

DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION LIEES AUX TRANSFORMATIONS THERMIQUES D'UNE ARGILE UTILISEE POUR LA POTERIE AU BURKINA FASO

Karfa Traoré^{1*}, Cyrille Beyon Bama¹, Philippe Blanchart², Moussa Gomina³, Mama Pléa⁴

¹*Laboratoire de Physico-Chimie et de Technologie des matériaux (LPCTM), UFR-SEA, Université de Ouagadougou, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso*

²*Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH), ENSCI, 47-73 Avenue A. Thomas 87065 Limoges Cedex, France*

³*Equipe Structure et Comportement Thermomécanique des Matériaux (ESCTM) du CRISMAT, UMR 6508 CNRS/ENSICAEN, 6 Bd du Maréchal Juin, 14050 CAEN cedex 4, France.*

⁴*Faculté des Sciences et Techniques, DER Chimie, BPE 3206, Université de Bamako, Mali.*

(Reçu le 10/05/2006 –Accepté après corrections le 15/01/2007)

Summary : Activation energies related to the processes of deshydroxylation and structural reorganization of a kaolinitic clay, used primarily for the pottery in Burkina Faso, were studied by differential thermal analysis (DTA), by direct calorimetry (DSC) and by X rays diffraction (XRD). As regards the process of deshydroxylation of this clay, the values of energy of activation determined by the kinetic method of Kissinger on the one hand, and by the direct calorimetry based on the calculation of surface on the other hand, are respectively 195kJ/mol and 66kJ/mol.

With regard to the process of structural reorganization of clay, the values of activation energy obtained by the two methods are of 422 kJ/mol for the method of Kissinger and 16 kJ/mol for direct calorimetry. The comparison of the results obtained by the two methods indicates nonan agreement which would be primarily related to the validity of the kinetic method of Kissinger for the study of solid and heterogeneous materials such as kaolinitic clay in question.

Keywords: kaolinitic clay, deshydroxylation, structural reorganization, activation energy, Burkina Faso.

Résumé : Les énergies d'activation liées aux processus de deshydroxylation et de réorganisation structurale d'une argile kaolinitique, utilisée essentiellement pour la poterie au Burkina Faso, ont été étudiées par analyse thermique différentielle (ATD), par calorimétrie directe (DSC) et par diffraction des rayons X (DRX). Pour ce qui est du processus de deshydroxylation de cette argile, les valeurs d'énergie d'activation déterminées par la méthode cinétique de Kissinger d'une part, et par la calorimétrie directe basée sur le calcul d'aire d'autre part, sont respectivement 195kJ/mol et 66kJ/mol.

En ce qui concerne le processus de réorganisation structurale de l'argile, les valeurs d'énergie d'activation obtenues par les deux méthodes sont de 422 kJ/mol pour la méthode de Kissinger et 16 kJ/mol pour la calorimétrie directe. La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes indique une non concordance qui serait essentiellement liée à la validité de la méthode cinétique de Kissinger pour l'étude des matériaux solides et hétérogènes tels que l'argile kaolinitique en question.

Mots clés : argile kaolinitique, deshydroxylation, réorganisation structurale, énergie d'activation, Burkina Faso.

* Auteur de correspondance : Tél. (+226) 50 36 22 85; fax :(+226) 50 30 72 42; mail : tkarfa@univ-ouaga.bf

I. INTRODUCTION

Au Burkina Faso, les terres argileuses, notamment kaoliniques, sont essentiellement utilisées pour la confection des matériaux de construction (briques, tuiles, carreaux, sanitaires) ainsi que pour la confection de nombreux articles de poterie. Les populations locales utilisent les poteries en terre cuite pour la collecte et la conservation de l'eau de boisson ou encore pour la conservation et la cuisson des denrées alimentaires. C'est dire toute l'importance des produits en terre cuite pour ce pays sahélien et enclavé d'Afrique de l'Ouest. La quasi-totalité des villages du pays possèdent des « fours » artisanaux très simples et souvent à ciel ouvert. Les produits en terre argileuse sont cuits généralement avec du bois ou des tiges de mil dans le meilleur des cas. C'est donc dire que cette activité si vitale en milieu rural et péri-urbain, contribue hélas, à une dégradation sensible du couvert végétal comme cela se constate sur le terrain.

