de fondant. On note également une présence de  $\text{CaO}$  (10,23),  $\text{MgO}$  (7,71 %)  $\text{SiO}_2$  (3,73 %) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,05 %), ce qui présage la présence de calcium/magnésium/aluminium silicates ;  $\text{P}_2\text{O}_5$  (6,29 %) indique la présence d'un composé de phosphate, et  $\text{SO}_3$  (2,49 %) indique quant à lui la présence d'un composé de sulfate. La valeur de perte au feu élevée dans les CCA (22 %) est due à une combustion incomplète des poudres de cortex de cacao lors de leur calcination à 1000 °C. En effet, sur la figure 19, on observe des cendres avec un ton noir marquant la présence du carbone. La perte au feu étant réalisée à 1050 °C la calcination des cendres de cortex de cacao à cette température provoque le départ du carbone résiduel, ce qui conduit à une perte de masse assez importante, d'où la valeur élevée de perte au feu observée. Les résultats de la composition chimique de la syénite montrent un pourcentage élevé de silice  $\text{SiO}_2$  (63,44 %), suivi de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15 %). On note la présence des principaux oxydes alcalins fondants ( $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ) et alcalino-terreux ( $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$ ) à des teneurs considérables, c'est cette particularité qui confère aux syénites un pouvoir fondant supérieur à celui des feldspaths (*Melo et al., 2003*). La teneur en oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) est également remarquable dans la syénite, celle en  $\text{TiO}_2$  est non négligeable, par contre la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  est faible.

Dans l'optique d'évaluer le potentiel d'utilisation de l'argile EB, ainsi que des mélanges de EB avec les cendres de cortex de cacao dans la production des grès céramiques, nous avons déterminé par calcul la composition chimique des différentes formulations réalisées, puis nous avons situé ces dernières dans le diagramme ternaire de Friori. Le tableau VIII ci-dessous donne la composition chimique des différentes formulations (EB, C10, C20, et C30), et la figure 27 donne la position de chaque échantillon dans le diagramme de Friori.

**Tableau VIII : composition chimique des mélanges C10, C20 et C30 calculée à partir de celle de EB et CCA .**

OXYDES	EB	C10 (%)	C20 (%)	C30 (%)
SiO <sub>2</sub>	53,05	48,13	43,19	38,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,12	20,01	17,90	15,80
K <sub>2</sub> O	1,17	5,63	10,10	14,57
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,13	0,14	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,87	7,17	6,38	5,64
TiO <sub>2</sub>	2,50	2,26	2,03	1,79
MgO	0,37	1,05	1,73	2,41
CaO	0,05	1,07	2,09	3,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,73	1,35	1,95
MnO	/	0,013	0,026	0,039
SrO	/	0,013	0,026	0,039
SO <sub>3</sub>	/	0,249	0,498	0,747

Le tableau ci-dessus indique la composition chimique des échantillons C10, C20 et C30, calculée à partir de celle des échantillons EB et CCA. Ce tableau nous a permis de situer les différents échantillons dans le diagramme ternaire de composition chimique SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ MgO+ CaO + Na<sub>2</sub>O+ K<sub>2</sub>O (Figure 27) pour les grès céramiques, plus précisément les carreaux à grès. Il ressort de cette dernière figure que, les formulations EB et C0 appartiennent à la classe des carreaux à grès rouges, tandis que C20 et C30 sont situés dans le domaine des carreaux poreux de type *cottoforte* (Fiori et al., 1989 ; Hajjaji, 2014). Ainsi, toutes les formulations utilisées dans le cadre de ce travail pourraient conduire à des carreaux à grès céramiques quel qu'ils soient.



**Figure 27** : diagramme ternaire montrant les domaines de composition chimique requis pour les carreaux à grès blanc (a) et à grès rouge (b), ainsi que les carreaux poreux : cottoforte (c) et majolica (d) (Fiori et al., 1989 ; Hajjaji et al., 2014).

### III.1.2 Composition minéralogique

Les figures 28, 29 et 30 représentent respectivement les diffractogrammes des rayons X sur poudre de l'échantillon d'argile EB, des cendres de cortex de cacao (CCA) obtenues par calcination à 1000 °C et de la syénite (SY).

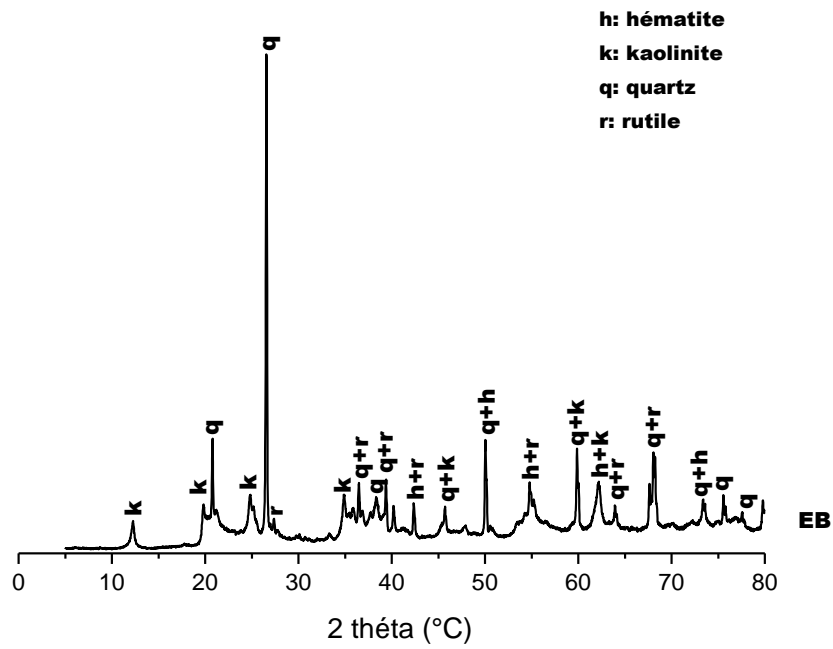


Figure 28 : diffractogramme des rayons X sur poudre de l'échantillon d'argile EB.

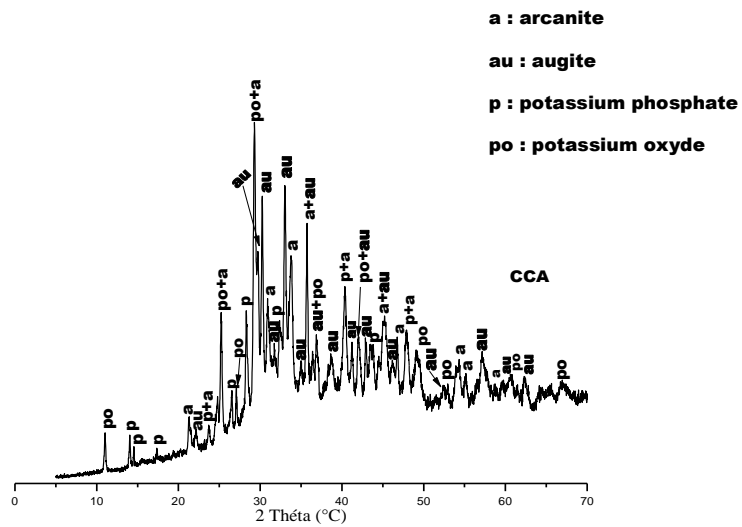
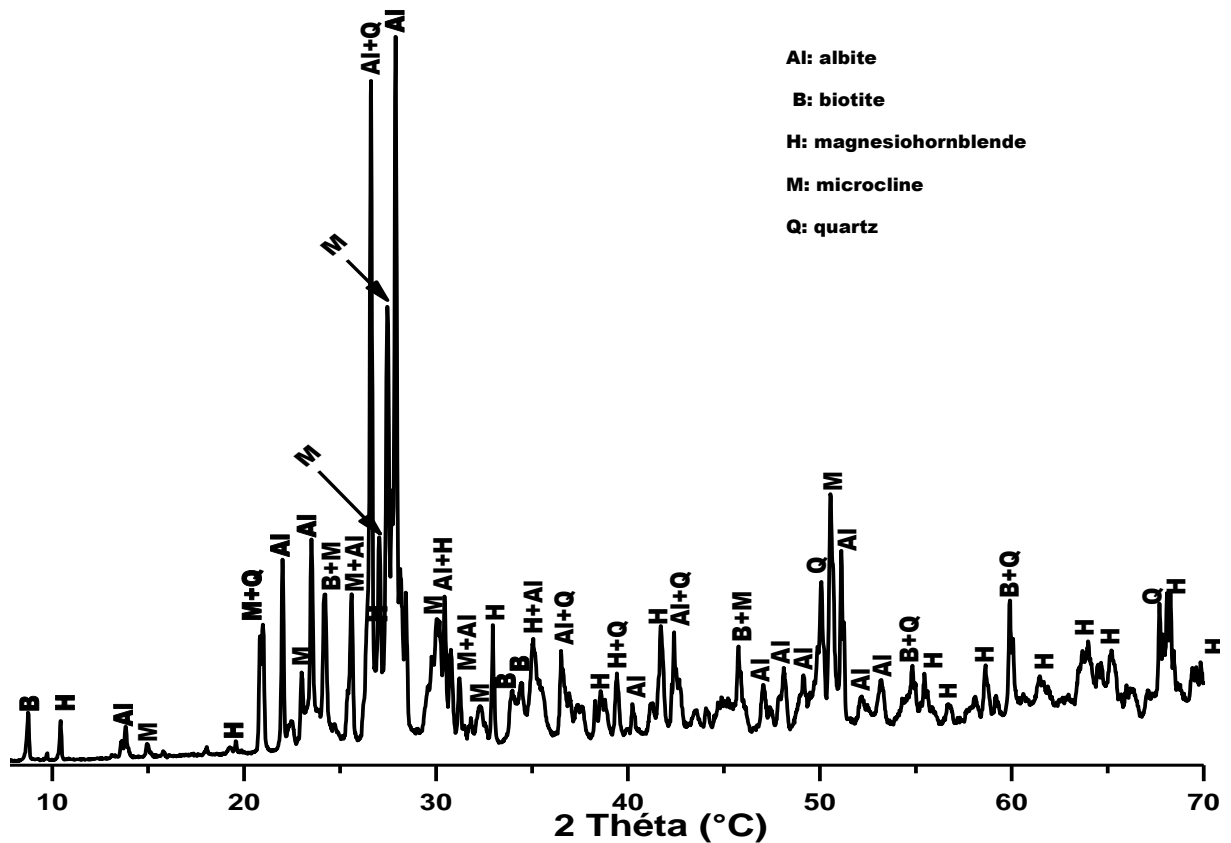


Figure 29 : diffractogramme des rayons X sur poudre des cendres de cortex de cacao (CCA).





**Figure 30** : diffractogramme des rayons X sur poudre de l'échantillon de syénite (SY).

Il ressort de la figure 28 que la kaolinite est le minéral argileux principal, ce qui est en accord avec la valeur de la perte au feu observée dans EB (Tableau VII). Les minéraux non argileux associés à la kaolinite sont le quartz, l'hématite et le rutile. Les principales raies caractéristiques des différents minéraux présents dans EB sont :

- la kaolinite ( $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ ) raies à 7,14 Å ; 4,51 Å ; 3,61 Å ; 2,57 Å ; 1,98 Å ; 1,67 Å ; 1,54 Å et 1,49 Å (PDF 01 – 0527) ;
- l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), raies à 2,18 Å ; 1,82 Å ; 1,67 Å ; 1,49 Å ; et 1,29 Å (PDF 03 – 0812) ;
- le rutile ( $\text{TiO}_2$ ), raies à 3,26 Å ; 2,46 Å ; 2,29 Å ; 1,67 Å ; 1,47 Å ; et 1,37 Å (PDF 89 – 8304) et
- le quartz ( $\text{SiO}_2$ ), raies à 4,28 Å ; 3,36 Å ; 2,46 Å ; 2,34 Å ; 2,29 Å ; 1,98 Å ; 1,82 Å ; 1,67 Å ; 1,55 Å ; 1,47 Å ; 1,37 Å ; 1,29 Å ; 1,25 Å et 1,20 Å (PDF 89 – 8937).

La figure 29 indique la présence des phases cristallines suivantes :

- l'arcanite ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), dont les raies caractéristiques sont observées à 4,15 Å ; 3,75 Å ; 3,52 Å ; 3,16 Å ; 3,05 Å ; 3,00 Å ; 2,89 Å ; 2,65 Å ; 2,51 Å ; 2,23 Å ; 2,08 Å ; 1,74 Å ; 1,72 Å et 1,70 Å ; 1,68 Å et 1,56 Å (PDF 24 - 0703) ;

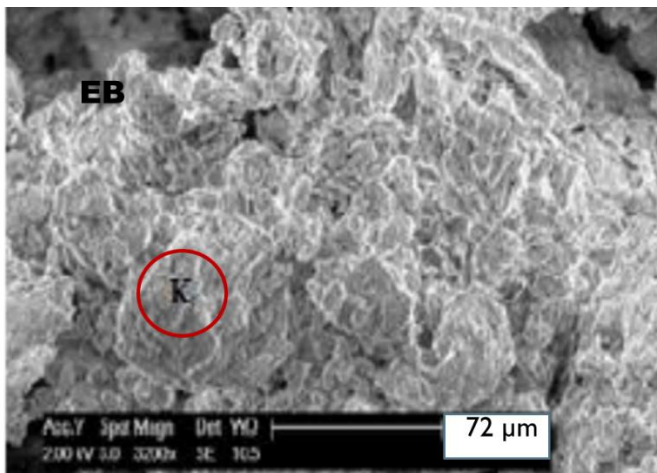
- potassium phosphate ( $KPO_3$ ), dont les raies caractéristiques sont observées à : 6,29 Å ; 6,06 Å ; 3,74 Å ; 3,52 Å ; 3,36 Å ; 3,16 Å ; 2,23 Å ; 2,06 Å et 1,96 Å (PDF 08 - 0225) ;
- le potassium oxyde ( $K_2O$ ), dont les raies caractéristiques sont observées à : 7,97 Å ; 3,36 Å ; 3,28 Å ; 3,05 Å ; 2,43 Å ; 2,14 Å ; 1,94 Å ; 1,89 Å ; 1,56 Å et 1,37 Å (PDF 77 - 2176) ;
- l'augite ( $Ca(Mg_{0,85}Al_{0,15})(Si_{1,7}Al_{0,30})O_6$ ), dont les raies caractéristiques sont observées à : 3,00 Å ; 2,95 Å ; 2,89 Å ; 2,71 Å ; 2,56 Å ; 2,51 Å ; 2,32 Å ; 2,18 Å ; 2,14 Å ; 2,10 Å ; 2,03 Å ; 2,00 Å ; 1,74 Å ; 1,61 Å ; 1,54 Å ; 1,52 Å ; 1,50 Å et 1,48 Å (PDF 78 - 1391).

Les différents minéraux présents au sein de l'échantillon de syénite (figure 30) sont : l'albite, la biotite, la hornblende et le microcline. Ces différents résultats sont en accord avec les résultats de la composition chimique (Tableau VII) et leurs raies caractéristiques ont été déterminées respectivement à :

- 4,23 Å ; 3,35 Å ; 2,45 Å ; 2,28 Å ; 2,12 Å ; 1,82 Å ; 1,67 Å ; 1,54 Å ; et 1,38 Å pour le quartz ( $SiO_2$ ) (PDF 86 – 2237)
- 6,42 Å ; 5,91 Å ; 4,03 Å ; 3,85 Å ; 3,77 Å ; 3,68 Å ; 3,47 Å ; 3,35 Å ; 3,19 Å ; 2,93 Å ; 2,55 Å ; 2,45 Å ; 2,24 Å ; 1,92 Å ; 1,88 Å ; 1,85 Å ; 1,78 Å ; 1,75 Å et 1,72 Å pour l'albite ( $NaAlSi_3O_8$ ) (PDF 89 - 6423) ;
- 10,09 Å ; 4,23 Å ; 3,68 Å ; 3,35 Å ; 2,45 Å ; 1,98 Å ; 1,67 Å ; 1,54 Å et 1,38 Å, pour la biotite de formule chimique :  $K(Mg_{1,46}Fe_{1,34}TiO_{0,2})(Al_{1,24}Si_{2,76}O_{10})(OH)_{1,84}O_{0,16}$  (PDF 88 – 1906) ;
- 8,43 Å ; 4,93 Å ; 2,93 Å ; 2,71 Å ; 2,55 Å ; 2,32 Å ; 2,28 Å ; 2,16 Å ; 1,65 Å ; 1,62 Å ; 1,57 Å ; 1,54 Å ; 1,45 Å ; 1,43 Å ; 1,37 Å et 1,34 Å, pour la magnésiohornblende, de formule chimique :  $(K_{0,3}Na_{0,6})(Ca_{1,7}Mg_{0,3})(Mg_3FeFe_{0,5}Al_{0,3}TiO_{0,2})Al_{1,6}Si_{6,4}O_{22,5}(OH)_{1,5}$  (PDF 71 – 1062) en fin ;
- 4,23 Å ; 3,85 Å ; 3,68 Å ; 3,47 Å ; 3,29 Å ; 2,97 Å ; 2,86 Å ; 2,77 Å et 1,80 Å, pour le microcline ( $KAlSi_3O_8$ ) (PDF 84 - 0709).

### III.1.3 Microstructure

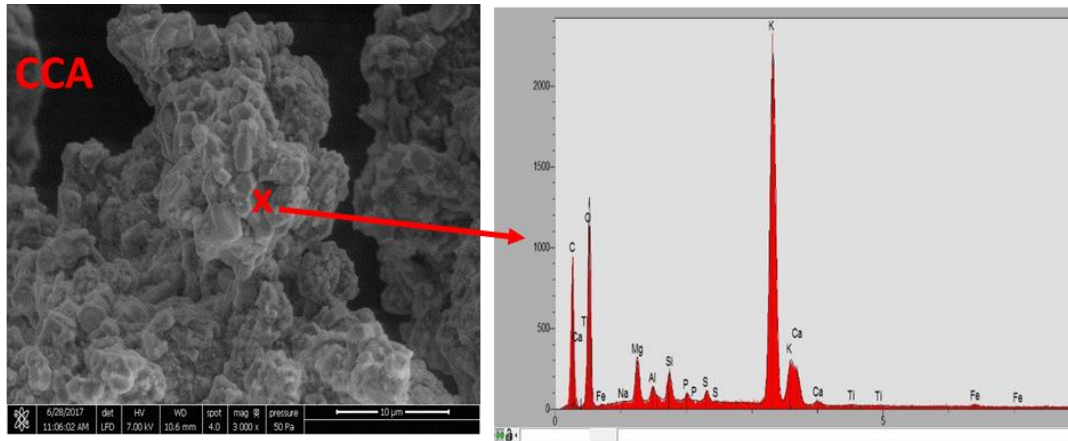
La figure 31 montre le micrographe de l'échantillon d'argile alluviale EB.



**Figure 31** : micrographie (MEB) des poudres de l'échantillon d'argile EB (K : kaolinite)  
(Zeukou, 2014).

Sur cette figure, on observe une prédominance des cristaux de kaolinite (en amas), avec une morphologie sous une forme irrégulière, s'empilant de façon désordonnée. D'une manière générale, la kaolinite se présente sous forme de plaquettes hexagonales (Hassan et Abdou 2014), ce qui n'est pas le cas de celle illustrée par la microscopie électronique à balayage (MEB) de EB. Ainsi, en s'appuyant sur les études antérieures menées sur la morphologie de la kaolinite dans les argiles sédimentaires (Amigo et al., 1994 ; Soro, 2003 ; Ngon Ngon, 2007 ; Nzeukou et al., 2013), nous pouvons dire que la kaolinite contenue dans EB serait mal cristallisée probablement caractéristique des environnements sédimentaires, ce qui explique en l'occurrence la hauteur (pas très bien résolue) et même le nombre réduit de ses raies caractéristiques (figure 28).

Le micrographe de la poudre de cortex de cacao calcinée à 1000°C (CCA) associé au spectre EDS du point « x » sont représentés par la figure 32.



**Figure 32 :** micrographie (MEB) des cendres de cortex de cacao (CCA), associée au spectre EDS du point « x ».

L'image de CCA s'apparente dans sa microstructure à un agglomérat de grains fins mêlés à de plaquettes relativement vitreuses de formes variables. A côté de ces amas, on observe une phase de ton noir pouvant être du carbone résiduel. Il ressort du spectre EDS des CCA au point « x » que : le potassium (K) est l'élément chimique majoritaire, suivi de l'oxygène (O), du calcium (Ca), du magnésium (Mg), du silicium (Si), du phosphore (P) et du soufre (S). Le fer (Fe) et le titane (Ti) apparaissent à des proportions très faibles, ces résultats de l'EDS qualitative des cendres de cortex de cacao corroborent parfaitement ceux de la composition chimique consignés dans le tableau VII. Le pic de carbone (C) qui apparait avec une forte intensité indiquerait la présence du carbone dans les cendres, en même temps il pourrait désigner la nature de la couche conductrice qui a recouvert l'échantillon de cendre, pour l'analyse.

### III.1.4 Bilan minéralogique quantitatif

Le calcul du bilan minéralogique quantitatif de la matière première (EB, CCA et SY) a été effectué à partir de la relation 3 présentée dans la section II.2.1.4 et à l'aide des résultats d'analyse chimique et minéralogique. La séquence de calcul est la suivante

Dans l'argile (EB),

- le titre de  $TiO_2$  est entièrement attribué au rutil ( $TiO_2$ ) ;
- le titre de  $Fe_2O_3$  est entièrement attribué à l'hématite ( $Fe_2O_3$ ) ;
- la teneur en  $Al_2O_3$  permet de calculer celle de la kaolinite ( $Si_2O_5Al_2(OH)_4$ ) ;
- la teneur en  $SiO_2$  restant après calcul de celle de la kaolinite est attribuée au quartz ( $SiO_2$ ).

Dans les cendres de cortex de cacao (CCA),

- la teneur de CaO permet de calculer celle de l'augite ( $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,85}\text{Al}_{0,15})(\text{Si}_{1,7}\text{Al}_{0,30})\text{O}_6$ ) ;
- la teneur de  $\text{P}_2\text{O}_5$  permet de calculer celle du potassium phosphate ( $\text{KPO}_3$ ) ;
- la teneur en  $\text{SO}_3$  permet de calculer celle de l'arcanite ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ;
- la teneur de l'oxyde de potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ) est calculée après déduction de la proportion du potassium (K) dans le potassium phosphate et l'arcanite.

Dans la syénite (SY),

- la teneur de la magnésiohornblende est calculée à partir du pourcentage de CaO dans SY, la formule utilisée est :  $(\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,6})(\text{Ca}_{1,7}\text{Mg}_{0,3})(\text{Mg}_3\text{FeFe}_{0,5}\text{Al}_{0,3}\text{TiO}_{0,2})\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{6,4}\text{O}_{22,5}(\text{OH})_{1,5}$  ;
- la teneur de la biotite est calculée à partir du taux de Fe restant après déduction de ce dernier dans la hornblende. La formule chimique de biotite appropriée pour ce calcul est :  
 $\text{K}(\text{Mg}_{1,46}\text{Fe}_{1,34}\text{TiO}_{0,2})(\text{Al}_{1,24}\text{Si}_{2,76}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,84}\text{O}_{0,16}$  ;
- le pourcentage de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans la syénite permet de calculer la teneur de l'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), après déduction du taux de Na dans la magnésiohornblende ;
- le pourcentage de  $\text{K}_2\text{O}$  dans la syénite permet de calculer la teneur de microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), après déduction du taux de K dans la biotite et la magnésiohornblende ;
- la teneur du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) est calculée après déduction de la proportion du silicium (Si) dans tous les autres minéraux (magnésiohornblende, albite, biotite et microcline) présents dans la syénite.

Les résultats du bilan minéralogique quantitatif obtenus pour les échantillons EB, CCA et SY sont regroupés dans le tableau IX.

**Tableau IX : résultats du bilan minéralogique quantitatif obtenus pour les échantillons EB, CCA et SY.**

Minéraux/phases cristallines	Teneurs massiques (%)		
	EB	CCA	SY
Kaolinite	55,8		
Quartz	27,1		10,1
Hématite	7,8		
Rutile	2,5		
Potassium phosphate		10,5	
Arcanite		5,4	
Augite		39,2	
Potassium oxyde		38,7	
Albite			33,1
Microcline			28,7
Biotite			9,3
Magnésiohornblende			18,5
Total (%)	93,3	93,8	99,7
Indéterminés (phases amorphes)	4,9	6,7	0,0

Il ressort de ce tableau que la kaolinite, minéral argileux principal de EB est présente à 55,8 % (taux majoritaire), le quartz est présent à 27,1 %, l'hématite est présente à 7,8 % et le rutile est présent à 2,5 %. La valeur des indéterminés est supérieure à 5 %, ce qui serait dû à la présence d'autres espèces minérales à l'état amorphe dans EB, étant donné que la teneur en K<sub>2</sub>O (tableau VII) n'a été attribuée à aucun minéral. Dans CCA, l'augite est identifiée comme phase cristalline majoritaire (avec une teneur de 39,2 %), suivie du potassium oxyde (38,7 %),

du potassium phosphate (10,5 %) et de l'arcanite (5,4 %). Les indéterminés dans CCA (de l'ordre de 6,2 %) justifient également la présence d'espèces amorphes non identifiables par DRX. Dans la syénite nous avons comme minéral majoritaire l'albite (33,1 %), suivie du microcline (28,7 %), de la magnésiohornblende (18,5 %), du quartz (10,1 %) et de la biotite (9,3 %) ; la somme des teneurs de ces différents minéraux a donné 100 %, ce qui indique que nous avons pu déterminer la majorité d'espèces minérales présentes dans ce matériau.

