

## **Synthèse hydrothermale et caractérisation d'aluminophosphates hydratés à partir du kaolin commercial de Bamako**

**Birama TRAORE<sup>1\*</sup>, Sibiri Datoma TRAORE<sup>1</sup>, Mohamed SOUHASSOU<sup>2</sup>,  
Florence PORCHER<sup>2</sup> et Pierre DURAND<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Laboratoire de Chimie, Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB),  
Faculté des Sciences et Techniques (FST), BP E3206 Bamako, Mali*

<sup>2</sup> *Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2),  
Université de Lorraine (UL), Faculté des Sciences et Technologies, UMR CNRS n°7036,  
BP 70239-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France*

---

\* Correspondance, courriel : [t\\_birama@yahoo.fr](mailto:t_birama@yahoo.fr)

### **Résumé**

Notre travail porte sur la synthèse d'aluminophosphates partant du kaolin commercial de Bamako comme source d'aluminium. Nous avons utilisés la technique de synthèse hydrothermale et les produits sont caractérisés par diffraction des rayons X. L'identification du diagramme de poudre obtenue par diffraction des rayons X de ce kaolin montre que c'est un mélange de kaolinite 1md, d'halloysite et de quartz low. La solution aqueuse de ce kaolin filtré est mélangée à l'acide phosphorique et de l'eau distillée pour synthétiser à 150°C un mélange d'aluminophosphates hydratés (M3).

**Mots-clés :** *kaolin commercial de Bamako, synthèse hydrothermale, diffraction des rayons X.*

### **Abstract**

**Hydrothermal synthesis and characterization of hydrated aluminophosphates from commercial kaolin of Bamako**

Our research is based on aluminophosphates synthesis by using commercial kaolin of Bamako as aluminum source. We have used hydrothermal synthesis technique and the products are characterized by X-ray diffraction. The identification of the powder diagram obtain by X-ray diffraction of this kaolin prove that it is a blend of kaolinite 1 md, halloysite and quartz low. The filter aqueous solution of this kaolin is blended to phosphoric acid and distilled water to synthesize at 150°C a blend of hydrated aluminophosphates (M3).

**Keywords :** *commercial kaolin of Bamako, hydrothermal synthesis, X-ray diffraction.*

### **1. Introduction**

Le kaolin est une argile naturelle de couleur blanche ou brune foncé consommé en Afrique par les femmes enceintes contre les maux de ventre, par contre à forte dose de consommation il peut être néfaste pour la santé [1]. Il est utilisé pour fabriquer les papiers, les céramiques [2], et les produits cosmétiques contre les

boutons de la peau [3], etc. Les kaolins sont des matériaux dont la composition dépend du milieu géologique de formation. Les kaolins consommés viennent d'origine diverse si bien que nous avons jugé utile d'étudier un échantillon de kaolin commercial de Bamako, et au-delà l'utilisé comme source d'aluminium pour la synthèse d'aluminophosphates. Au Mali, on a la présence de grand gisement de kaolin à Gao (environ 1 million de tonnes) et à Barouéli [4]. Des kaolins ont fait l'étude pour la synthèse de zéolithes et d'aluminophosphates tels que la NaP, la NaA [5 - 7]. Ces études suggèrent la calcination du kaolin aux alentours de  $600^{\circ}\text{C}$  pour le transformer en metakaolinite qui est très active comme source d'aluminium et de silicium. En plus les propriétés d'absorption du kaolin pour le plomb et des colorants [8, 9] et l'usage du kaolin en tant que catalyseur ont été montrées par des études [10]. Les aluminophosphates tout comme les zéolithes sont des matériaux poreux utilisés comme tamis moléculaires, catalyseurs, absorbants, échangeurs ioniques, etc. Les aluminophosphates se regroupent en deux grandes catégories qui sont les aluminophosphates de charpente neutre avec le rapport  $\text{Al/P} = 1$  nommé  $\text{AlPO}_{4-n}$  et les aluminophosphates de charpente négative avec le rapport  $\text{Al/P} < 1$  nommé  $\text{AlPO}_5$  [11]. Les  $\text{AlPO}_{4-n}$  ont été découverts à partir des années 1982 et ont connu une évolution considérable à cause de leurs utilités. Leur charpente peut subir des incorporations d'autres hétéroatomes, ce qui permet de les rendre encore plus polyfonctionnels. A travers cette étude, nous souhaitons caractériser le kaolin commercial de Bamako et l'utilisé pour la synthèse d'aluminophosphates hydratés sans agent structurant, ni calcination.