Par ailleurs, il faut noter que la qualité des produits en terre cuite est souvent médiocre, faute d'investigations rationnelles sur les matériaux utilisés et sur les procédés de fabrication. La composition des mélanges initiaux est empirique et basée uniquement sur l'expérience de l'opérateur. En outre, les cycles thermiques de cuisson des terres argileuses ne sont pratiquement pas contrôlés et la température atteinte est, dans le meilleur des cas, comprise entre 900 et 1100°C. Dans ce contexte, les problèmes majeurs qui se posent aux utilisateurs des matières argileuses au Burkina Faso sont la maîtrise de la composition et du processus de frittage des pâtes céramiques en vue de l'amélioration des performances des produits et aussi l'amélioration du rendement lors de la fabrication. Cette maîtrise passe également par la nécessaire sauvegarde du couvert végétal en milieu rural.

Le présent travail a pour but la détermination des énergies d'activation liées aux principales transformations thermiques entre 25 et 1000°C, d'une argile utilisée essentiellement pour la poterie au Burkina Faso. Pour ce faire, deux méthodes d'investigations, à savoir les mesures calorimétriques directes et la méthode cinétique de Kissinger, ont été utilisées. Les résultats obtenus par les deux méthodes ont ensuite fait l'objet d'une comparaison.

II. MATERIAUX ET METHODES

L'argile P1 est d'origine alluvionnaire. C'est un mélange naturel de kaolinite et de quartz ^[1]. Les compositions chimique et minéralogique de l'argile P1 sont rappelées au tableau I : en plus des oxydes majoritaires que sont SiO₂ et Al₂O₃, l'argile P1 contient en masse 4,5 % de Fe₂O₃ et 1,4 % de TiO₂ comme impuretés ^[1]. Le fer contenu dans l'argile P1 est structural et correspond à du Fe^{III} (94,5%) et à du Fe^{II} (5,5%) en site octaédrique ^[2]. Le site argileux de P1 est exploité depuis des décennies par les populations locales pour des besoins divers.

Tableau I : Compositions chimique élémentaire et minéralogique de l'argile P1

Echantillon	Composition (en masse %)						
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	PF (1000°C)	kaolinite	quartz
P1	28,2	4,5	54,3	1,4	10,4	71,4	21,1

L'argile P1 a été examinée par analyse thermique différentielle (ATD) et par calorimétrie directe (DSC), à des vitesses de chauffe comprises entre 1 et 5°C/mn, sous atmosphère d'air. Les phases cristallines formées suite aux traitements thermiques à 950, 1000, 1100 et 1150°C, ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX).

L'analyse thermique différentielle et les mesures calorimétriques directes ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre Haute Température Multidétecteur Sétaram HTC. La référence utilisée pour les analyses thermiques est de l'alumine calcinée, et les masses d'essai sont de 350mg aussi bien pour l'argile étudiée que pour le corps de référence.

Les diffractogrammes X de poudre de l'argile P1 à la température ambiante, puis frittée à différentes températures, ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre comportant un montage Debye-Scherer en réflexion, équipé d'un détecteur courbe INEL CPS 120 et d'une source RX Cu K α opérant sous 40 KV et 30 mA.

Toutes les mesures ont été réalisées au Laboratoire GEMH de l'ENSCI de Limoges.

III. RESULTATS

Les figures 1(a) et 1(b) présentent l'influence de la vitesse de chauffe B sur les pics ATD de déshydroxylation d'une part et de réorganisation structurale d'autre part de l'argile P1. On observe une augmentation de la surface des pics avec la vitesse de chauffe. De même la température maximale de chaque pic croît lorsque la vitesse de chauffe augmente.