### **III.2 Comportement thermique des mélanges argile – cendres de cortex de cacao**

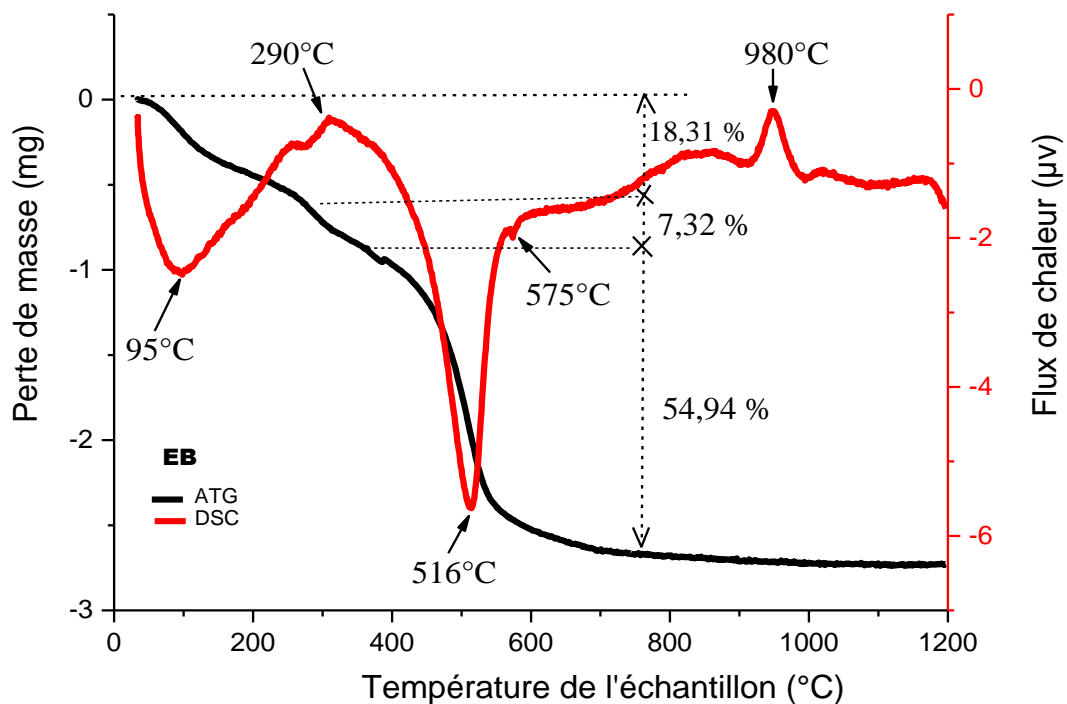
Le but de l'étude du comportement thermique est de déterminer les différentes transformations thermiques observées dans les mélanges.

#### **III.2.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry : DSC), a été effectuée sur l'échantillon l'argile EB, et sur les mélanges C10 (10 % de CCA et 90 % de EB) et C30 (30 % de CCA et 70 % de EB) afin d'expliquer le comportement au frittage à travers les différentes réactions endothermiques et exothermiques au sein de ces échantillons et aussi d'évaluer les différentes pertes de masse associées en fonction du taux de CCA présent.

Les figures 33, 34 et 35 présentent les thermogrammes des échantillons EB, C10, et C30 respectivement. Les trois courbes de DSC montrent un pic endothermique avec un maximum entre 95 et 116 °C correspondant à l'élimination de l'eau hygroscopique. Pour les échantillons C10 et C30, ce pic s'intensifie avec l'augmentation du taux de cendre dans le mélange et est accompagné d'une perte de masse significative, ainsi nous avons : 18,31 % dans EB ; 26,76 % dans C10 et 36,55 % dans C30. En effet, lorsque les cendres de cortex de cacao (CCA) sont en contact avec l'air ambiant du laboratoire, elles deviennent de plus en plus hygroscopiques, ce qui expliquerait leur teneur en eau hygroscopique élevée par rapport à EB. Par ailleurs, l'intensification des pics entre 95 et 116 °C pour les échantillons C10 et C30 peut également s'expliquer par la présence des phases amorphes contenues dans les cabosses de cacao (tableau IX). Le pic exothermique plus ou moins large observé entre 200 et 300 °C est caractéristique de la combustion de la matière organique et/ou du réarrangement des liaisons dans les substances amorphes contenues dans ces échantillons (*Pialy et al., 2008 ; Nzeukou et al., 2013*). Le second pic endothermique dont le maximum est situé entre 490 et 516 °C correspond à la déshydroxylation de la kaolinite qui se transforme en métakaolinite (*Brindley et Brown, 1980*),

cette étape est attribuée à la perte d'eau de constitution ; les pertes de masses sont de 54,94 % dans EB, 38,09 % dans C10 et 31,25 % dans C30 ; on remarque que lorsque la quantité de CCA augmente dans le mélange, ce pic diminue considérablement ainsi que les pertes de masse associées et recule vers les basses températures, ceci serait dû au fait que la quantité d'argile a diminué dans les mélanges C10 et C30 (tableau IV) et le degré d'amorphisation a également augmenté dans ces échantillons. Le faible pic endothermique observé autour de 575 °C est le résultat de la transformation polymorphique du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$  (Konan *et al.*, 2006; Rozenstrauha *et al.*, 2006). L'intensité du pic exothermique caractéristique du réarrangement structural de la métakaolonite observé autour de 980 °C dans EB décroît dans C10 et devient pratiquement invisible dans C30. La diminution de ce pic dans C10 et sa disparition dans C30 sont liées à des interactions entre la métakaolinite et des phases secondaires ou à la diffusion du potassium contenu dans les cendres de cortex de cacao (Lecomte *et al.*, 2007 ; Kamseu *et al.*, 2010 ; Lecomte *et al.*, 2013) ; signalons que la formation des phases amorphes dans C30 provoque également la disparition du pic endothermique généralement observé autour de 980 °C, en d'autres termes, ces phases amorphes inhibent la formation des spinelles à cette température.



**Figure 33 :** courbes ATG/DSC de EB.



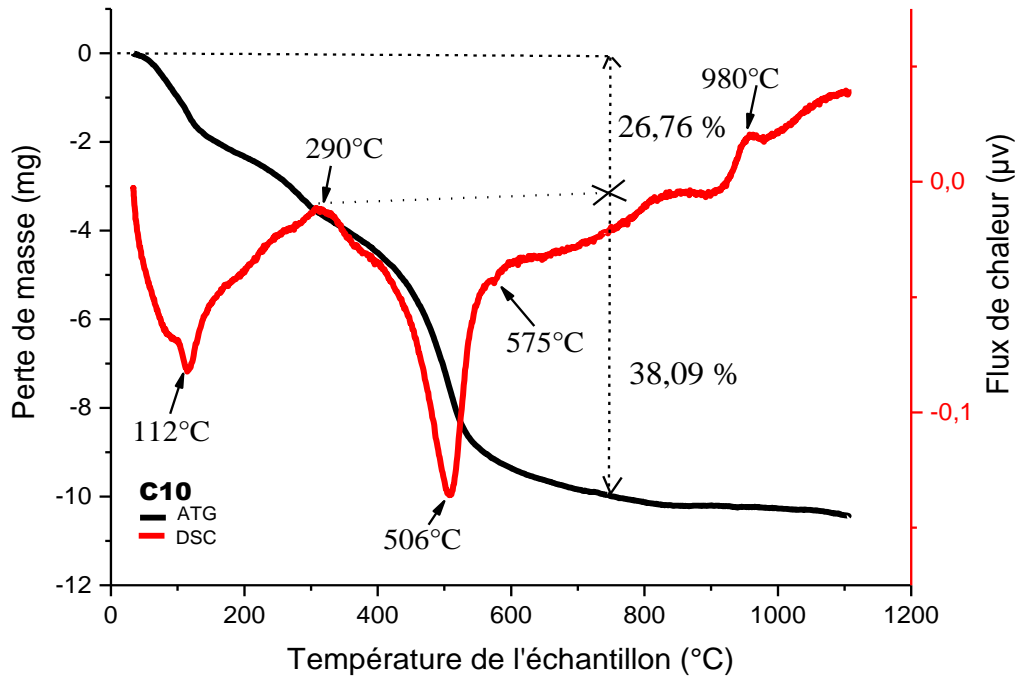


Figure 34 : courbes ATG/DSC de C10

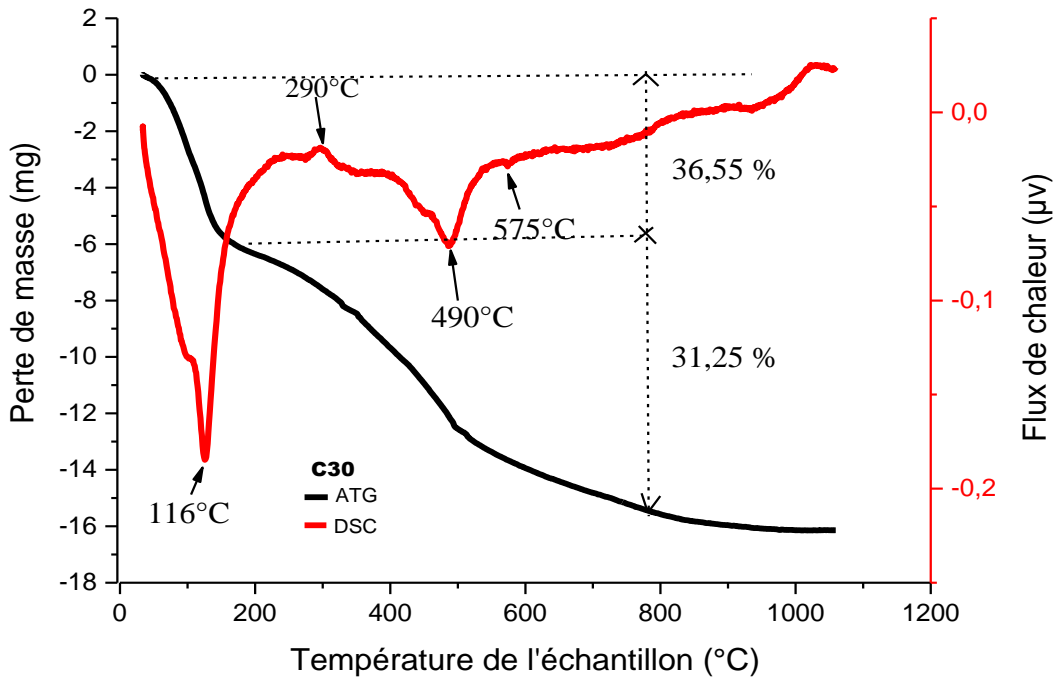
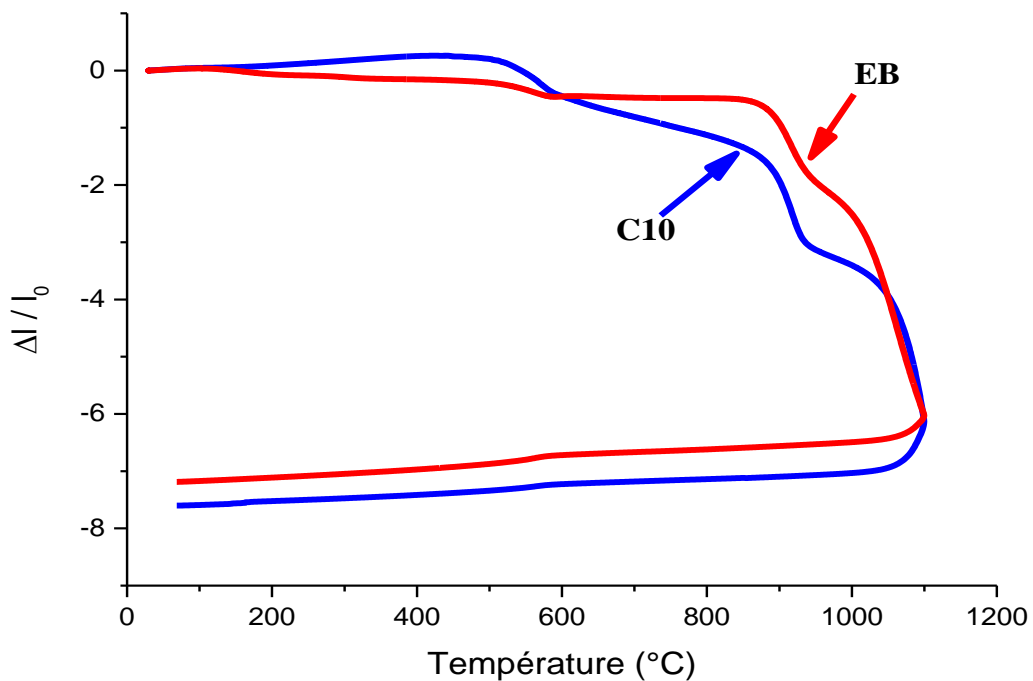


Figure 35 : courbes ATG/DSC de l'échantillon C30.

### III.2.2 Analyse dilatométrique

A cause de l'augmentation du degré d'amorphisation dans C30 causant la disparition du pic exothermique observé généralement aux alentours de 980 °C (figure 35), l'échantillon C30 n'a pas fait l'objet d'analyse dilatométrique.

La figure 36 illustre le comportement dilatométrique des échantillons EB et C10. Sur ces deux courbes, apparaît un premier retrait entre 500 et 700 °C, correspondant à la déshydroxylation de la kaolinite (figure 33 et 34), ce retrait apparaît plus tôt dans C10 par rapport à EB probablement à cause de la présence de CCA dans C10. Le second retrait qui se manifeste entre 900 et 975 °C est conforme à la réorganisation structurale de la métakaolinite pour donner soit la spinelle ou alors la mullite (*Traore et al., 2001 ; Seynou et al., 2011*). Au-delà de 975 °C il se produit un grand retrait : c'est le frittage, qui inclut les mécanismes de diffusion à l'état solide et d'écoulement visqueux. Il est probable que la consolidation des échantillons contenant les cendres de cortex de cacao soit améliorée et commence à une température basse par rapport à la consolidation de l'échantillon contenant 100 % d'argile (EB). Lorsque l'on observe les deux courbes, il apparaît que le frittage commence plus tôt dans C10 par rapport à EB, ceci est dû la présence dans C10 des CCA et plus précisément du  $K_2O$  qu'elles contiennent (tableau VII), qui démontre à suffisance le pouvoir fondant des CCA.



**Figure 36** : courbes dilatométriques des échantillons EB et C10.

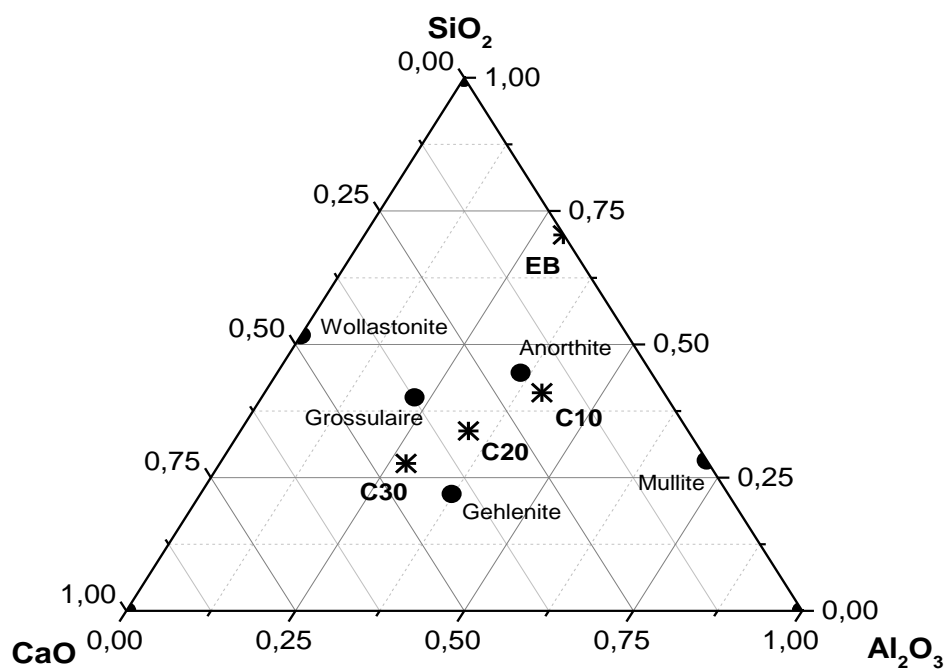
### **III.3 Caractérisation des produits de cuisson issus des mélanges argile – cendres de cortex de cacao.**

La détermination des phases minéralogiques et des propriétés technologiques (coloration, retrait à la cuisson, absorption d'eau, masse volumique apparente, porosité ouverte et la résistance à la flexion) a été réalisée sur des éprouvettes confectionnées à partir des mélanges de pâte d'argile alluviale d'Ebebdà avec les cendres de cortex de cacao (à des teneurs allant de 0 à 30 %, avec un intervalle de 10 %), puis traitées thermiquement à 1050 et 1100 °C, palier de cuisson deux heures, vitesse de chauffe : 5 °C / min.

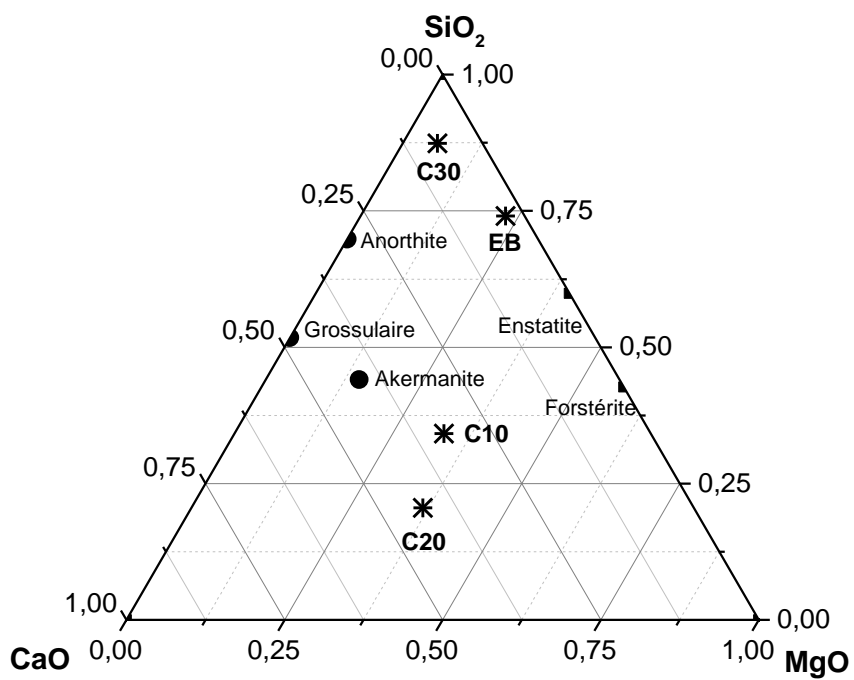
#### **III.3.1 Minéralogie et microstructure**

##### **III.3.1.1 Minéralogie**

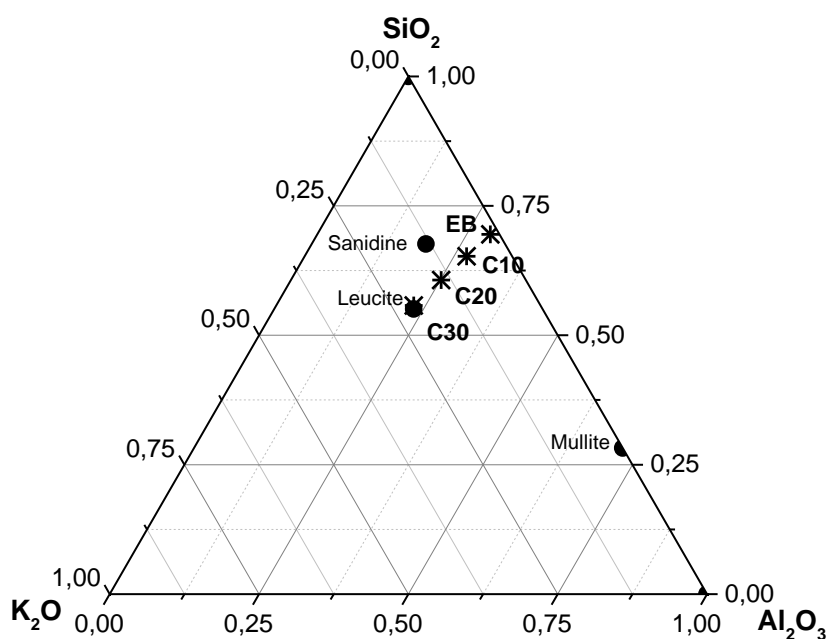
Sous l'effet de la température, la réaction entre les minéraux présents dans EB et les différentes phases cristallines contenues dans les cendres de cortex de cacao au sein des différents échantillons est susceptible de conduire à la formation de nouvelles phases cristallines dans les produits cuits. A cet effet, les données du tableau VIII pour les différentes formulations ont été exploitées pour tracer trois diagrammes ternaires constituant les systèmes :  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  (ACS),  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  (MCS) et  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  (AKS) dans le but de situer chaque échantillon en fonction des nouvelles phases minérales susceptibles de se former dans ce dernier. Ainsi, les figures 37, 38 et 39 représentent les systèmes ACS, MCS et AKS sur lesquels sont situés les différents échantillons ainsi que les éventuels minéraux susceptibles de se former.



**Figure 37** : diagramme ternaire de composition chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CaO}$  –  $\text{SiO}_2$  (ACS).



**Figure 38** : diagramme ternaire de composition chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{CaO}$  –  $\text{SiO}_2$  (MCS).



**Figure 39** : diagramme ternaire de composition chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  (AKS).

Au niveau de tous les diagrammes ternaires présentés ci-dessus, les minéraux susceptibles de se former sont symbolisés par des points et les positions des échantillons sont illustrées par des étoiles. Il ressort des figures 37, 38 et 39 que la mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) est commune à tous les ternaires. L'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) et le grossulaire ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) se retrouvent simultanément dans les ternaires ACS et MCS. Les minéraux wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) et gehlénite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ ) sont présents seulement sur le ternaire ACS, tandis que l'akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), l'enstatite ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) et la forstérite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) se retrouvent exclusivement dans MSC ; la sanidine ( $(\text{K},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ ) et la leucite ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) sont propres au ternaire AKS.