## 2. Matériel et méthodes

### 2-1. Matériel

Nous avons utilisé le kaolin venant du commerce à Bamako et l'acide phosphorique de marque Sigma-Aldrich.

### 2-2. Synthèse (M3) d' $\text{AlPO}_{4-n}$ hydratés

La méthode de synthèse utilisée est la synthèse hydrothermale, sauf que nous avons fait cette synthèse sans usage d'agent structurant et d'agent structurant. Le kaolin commercial de Bamako a été broyé dans un mortier, une fois broyé 10,0417 g de cette poudre sont mélangé sous agitation forte pendant 30 minutes à 100 mL d'eau distillée. La solution aqueuse obtenue est filtré plusieurs fois à l'aide d'un papier filtre. Le filtrat est laissé sécher à la température ambiante. Une fois séché, le filtrat sec est dissout dans 30 mL d'eau distillée et à cette solution on ajoute 15 mL d'acide phosphorique sous agitation pendant 15 minutes. On obtient un gel qu'on met dans l'autoclave et place l'ensemble fermé hermétiquement dans un four préchauffée à  $150^{\circ}\text{C}$  pendant 23 heures 10 minutes. On obtient après lavage et séchage du produit de synthèse un produit nommé (M3).

### 2-3. Caractérisation par diffraction rayons X

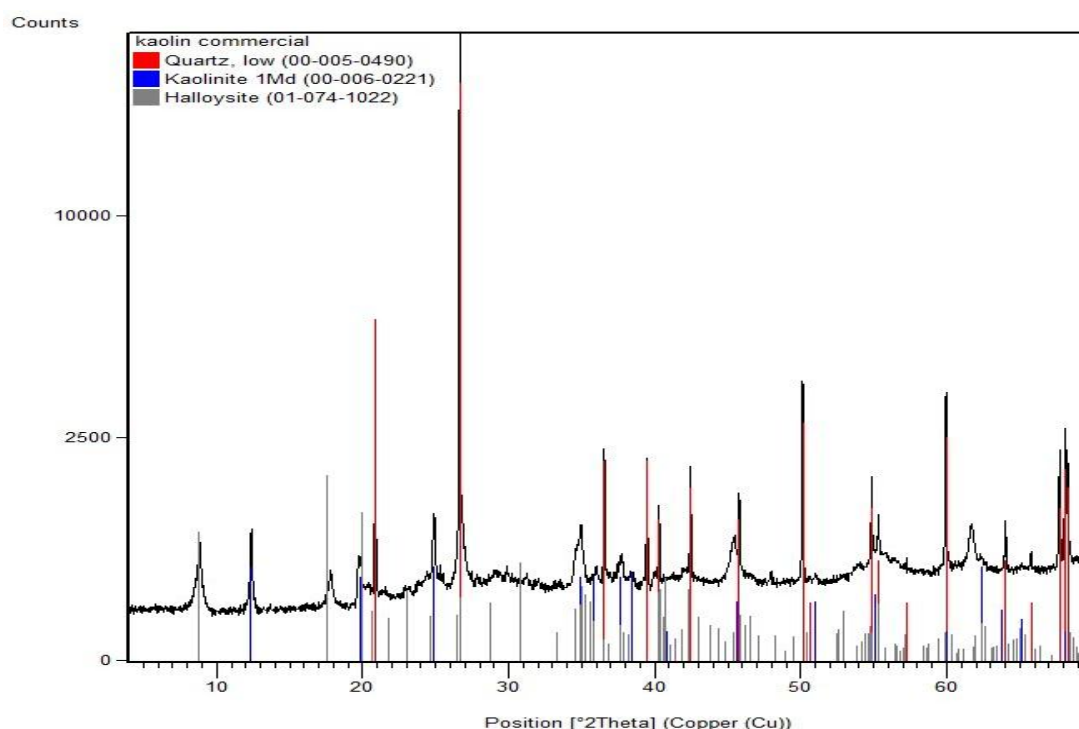
Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été effectuées à température ambiante avec un diffractomètre *X'Pert Pro* de la marque *Panalytical*, équipé d'un détecteur *X'Celerator* avec la longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  ( $K_{\alpha 1}$ ), utilisant un monochromateur avant  $\text{Ge}(111)$  de type Johanson permettant d'éliminer la radiation  $K_{\alpha 2}$ . Les mesures ont été réalisées en mode réflexion utilisant un porte échantillon tournant avec la configuration de type Bragg Brentano  $\theta$ - $\theta$ . Le programme utilisé pour la diffraction à un pas de mesure de  $0,017^{\circ}$  avec  $2\theta$  variant de  $0$  à  $70^{\circ}$ .