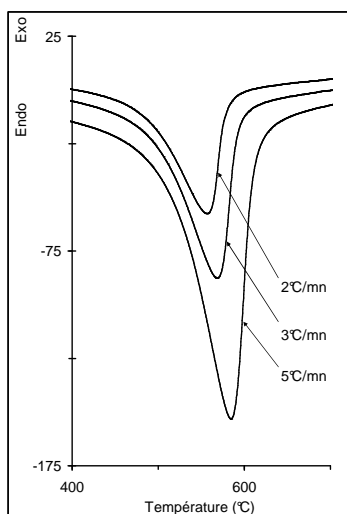


Figure 1(a) : Influence de la vitesse de chauffe sur le pic de déshydroxylation de P1.

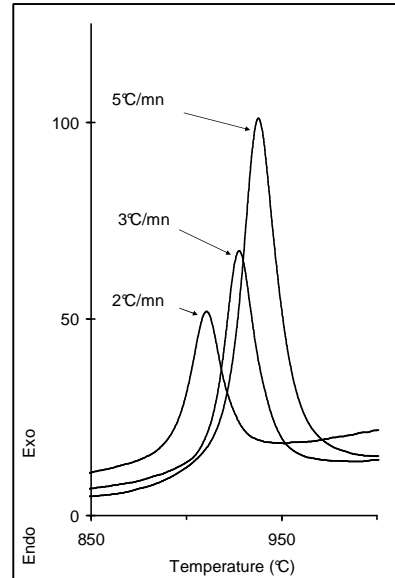


Figure 1(b) : Influence de la vitesse de chauffe sur le pic de réorganisation structurale de P1. Le tableau II donne les paramètres cinétiques des principales transformations thermiques de l'argile P1 entre 25 et 1000°C.

Les figures 2(a) et 2(b) donnent les corrélations entre $\ln(B/T_m^2)$ et $1/T_m$ pour les processus de déshydroxylation et de réorganisation structurale de l'argile P1. Les énergies d'activation déterminées selon la méthode cinétique de Kissinger^[3-9] sont de 195 kJ/mol.P1 pour la déshydroxylation et 422 kJ/mol.P1 pour la réorganisation structurale de l'argile P1.

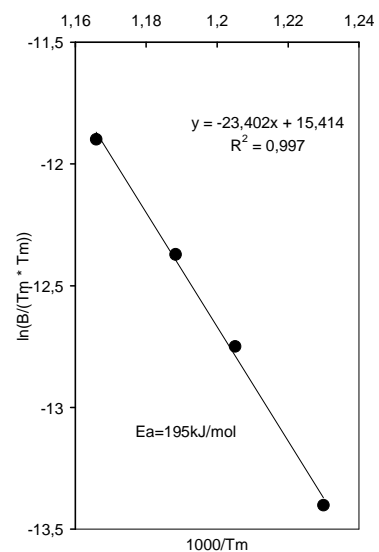


Figure 2(a) : Tracé de Kissinger pour le pic de déshydroxylation de P1.

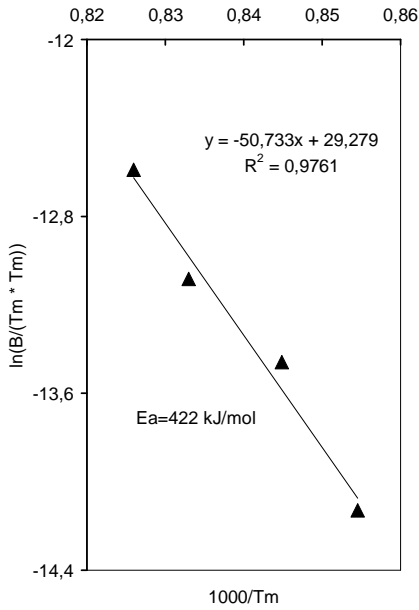


Figure 2(b) : Tracé de Kissinger pour le pic de réorganisation structurale de P1.