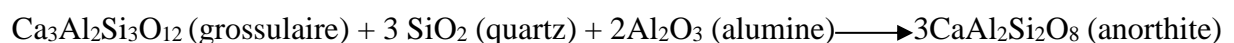
Les figures 40 et 41 sont les diffractogrammes des rayons X des échantillons EB, C10, C20 et C30 cuits respectivement à 1050 et 1100 °C. Il ressort de ces figures que :

A 1050 °C, les minéraux communs à tous les échantillons sont : le quartz, l'hématite, le rutile, qui sont des minéraux initialement présents dans EB et la  $\gamma$ -alumine qui est un minéral néoformé ; ce néominéral résulte de la libération de l'aluminium (Al) par les minéraux argileux (*Brindley & Brown, 1980 ; Trindade et al., 2009*). La diminution de sa raie principale (1,98 Å) dans les échantillons C10, C20 et C30 est tout simplement liée à la diminution de la quantité d'argile dans ces derniers. Par ailleurs, on note l'apparition de nouvelles phases cristallines telles que :

- la mullite, à partir de C10, et dont l'intensité des raies principales notamment la raie à 5,39 Å et celle à 3,46 Å augmente avec l'augmentation du taux de CCA c'est-à-dire, de C20 à C30. Cette observation nous emmène à dire que la présence des cendres de cortex de cacao dans les échantillons C10-C30 favorise la formation de la mullite à basse température. En effet, la diffusion du potassium (K) contenu dans les CCA, modifie le processus de réorganisation structurale de la métakaolinite, ce qui conduit à la diminution voire la disparition du pic exothermique autour de 980 °C (figures 34 et 35), et par conséquent à la cristallisation de la mullite à basse température (*Lecomte et al., 2004*) ;

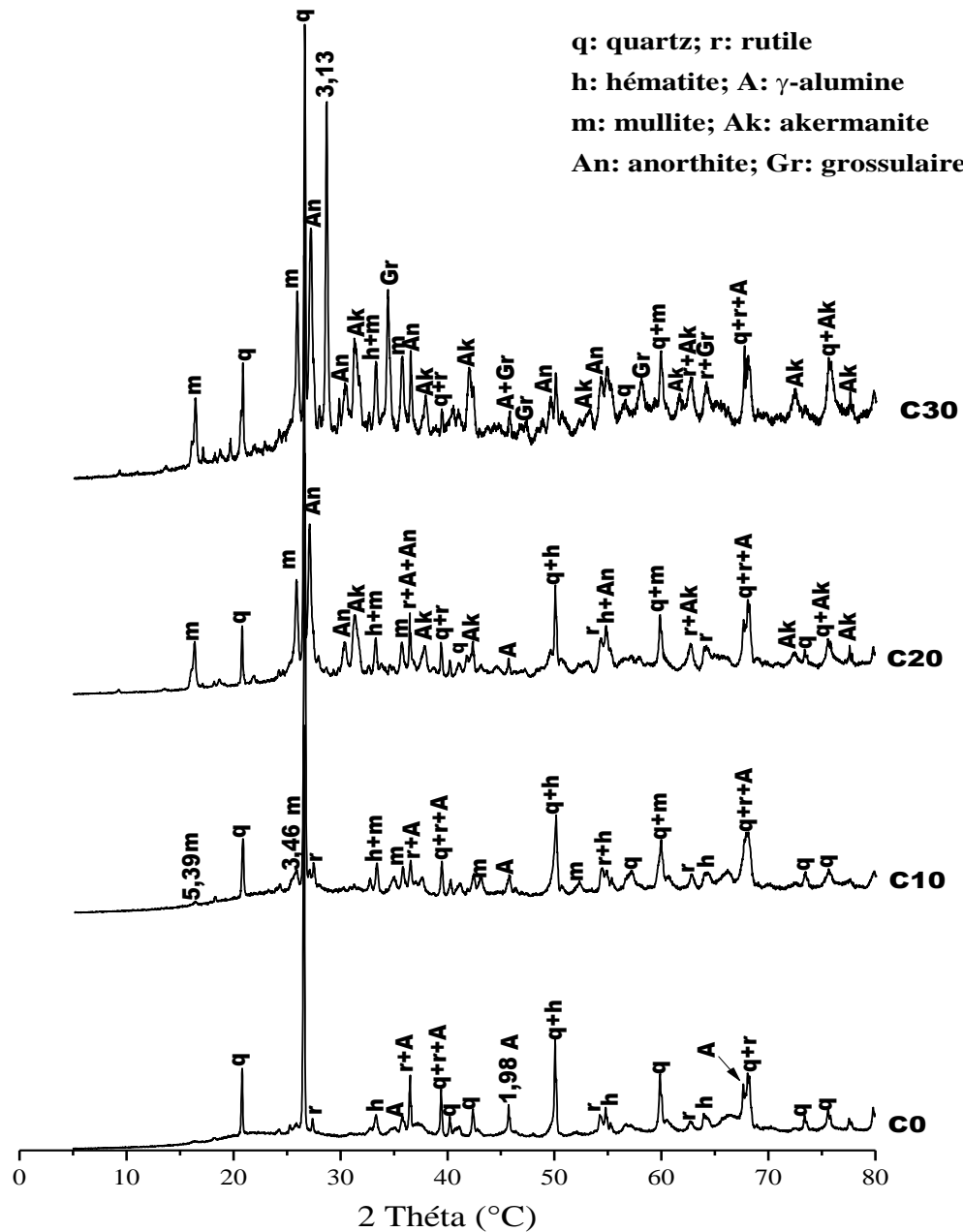
- l'anorthite et l'akermanite apparaissent à partir de C20 et l'intensité de leurs raies caractéristiques augmente à C30. De même il apparaît dans C30 les raies caractéristiques du grossulaire. Ces néominéraux seraient formés à partir de la réaction entre le quartz, l'augite et d'autres phases cristallines présentes dans EB et CCA, sous l'effet de la température. Les phases minéralogiques formées corroborent les observations des figures 37 et 38.

A 1100 °C, la mullite est désormais présente dans EB, on observe également dans ce même échantillon la présence de la cristobalite comme néominéral, ce dernier est absent dans C10, C20 et C30 probablement à cause de sa dissolution dans la phase vitreuse (*Aliprandi, 1979 ; Elimbi et Njopwouo, 2002*) engendrée par la fusion de certaines phases cristallines issues des cendres de cortex de cacao. Les raies principales de l'anorthite (3,25 Å ; 2,92 Å) augmentent avec la température, tandis que celle de grossulaire (2,62 Å) diminuent dans C30. On peut à partir de cette observation déduire que le grossulaire participe à la formation de l'anorthite suivant la réaction (équation 11) :



L'on remarque également la diminution des intensités des raies principales du quartz dans C30 en fonction de la température ceci probablement à cause de l'importante phase vitreuse présente dans C30. Toutefois, les minéraux tels que la gehlénite et la wollastonite présentes à la figure 37 ainsi que l'enstatite et la forstérite de la figure 38, de même que la sanidine et la leucite de la figure 39 sont absents sur les diffractogrammes des différents échantillons. La gehlénite est une phase transitoire de l'anorthite (*Trindade et al., 2009 ; Vu et al., 2012*). L'absence de wollastonite, enstatite et forstérite serait due à la faible teneur de CaO et MgO dans les mélanges (tableau VIII). La leucite et la sanidine seraient dissoutes dans l'abondante phase vitreuse provenant de la fusion du K<sub>2</sub>O (tableau VIII). Le tableau X récapitule les différents minéraux observés dans tous les échantillons aux températures respectives de 1050 et 1100 °C.

Il est à noter que pour l'une ou l'autre température, les différentes phases cristallines initialement présentes dans les CCA ne sont pas apparues dans les différents produits de cuisson, ceci à cause de la participation des unes dans le processus de néo minéralisation, et la fusion des autres pour la formation de la phase vitreuse.



**Figure 40** : diffractogrammes des rayons X des échantillons de grès obtenus à 1050 °C.

q: quartz; h: hématite  
 r: rutile; C: cristobalite  
 A:  $\gamma$ -alumine; Ak: akermanite  
 An anorthite; Gr: Grossulaire

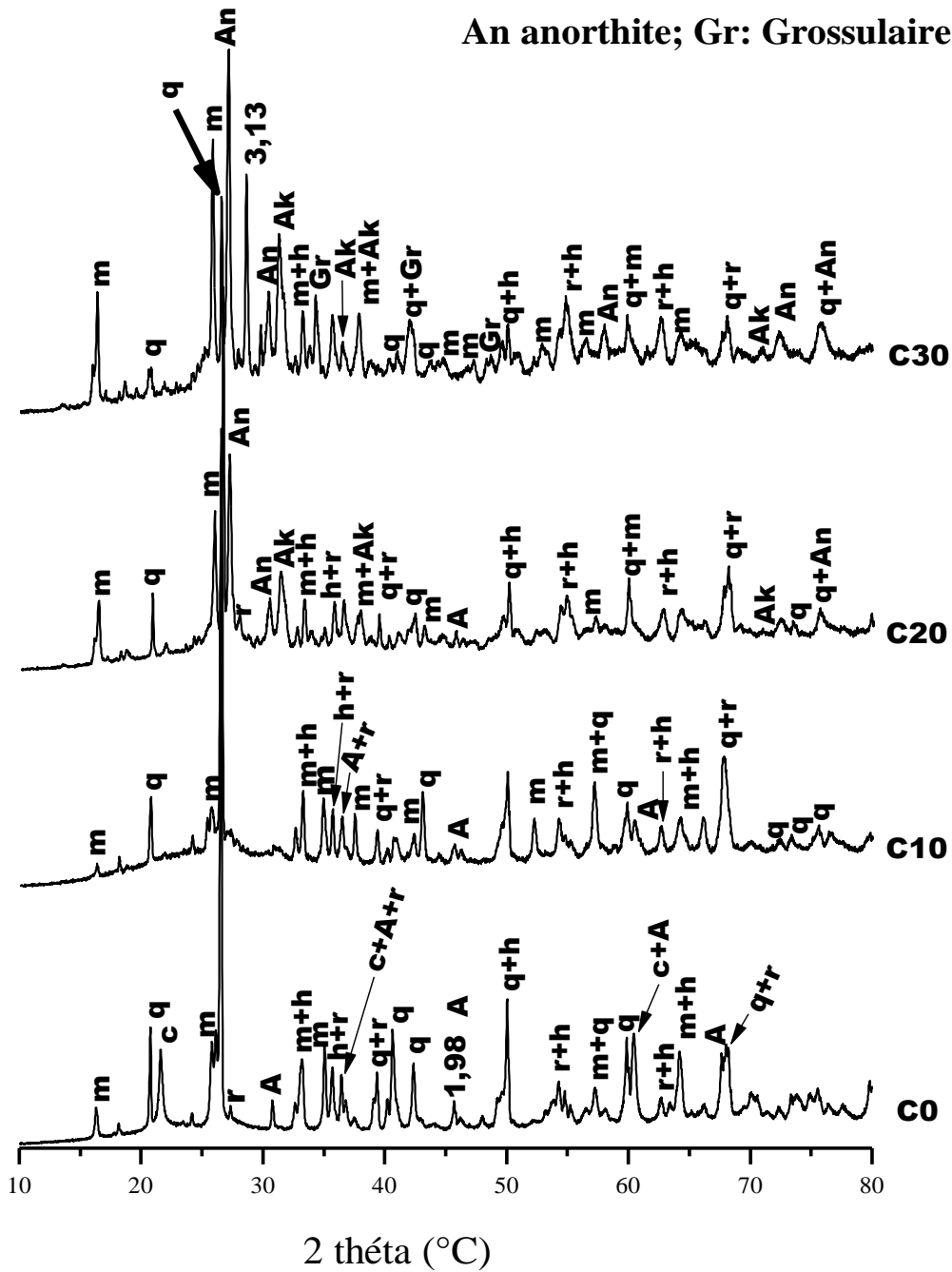


Figure 41 : diffractogrammes des rayons X des échantillons de grès obtenus à 1100 °C.



**Tableau X** : liste des minéraux observés sur EB, C10, C20, et C30 à 1050 et 1100 °C.

Température (°C)  Echantillons	1050	1100
	<b>Minéraux</b>	
<b>EB = C0</b>	-Quartz (SiO <sub>2</sub> ) -Hématite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -Rutile (TiO <sub>2</sub> ) -γ alumine (γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-Quartz (SiO <sub>2</sub> ) -Hématite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -Rutile (TiO <sub>2</sub> ) -Mullite (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> ) ou (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> ) -γ alumine (γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -Cristobalite (SiO <sub>2</sub> )
<b>C10</b>	-Quartz (SiO <sub>2</sub> ) -Hématite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -Rutile (TiO <sub>2</sub> ) -Mullite (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> ) -γ alumine (γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-Quartz (SiO <sub>2</sub> ) -Hématite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -Rutile (TiO <sub>2</sub> ) -Mullite (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> ) -γ alumine (γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>C20</b>	-Quartz (SiO <sub>2</sub> ) -Hématite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -Rutile (TiO <sub>2</sub> ) -Mullite (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> ) -γ alumine (γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -Anorthite (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) -Akermanite (Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	-Quartz (SiO <sub>2</sub> ) -Hématite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -Rutile (TiO <sub>2</sub> ) -Mullite (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> ) -γ alumine (γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) -Anorthite (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) -Akermanite (Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )

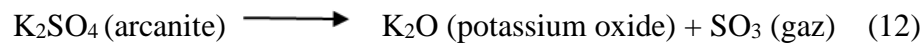
<b>C30</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Quartz (<math>\text{SiO}_2</math>)</li> <li>-Hématite (<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)</li> <li>-Rutile (<math>\text{TiO}_2</math>)</li> <li>-Mullite (<math>\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}</math>)</li> <li>-<math>\gamma</math> alumine (<math>\gamma \text{Al}_2\text{O}_3</math>)</li> <li>-Anorthite (<math>\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8</math>)</li> <li>-Akermanite (<math>\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7</math>)</li> <li>-Grossulaire (<math>\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Quartz (<math>\text{SiO}_2</math>)</li> <li>-Hématite (<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)</li> <li>-Rutile (<math>\text{TiO}_2</math>)</li> <li>-Mullite (<math>\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}</math>)</li> <li>-<math>\gamma</math> alumine (<math>\gamma \text{Al}_2\text{O}_3</math>)</li> <li>-Anorthite (<math>\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8</math>)</li> <li>-Akermanite (<math>\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7</math>)</li> <li>-Grossulaire (<math>\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}</math>)</li> </ul>

### III.3.1.2 Microstructure

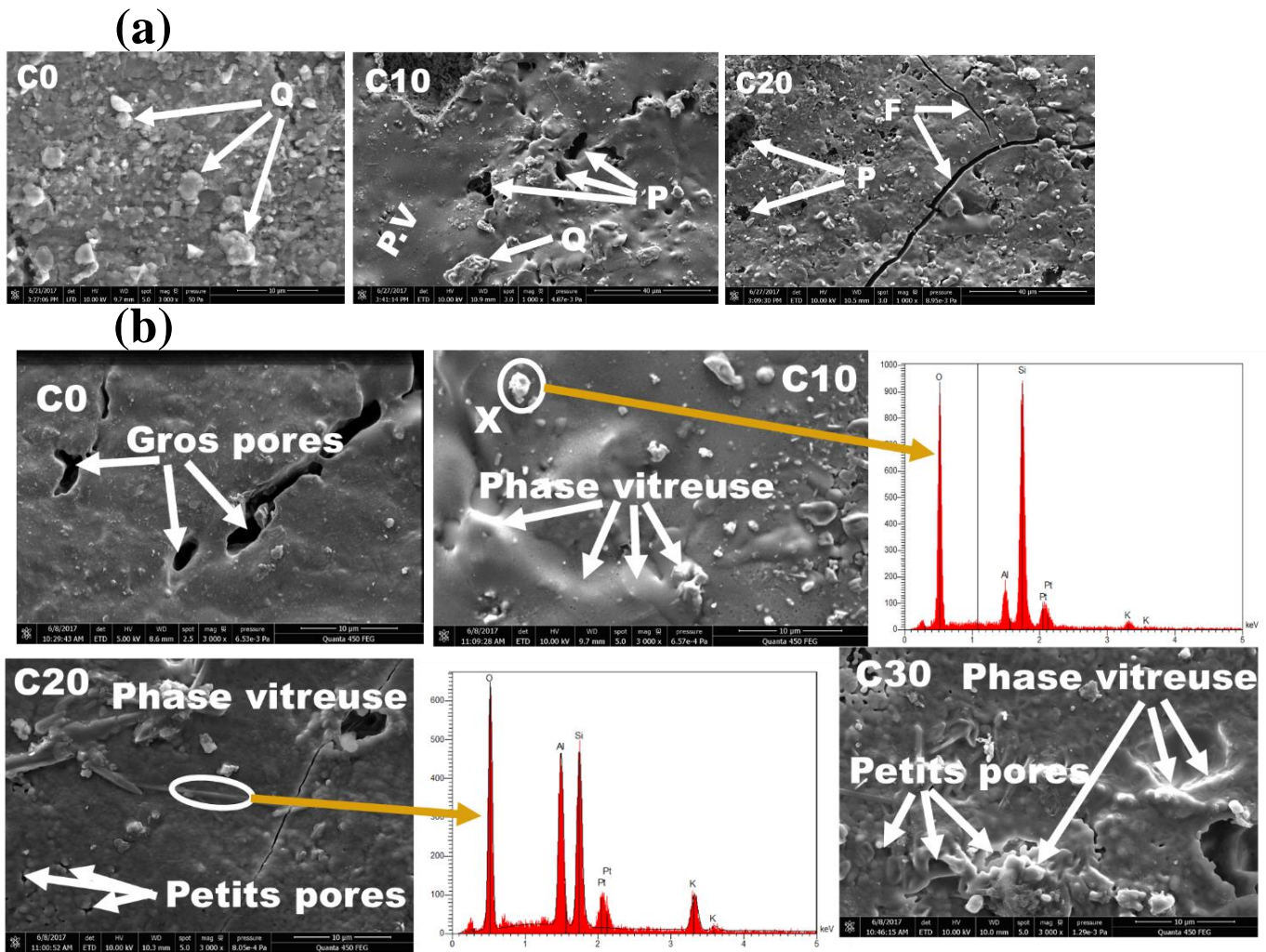
La microstructure des matériaux est déterminée au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les images de microscopie électronique à balayage des échantillons EB, C10 et C20 cuits à 1050 °C sont illustrées par la figure 42a. sur l'échantillon EB, on observe un agrégat de particules d'argiles cuites entremêlées des grains de quartz ; sur l'échantillon C10, on perçoit déjà une phase vitreuse qui se forme et qui évolue de façon bien ordonnée dans le but de combler les pores. L'échantillon C20 quant à lui montre une image constituée d'une quantité importante de pores et de fissures malgré la présence de la phase vitreuse. Les images indiquant les micrographes ainsi que les spectres EDS associés des échantillons C0, C10, C20, et C30 cuits à 1100 °C sont représentées sur la figure 42b. Les images de tous les échantillons contenant au départ les cendres de cortex de cacao (C10, C20 et C30) présentent un aspect compact, tandis que l'image de l'échantillon EB qui représente 100 % d'argile (tableau IV) exhibe de larges pores qui sont dus probablement à l'absence de la phase vitreuse. Le spécimen C10, présente un aspect plus compact avec une phase vitreuse bien développée par rapport aux spécimens C20 et C30 qui illustrent de pores et des fissures. Les pores observés sur les échantillons C20 et C30 peuvent être dus soit à l'origine organique des cendres et/ou à l'émission de gaz provenant de la décomposition thermique de l'arcanite. En effet, *Vassileva et Vassilev, 2004* ont montré à l'issue des travaux sur les aspects environnementaux liés à l'émission du sulfure

lors de la combustion du charbon, qu'à partir de 1100 °C la décomposition de l'arcanite s'effectue selon la réaction ci - après :



Sur les spectres EDS associés aux différents micrographes, les principaux éléments chimiques observés au niveau de la « particule x » sont le silicium (Si) et l'oxygène (O) (spécimen C10), tandis que dans la « particule y » (spécimens C20), il y a de l'aluminium (Al), du silicium (Si) et de l'oxygène (O). Ces dernières observations sont conformes à celles de la DRX (figures 40 et 41), qui ont montré dans une large mesure la présence de quartz dans C10, tandis que le quartz et la mullite sont observés dans les C20 et C30. En outre, la présence de la mullite est mise en évidence par la présence d'aiguilles (*Deniel, 2010 ; Bouzidi, 2012*) sur l'image du spécimen C20 ; on peut également observer ces aiguilles dans C30.



**Figure 42** : micrographies (MEB) et spectres EDS associés des spécimens cuits à 1100°C (a) ; micrographies (MEB) des échantillons EB, C10 et C20 cuits à 1050 ° C (b).













### III.3.2 Propriétés physiques et mécaniques des grès obtenus

Les transformations physicochimiques qui se produisent au cours de la cuisson d'un matériau (argile, ou mélange d'argile et ajouts), affectent les propriétés technologiques des produits de cuisson. Ainsi, l'étude de l'évolution de ces propriétés en fonction du taux d'ajout et suivant la température permet d'appréhender les processus mis en jeu. Dans le cadre de ce travail, les différentes propriétés technologiques étudiées sont : la couleur, le retrait à la cuisson, l'absorption d'eau, la porosité, la masse volumique apparente et la résistance à la flexion.

#### III.3.2.1 Couleur

Les images des produits crus et cuits sont illustrées dans le tableau XI, et les différentes colorations obtenues ainsi que les codes sont regroupés dans le tableau XII.

**Tableau XI : couleur des éprouvettes avant et après cuisson.**

Température	C0	C10	C20	C30
Ambiante (25 °C)				
1050 °C				
1100 °C				

- A température ambiante, l'échantillon C0 a une coloration gris-rougeâtre, cette couleur devient de plus en plus sombre lorsqu'on substitue les cendres de cortex de cacao à une partie de l'argile ; c'est-à-dire de C10 à C30.

-A 1050 °C, les céramiques obtenues à partir de C0 présentent une couleur rouge clair ; C10 et C20 présentent un tesson rouge; le tesson de C30 quant à lui est jaune rougeâtre probablement à cause du taux de  $Fe_2O_3$  dans cet échantillon. La coloration rouge ou rougeâtre observée dans ces échantillons est due à la présence des oxydes de fer ( $Fe_2O_3$ ) et de titane ( $TiO_2$ ) issus de EB. La coloration jaunâtre n'apparaît pas à C10 et C20 certainement à causes des taux de cendre relativement faibles dans ces échantillons.

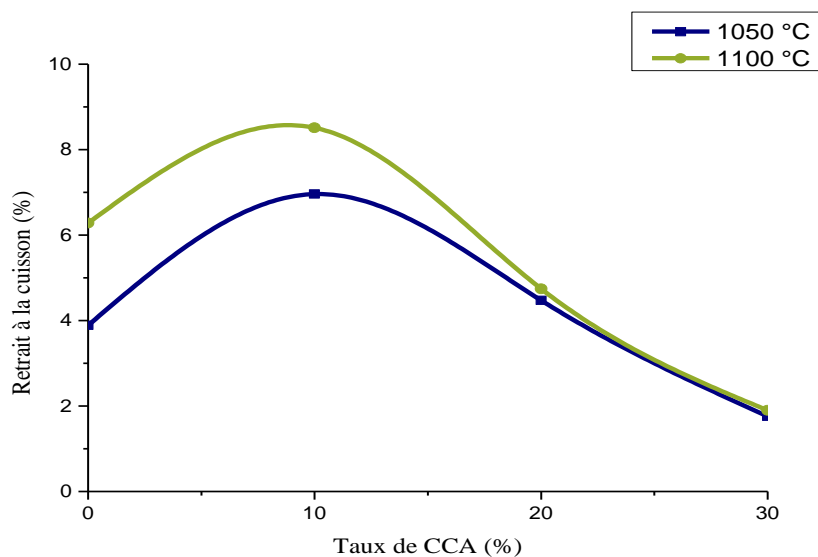
-A 1100 °C, l'échantillon C0 vire légèrement au rouge pâle, C10 devient de plus en plus sombre tandis que la coloration de C20 ne varie pratiquement pas. C30 par contre devient un peu plus clair.

**Tableau XII : codes et couleurs des échantillons avant et après cuisson .**

Formulations	T° ambiante	1050 °C	1100 °C
EB	5YR 6/4 (gris-rougeâtre)	10R 6/6 (rouge clair)	10R 7/4 (rouge pâle)
C10	10R 6/1 (gris)	10R 5/8 (rouge)	10R 3/6 (rouge sombre)
C20	10R 6/1 (gris)	10R 6/8 (rouge)	10R 6/8 (rouge)
C30	10R 3/1 (gris sombre)	5YR 7/6 (jaune rougeâtre)	5YR 6/6 (jaune rougeâtre)

### III.3.2.2 Retrait de cuisson

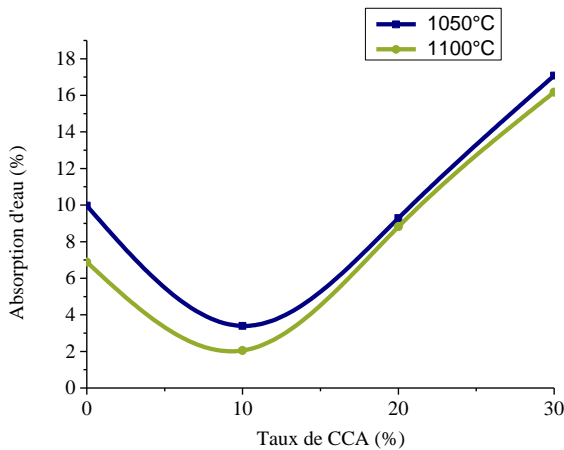
Le retrait de cuisson a été mesuré sur les échantillons C0, C10, C20 et C30, suivant les deux températures de cuisson utilisées (1050 et 1100 °C). Lorsque la température de cuisson augmente, le retrait augmente considérablement pour C0 et C10 (de 3,89 à 6,28 et de 6,96 % à 8,5 % respectivement), puis très faiblement pour les spécimens C20 et C30 (de 4,40 % à 4,74 % et de 1,73 % à 1,90 % respectivement) (cf. tableau XV). En effet, lors du traitement thermique des échantillons, les réactions de déshydratation et de déshydroxylation qui ont lieu s'accompagnent généralement d'un rapprochement de particules, ce qui augmente le retrait. De même, lorsque la température et le temps de cuisson augmentent, le retrait augmente aussi, cette augmentation du retrait est liée au phénomène de frittage (*Boch, 2001 ; Echajia, 2004*). Par ailleurs, en fonction du taux de CCA et pour les deux températures, le retrait augmente jusqu'à C10 et chute graduellement de C10 à C30 (figure 43) ; cette diminution du retrait dans les deux derniers échantillons est liée à la présence de l'anorthite. En effet, la formation de ce minéral s'accompagne généralement d'une dilatation du matériau et par conséquent de l'augmentation de son volume (*Sokolar, 2010 ; Soklar et al., 2012*). Conformément aux résultats de diffraction des rayons X sur poudre illustrés à travers les figures 40 et 41, l'anorthite apparaît à partir C20 et ses raies caractéristiques augmentent avec le taux de CCA ; par contre, il est totalement absent dans EB et C10, ce qui entraîne normalement dans ces deux échantillons, une augmentation importante du retrait de cuisson.