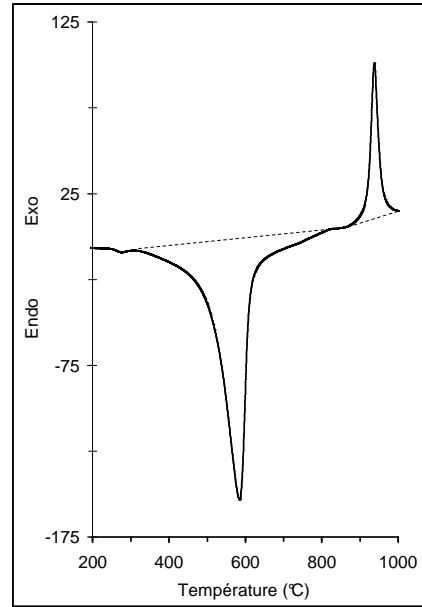


Figure 3 : Calcul d’aire appliqué aux pics endothermique et exothermique de P1.

Tableau II : Paramètres cinétiques des transformations endothermique (endo) et exothermique (exo) de l’argile P1 entre 25 et 1000°C : Tm désigne la température maximale du pic et B la vitesse de chauffe.

B (°K/mm)	1	2	3	5
Tm pic endo (°K)	812,99	829,83	841,54	857,71
ln (B/Tm²) pic endo	-13,4014376	-12,7492945	-12,3718548	-11,8990942
Tm pic exo (°K)	1170,24	1183,64	1200,54	1210,71
ln (B/Tm²) pic exo	-14,1299283	-13,4595522	-13,0824412	-12,5884866

Pour les mesures calorimétriques directes, la méthode du calcul d’aire a été appliquée aux pics de déshydroxylation et de réorganisation structurale de l’argile P1, comme l’indique la figure 3. La ligne de base est considérée comme étant linéaire entre les points délimitant les pics étudiés. Pour la déshydroxylation, on obtient en moyenne une enthalpie de 332 J/g.P1 et pour la réorganisation structurale, l’enthalpie moyenne mesurée est de -80J/g.P1.

L’argile P1 étant composée de kaolinite (71,4 %), de quartz (21,1 %) et de matières organiques (~ 8 %), les enthalpies mesurées par calcul d’aires sont donc de 66 kJ/mol.P1 pour la déshydroxylation et -16 kJ/mol.P1 pour la réorganisation structurale de P1.

La figure 4 donnent les diffractogrammes X de poudre de l’argile P1 à la température ambiante de 25°C, puis frittée à 950, 1000, 1100 et 1150°C. Les

phases cristallines détectées sont le quartz et la mullite essentiellement.

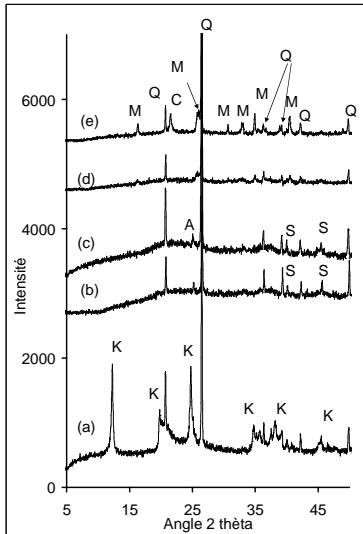


Figure 4 : Diffractogrammes X des poudres de l'argile P1 à la température ambiante de 25°C (a), puis frittée à 950°C (b), 1000°C (c), 1100°C (d) et 1150°C (e) : K=kaolinite ; s=spinelles ; A=anatase ; C=cristobalite ; Q=quartz ; M=mullite.