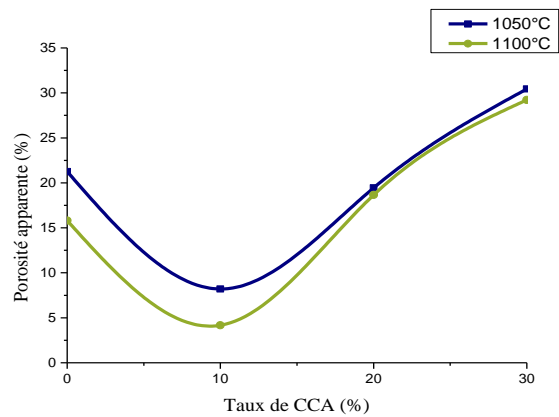
**Figure 43** : courbes de retrait de cuisson à 1050 et 1100 °C en fonction du taux de CCA.

### III.3.2. 3 Absorption d'eau et porosité apparente

Les figures 44 et 45 décrivent les allures des courbes d'absorption d'eau et de porosité apparente des échantillons obtenus après cuisson à 1050 et 1100 °C respectivement. Quelque soit la température de cuisson (1050 ou 1100 °C), on observe des valeurs faibles d'absorption d'eau dans l'échantillon C10 (3,4 et 2,05 %) ; ces valeurs sont considérablement élevées pour les échantillons C20 (8,82 et 7,13 %) et C30 (17,08 et 16,17 %) (cf. tableau XV). D'une manière générale, la diminution de l'absorption d'eau dans les produits cuits est due au phénomène de frittage. Ce frittage est favorisé par la formation d'une phase vitreuse provoquée par la transformation thermique de certaines phases cristallines issues des CCA. En effet, lorsque la quantité de CCA augmente dans l'échantillon, la quantité de phase vitreuse augmente également dans les produits cuits. Cependant, cette phase vitreuse serait accompagnée de manière concomitante par l'émission d'un gaz issu de la décomposition thermique de l'arcanite (équation 11). De même, l'augmentation des CCA accroît le taux de carbone résiduel qui s'échappe sous forme de  $\text{CO}_2$  lors du traitement thermique, ce qui génère des pores. D'où, les échantillons cuits C20 et C30 présentent des pores malgré l'abondance de la phase vitreuse (Figure 42b), ce qui entraîne une augmentation concomitante des taux d'absorption d'eau et de porosité.



**Figure 44 :** courbes d'évolution de l'absorption d'eau des produits cuits à 1050 et 1100 °C en fonction du taux de CCA.



**Figure 45 :** courbes d'évolution de la porosité des produits cuits à 1050 et 1100 °C en fonction du taux de CCA.

Le tableau XIII ci-dessous renseigne sur les différents types de carreaux envisageables avec les échantillons EB, C10, C20 et C30 cuits à 1100 °C, suivant leurs taux d'absorption d'eau et conformément à la norme ISO 13006 (Dondi *et al.*, 2014).

**Tableau XIII :** classification des échantillons élaborés en fonctions de leurs taux d'absorption d'eau et selon la norme ISO 13006.

Norme ISO 13006		Classification des échantillons		
Taux d'absorption d'eau (%)	Groupe / Désignation	Echantillon	Valeurs	Groupe d'appartenance
0,5 – 3	AI : grès rouges vitrifiés	EB	6,68	BII <sub>a</sub>
3 – 6	BII <sub>a</sub> : grès rouges semi-vitrifiés	C10	2,05	AI
6 – 10	AII <sub>b</sub> : grès semi-poreux	C20	8,13	AII <sub>b</sub>
> 10	BIII : grès poreux	C30	16,17	BIII

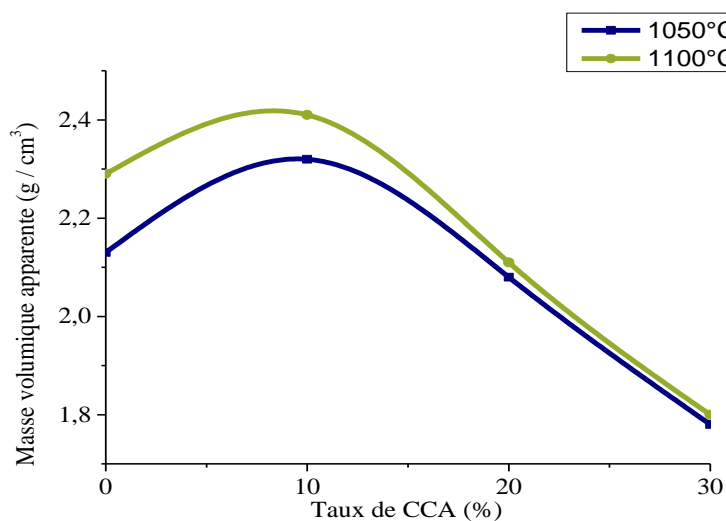
Les informations données par le tableau XIII ci-dessus nous permettent de déduire que si l'on considère le paramètre absorption d'eau, tous les produits de cuisson obtenus correspondent aux normes des carreaux. A cet effet, l'échantillon de référence EB, se situe dans la catégorie des grès rouges semi-vitrifiés appartenant aux carreaux du groupe BII<sub>a</sub>; l'échantillon C10 présentant la plus faible valeur d'absorption d'eau se situe dans la catégorie des grès rouges vitrifiés, correspondant aux carreaux de groupe AI ; C20 quant à lui est qualifié de grès semi-



poreux et dont les carreaux portent comme nom commercial « *cottoforte* » et appartiennent au groupe *AII<sub>b</sub>* ; enfin, C30 malgré sa grande valeur d'absorption d'eau, se situe dans la catégorie des carreaux poreux dénommés « *majolica* » et dont le groupe d'appartenance est *BIII*.

### III.3.2.4 Masse volumique apparente

La figure 46 illustre le comportement à la densification des échantillons cuits respectivement à 1050 et 1100 °C, en fonction du taux de CCA. Les deux courbes présentent une allure similaire, ainsi à 1100 °C on observe une valeur maximale de masse volumique apparente à C10 (2,41 g/cm<sup>3</sup>) et de faibles valeurs à C20 et C30 (2,11 et 1,80 g/cm<sup>3</sup> respectivement) (cf. tableau XV). La densification du matériau étant une des étapes déterminantes du frittage en céramique, les valeurs de masse volumique apparente observées dans ces échantillons sont en parfaite corrélation avec les résultats de retrait de cuisson, d'absorption d'eau, de porosité ouverte et mêmes des images de microstructure observées précédemment (figures 43, 44, 45 et 42). Plus le retrait à la cuisson est élevé, plus le produit obtenu est compact et dense.



**Figure 46** : courbes de la masse volumique apparente des grès obtenus à 1050 et 1100°C en fonction du taux de CCA.

### III.3.2.5 Résistance à la flexion

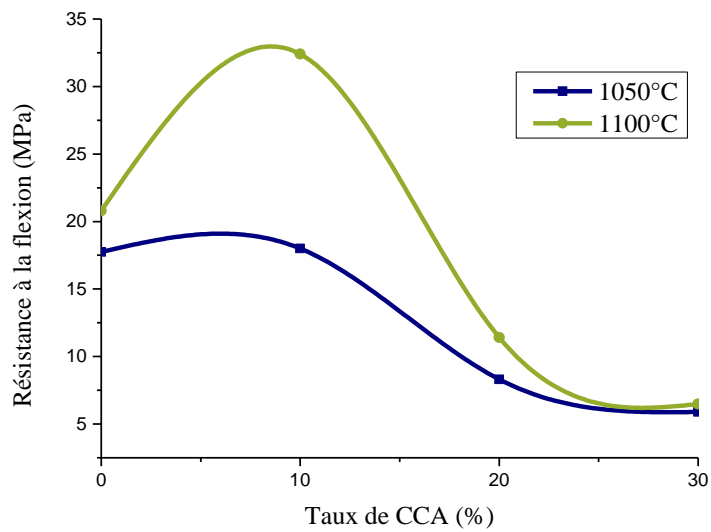
L'évolution de la résistance à la flexion en fonction du taux de CCA des céramiques obtenues à 1050 et 1100 °C est représentée par la figure 47. On observe une augmentation de la résistance à la flexion pour l'échantillon C0 avec la température, ceci est conforme aux figures 40 et 41, qui montrent la formation de mullite uniquement pour les échantillons cuits à 1100 °C. En ce qui concerne les échantillons C10, C20 et C30 cuits à 1100 °C, il existe une augmentation de la résistance à la flexion par addition de 10% de CCA (32 MPa), suivie d'une

chute considérable (12,8 et 10,6 MPa) (cf. tableau XV) pour les échantillons contenant respectivement 20 et 30 % en masse de CCA. Ce comportement corrobore les images de microstructure des produits cuits (figure 42), sur lesquelles les micrographes de l'échantillon C10 paraissent plus compact et plus dense contrairement aux échantillons C20 et C30 dont les micrographes montrent des fissures et des pores. Notons également que, la densification des tessons conduit généralement à l'augmentation de leur résistance mécanique, cette propriété dépend fortement de la géométrie de la distribution des pores, et aussi de la nature, de la teneur et de la distribution des phases (*Echajia, 2004 ; Boussois, 2013*). Les valeurs de résistance à la flexion des différents échantillons cuits à 1100 °C, comparées aux normes des différents types de carreaux sont consignées dans le tableau XIV ci-contre :

**Tableau XIV : classification des échantillons suivant leurs valeurs de résistance mécanique et selon la norme ISO 13006.**

Norme ISO 13006		Classification des échantillons		
Valeurs de résistance mécanique (MPa)	Groupe / Désignation	Echantillon	Valeurs	Groupe d'appartenance
30	<i>AI</i> : grès rouges vitrifiés	EB ou C0	20,8	<i>BII<sub>a</sub></i>
18	<i>BII<sub>a</sub></i> : grès rouges semi-vitrifiés	C10	32,4	<i>AI</i>
18	<i>AII<sub>b</sub></i> : grès semi-poreux	C20	12,8	Non classé
15	<i>BIII</i> : grès poreux	C30	10,6	Non classé

Le tableau des normes sur la résistance à la flexion des différents types de carreaux en grès céramiques, comparé aux valeurs de résistance à la flexion de nos échantillons, corrobore celui des normes sur les valeurs d'absorption d'eau (tableau XIII) uniquement pour les échantillons EB (qui est la référence) et C10. Par ailleurs compte tenue de leurs valeurs assez faibles de résistance mécanique, les échantillons C20 et C30 ne pourront pas faire parties de la classe des grès céramiques plus précisément pour leur utilisation en tant que carreaux, à moins que ces deux échantillons soient soumis au processus d'émaillage. L'échantillon C10 par contre, est une composition idéale pour les carreaux en grès céramiques vitrifiés.



**Figure 47** : courbes de résistance à la flexion en fonction du taux de CCA des échantillons de grès obtenus à 1050 et 1100 °C .

Les valeurs des différentes propriétés technologiques étudiées précédemment sont<sup>2222</sup> regroupées dans le tableau XV ci- après :

**Tableau XV** : récapitulatif des valeurs de RC, Abs,  $\rho$  et RF mesurées sur EB, C10, C20 et C30 à 1050 et 1100 °C.

Température (°C)		1050				1100			
Paramètres	RC (%)	Abs (%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	RF (MPa)	RC (%)	Abs (%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	RF (MPa)	
Codes échantillons									
<b>C0</b>	3,89	9,97	2,13	17,75	6,28	6,68	2,29	20,80	
<b>C10</b>	6,96	3,39	2,32	24,86	8,51	2,05	2,41	32,40	
<b>C20</b>	4,40	8,82	2,08	11,41	4,74	7,13	2,11	12,80	
<b>C30</b>	1,73	17,08	1,78	8,48	1,90	16,17	1,80	10,60	

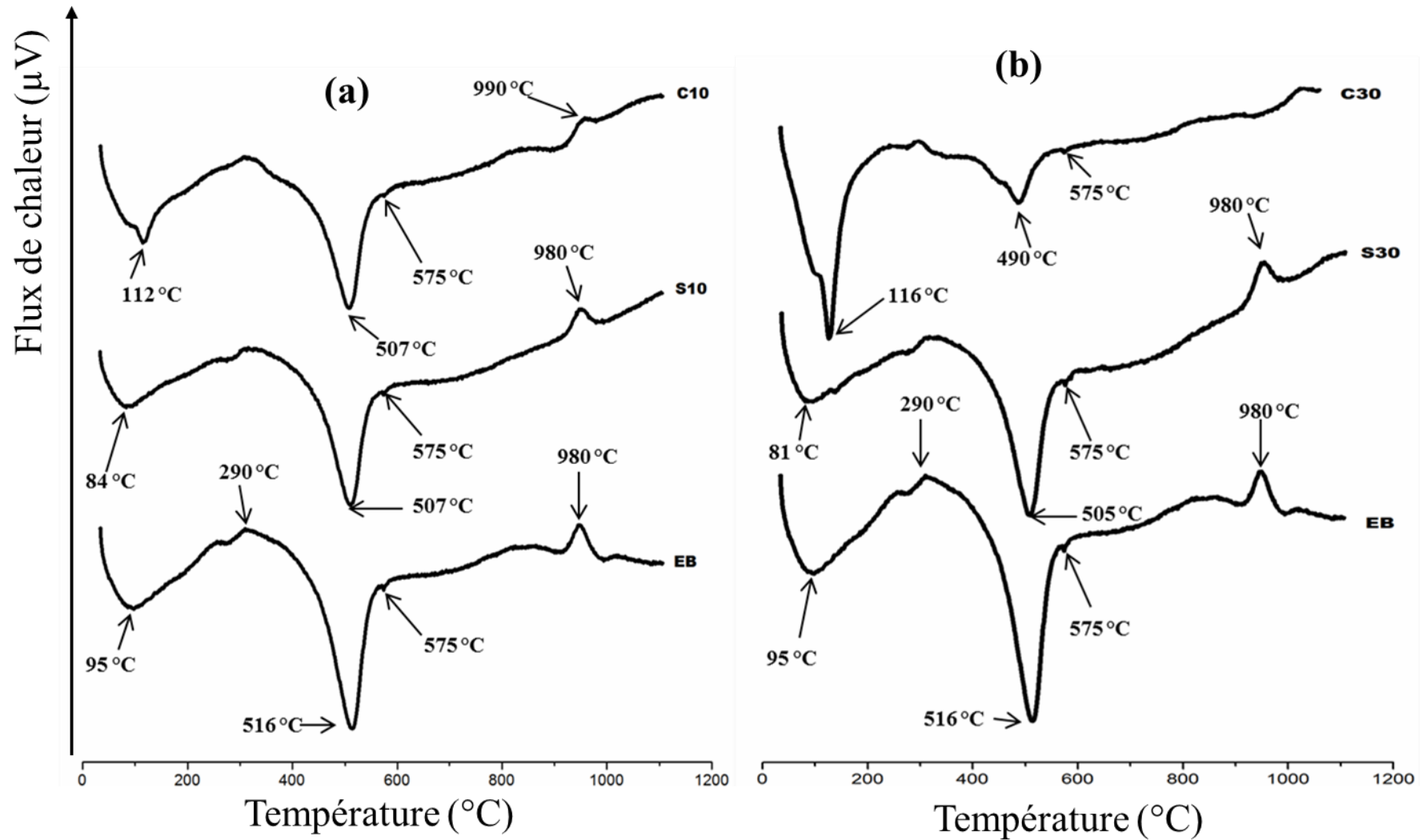
### **III.4 Etude comparative des mélanges argile – cendres de cortex de cacao et argile – syénite.**

Les grès céramiques sont généralement élaborés à partir d'un mélange d'argile, de fondant et quelquefois de dégraissant. Le fondant se caractérise par sa teneur importante en oxydes alcalins ( $K_2O$  et  $Na_2O$ ), dont le rôle est d'assurer la formation de la phase vitreuse au cours du traitement thermique du matériau. La présence de cette phase vitreuse est indispensable car elle assure une bonne cohésion des grains et par conséquent améliore les propriétés technologiques du produit final. Il existe dans la nature des fondants d'origines diverses. La syénite fait partie des fondants d'origine minérale ayant fait l'objet de plusieurs études (*Burat et al., 2006 ; Elimbi et al., 2014 ; Kunduraci et Aydin, 2015 ; Kunduraci et al., 2016 ; Tuna et al., 2018*). Le but de cette partie du travail est de comparer l'effet des cendres issues de la calcination des cortex de cacao, fondant d'origine organique et l'effet de la syénite, fondant d'origine minérale sur le comportement thermique des argiles d'Ebebdia ainsi que la minéralogie, la microstructure et les propriétés technologiques des céramiques élaborées.

#### **III.4.1 Comportement thermique**

##### **III.4.1.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

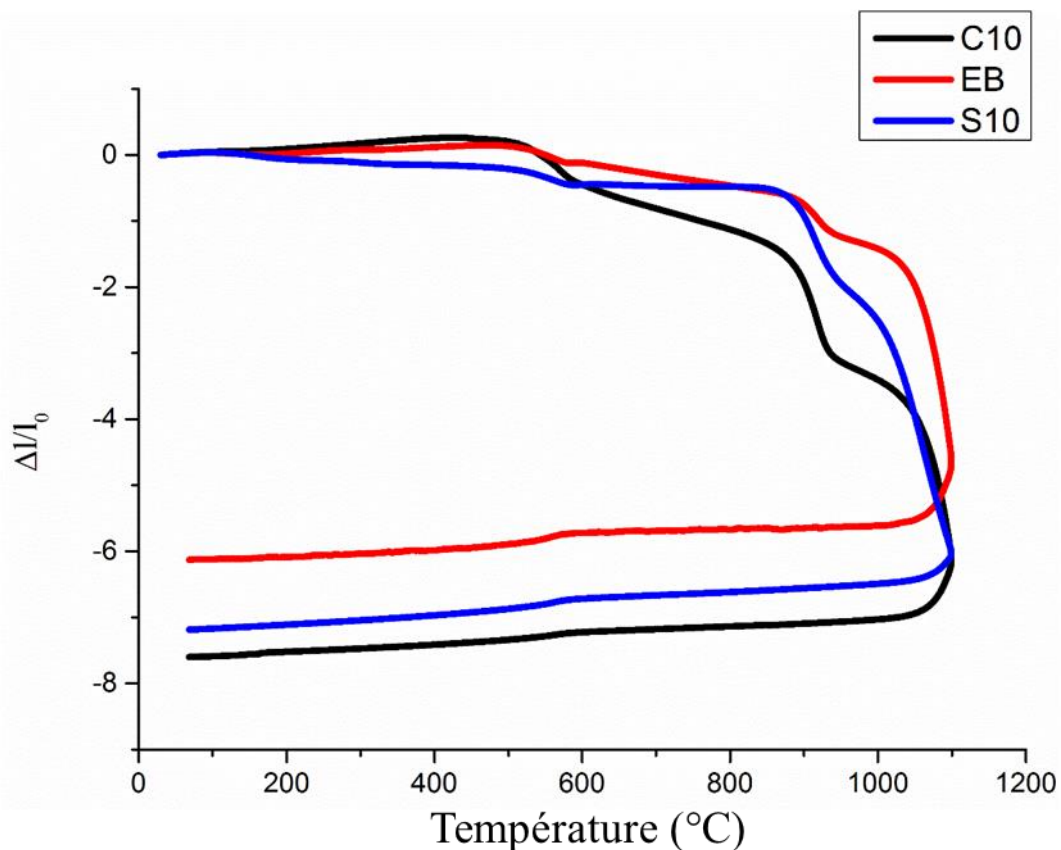
Les courbes DSC des échantillons EB, S10, C10, S30 et C30 sont présentées sur les figures 48a et 48b respectivement. Toutes ces courbes présentent un premier pic endothermique avec un optimum entre 96 et 116 °C caractéristique du départ de l'eau hygroscopique. Ce pic est plus intense de C10 à C30, à cause du caractère hygroscopique des cendres de cortex de cacao par contre son intensité diminue de S10 à S30 par rapport à la quantité d'argile qui a diminué dans ces deux formulations (tableau V). Le second pic endothermique avec un optimum autour de 516 °C indique la déshydroxylation de la kaolinite pour donner la métakaolinite. Le faible pic endothermique qui apparaît à 575 °C sur toutes les courbes désigne la transformation polymorphique du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$ . Le pic exothermique qui apparaît autour de 980 °C et qui indique la réorganisation structurale de la métakaolinite qui donne une phase spinelle intermédiaire ou directement la mullite, diminue légèrement à S10 et S30 ; par contre il est très faible à C10 et disparaît pratiquement à C30. Ce phénomène est lié à la teneur en  $K_2O$  qui est plus élevée dans les CCA que dans la Syénite (Tableau VII). En effet, La réorganisation structurale de la métakaolinite est fortement influencée par la diffusion du potassium au sein du matériau (*Lecomte et al., 2004*).



**Figure 48 :** courbes DSC de EB et des mélanges (a) S10, C10, et (b) S30, C30 .

### III.4.1.2 Dilatométrie

La figure 49 indique les courbes de variations de longueurs au cours du frittage des échantillons EB, S10 et C10. Les phénomènes perceptibles sur les trois courbes sont : la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite caractérisée par le retrait observé sur l'intervalle de température allant de 450 à 650 °C ; la réorganisation structurale de la métakaolinite avec transformation en une phase spinelle ou en mullite, illustrée à travers le retrait observé entre 900 et 980 °C ; en fin à des températures supérieures à 980 °C, il se produit un grand retrait résultant du frittage. En effet, on remarque que le frittage se produit tôt dans les échantillons C10 et S10 par rapport à EB, ceci en raison de la présence des éléments fondants présents dans C10 et S10, qui induisent une phase liquide pendant le frittage, avec pour conséquence l'amélioration de la consolidation de ces deux échantillons. Le degré de frittage des échantillons EB, S10 et C10 est le suivant : C10 ( $\Delta l/l_0 \sim 7,8$ ) > S10 ( $\Delta l/l_0 \sim 6,9$ ) > EB ( $\Delta l/l_0 \sim 6$ ).



**Figure 49** : courbes dilatométriques de EB, S10 et C10.

### III.4.2 Analyse minéralogique des produits de cuisson

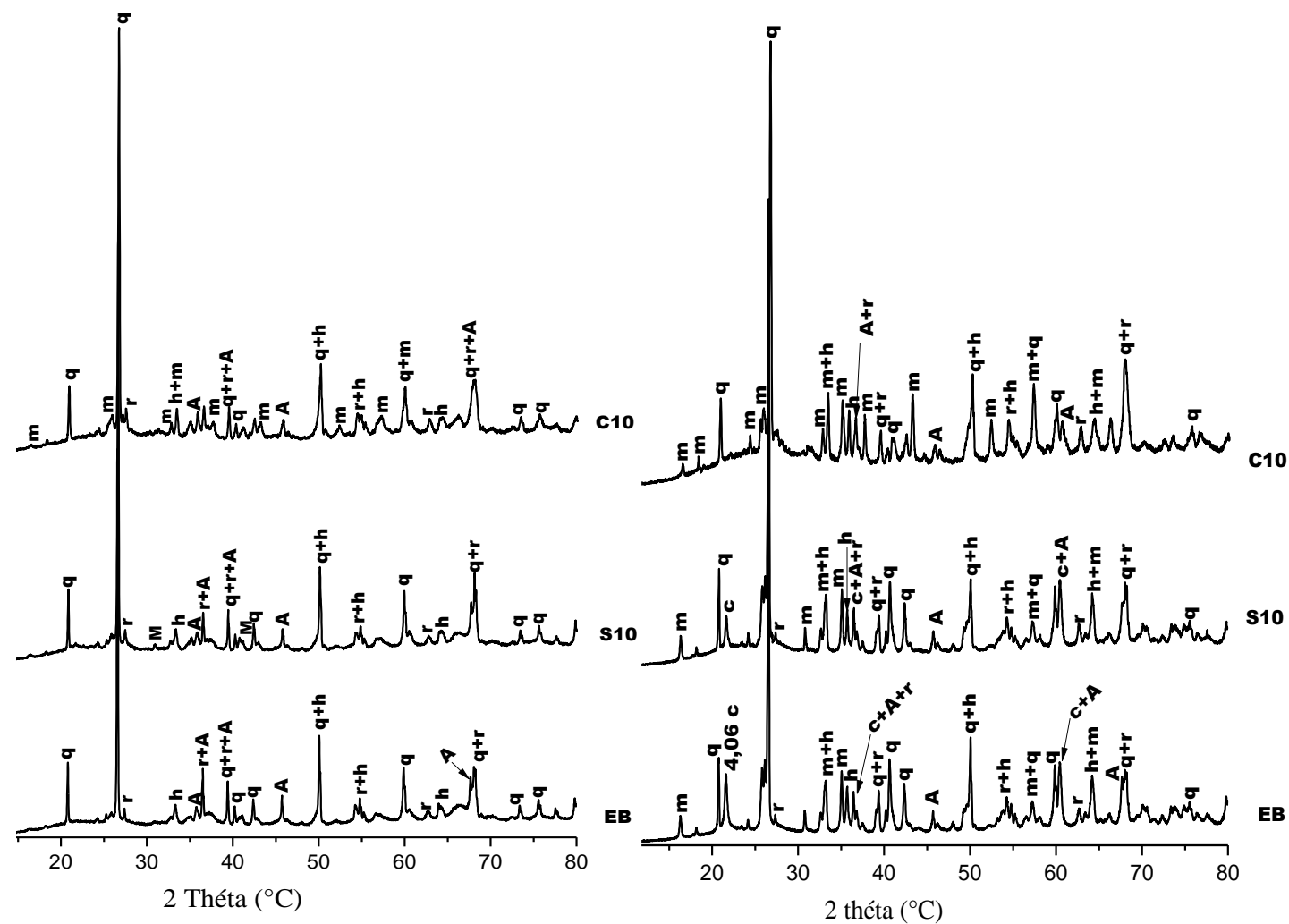
Les figures 50a et 50b représentent les diffractogrammes des rayons X des échantillons EB, C10 et S10 cuits respectivement à 1050 et 1100 °C. A 1050 °C, le quartz, le rutile, l'hématite et le  $\gamma$ -alumine sont des minéraux communs à tous les spectres. Le spectre de S10, présente des raies faibles de microcline, initialement présent dans la syénite (figure 30) ; par contre sur le spectre de C10, l'on note déjà l'apparition d'une nouvelle phase cristalline qui est la mullite. A 1100 °C, la mullite et la cristobalite sont présentes dans EB et S10, on note également la disparition des raies de microcline dans S10, due probablement à sa fusion. La diminution de l'intensité de la raie caractéristique de la cristobalite à 4,06 Å dans S10 résulterait de sa partielle dissolution dans une phase vitreuse engendrée par la fusion de certains minéraux issus de la syénite, à l'instar de l'albite et du microcline. En effet, certains auteurs ont rapporté que la température de fusion de ces minéraux se situe au voisinage de 1100 °C (*Lois et McCauley, 2005 ; Elimbi et al., 2014*). Par ailleurs, l'absence des raies de cristobalite dans C10 indique sa dissolution complète dans la phase vitreuse produite par la fusion de certaines phases cristallines issues des CCA, telles que l'arcanite et l'oxyde de potassium (figure 29). Cette observation laisse présager que la phase vitreuse est plus importante dans C10 par rapport à S10.

Les figures 51a et 51b indiquent les diffractogrammes des rayons X des échantillons EB, S20 et C20 obtenus par frittage à 1050 et 1100 °C respectivement. A 1050 °C (figure 51a), la présence de microcline est bien marquée dans S20 en raison du taux de SY élevé dans cette formulation par rapport à S10. Par contre dans C20, en plus de la mullite, on remarque la présence d'autres nouvelles phases cristallines telles que l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) et l'akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). Les raies de mullite augmentent avec le taux de CCA. A 1100 °C (figure 51b), la mullite et la cristobalite sont observées dans les échantillons EB et S20 ; la raie caractéristique de la cristobalite (4,06 Å) a fortement diminué dans S20 à cause de la phase vitreuse de plus en plus importante. En outre, le spectre de C20 montre un accroissement des raies caractéristiques des différents minéraux néoformés. Les spectres DRX des échantillons EB, S30 et C30, cuits à 1050 et 1100 °C sont illustrés par les figures 52a et 52b. A 1050 °C (figure 52a), la mullite apparaît à l'état de trace dans l'échantillon S30 contrairement à S10 et S20 où les raies de mullite ne sont pas observées. Par ailleurs, les raies de mullite sont plus intenses dans C30 comparée à S30, On observe également en plus des minéraux néoformés de C20 (figure 51a), l'apparition dans C30 du grossulaire ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ). A 1100°C (figure 52b), on remarque une totale disparition des raies de cristobalite dans S30, suite à sa dissolution

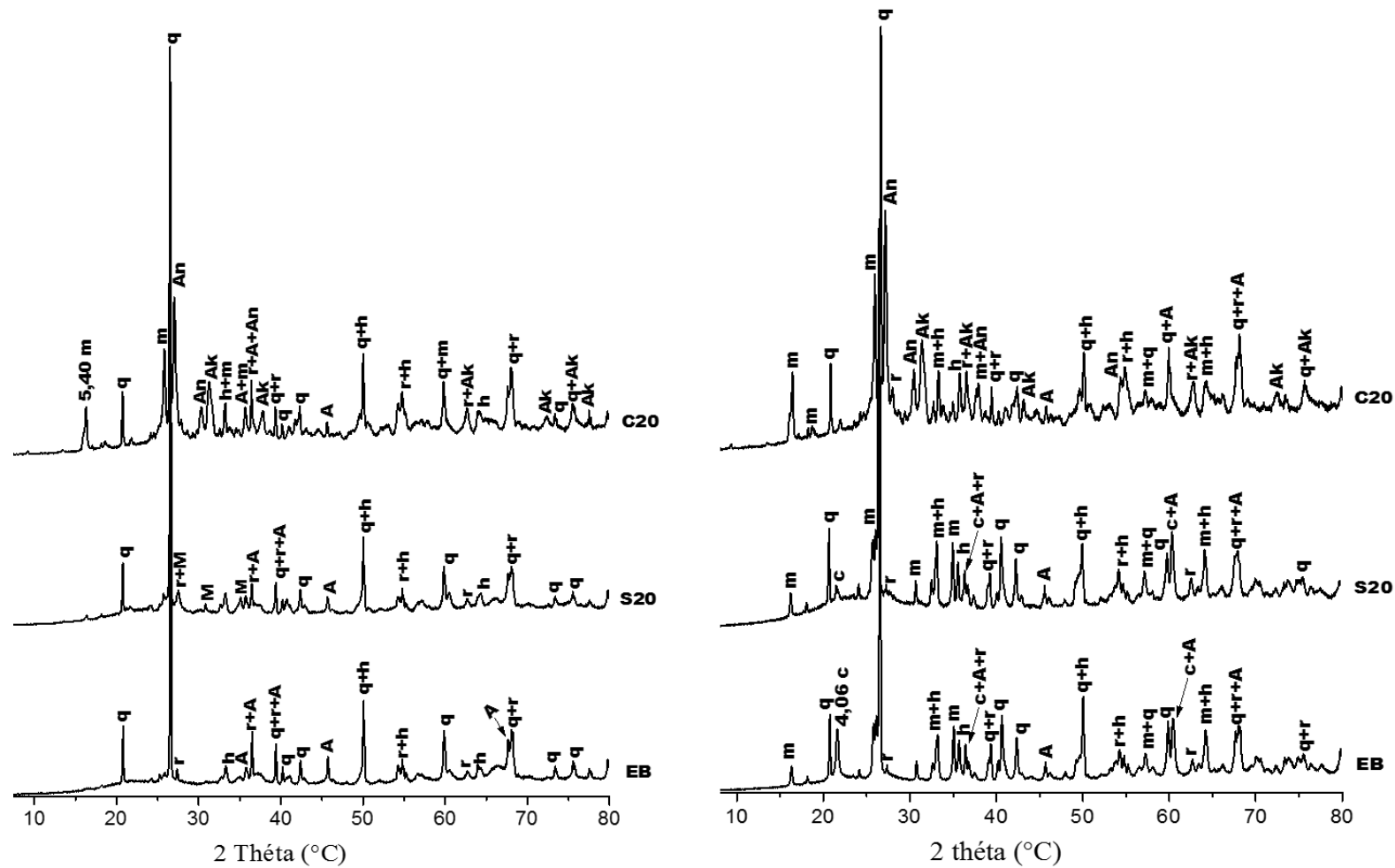
complète dans la phase vitreuse engendrée par les minéraux présents dans la syénite. Sur le spectre de C30, l'intensité des raies caractéristiques de l'anorthite augmentent au détriment de celle de grossulaire (principalement la raie à 2,62 Å), indiquant ainsi la participation de ce dernier minéral dans la formation de l'anorthite (Cf. équation 10).

Les observations faites sur les transformations minéralogiques des produits cuits ( 1050 et 1100 °C) obtenus par mélanges d'argile avec d'une part les cendres de cortex de cacao et d'autre part la syénite dans les mêmes conditions de préparation et de façonnage, révèlent que les produits cuits issus du mélange EB + CCA présentent à basse température de nouveaux minéraux tels que la mullite (figures 50a, 51a et 52a), l'anorthite, ainsi que d'autres phases métastables tels que l'akermanite et le grossulaire (figures 51a et 52a). Aux mêmes températures, les pics de mullite sont plus développés dans C10, C20 et C30 comparé respectivement à S10, S20 et S30, Les pics à 5,40 Å et 3,67 Å de ce minéral augmentent considérablement avec l'augmentation simultanée de la température et du taux de CCA ; par contre ces pics évoluent faiblement dans les différents mélanges EB + SY. Les cendres de cortex de cacao favorisent mieux la formation de la mullite par rapport à la syénite. Les tableaux XVI et XVII récapitulent les différents minéraux identifiés à 1050 et 1100 °C respectivement, dans l'ensemble des échantillons.





**Figure 50** : diffractogrammes des rayons X des échantillons EB, S10, et C10 cuits respectivement à 1050 (a) et 1100 °C (b).



q: quartz  
h: hématite  
r: rutile  
M: microcline  
c: cristobalite  
m: mullite  
A: γ-alumine  
Ak: akermanite  
An: anorthite  
Gr: grossulaire

**Figure 51** : diffractogrammes des rayons X des échantillons EB, S20, et C20 cuits respectivement à 1050 (a) et 1100 °C (b).

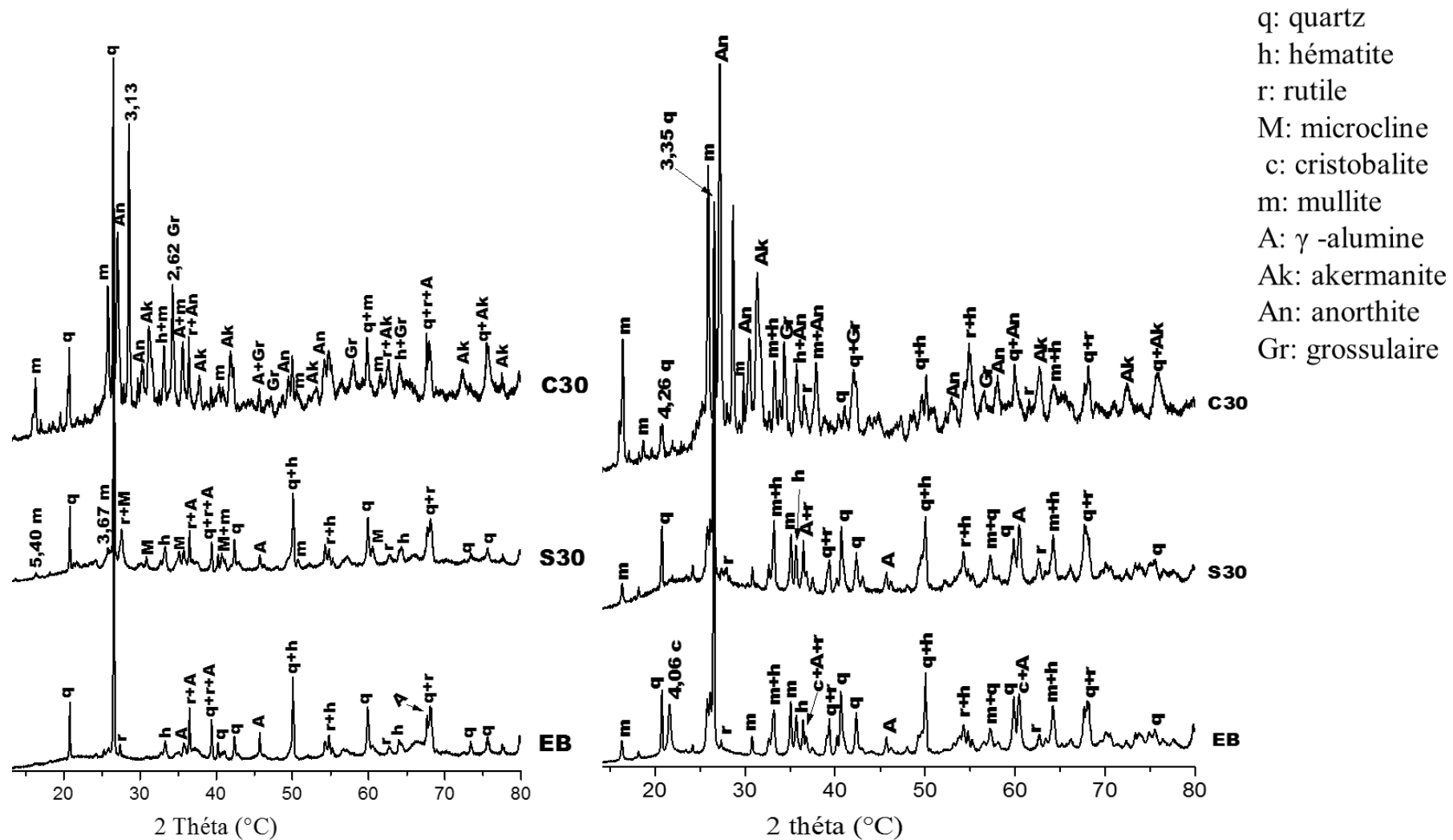


Figure 52 : diffractogrammes des rayons X des échantillons EB, S30, et C30 cuits respectivement à 1050 (a) et 1100 °C (b)

**Tableau XVI : minéraux observés à 1050 °C sur les différents échantillons.**

<b>Echantillons</b> <b>Minéraux</b>	<b>EB</b>	<b>C10</b>	<b>S10</b>	<b>C20</b>	<b>S20</b>	<b>C30</b>	<b>S30</b>
Quartz (SiO <sub>2</sub> )	x	x	x	x	x	x	x
Hématite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	x	x	x	x	x	x	x
-Rutile (TiO <sub>2</sub> )	x	x	x	x	x	x	x
-Mullite (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> )		x		x		x	x
-γ alumine (γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	x	x	x	x	x	x	x
-Anorthite (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )				x		x	
-Akermanite (Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )				x		x	
-Grossulaire (Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )						x	
Microcline (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )			x		x		x

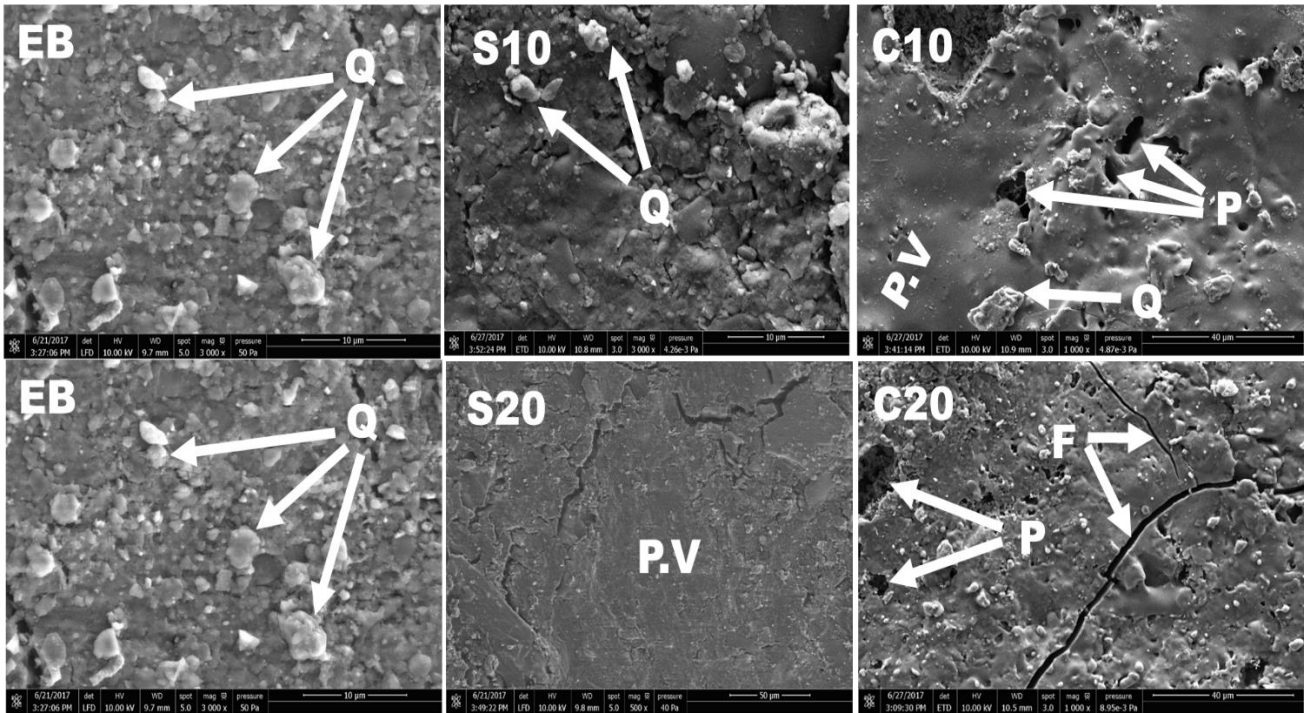
**Tableau XVII : minéraux observés à 1100 °C sur les différents échantillons.**

<b>Echantillons</b> <b>Minéraux</b>	<b>EB</b>	<b>C10</b>	<b>S10</b>	<b>C20</b>	<b>S20</b>	<b>C30</b>	<b>S30</b>
Quartz (SiO <sub>2</sub> )	x	x	x	x	x	x	x
Hématite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	x	x	x	x	x	x	x
-Rutile (TiO <sub>2</sub> )	x	x	x	x	x	x	x
-Mullite (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> )	x	x	x	x	x	x	x
-γ alumine (γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	x	x	x	x	x	x	x
-Anorthite (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )				x		x	
-Akermanite (Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )				x		x	
-Grossulaire (Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )						x	
Cristobalite (SiO <sub>2</sub> )	x		x		x		

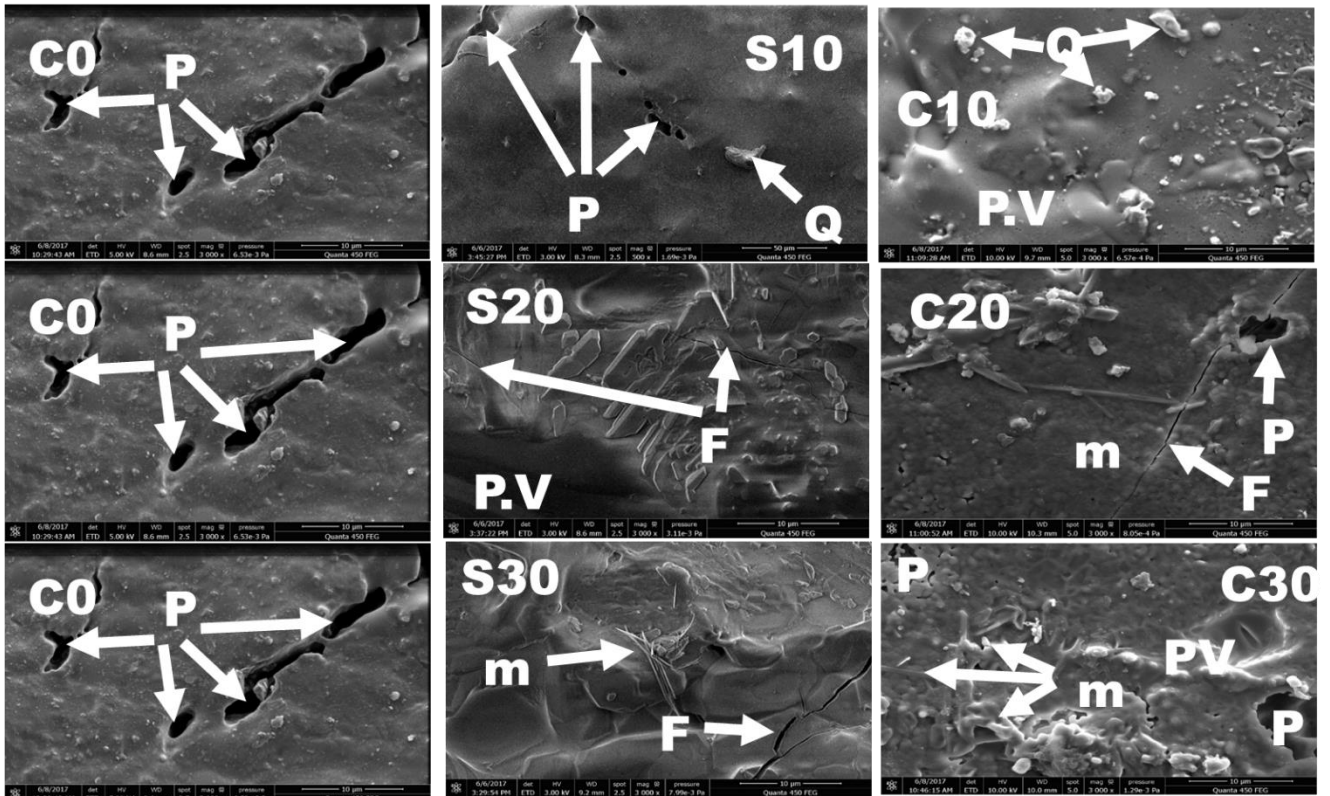
### III.4.3 Analyse microstructurale des produits cuits

Les images de microstructure électronique à balayage des échantillons EB, C10, S10, C20, S20, C30 et S30 cuits respectivement à 1050 et 1100 °C sont données par les figures 53a et 53b. A 1050 °C (Figure 53a), sur l'échantillon de référence (EB), on observe un agrégat de particules d'argiles cuites entremêlées des grains de quartz. L'échantillon S10 présente une texture nettement améliorée avec une faible apparition de la phase vitreuse qui marque le début de frittage ; par contre sur C10, on peut déjà très bien apprécier cette phase vitreuse. L'augmentation du taux de syénite(S20) s'accompagne d'un accroissement de la quantité de phase vitreuse tandis que lorsque le taux de cendre augmente (au-delà de 10%), on observe en plus de l'augmentation de la phase vitreuse, des images présentant des fissures et des pores. Ces derniers seraient dus à l'excédent de MgO et /ou CaO contenu dans les cendres (Tableau VII) n'ayant pas réagi (*Lois et al., 2005 ; Njoya et al., 2016*). A 1100 °C (figure 53b), EB malgré les pores observés, présente un aspect assez dense résultant du phénomène de frittage. Les échantillons S10 et C10 présentent un aspect compact et dense dû à la fusion des oxydes K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O, présents dans ces deux formulations. S10 présente quelques pores, en nombres et tailles réduits comparé à EB. Par ailleurs, au-delà de 10 % de cendres les produits de cuisson présentent des pores et des fissures ; mais la taille des fissures est réduite comparée à l'échantillon C20 fritté à 1050°C (figure 53a). La taille de ces pores augmentent avec l'augmentation du taux de CCA. Tous ces défauts observés contribuent à altérer les propriétés physico-mécaniques des produits. De plus les aiguilles de mullite sont perceptibles sur les différentes formulations, ce qui corrobore les résultats de la DRX (Figures 51&52). Les fissures observées sur les échantillons S10, S20 et S30 seraient dues à des tensions causées par la différence de coefficient de dilatation thermique entre la phase amorphe (produite par des minéraux constitutifs de la syénite) et les phases cristallines à l'instar de la cristobalite (*Elimbi et al., 2014*). Les pores observés sur les échantillons contenant au moins 20 % de CCA sont dus à la présence de l'arcanite (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Figure 29) dont la décomposition thermique produit un dégagement gazeux (*Vassileva et Vassilev, 2004*), et qui par conséquent engendre des pores (Cf, équation 12, page 74).

(a)



(b)








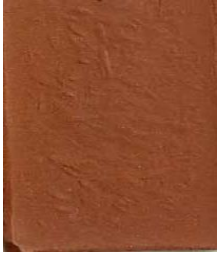



**Figure 53 :** images MEB des échantillons EB, S10, C10 ; S20, C20 ; S30, et C30 obtenus par cuisson à 1050 (a) et à 1100 °C (b) : (P = pores ; F = fissures ; m = mullite ; P.V = phase vitreuse).