IV. DISCUSSION

La méthode cinétique et particulièrement celle de Kissinger, est largement utilisée pour l'étude des transformations thermiques des argiles dont les kaolinites, surtout pour l'interprétation des processus endo et exo thermiques observés sur les courbes ATD-DSC. En effet, le caractère instable de la ligne de base ainsi que sa dérive ou encore les incertitudes sur les limites du pic, interfèrent largement sur les mesures effectuées. La caractéristique commune des méthodes cinétiques est la détermination de la température du pic quelle que soit la vitesse de chauffe. Pour l'interprétation des données ces méthodes utilisent des traitements mathématiques spécifiques avec certaines suppositions et approximations pour les calculs ^[10].

L'une des théories de base utilisée est celle de Johnson-Mehl-Avrami qui décrit l'évolution avec le temps t, du volume de la fraction cristallisée x avec

une fréquence de nucléation I_v et une vitesse de germination u ^[11]. Initialement ce modèle a été conçu pour l'étude de la cristallisation des verres. Lorsque I_v et u sont indépendants du temps, on a l'équation (1):

$$x = 1 - \exp(-g I_v u^{n-1} t^n) \quad (1)$$

Dans cette équation, g est un facteur géométrique lié à la germination de phase et n un facteur qui dépend des mécanismes de cristallisation.

Dans le cas d'une cristallisation isotherme avec des vitesses de nucléation et de croissance indépendantes du temps, l'équation (1) est simplifiée sous la forme suivante :

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (2)$$

k est défini comme étant la vitesse du processus global. Il est admis que k est dépendant de la température selon l'équation d'Arrhenius du type (3) :

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT) \quad (3)$$

Avec E_a l'énergie apparente d'activation, et k_0 le facteur de fréquence du processus global de cristallisation. Les équations (2) et (3) constituent la base du traitement des données DSC des processus de cristallisation. Elles sont censées s'appliquer aux mesures en processus isotherme comme admis ci-dessus.

De nombreux travaux ultérieurs ont appliqué l'équation (2) à l'étude de processus non-isothermes et certains auteurs ont proposé des modèles mathématiques pour le traitement des données correspondantes. La vitesse de la réaction est obtenue en dérivant l'équation (2) :

$$dx/dt = k(T)f(x) \quad (4)$$

Cette vitesse de réaction est par ailleurs exprimée par :

$$dx/dt = nk(1-x)[-ln(1-x)]^{(n-1)/n} \quad (5)$$

La théorie cinétique de Kissinger est basée sur la comparaison des courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie différentielle (DTG). Elle suppose que la température T_m du pic ATD correspond au maximum de la vitesse de cristallisation obtenu sur la courbe de DTG, et que la dérivée seconde de x par rapport à t est nulle ^[12]. Kissinger suppose également la prédominance d'une réaction du premier ordre avec $f(x)=x-1$ et $n=1$. En outre, la dérivée de l'équation (5), est faite sur la base d'une approximation qui suppose que la grandeur $A = [-ln(1-x)]^{(n-1)/n}$ est pratiquement constante dans l'intervalle de x compris entre 0,25 et 0,75. Même si cette supposition est valable pour la recristallisation de verre ou de gel, la kaolinite dans la zone du pic de réorganisation structurale, subit une transformation complexe avec un schéma réactionnel sujet à discussion.

En dérivant l'équation (5) et en remplaçant k par la relation (3), on obtient finalement:

$$dln(B/T_m^2) / d(1/T_m) = -E_a / R \quad (6)$$

Le tracé de $ln(B/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ est censé donner une droite dont la pente E_a/R permet de déduire l'énergie E_a .

La méthode cinétique de Kissinger appliquée à la déshydroxylation de l'argile P1 donne une énergie apparente d'activation de 195 kJ/mol. Cette valeur, comprise entre 140 et 210 kJ/mol, est en accord avec les données de la littérature ^[13-18]. Ces valeurs sont fortement dépendantes du type de kaolinite, ainsi que de la pression de l'atmosphère de chauffe. Toutefois, cette valeur est environ trois fois supérieure à l'énergie mesurée par calorimétrie directe (66 kJ/mol). La déshydroxylation de la kaolinite dans P1 correspond à la rupture de liaisons chimiques suivie de la diffusion à travers la

structure du matériau ^[18]. La mesure par calorimétrie directe est donc nécessairement liée à la teneur de l'argile P1 en kaolinite (71,4%) ainsi que de la structure des minéraux associés (notamment le quartz).