### III.4.4 Propriétés physiques et mécaniques des céramiques obtenues








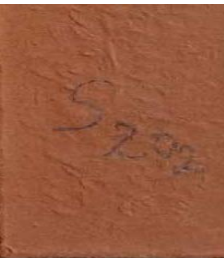

#### III.4.4.1 Couleur

L'aspect physique des éprouvettes crues et cuites à 1050 et 1100 °C des mélanges EB + CCA et EB + SY est présenté sur les tableaux XVIII, XIX, XX et les codes des différentes couleurs observées sont consignés dans le tableau XXI.

**Tableau XVIII : couleurs des éprouvettes EB, C10 et S10 à 25, 1050 et 1100 °C.**










Température	EB	S10	C10
Ambiante (25 °C)			
1050 °C			
1100 °C			

**Tableau XIX : couleurs des éprouvettes EB, C20 et S20 à 25, 1050 et 1100 °C.**

Température	EB	S20	C20
Ambiante (25 °C)			
1050 °C			
1100 °C			



**Tableau XX :** couleurs des éprouvettes EB, C10 et S10 à 25, 1050 et 1100 °C.

Température	EB	S30	C30
Ambiante (25 °C)			
1050 °C			
1100 °C			

**Tableau XXI :** codes et couleurs des échantillons issus des mélanges EB+CCA et EB+SY avant et après cuisson.

Formulations	T°ambiante	1050 °C	1100 °C
EB	5YR 6/4 (gris rougeâtre)	10R 6/6 (rouge clair)	10R 7/4 (rouge pâle)
S10	10R 6/1 (gris)	10R 6/6 (rouge clair)	10R 6/6 (rouge clair)
C10	10R 6/1 (gris)	10R 5/8 (rouge)	10R 3/6 (rouge sombre)
S20	10R 6/1 (gris)	10R 5/8 (rouge clair)	10R 5/8 (rouge clair)
C20	10R 6/1 (gris)	10R 6/8 (rouge)	10R 6/8 (rouge)
S30	10R 6/1 (gris)	10R 5/8 (rouge clair)	10R 5/6 (rouge)
C30	10R 3/1 (gris sombre)	5YR 7/6 (jaune rougeâtre)	5YR 6/6 (jaune rougeâtre)

- A température ambiante, à l'exception de l'échantillon EB qui présente une coloration gris-rougeâtre, toutes les autres éprouvettes ont un aspect gris lié à la coloration des différents fondants (CCA et SY).
- A 1050 °C, EB ; S10 ; S20 et S30 deviennent rouge clair, tandis que C10 et C20 présente un aspect rouge ; C30 quant à lui présente une coloration jaune rougeâtre probablement à cause du taux de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans cet échantillon (tableau VIII).
- A 1100 °C, l'échantillon C0 devient rouge pâle, C10 devient de plus en plus sombre, C20 ne varie pratiquement pas et C30 devient un peu plus clair. Par ailleurs, les échantillons S10, S20 et S30 s'assombrissent légèrement. Le tesson de C10 présente un aspect plus vitrifié par rapport à S10 ; ce qui indique que la phase vitreuse serait plus abondante dans les éprouvettes contenant les cendres de cortex de cacao par rapport à celles contenant la syénite.

#### **III.4.4.2 Autres propriétés physiques**

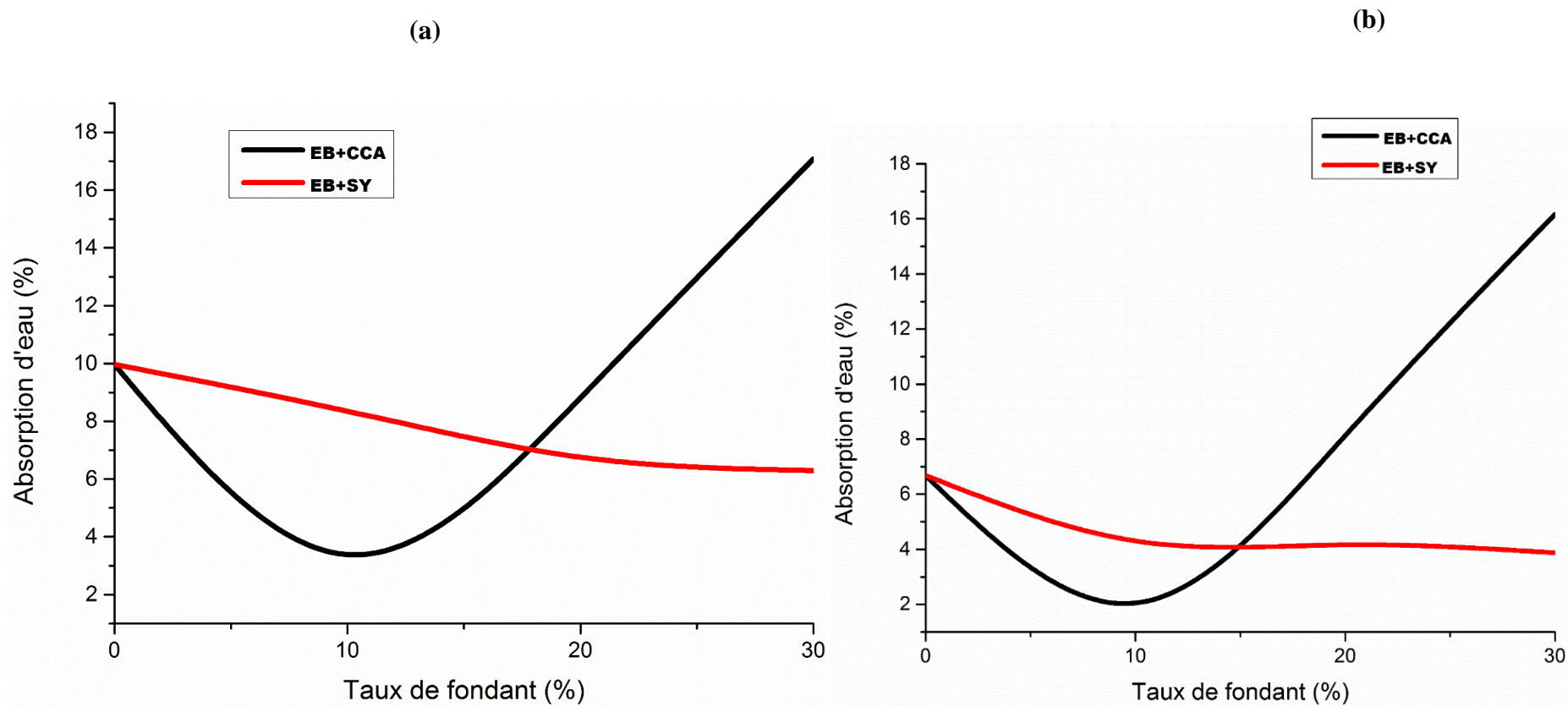
Les courbes des autres propriétés physiques telles que l'absorption d'eau (Abs), le retrait à la cuisson (RC) et la masse volumique apparente ( $\rho$ ) des différentes formulations traitées thermiquement à 1050 et 1100 °C sont représentées sur les figures 54, 55 et 56 respectivement ; la figure 57 montre l'influence du retrait à la cuisson sur la masse volumique apparente des échantillons EB, C10, C20, C30, S10, S20 et S30. La figure 54 montre que pour l'échantillon contenant un mélange EB+CCA, le taux d'absorption d'eau, décrit une parabole décroissante à partir de EB et dont le minimum se situe sur C10, puis croissante au-delà de C10 pour les deux températures. On note également que l'absorption d'eau est faible dans C10 comparé à S10, S20 et S30 dont les valeurs décrivent deux droites de pentes négatives pour les deux températures. Pour l'une ou l'autre température, les valeurs d'absorption d'eau sont élevées pour l'échantillon C30, comparées à tous les autres échantillons. L'absorption d'eau sur l'échantillon de référence EB, diminue légèrement avec l'augmentation de la température de 1050 à 1100 °C, cette observation est liée au phénomène de frittage. Abs croît grandement avec l'augmentation du taux de CCA (au - delà de 10%), ce qui est en accord avec les images des MEB de C20 et C30 (figures 53a&b), qui présentent en même temps des fissures et des pores, Abs décroît faiblement avec l'augmentation du taux de SY. Entre S10 et S20, la pente est légèrement plus grande à 1050 °C (figure 54a) par rapport à 1100 °C (figure 54b). Abs est plus faible dans C10 comparé à S10 et plus grande dans C20, C30 comparé à S20 et S30 ; toutes ces observations corroborent celles des images MEB des figures 53a&b, car C10 présente une structure bien compacte par rapport à S10 qui montre une fissure et de petits pores ; de même, S20 et S30 ont des structures mieux développées que C20 et C30. Par ailleurs, les courbes de

retrait à la cuisson (RC) (figures 55a et 55b), masse volumique apparente ( $\rho$ ) (figures 56a et 56b) pour les échantillons issus des mélanges EB+CCA décrivent pour les températures de 1050 et 1100 °C des paraboles croissantes avec un maximum à C10. Le retrait à la cuisson est plus important dans C10 comparé à S10, quelque soit la température (figure 55a&b) ce qui pourrait s'expliquer par l'abondance de la phase vitreuse dans C10 par rapport à S10. Ce résultat est en accord avec les résultats d'analyse dilatométrique où l'échantillon C10 présente la plus grande valeur de  $\Delta l/l$  (figure 49). RC augmente avec le taux de syénite quelque soit la température et décrit une droite de pente positive assez faible. Au-delà de 10 % de CCA, RC décroît avec l'augmentation du taux de cendres suivant une pente significative, jusqu'à atteindre des valeurs plus petites que celles de l'échantillon de référence (EB), ce qui signifie que les échantillons C20 et C30 ont subi une dilatation liée à la présence de l'anorthite (*Sokolar, 2010 ; Sokolar et al., 2012*) détectée sur les diffractogrammes des figures 51 et 52. Quelque soit la température, la valeur de RC dans C10 est supérieure à celle dans S10, ceci serait dû à la quantité de K<sub>2</sub>O plus importante dans les CCA par rapport à la syénite, d'où le processus de frittage est plus accéléré dans C10 par rapport à S10, S20 et même S30 (figures 53a&b) et la faible valeur de l'absorption d'eau dans C10 (figure 54a) corrobore cette observation. La masse volumique apparente de l'échantillon C10 (figure 56a&b) est plus importante par rapport aux autres échantillons quelque soit la température, Au-delà de C10, cette densité diminue avec l'augmentation du taux de CCA, et se fait suivant une grande pente. Par ailleurs, les valeurs de masse volumique apparente augmentent légèrement avec l'augmentation du taux de syénite et la pente est plus faible entre S10 et S20 à 1100 °C (figure 56b) comparée à 1050 °C, la pente est presque similaire pour les deux températures entre S20 et S30. Les courbes de  $\rho$  croissent dans le même sens que celles de RC ce qui indique que plus il y'a frittage, plus la densité est grande ; cette densité est beaucoup plus influencée pour les mélanges EB+CCA, au vu de l'espacement des points de C10, C20 et C30, tandis que pour les mélanges EB+SY, RC influence faiblement  $\rho$  car les points S10, S20 et S30 sont rapprochés (figure 57).

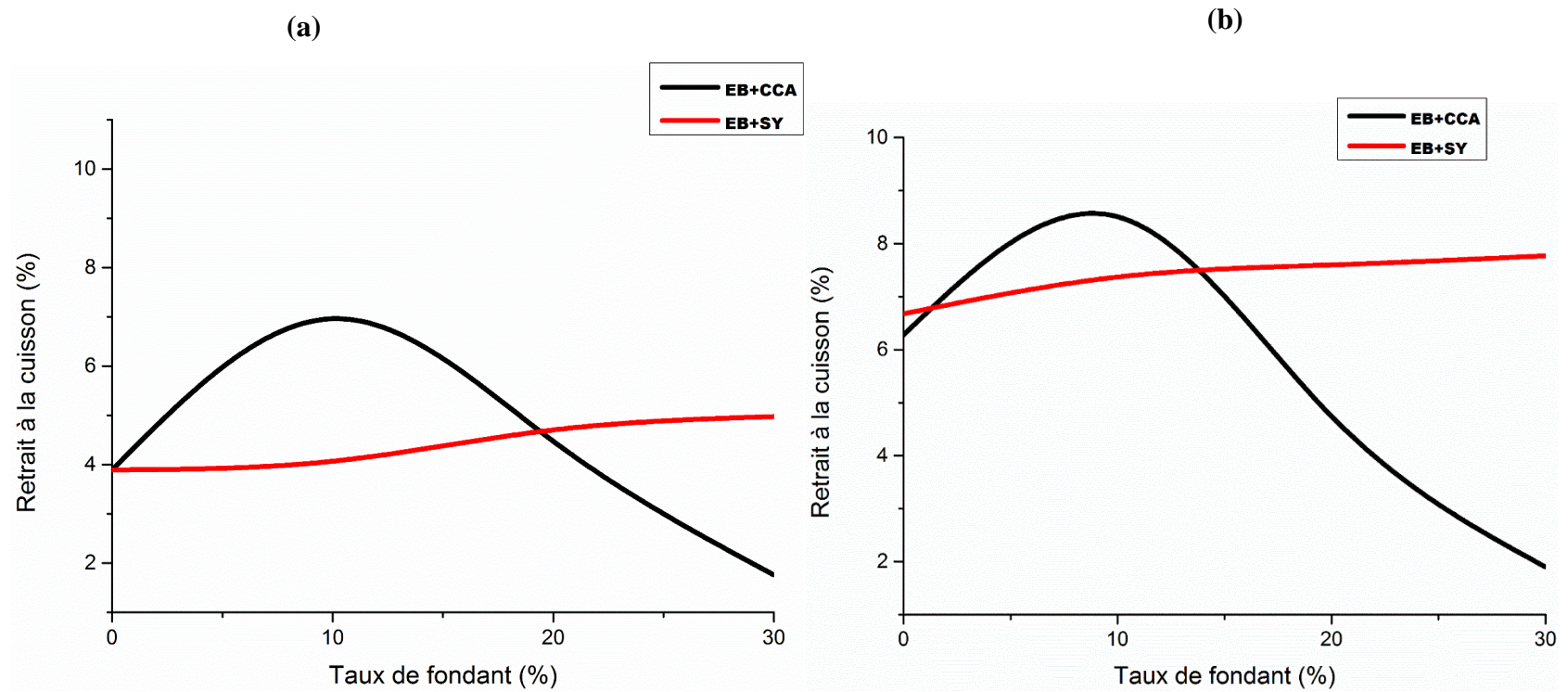
#### III.4.4.3 Propriétés mécaniques

La figure 58 illustre l'influence de la masse volumique apparente sur RF pour toutes les éprouvettes cuites et les courbes de résistance à la flexion (RF) des différentes formulations traitées thermiquement à 1050 et 1100 °C sont représentées sur la figure 59. Il ressort de la figure 58 que la résistance à la flexion (RF) croît dans le même sens que la masse volumique apparente et cette dernière influence plus RF pour les formulations EB + CCA comparé aux mélanges EB + SY. Sur la figure 59, RF est élevée dans C10 par rapport à S10. Par contre, RF

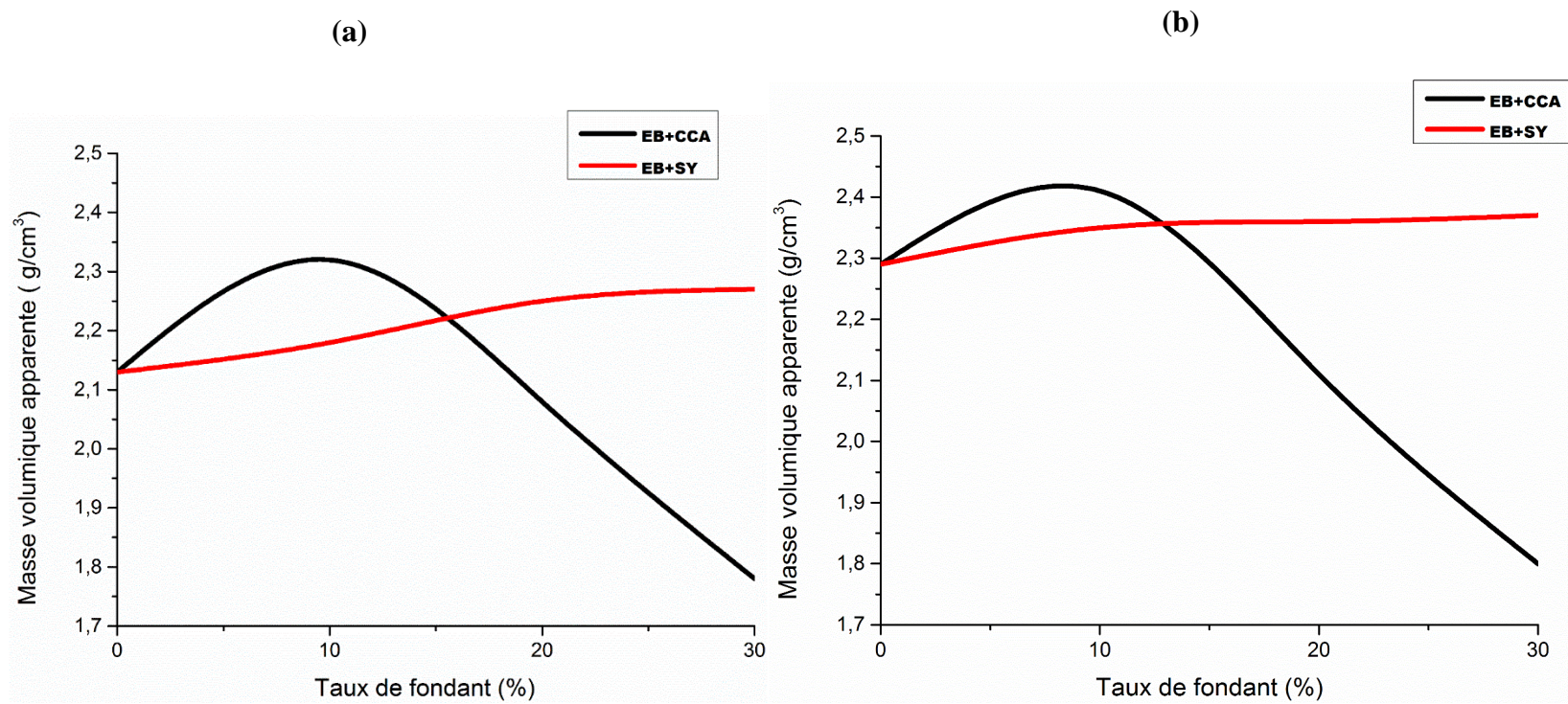
est faible dans C20 et C30 par rapport à S20 et S30, quelque soit la température ; ce qui corrobore d'une part les allures d'absorption d'eau et de masse volumique apparente observées pour les formulations C20 et C30 (figures 55 et 56) et d'autre part les fissures et pores observés sur ces deux formulations (figures 53 a&b). Les propriétés mécaniques restent faibles dans ces deux échantillons malgré la présence des minéraux stables tels que la mullite et l'anorthite (figures 51 et 52). Les propriétés mécaniques sont plus influencées par la microstructure par rapport à la minéralogie. Si l'on se réfère aux tableaux XIII et XIV sur les normes ISO, nous pouvons remarquer qu'aucun échantillon issu des mélanges argile – syénite n'appartient à la classe des grès céramiques vitrifiés ; seul l'échantillon C10, contenant 10 % de cendre de cortex de cacao et 90 % d'argile appartient à cette classe. Par ailleurs, les échantillons S10, S20 et S30 (Abs allant de 3,87 à 4,3 % et RF allant de 27 à 29 MPa) (cf. tableau XXI) appartiennent tous au groupe BII<sub>a</sub> de la classe des grès céramiques semi vitrifiés.



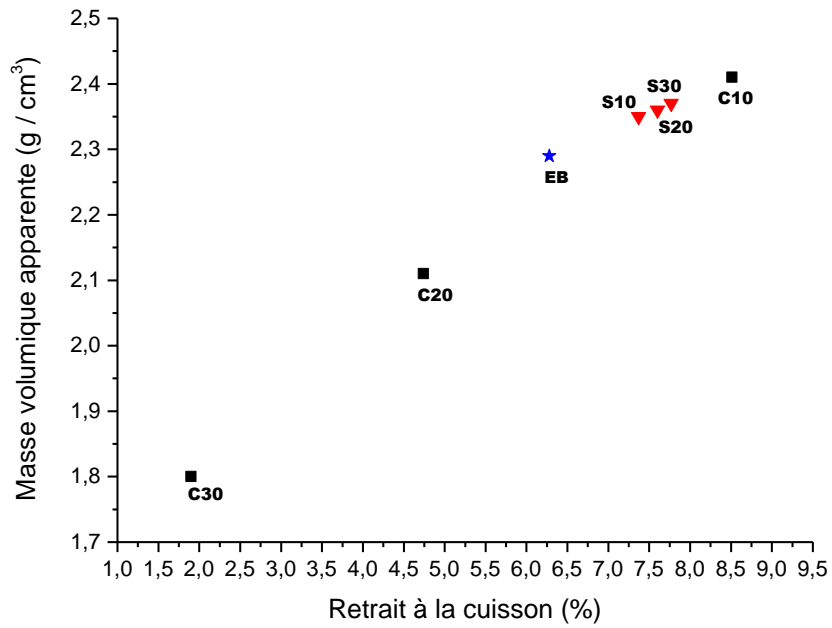
**Figure 54 :** courbes d'absorption d'eau des différents mélanges traités thermiquement à 1050 (a) et 1100 °C (b).



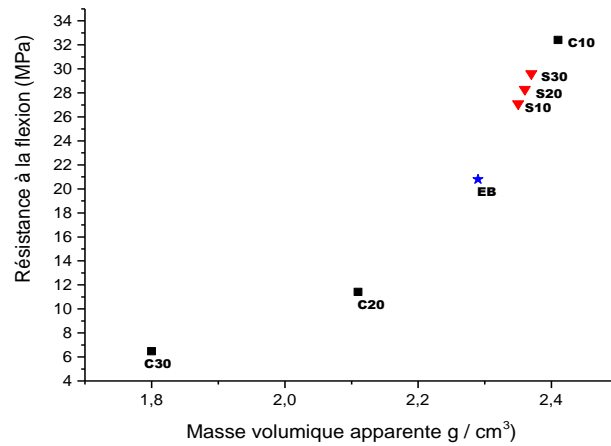
**Figure 55** : courbes de retrait à la cuisson des différents mélanges traités thermiquement à 1050 (a) et 1100 °C (b).



**Figure 56 :** courbes de masse volumique apparente des différents mélanges traités thermiquement à 1050 (a) et 1100 °C (b).

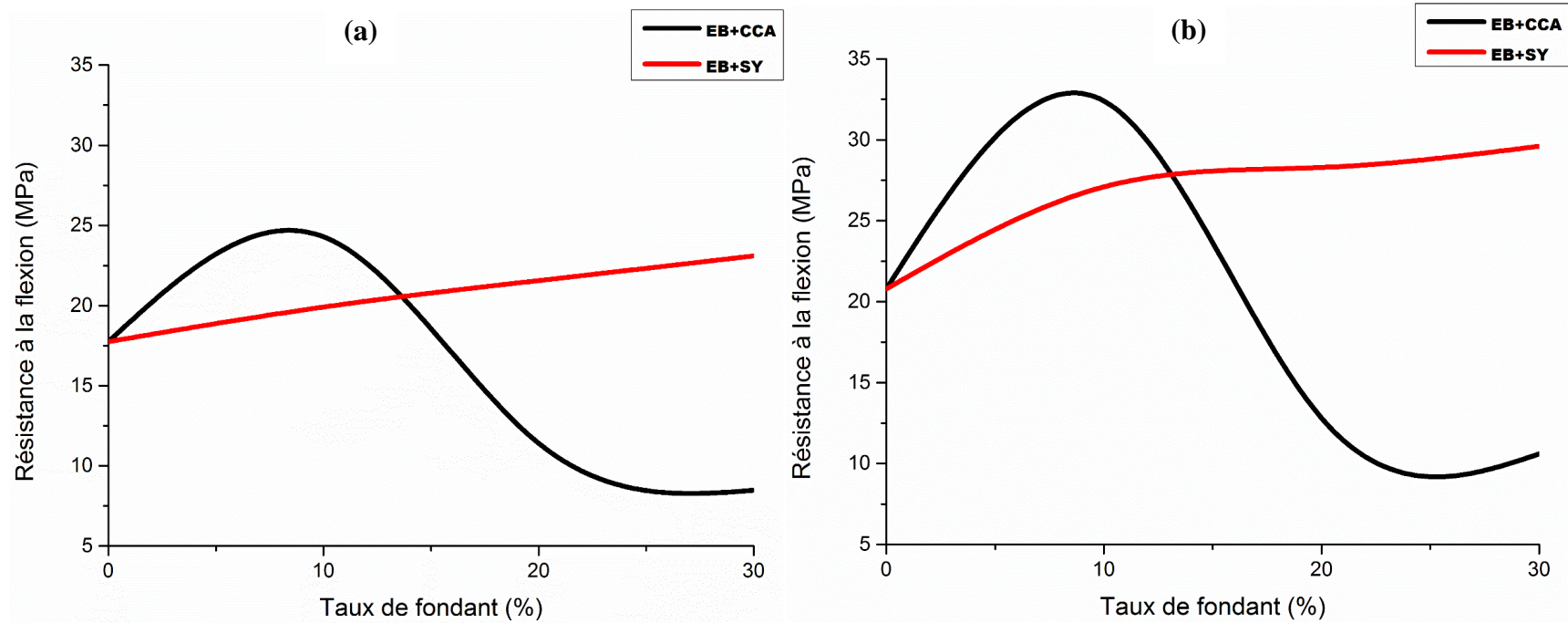


**Figure 57** : influence du retrait à la cuisson sur la masse volumique apparente des échantillons EB, C10, C20 C30 et S10, S20, S30.



**Figure 58** : influence de la masse volumique apparente sur la résistance à la flexion des échantillons EB, C10, C20 C30 et S10, S20, S30.





**Figure 59** : courbes de résistance à la flexion des différents mélanges traités thermiquement à 1050 (a) et 1100 °C (b).

Le tableau XXI ci-dessous donne les valeurs des RC, Abs,  $\rho$  et RF des échantillons EB, C10, S10, C20, S20, C0 et S30 cuits respectivement à 1050 et 1100 °C.

**Tableau XXII : RC, Abs,  $\rho$  et RF des échantillons EB, C10, S10, C20, S20, C0 et S30 cuits respectivement à 1050 et 1100 °C.**

Température (°C)	1050				1100			
	RC (%)	Abs (%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	RF (MPa)	RC (%)	Abs (%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	RF (MPa)
<b>Codes Echantillons</b>								
<b>C0</b>	3,89	9,97	2,13	17,75	6,28	6,68	2,29	20,80
<b>C10</b>	6,96	3,39	2,32	24,86	8,51	2,05	2,41	32,40
<b>S10</b>	4,10	8,35	2,18	19,92	6,37	4,3	2,35	27,1
<b>C20</b>	4,47	9,29	2,08	8,30	4,74	8,13	2,11	11,41
<b>S20</b>	4,28	6,75	2,25	21,56	6,77	4,16	2,36	28,3
<b>C30</b>	1,76	17,08	1,78	5,90	1,90	16,17	1,80	6,48
<b>S30</b>	6,62	6,29	2,27	22,00	7,71	3,87	2,37	29,6

### III.5 Effet de substitution partielle des cendres de cortex de cacao par la syénite sur les propriétés technologiques des produits de cuisson

L'élaboration des grès céramiques à base des matériaux argileux de la zone d'Ebebda comme matière première principale, en utilisant les cendres de cortex de cacao comme fondants n'a été possible qu'avec une teneur de 10 % en masse de cendres. La comparaison de l'effet des cendres de cortex de cacao à celui de la syénite montre que les propriétés physiques et mécaniques observées sur les céramiques à base de la syénite évoluent presque linéairement suivant des droites de pente très faibles. A cet effet nous nous proposons d'effectuer une substitution partielle des deux fondants (cendres de cortex de cacao et syénite) pour élaborer

les grès céramiques afin d'améliorer les propriétés obtenues avec l'un ou l'autre fondant. Pour se faire, nous avons élaboré les éprouvettes dont les proportions des mélanges ainsi que les codes des échantillons sont consignés dans le tableau VI. Les propriétés technologiques (retrait à la cuisson, masse volumique apparente, absorption d'eau et résistance à la flexion) ont été étudiées sur les produits de cuisson à 1100 °C.

Le tableau XXII ci-après donne la composition chimique des différents échantillons calculée à la partir de celle des différentes matières premières.

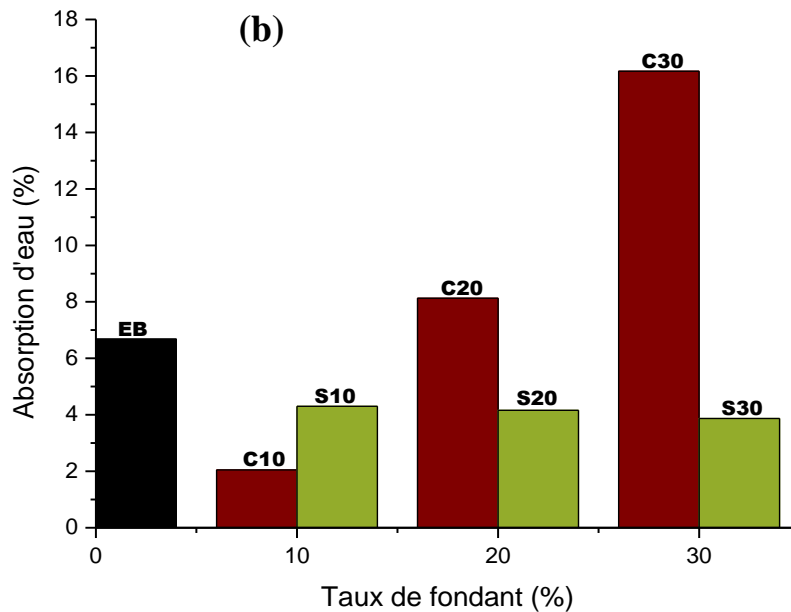
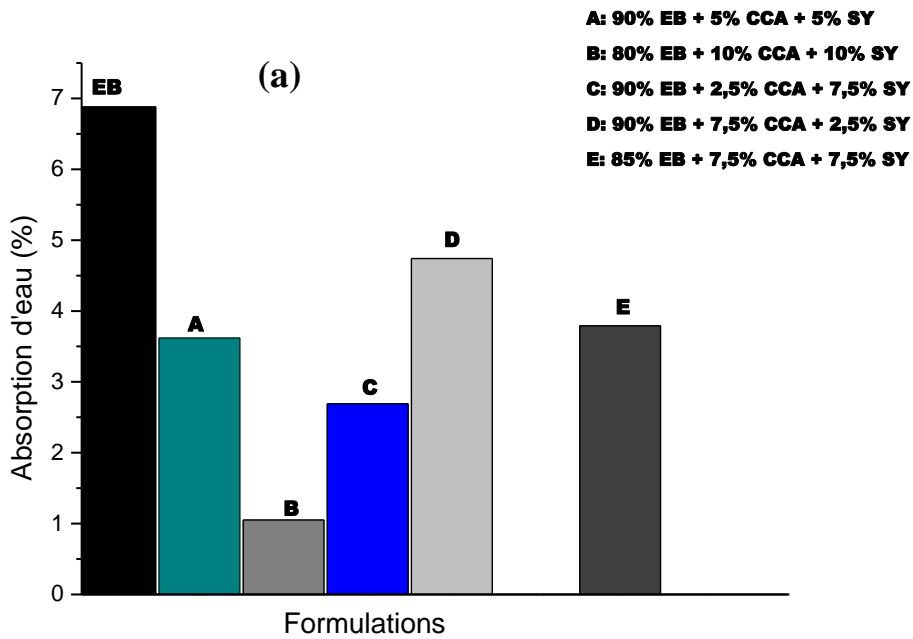
**Tableau XXIII : composition chimique des différents mélanges.**

OXYDES	EB	A	B	C	D	E
SiO <sub>2</sub>	53,05	51,10	49,16	47,29	49,61	50,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,12	20,76	19,39	18,92	20,39	20,07
K <sub>2</sub> O	1,17	3,64	6,12	2,53	4,64	4,88
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,33	0,54	0,41	0,23	0,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,87	7,33	6,79	6,65	7,23	7,06
TiO <sub>2</sub>	2,50	2,29	2,09	2,06	2,28	2,19
MgO	0,37	0,81	1,25	0,63	0,96	1,03
CaO	0,05	0,66	1,27	0,45	0,86	0,96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,43	0,75	0,27	0,58	0,59
MnO	/	0,0065	0,013	0,00325	0,00975	0,00975
SrO	/	0,0065	0,013	0,00325	0,00975	0,00975
SO <sub>3</sub>	/	0,123	0,24	0,06225	0,18675	0,18675

La figure 60 indique les allures des histogrammes d'absorption d'eau des échantillons élaborés à partir d'un mélange des deux fondants (60a) ainsi que des échantillons obtenus à partir de chaque fondant (60b) tous cuits à 1100 °C. Il ressort de cette figure que la formulation B (figure 60a), présente une faible absorption d'eau ( $\approx 1\%$  ; cf. tableau XXIII) comparée à toutes les céramiques obtenues à partir de la syénite uniquement ou des cendres de cortex de

cacao seules, et même comparée aux autres mélanges A, C, D et E. On remarque également que, exception faite sur C10, tous les mélanges des deux fondants ont des absorptions d'eau faibles comparés à toutes les céramiques de la figure 60b. Les céramiques A, D et E (figure 60a) présentent des absorptions d'eau similaires à celles observées sur les céramiques S10, S20 et S30. EB présente une absorption d'eau plus élevée que celle de tous les mélanges.

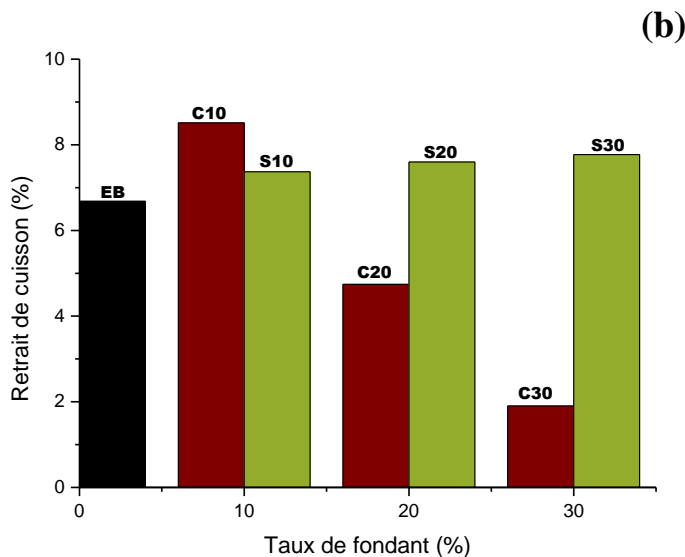
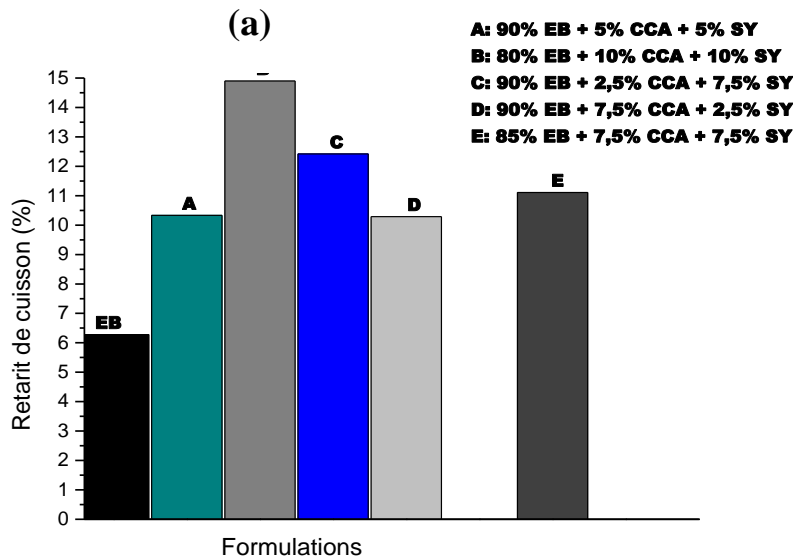
Le mélange des cendres de cortex de cacao avec la syénite à certaines proportions (10 % de CCA et 10 % de SY), donne une composition chimique avec des oxydes fondants ayant une teneur appréciable (tableau XXII), ce qui conduit à la formation d'une phase vitreuse importante. De même, un mélange des deux fondants facilite également le frittage et par conséquent la production d'une quantité importante de phase vitreuse. On remarque que, lorsque le taux de syénite dans le mélange est supérieur à 5 %, l'absorption d'eau est faible ; la syénite serait donc un facilitateur de formation de la phase vitreuse lorsqu'elle est combinée aux cendres de cortex de cacao.



**Figure 60** : histogrammes d'absorption d'eau des céramiques à base des mélanges des fondants CCA + SY (a) et de fondant unique CCA et SY (b).

Les valeurs de retrait de cuisson des différentes céramiques sont illustrées par la figure 61. Sur la figure 61a, la céramique B présente le plus grand retrait en corrélation avec sa valeur d'absorption d'eau plus faible (figure 60a). Cette observation corrobore le fait que la

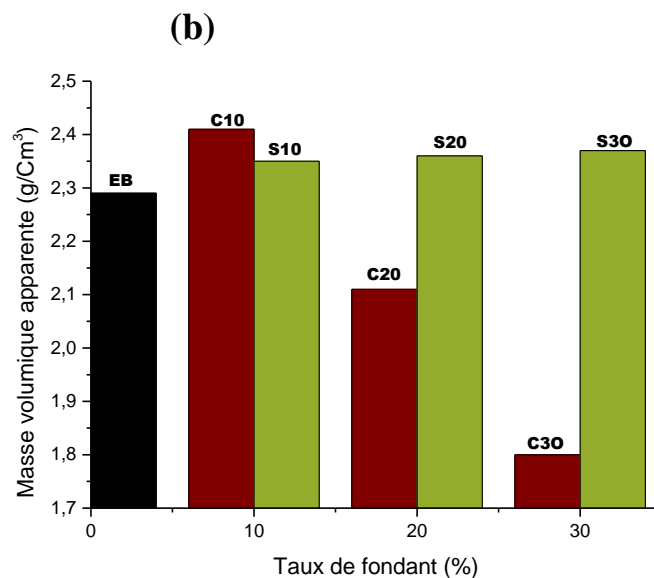
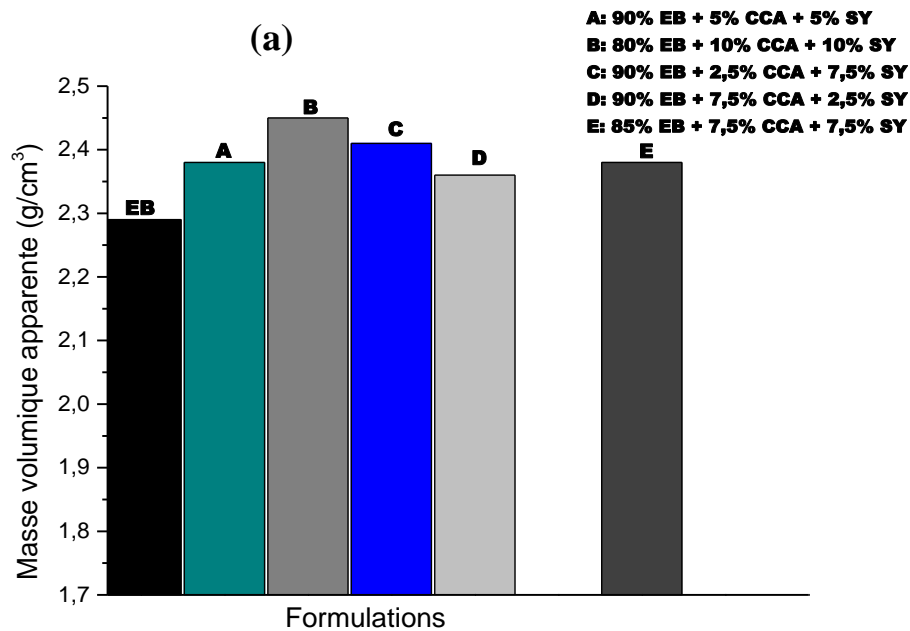
formulation B produit une quantité abondante de phase vitreuse par fusion de ses éléments fondants constitutifs lors du frittage, ce qui contribue à ramollir le produit céramique, donnant ainsi lieu à un produit présentant un retrait de cuisson remarquable. Il ressort également de la figure 61a que toutes les autres céramiques exceptée EB présentent des retraits plus élevés, par rapport aux céramiques issues d'un seul des deux fondants (figure 61 b).



**Figure 61:** histogrammes de retrait de cuisson des céramiques à base des mélanges des fondants CCA + SY (a) et de fondant unique CCA et SY (b).

Les valeurs de masse volumique apparente des céramiques issues des mélanges EB+CCA+SY et EB + CCA, EB+SY sont représentées sur la figure 62. La figure 62a montre

que la céramique B est la plus dense, à travers sa valeur élevée de masse volumique apparente. La masse volumique apparente est un paramètre qui permet d'évaluer numériquement la densité apparente d'un matériau, aussi de prouver son bon frittage. A cet effet, l'échantillon B se démarque par sa masse volumique apparente importante.

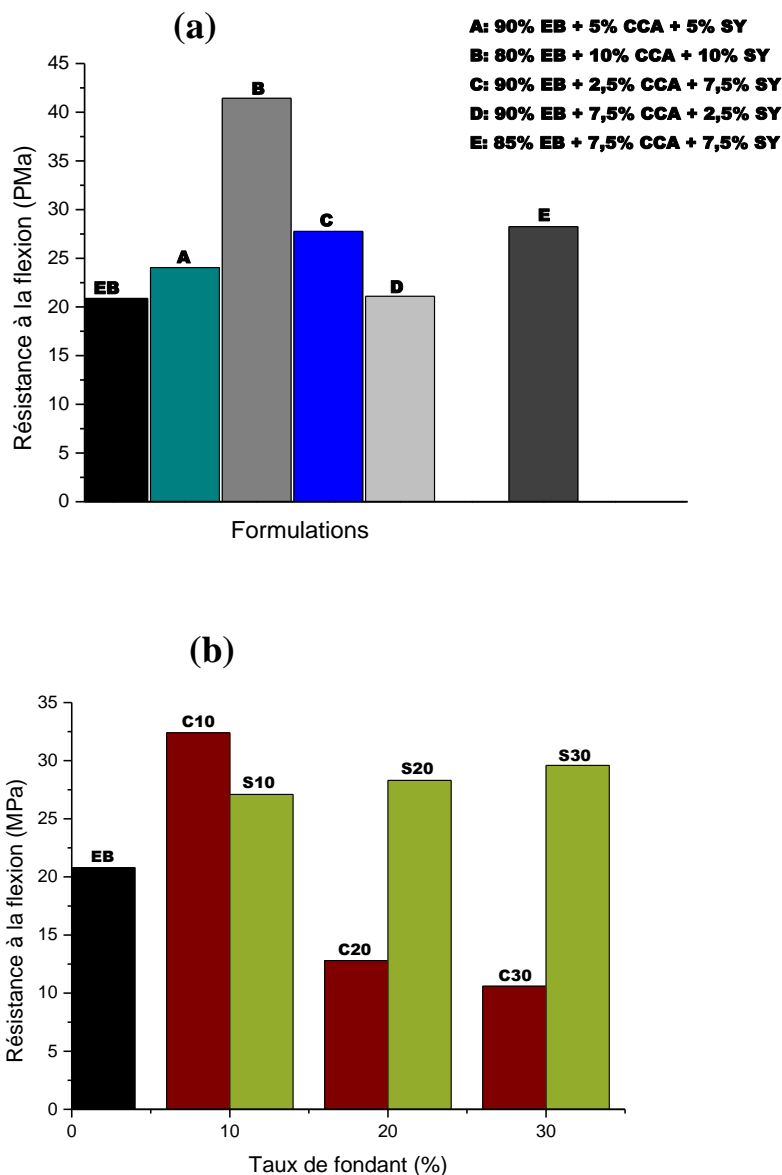


**Figure 62** : histogrammes de masse volumique apparente des céramiques à base des mélanges des fondants CCA + SY (a) et de fondant unique CCA et SY (b).

La figure 63 montre les histogrammes de résistance à la flexion (RF) des échantillons élaborés à partir des mélanges des deux fondants (Fig.63.a) ainsi que des échantillons obtenus

à partir de chaque fondant (Fig. 63.b). L'échantillon B (Fig.63.a) indique une valeur importante de RF (41 MPa ; cf. tableau XXIII) supérieure à celles observées dans le cas où chaque fondant est utilisé seul. Cette observation confirme le fait que le mélange des deux fondants à des teneur inférieures ou égales à 10 % donne des produits présentant une bonne résistance mécanique.

Toutes les propriétés physiques étudiées précédemment sont en parfaite corrélation avec les valeurs de résistance à la flexion illustrées sur la figure 63, où on voit clairement B au sommet de toutes les autres formulations (figure 63a).



**Figure 63:** histogrammes de résistance à la flexion des céramiques à base des mélanges des fondants CCA + SY (a) et de fondant unique CCA et SY (b).



La substitution partielle des cendres de cortex de cacao a été bénéfique en ce sens qu'elle nous a permis d'obtenir des céramiques présentant des propriétés technologiques améliorées par rapport aux céramiques élaborées soit avec les cendres de cortex de cacao seules ou de la syénite seule. Mais le retrait de cuisson extrêmement élevé dans la céramique B qui est considérée ici comme céramique optimale, se situe en dehors de l'intervalle de retrait pour les grès céramiques (Dondi, 2003 ; Souza et al., 2010). Pour remédier à cette situation l'ajout d'un dégraissant tel que la chamotte, dans cette formulation serait indispensable. Le tableau XXIII indique les valeurs des propriétés technologiques des échantillons EB, A, B, C, D et E mesurées à 1100 °C.

**Tableau XXIV : valeurs de RC, Abs,  $\rho$  et RF mesurées sur EB, A, B, C, D et E.**

Température (°C)	1100			
Paramètres				
Codes	RC (%)	Abs (%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	RF (MPa)
Echantillons				
<b>EB</b>	6,28	6,88	2,29	20,88
<b>A</b>	10,33	3,62	2,38	24,05
<b>B</b>	14,90	1,05	2,45	41,43
<b>C</b>	12,42	2,69	2,41	27,76
<b>D</b>	10,29	4,74	2,36	21,10
<b>E</b>	11,11	3,79	2,38	28,25

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse est une contribution à la valorisation des matériaux argileux du Cameroun, plus précisément de ceux de la localité d'Ebebda (EB), dans l'élaboration des grès céramiques. Un accent a été mis sur l'influence de l'ajout des cendres de cortex de cacao (CCA) comme fondant, sur la minéralogie, la microstructure et les propriétés technologiques des produits cuits obtenus.

L'analyse chimique par fluorescence X a révélé que l'échantillon EB a pour valeur de perte au feu 12,46 % ; les oxydes majeurs sont  $\text{SiO}_2$  (53,05 %) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (22,12 %) et le rapport massique vaut 2,4. Les CCA sont constituées majoritairement de  $\text{K}_2\text{O}$  (45,83 %),  $\text{CaO}$  (10,23 %) et  $\text{MgO}$  (7,71 %) ; c'est la teneur élevée en  $\text{K}_2\text{O}$  qui a manifesté l'intérêt des CCA comme agent fondant. Les oxydes majeurs obtenus sur l'échantillon de syénite sont  $\text{SiO}_2$  (63,44 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15,91 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (5,97 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4,54 %) et  $\text{Na}_2\text{O}$  (4,18 %). L'analyse minéralogique qualitative par DRX suivie du calcul du bilan minéralogique ont montré que EB est constitué de kaolinite comme minéral argileux principal (55,8 %), associé à des minéraux non argileux tels que le quartz (27,1 %), l'hématite (7,8 %) et le rutile (2,5 %). Les phases cristallines que le potassium phosphate (10,5%), l'arcanite (5,4 %), l'augite (39,2%) et le potassium oxyde (38,7%) ont été identifiées dans les CCA. La minéralogie de la syénite a montré la présence de feldspaths sodique (albite : 33,1 %) et potassique (microcline : 28,7 %), ainsi que d'autres minéraux tels que la biotite (9,3 %), la hornblende (18,5 %) et le quartz (10,1 %). Les images de microstructure électronique à balayage ont montré une morphologie irrégulière des plaquettes de kaolinite indiquant ainsi sa faible cristallinité.