Pour ce qui est du pic exothermique, l'énergie apparente d'activation obtenue par la méthode cinétique de Kissinger est certes fortement dépendante du type de kaolinite, mais dépend également de la quantité de minéraux associés, du type d'atmosphère de chauffe et de la structure de la métakaolinite en cours de réorganisation. Nos résultats expérimentaux (422kJ/mol) sont comparables aux données de la littérature qui situent cette énergie dans l'intervalle compris entre 500 et 1150 kJ/mol ^[19]. Cependant, cette valeur est environ 25 fois supérieure à l'énergie mesurée par la calorimétrie directe pour le même matériau P1.

La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes indique une grande différence, surtout pour le pic exothermique. L'énergie d'activation E_a correspond à la barrière d'énergie à surmonter pour permettre une redistribution ultérieure des liaisons. De nombreux résultats rapportés dans la littérature évoquent le lien entre E_a et le type de kaolinite, la nature des minéraux associés ainsi que le schéma de formation de la métakaolinite ^[19]. De plus la valeur de E_a dépend aussi de la méthode cinétique, ainsi que du modèle mathématique de traitement des données.

La non concordance manifeste des résultats obtenus, serait surtout liée à la validité de la méthode analytique proposée par Kissinger comme indiqué plus haut. Cette remarque reste valable pour les autres méthodes basées sur des transformations mathématiques de l'équation (1). Lors de la manipulation de cette équation de base, Kissinger fait des approximations et des suppositions qui

pourraient être très éloignées de la réalité des aspects physico-chimiques des mécanismes de cristallisation dans la kaolinite et dans les matériaux riches en kaolinite tels que l'argile P1.

La base théorique des représentations d'Arrhenius pour des processus à vitesse homogène est désormais établie. Dans les matériaux solides tels que les kaolinites ou les argiles en général, l'application de ce modèle est discutable, compte tenu du large domaine de variation de l'énergie d'activation. Dans un matériau hétérogène tel que l'argile kaolinitique P1, l'énergie est rapidement transférée d'un constituant à l'autre et l'on ne peut que prendre en compte une valeur moyenne de cette énergie ^[20,21,22].

Au total, nos résultats supposent une très faible quantité de phases cristallines spinelle et/ou mullite formées en dessous de 1000°C (en dehors du quartz présent au départ). Au dessus de 1000°C, la nucléation et la croissance de la mullite se feraient aux dépens de la phase spinelle comme le suggèrent les diffractogrammes X de la figure 4. Cela suppose un chevauchement des processus de nucléation et de croissance de ces deux phases cristallines dans le matériau P1.

V. CONCLUSION

Aussi bien pour la déshydroxylation que pour le processus de réorganisation structurale de l'argile kaolinitique P1, les valeurs d'énergies apparentes d'activation, déterminées par la méthode cinétique de Kissinger (respectivement 195 et 422 kJ/mol) sont en accord avec les données de la littérature. Pour ce qui est des mesures calorimétriques directes, les valeurs d'énergie d'activation obtenues pour le même matériau sont largement inférieures aux précédentes (dans un rapport de 1 sur 3 pour la déshydroxylation, et de 1 sur 25 pour la réorganisation structurale). La non concordance manifeste des résultats

obtenus par ces deux méthodes, serait surtout liée à la validité de la méthode analytique proposée par Kissinger pour l'étude de tels matériaux.