La diffractométrie des rayons X sur poudre des produits de cuisson a montré à partir de 1050 °C, la présence de nouvelles phases cristallines telles que  $\gamma$ - alumine dans tous les échantillons ; la mullite, dans tous les échantillons contenant les cendres de cortex de cacao (CCA) ; l'anorthite et l'akermanite dans les échantillons contenant à partir de 20 % de CCA ; et le grossulaire dans les échantillons contenant 30 % de CCA. L'apparition de ces phases cristallines est gouvernée par le taux de CCA ainsi que la température, à l'exception du grossulaire qui semble favoriser la formation de l'anorthite dans C30. Dans l'échantillon de référence (EB) l'apparition des phases cristallines telles que la mullite et la cristobalite n'est effective qu'à partir de 1100 °C ; cette dernière phase se retrouve dissoute dans la phase vitreuse engendrée par les éléments constitutifs des cendres de cortex de cacao. Ainsi la cristobalite n'est pas perceptible dans C10, C20 et C30. Les images de microstructure (MEB) observées sur les échantillons EB, C10, C20 et C30 traités thermiquement à 1100 °C, sont en corrélation

avec les diffractogrammes DRX sur la présence des aiguilles de mullite dans C20 et C30 ; on observe également un aspect compact de l'échantillon C10, une structure de EB illustrant de gros pores à cause de l'absence de la phase vitreuse, les pores observés sur C20 et C30 résultent de la décomposition thermique de l'arcanite. L'aspect compact de C10 ainsi que les pores dans C20 et C30 influencent les propriétés technologiques des produits cuits. C'est ainsi qu'à 1100 °C dans C10, l'absorption d'eau est relativement faible (2,05 %) tandis qu'elle est élevée dans C20 et C30 (8,13 % et 16,17 % respectivement) ; de même la masse volumique apparente et la résistance mécanique sont importantes dans C10 (2,41 g/cm<sup>3</sup> et 32 MPa) et faibles dans C20 et C30 (2,11 g/cm<sup>3</sup> et 12,8 MPa pour C20 ; 1,8 g/cm<sup>3</sup> et 10,6 MPa pour C30). Par ailleurs, la formation de l'anorthite dans C20 et C30 a provoqué une dilatation de ces deux échantillons entraînant ainsi un faible retrait à la cuisson. Les tessons de C10 obtenus à 1100 °C sont ainsi classés dans la catégorie des grès céramiques vitrifiés selon la norme ISO 13006. Ces produits peuvent être utilisés dans le domaine de la construction notamment en tant que carreaux de revêtement des sols. Le matériau EB traité à la même température est classé dans la catégorie des grès semi-vitrifiés, tandis que C20 et C30 sont des grès semi-poreux et poreux.

Dans les mêmes conditions de façonnage et de traitement thermique, les produits céramiques élaborés en utilisant la syénite comme fondant ont montré les propriétés moins intéressantes que C10. On a remarqué dans ces céramiques que seules la mullite et la cristobalite sont présentes. Les images de microscopie électronique à balayage ont montré des échantillons compacts mais présentant quelques fissures liées aux tensions entre la cristobalite et la phase vitreuse. Les courbes de retrait à la cuisson, masse volumique apparente, résistance à la flexion croissent faiblement (de S10 à S30) pour les deux températures ; de même, l'absorption d'eau diminue faiblement avec l'augmentation du taux de syénite. Contrairement aux céramiques contenant les cendres de cortex de cacao où seul C10 a pu être classé dans la catégorie des grès vitrifiés, toutes les céramiques contenant la syénite ont été classées dans la catégorie des grès céramiques semi – vitrifiés utilisables également dans le domaine de la construction. Des essais de substitution partielle des cendres de cortex de cacao par la syénite pour élaborer les grès céramiques ont montré que les échantillons à 10 % de CCA et 10 % de SY ; 2,5 % de CCA et 7,5 % de SY et 7,5 % de CCA et 7,5 % de SY, présentent des propriétés technologiques nettement améliorées par rapport à celles obtenues en utilisant soit la syénite seule, soit 20 et 30 % de CCA. La composition optimale constituée de 10 % de CCA et 10 % de SY a donné des valeurs remarquables de résistance à la flexion (soit 41 MPa), mais avec un défaut sur le retrait de cuisson (14,9 %), liée à un frittage en présence d'une importante quantité de phase vitreuse, d'où l'usage d'un dégraissant serait requis pour cette formulation.

En guise de perspectives, nous nous intéresserons à :

- l'étude minéralogique et microstructurale des céramiques obtenues par les mélanges argile - cendres de cortex de cacao - syénite ;
- l'utilisation d'un dégraissant pour toutes les formulations des mélanges argile – cendres de cortex de cacao - syénite.
- l'optimisation du cycle de cuisson (temps de maintien au palier de cuisson et vitesse de chauffe) pour une éventuelle économie d'énergie.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR** (Association Française de Normalisation), (1997) NF ISO 10545-3 : Carreaux et dalles céramiques. Partie 3 : détermination de l'absorption d'eau, de la porosité ouverte, de la densité relative apparente et de la masse volumique globale (remplace l'EN 99), pp 1 – 3.
- AFNOR** (Association Française de Normalisation), (1997) NF ISO 10545-4 : Carreaux et dalles céramiques. Partie 4 : Détermination de la résistance à la flexion et de la force de rupture (remplace l'EN 99 et la NBNN 27-008), pp 1 – 4.
- Aliprandi G.** (1979), Matériaux réfractaires et céramiques techniques. Paris, Septima.
- Amigo J.M., Bastida J., Sanz A., Signes M., Serrano J.** (1994), Crystallinity of lower cretaceous kaolinites of teruel (spain). *Applied clay Science*, 9, 51-69.
- ASTM** (2010), ASTM C162—05—Standard terminology of glass and glass products, ASTM vol 15.02 Glass; Ceramic Whitewares. ASTM International, West Conshohocken. doi:10.1520/C0162-05R10.
- Bastide Ph., Paulin D. & Lachenaud Ph.** (2008), Influence de la mortalité des cacaoyers sur la stabilité de la production dans une plantation industrielle. *TROPICULTURA*. 26, 33-38.
- Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.,** (2006), Handbook of clay science. Development of clay Science. Vol.1, Amsterdam, 1224p.
- Bernache-Assollant** (1993), Les mécanismes de densification en phase solide, Chimie-physique du frittage. Hermès: Paris, p. 165-222.
- Boch P.** (2001), Frittage et microstructure des céramiques. BOCH P. Ed. Matériaux et processus céramiques. Paris: Hermès Sciences Publications, p. 73-112.
- Boch P. and Niepce J.C.** (2006), Ceramic Materials. ISTE Limited, France.
- Bonnet J.P. et J.M. Gaillard** (2001), Céramiques silicatés, *in* Matériaux et processus céramiques, Hermès, Science Europe Ltd, P 113.
- Bouquillon A.** (2001), Historique des céramiques, *in* Matériaux et processus céramiques, Hermès, Paris, pp 48.
- Boussois K.** (2013), Céramiques silicatées à résistance mécanique et ténacité élevées. Thèse de Doctorat, Université de Limoges. 197p.
- Bouzidi N.** (2012), Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse de Doctorat en cotutelle entre l'université se Bejaia, Algérie et l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint – Etienne. 136 p.

**Brindley G.W., Brown G.** (1980), Crystal structures of clay minerals and their X-ray Identification. *Mineralogical Society Monograph* No. 5, London. Chapter 6.

**Brown g.** (1961), The X-ray identification and crystal structure of clay minerals. *Mineral Society (Clay Mineral Group)*, London, 544p.

**Burat F., Kangal O., Onal G.** (2006), An alternative mineral in the glass and ceramic industry: nepheline syenite. *Mineral Engineering*, 19, 370–371.

**Cabane N.** (2004), sols traites à la chaux et aux liants hydrauliques : contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation. Thèse de l'Université Jean Monnet et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St- Etienne, 190 p.

**Caillère S et Henin S.** (1985), Minéralogie des argiles. Chap1:15-26; Edition Masson et Cie.

**Caillère S., Henin S., Rautureau M.** (1989), Les argiles. Edition Septima, 126p.

**Caillère S., Henin S., Rautureau M.,** (1982), Minéralogie des argiles, II : classification et nomenclature. Masson, Paris, 1-189p.

**Carretero I.** (2002), Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review, *Applied Clay Science*, 21, 155-163p.

**Cerame-Unie** (2003), Proposed Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the European Ceramic Industry.

**Das S.K., Dana K., Singh N., Sarkar R.** (2005), Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile composition. *Applied Clay Science*, 29, 137-143.

**Deniel S.** (2010), Elaboration et caractérisation de céramiques texturées de mullite à partir de phyllosilicates. Thèse de Doctorat / PhD, Université de Limoges, France, 226 p.

**Devineau K.** (2002), Déstabilisation haute température de poudres granitiques : évolution des propriétés minéralogiques et physiques. Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 368p.

**Diatta M. T.** (2016), Matières premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion. Thèse de Doctorat, université Assane Seck de Ziguinchor et université de Limoges, 167p.

**Dondi M.** (2003), Technological characterization of clay materials: experimental methods and data interpretation. *International Ceramics Journal*, 55–59.

**Dondi M., Raimondo M., Zanelli C.** (2014), Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied clay Science*, 96, 91-109.

**Echajia M.** (2004). Minéralogie, caractéristiques de cuisson et microstructure de tessons d'argiles de Safi et de Ouarzazate. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Semlalia ; Université Cadi Ayyad Marrakech (Maroc),122p.

- Elimbi A., Dika J. M., Djangang C. N.** (2014), effects of alkaline additives on the thermal behavior and properties of Cameroonian poorly fluxing clay ceramics. *Journal of Mineral and Material Characterization Engineering*, 2, 484-501.
- Elimbi A., Njopwwouo D.** (2002), Firing characteristics of ceramics from the Bamkoul kaolinite clay deposit (Cameroon). *Tile & Brick International*, 18, 364-369.
- Elton N.J., Gate L.F., Hooper J.J.** (1999), Texture and orientation of kaolin in coatings. *Clay Minerals*, 34, 89-98p.
- Ergul S., Akyildiz M., Karamanov A.** (2007), Ceramic material from basaltic tuffs. *Industrial Ceramics*, 27, 1-7.
- Esposito L., Salem A., Tucci A., Gualtieri A., Jazayeri S.H.** (2005), The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles. *Ceramic International*, 31, 233–240.
- Fallo J.**, (1999), Séminaire d'information sur les sous-produits du cacao. Fiche d'information, Ministère de la Recherche Scientifique et de l'Innovation : IRAD, Yaoundé-Cameroun. 1-7
- Fallo J., Snoeck** (2000), Valorisation des sous-produits du cacao, Miméo, IRAD- Nkolbisson, Yaoundé, Cameroun, 7p.
- Fantozzi G., Nièpce J. C., Bonnefont G.** (2013), Les céramiques industrielles, *DUNOD*, Paris, p2 ; 4-6 ; 11-18.
- Fiori C., Fabbri B., Donati F., Venturi I.**, (1989), Mineralogical composition of the clay bodies used in the Italian tile industry. *Applied Clay Science*, 4, 461- 473.
- Fragassa C.** (2015), Limits in application of international standards to innovative ceramic solutions. *International Journal for Quality Research*, 9, 279–298.
- Garcia S. A., Alvarez A. E., Jimenez B.** (1999), Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, 34, 469-477p.
- Gautier M.** (2008), Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 276 p.
- German, R.M.** (1996), Sintering theory and practice. Wiley-interscience publication, ed. John Wiley & sons, New York.
- Gravereau P.** (2012), Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, I.C.M.C.B-C.N.R.S Université de Bordeaux, 209p.
- GretbagMacbeth**, (2000), Munsell soil color charts, Revised washable ed. New Windsor, NY: GretbagMacbeth, pp. 17-29.
- Gridi-bennadji F.** (2007), “Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d’assemblages muscovite – kaolinite.” Thèse de Doctorat, Université de Limoges. 182p

- Guggenheim S. & Martin R. T.** (1995), Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43, 255-256.
- Hajjaji M.** (2014), Mineralogy and thermal transformation of clayey materials from the district of Marrakech (Morocco). *Comunicações Geológicas*, 101, 75-80.
- Hardy R., Tucker M.** (1988), X-Ray powder diffraction of sediments. In: Techniques in sedimentology (ed. M. Tucker), Blackwell, Oxford, 394p.
- Harris V.** (1997), Jomon pottery in ancient Japan, pottery in the making, world ceramic traditions. Freestone I, Gaimster D. (ed), British Museum Press.
- Hassan U. J., Abdu S.G.** (2014), Structural analysis and surface morphology of kaolin. *Science World Journal*, 9, 1597-6343.
- Holtzapffel T.** (1985), Les minéraux argileux, préparation, analyse diffractométrique et détermination. Soc. Géol. Nord, n°12, 135p.
- Houmba P.** (1987), Etude d'un matériau céramique industriel : transformations physiques et minéralogiques en fonction de la température et de l'atmosphère de cuisson. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 146 P.
- Jouenne C.A.,** (1984), Traité des Céramiques et Matériaux. Ed. Septima, Paris, 1-657p.
- Jourdain A.,** (1966), La technologie des produits céramiques réfractaires. Ed Gauthier-Villard, Paris, 1-590p.
- Jozja N.** (2003), Étude de matériaux argileux albanais : caractérisation "multiéchelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de l'université d'Orléans (France), 250 p.
- Kabre S.T., Traore K., Blanchart P.** (1998), Mineralogy of clay raw material from Burkina Faso and Niger used for ceramic wares. *Applied Clay Science*, 12, 310-317p.
- Kamseu E., Bakop T., Djangang C., Melo Hanuskova M., Leonelli C.** (2013), Porcelain stoneware with pegmatite and nepheline syenite solid solutions: pore size distribution and descriptive microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2775 – 2784.
- Kamseu E., Rizzuti A., Leonelli C., Perera D.** (2010), Enhanced thermal stability in K<sub>2</sub>O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> fillers addition. *Journal of Material Science*, 45, 1715–1724.
- Kenne D. B.B.** (2010), Détermination des phases cristallines apparaissant au cours du traitement thermique de cortex de cacao. Mémoire de Master, Université de Yaoundé I, 40p.
- Khattab S.A.A.** (2002), Etude multi – échelles d'un sol argileux plastique traité à la chaux.



- Konan K.L., Sei J., Soro N.S., Oyetola S., Gaillard J.M., Bonnet J.P., Kra G.** (2006), Caractérisation de matériaux argileux du site d'Azaguie – Blida (Anyama, Côte d'Ivoire) et détermination des propriétés mécaniques des produits céramiques. *Journal de la Société Ouest – Africaine de Chimie* 21, 35-43.
- Konta J.** (1995), Clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, 10, 275 – 335.
- Kunduraci N., and Aydin T.** (2015), The Effect of Nepheline Syenite Addition on Sanitaryware Body. *International Journal of Engineering Research and Development*, 7, 16-19.
- Kunduraci N., Aydin T. and Akbay A.** (2016), The Effect of Nepheline Syenite Addition on the Sintering Behaviour of Sanitaryware Bodies. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 52, 82 – 86.
- Lecomte G., Pateyron B., Blanchart P.** (2004), Experimental study and simulation of a vertical section mullite-ternary eutectic (985 °C) in the SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O system. *Bulletin of Material Research*, 39, 1469-1478.
- Lecomte G.L., Bonnet J.P., Blanchart P.** (2007), A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to 1.100°C. *Journal of Material Science*, 42, 8745-8752.
- Lecomte G.L., Bonnet J.P., Soro N.** (2013), Influence of iron onto the structural reorganization process during the sintering of kaolins. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 661-668.
- Lemougna P.N., Melo U.C., Kamseu E., Tchamba A. B.** (2011), Laterit based stabilized product for sustainable building application in tropical countries. *Review and prospect for the case of cameroon, Sustainability*, 3, 293- 305.
- Lois A. J., McCauley R. A.** (2005), The thermal behavior of albite as observed by DTA. *Thermochimica Acta*, 437, 134–139.
- Marshall C. E.** (1935), Layer à Lattices and based – exchange clays. *Zeitschr. Krist.*, 91, 40-450.
- Martin F.** (1994), Etude cristallographique et cristalochimique de l'incorporation du germanium et du gallium dans les phyllosilicates. Approche par synthèse minérale. Thèse Docorat, Université Aix-Marseille, France, 210p.
- Martin F.** (2005), Le talc fait la résistance. *Journal CNRS*, 181, 1-11.
- Mauguin C.** (1924), La structure des cristaux déterminée au moyen des rayons X. Société « Journal de Physique », éd., 281p.

- Maurizot M., Abessolo A., Feybesse J., Johan V., Lecompte P.** (1986), Etude et prospection minière du Sud-ouest Cameroun : synthèse des travaux de 1978 à 1985. Rapport BRGM. 85. CMR, 066, 274p.
- Melo U.C., Kamseu E., Djangang C.** (2003), Effect of fluxes on fired properties between 950–1050 °C of some Cameroonian clays. *Tile & brick international*, 19, 384-390.
- Millogo Y.** (2008), Etude géotechnique, chimique et minéralogique de matières premières argileuse et latéritique du Burkina Faso améliorées aux liants hydrauliques : application au génie civil (bâtiment et route). Thèse de Doctorat, Université de Ouagadougou
- Millot G.** (1964), Géologie des argiles. Masson et Cie éd., Paris, 499p
- MIPROMALO** (2009), Exploration des argiles de la Sanaga. 10p.
- Mostafa A.** (2003), Influence of alumina substitution on phase composition, microstructure and properties of some porcelain bodies. *Interceram*, 52, 36-42.
- Motamayor J.C., and Lanaud C.** (2002), Molecular analysis of the origin and domestication of *Theobroma cacao* L. In: *Managing Plant Genetic Diversity* (J. Engels, V. Ramanatha Rao, A.H.D. Brown, M. Jackson, Eds) CABI Publishing.
- Munier P.** (1957). Technologie des faïences, Cours de céramique industrielle. Fac simile, 223p.
- Ngon Ngon G.F** (2007), Etude morphologique, géologique et cristallographique des argiles latéritiques et des argiles hydromorphes de la région de Yaoundé en zone tropicale humide. Essais industriels et évaluation de leurs potentiels comme matériaux de construction. Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé 1, Cameroun.200p.
- Njindam O.R., Njoya D., Mache J.R., Mouafon M., Messan A., Njopwouo D.** (2018), Effect of glass powder on the technological properties and microstructure of clay mixture for porcelain stoneware tiles manufacture. *Construction and Building Material*, 170, 512-519.
- Njopwouo D.** (1984), Minéralogie et physico-chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel. Thèse de Doctorat d'Etat, Fac. Sci. Université de Yaoundé, 300 P.
- Njoya A.** (2007), Etude du gisement de kaolin de Mayouom (Ouest Cameroun): Cartographie, minéralogie et géochimie. Thèse Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 147p.
- Njoya A., Ekodeck G. E., Nkoumbou C., Njopwouo D., Tchoua F. M.,** (2001), Matériaux argileux au Cameroun : Gisements et exploitation, actes de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun, du 11 au 12 Avril 2001. pp 13-30.

**Njoya D.** (2010), Céramiques vitreuses obtenues à partir des matières premières Camerounaises : caractérisation et optimisation des conditions d'élaboration. Thèse de Doctorat/PhD Chimie Inorganique, Université de Yaoundé I, 139 p.

**Njoya D., Elimbi A., Fouejio D., Hajjaji M.** (2016), Effects of two mixtures of kaolin-talc-bauxite and firing temperatures on the characteristics of cordierite-based ceramics. *Journal of Building Engineering*, 8, 99-106.

**Njoya D., Elimbi A., Nkoumbou C., Njoya A., Njopwouo D., Lecomte G., Yvon J.** (2007), Contribution à l'étude physico – chimique et minéralogique des argiles de Mayoum (Cameroun). *Annale de Chimie et Science des Matériaux*, 32, 55 – 68.

**Njoya D., Hajjaji M., Baçaoui A., Njopwouo D.** (2010), Microstructural characterization and influence of manufacturing parameters on technological properties of vitreous ceramics materials. *Material Characterization*, 61, 289-295.

**Nkoumbou C., Njoya A., Njopwouo D., Wandji R.** (2001), Intérêt économique des matériaux argileux, actes de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun, du 11 au 12 Avril 2001. pp 1 à 12.

**Nkoumbou C., Njoya A., Njoya D., Grosbois C., Njopwouo D., Coutin –Nomade A., Yvon J. & Martin F.** (2009), Kaolin from Mayoum (Western Cameroon): Industrial suitability evaluation. *Applied Clay Science* 43, 118 – 124.

**Nzeukou N. A.** (2014), Minéralogie, géochimie et propriétés céramiques des argiles alluviales de la Sanaga entre Nanga-Eboko et Ebebda (région du centre-Cameroun). Thèse de Doctorat PhD, Université de Yaoundé I, 186p.

**Nzeukou A.N., Flagel N., Njoya, A., Kamgang V.B., Medjo R.E., Melo U.C.** (2013), Mineralogy and physico chemical properties of alluvial clays from Sanaga valley (Center, Cameroon): suitability for ceramics application. *Applied Clay Science* 83-84 238 243.

**Osomba D.W** (2012), Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la province de Kinshasa (RD Congo). Thèse de Doctorat/PhD, Université de Liège, 341 p.

**Pauling L.** (1930), structure of micas and related minerals. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 16, 123-129.

**Permana K.W.S., Paramarta I.B. A., Sumadiyasa A. S.M.** (2019), Stoneware Ceramic Synthesis with Iron Sand as a Filler Material. *Journal of Material Science and Chemical Engineering*, 7, 42-51.

**Pialy P.** (2009), Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : Minéralogie, comportement thermique au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse de Doctorat, Université de Limoge (France), 130p.

**Pialy P., Nkoumbou C., Villiéras F., Razafitianamaharavo A., Barrès O., Pelletier M., Ilivier G., Bihannic I., Njopwouo D., Yvon J., Bonnet JP.** (2008), Characterization for industrial applications of clays from Lembo deposit, Mount Bana (Cameroon). *Clay Mineral*, 43, 415–435.

**Renaudin G.** (1998), Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : la bayerite, étude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFm (aluminates tétracalciques hydrates). Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 280 p.

**Rozenstrauha I., Bajare D., Cimdins R., Berzina, Bossert J., Boccaccini A.R.** (2006), The influence of various addition on glas-ceramic matrix composition based on industrial waste. *Ceramic International*, 32, 115-119.

**Salema A., Jazayeri S.H., Rastelli E., Timellini G.** (2010), Kinetic model for isothermal sintering of porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite. *Thermochimica Acta*, 503–504, 1–7.

**Seynou M., Millogo Y., Ouedraogo R., Traoré K., Tirlocq J.** (2011), Firing transformations and properties of tiles from a clay from Burkina Faso. *Applied Clay Science*, 51, 499-502.

**Sigg J.** (1991), les produits de terre cuite. Septima, Paris, 423 p.

**Slavova G.** (2017), Global and domestic bulgarian production of cocoa and chocolate articles for the period 2013-2016. *Trakia Journal of Sciences*. Vol. 15, Suppl. 1, pp 10-17.

**Sokolar R.** (2010), Effect of calcite on the brick body closing. *Interceram*, 59, 57–62.

**Sokolar R., Vodova L., Grygarova S., Stubna I., Sin P.** (2012), Mechanical properties of ceramic bodies based on calcite waste. *Ceramic International*, 38, 6607-6612.

**Soro N. S.** (2003), Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de Doctorat, Université de Limoges 158p.

**Souza A.J., Pinheiro B.C.A., Holanda J.N.F.** (2010), Recycling of gneiss rock waste in the manufacture of vitrified floor tiles. *Journal of Environmental Management*, 91, 685–689.

**Thibault P. M. et le Berre P.** (1985), Les argiles pour briques. BRGM. 1985, CRMO 65; MIMEE, Yaoundé Cameroun.

**Tjeg C. P.** (2018), Office National du Cacao et du Café (ONCC) sur le site : [www.oncc.cm](http://www.oncc.cm), BP 3018, Douala.

**Touolak B.T. and Nya F.T.** (2014), More value of Maroua clay in the formation of ceramic products (Terracotta, Earthenware, Stoneware, Porcelain). *Advance in Material Physics and Chemistry*, 4, 284-299.

- Traore K., Kabre T.S., Banchart P.** (2001), sintering of clay from Burkina Faso by dilatometry, Influence of the applied load and the pre-sintering heating rate, *Ceramic International*, 27, 875-822.
- Trindade M.J., Dias M.I., Coroado J., Rocha, F.** (2009), Mineralogical transformations of Calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich Clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science*, 42, 345–355.
- Tuna A., Kunduracı N., Akbay A.** (2018), The effect of nepheline syenite Addition on pyroplastic deformation of sanitarywares. *Science Sintering*, 50, 85-94.
- UBA** (2001), Exemplary investigation into the state of practical realization of integrated environmental protection within the ceramics industry under observance of the IPPC-Directive and the development of BAT reference documents.
- Vandiver P.B., Soffer O., Klima B., Svoboda J.** (1990), Venuses and wolverines: the origin of ceramic technology, ca. 26000 BP, in the changing roles of ceramics in society: 26000 BP to the present, Kingery W.D. (ed), *American Ceramic Society*, p. 13-81.
- Vassileva C., Vassilev S.** (2004), Some environmental aspects related to sulphur emissions during combustion of Bulgarian coals. *Compte rendu Academy Bulgar of Science*, 57, 29–32.
- Voinovitch I.A., Debras-Guenon J., Louvrier J.** (1971), Analyse minéralogique des sols argileux. Edition Eyrolles 61, boulevard St Germain Paris VI, 79p.
- Vu D.H., Wang K.S., Chen J.H., Bac B.X.** (2012), Glass-ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash. *Waste manage*, 32, 2306- 2314.
- Worrall W. E.,** (1986), Clays and ceramics raw materials. 2<sup>nd</sup> ed. 239 p.
- Zerbo L.** (2009), Transformation thermique et réorganisation structurale d'une argile du Burkina Faso. Thèse de Doctorat, Université de Ouagadougou, 164p.

## **ANNEXES**