Remerciements

L'auteur correspondant (Karfa TRAORE) remercie les Agences Françaises, Aire développement et l'IRD pour leur soutien à l'équipe « Recherche sur les matériaux du Burkina » basée à l'Université de Ouagadougou.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. TRAORE K., KABRE T. S., BLANCHART P., Low temperature sintering of a Clay from Burkina Faso, Applied Clay Sciences, (2000) 12.
- [2]. TRAORE K., KABRE T. S., BLANCHART P., Gehlenite and anothite crystallisation from koolinite and calcite mix, Ceramics International, (2003) 29.
- [3]. PRODANOVIC D., ZIVKOVICZ B., RADOSAVLJIVIC S., Kinetic of the deshydroxylation and mullitization process of the halloysite from the Farbani Potok locality, Serbia, Applied Clay sciences, (1997) 12.
- [4]. STARINK M. J., the determination of activation energy from linear beating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, Thermochemica Acta, (2003) 404.
- [5]. REZVANI M., EFTEKHARI Y., MARGHUSSIAN K. V., Utilisation of DTA in determination of crystallisation mechanism in SO₂ - AL₂O₃ - CaO - MgO (R₂O) glasses in presence of various nuclei , Journal of the European Ceramic Society, (2004).
- [6]. WANG H.- R., GAO Y.-L., YE Y.-F., MIN G.-H., CHEN Y., TENG X.- Y., Crystallization Kinetics of an amorphous Zr - Cu - Ni alloy : Calculation of the activation energy, Journal of Alloys and Compounds, (2003) 353.
- [7]. ROLLET A.P., BOUAZIZ R., L'analyse thermique t1/ Gauthier Villars Editeur, 1972.
- [8]. ROLLET A.P., BOUAZIZ R., L'analyse thermique t2/ Gauthier Villars Editeur, 1972.
- [9]. DION P., Déshydroxylation de la kaolinite par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Etude de la métakaolinite, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 1994.

- [10]. E. Brown, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Elsevier Amsterdam, (1998).
- [11]. SHARP J. H., BRINDLEY G. W., ACHAR B. N. N., Numerical data for some commonly used solid state reaction equation, *J. of the Am. Cer. Soc.*, (1966) 49.
- [12]. MAYORAL M.C., IZQUIERDO M.T., ANDRES J.M., RUDIO B., Aluminosilicates transformations in combustion followed by DSC., *Thermochimica Acta*, (2001) 373.
- [13]. BRINDLEY G.W., SHARP J.H., PATTERSON J.H., NARAHARI ACHAR B.N., Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, I temperature and vapour pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite, *Am. Miner.*, (1967) 52.
- [14]. HORVATH I., Kinetics and compensation effect in kaolinite dehydroxylation, *Thermochimica acta*, (1985) 85.
- [15]. REDFERN S.A.T., The kinetics of dehydroxylation of kaolinite, *Clay min.*, (1987) 22.
- [16]. BELLOTTO M., GUALTIERI A., ARTIOLI G., DARK S.M., "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. I. Kaolinite dehydroxylation.," *Physics and Chemistry of Minerals*, (1995) 22.
- [17]. DION P., ALCOVER J.F., BERGAYA F., ORTEGA A., LIEWELLYN P.L., ROUQUEROL F., Kinetic study by controlled-transformation rate thermal analysis of the dehydroxylation of kaolinite, *Clay min.*, (1998) 33.
- [18]. TRAORE K., KABRE T.S., BLANCHART P., OUEDRAOGO R., Etude quantitative et cinétique de la déshydroxylation d'un matériau argileux du Burkina Faso, *Sil. Ind.*, (2002) 67.
- [19]. CASTELLIN O., SOULESTEIN B., BONNET J.P., BLANCHART P., The influence of heating rate on the thermal behavior and mullite formation from a kaolin raw material, *Ceramics International*, (2001) 27.
- [20]. XINGZHONG G., HUI Y., MING C., Nucleation and crystallization behavior of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ system glass–ceramic containing little fluorine and no-fluorine, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2005) 351.
- [21]. VLADIMIR M.F., MARIO L.F.N, EDGAR D. Z., Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2005) 351.
- [22]. BERGAYA F., DION P., ALCOVER J.-F., CLINARD C., TCHOUBAR D., TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis, *Journal of Materials Science*, (1996)31.