### 3. Résultats et discussion

#### 3-1. Identification du kaolin commercial de Bamako

L'identification des phases du diagramme de poudre de la diffraction des rayons X du kaolin commercial de Bamako, montre que le kaolin commercial collecté à Bamako est un mélange polyphasique (*Figure 1*) constitué :

- de kaolinite 1md, monoclinique de formule chimique  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , de paramètres de maille ( $a = 5,1600\text{Å}$ ,  $b = 8,9300\text{Å}$ ,  $c = 7,3900\text{Å}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 104,5^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$ ) [12],
- d'halloysite, monoclinique Cm de formule chimique  $Al_2Si_2O_3(OH)_8$ , de paramètres de maille ( $a = 5,2\text{Å}$ ;  $b = 8,92\text{Å}$ ;  $c = 10,25\text{Å}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 100^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$ ) [13] et
- de quartz low, hexagonal  $P3_12_1$  de formule chimique  $SiO_2$ , de paramètres de maille ( $a = 4,913\text{Å}$ ;  $b = 4,913\text{Å}$ ;  $c = 5,4050\text{Å}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ) [12].



**Figure 1 :** Spectre DRX du kaolin commercial de Bamako

En comparant la composition du kaolin commercial de Bamako à celui de Marakabassi (Mali), nous constatons que les deux sont différents car d'après les travaux de D. Samaké et al., l'argile de Marakabassi est constituée de kaolinite mal cristallisé formé de substitution octaédrique  $Fe^{3+}/Al^{3+}$ , de smectite/illite, de quartz et goethite nanométrique [13]. La présence d'halloysite dans le kaolin commercial résulte de l'altération de la kaolinite en halloysite comme l'ont montrés les travaux de [14]. La présence de quartz low (oxyde de silice) combiné à la kaolinite dans le kaolin commercial de Bamako peut rendre dangereux sa consommation [15]. La consommation de ce kaolin commercial par les femmes enceintes n'est pas conseillée car la kaolinite et l'halloysite sont absorbants si bien qu'ils peuvent fixer les éléments nutritionnels tels que le fer, le zinc des comprimés et aliments consommés [16]. La composition de ce kaolin commercial de Bamako est intéressante car des études ont prouvés que l'halloysite est un bon purificateur des eaux du fait qu'elle possède deux sites de haute capacité d'absorption ;  $SiO_2$  négatif le plus à l'extérieur pour les cations des colorants et  $Al_2O_3$  positif à l'intérieur de la surface lumen pour les anions des colorants [17].

### 3-2. Identification du produit M3 par diffraction des rayons X

Les éléments chimiques de base pour l'identification de M3 sont : Al, Si, O, P et H car l'analyse du kaolin commercial a montré qu'il est constitué d'un mélange contenant les éléments chimiques : Al, Si, O et H or l'acide phosphorique est source de P, H et O. L'identification après analyse des différentes propositions de la banque de données PDF2 2004, nous permet de retenir 4 phases possibles pour M3 :

- 1<sup>ère</sup> phase : l'aluminium phosphate hydraté, de formule  $\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})$  dans le système monoclinique de groupe d'espace  $C_{2/c}$ .
- 2<sup>ème</sup> phase : La variscite-2O appelée aussi aluminium phosphate hydraté, de formule  $\text{AlPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  dans le système orthorhombique de groupe d'espace  $P_{bca}$ .
- 3<sup>ème</sup> phase : l'aluminium phosphate hydraté de formule  $\text{AlPO}_4 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$  de système inconnu et se déshydrate en cristobalite à  $250^\circ\text{C}$ .
- 4<sup>ème</sup> phase : L'aluminium phosphate de nom zéolithe  $\text{AlPO}_4\text{-H}_4$ , de formule  $\text{AlPO}_4$  de système inconnu. Au regard des formules chimiques de ces différentes phases, on constate une ressemblance entre les phases 1, 2 et 3 ; sachant que ce sont des aluminiums phosphates hydratés.

Les phases 3 et 4 n'arrivent pas à indexer les maximums de pics comme la 1<sup>ère</sup> phase :

- pour la 3<sup>ème</sup> phase, à partir de  $2\theta$  supérieur à  $41,444^\circ$  et
- pour la 4<sup>ème</sup> phase, à partir de  $2\theta$  supérieur à  $38,269^\circ$ . Or au-delà de ces  $2\theta$ , il y'a des intensités mesurés chez M3 (*Figure 2*).

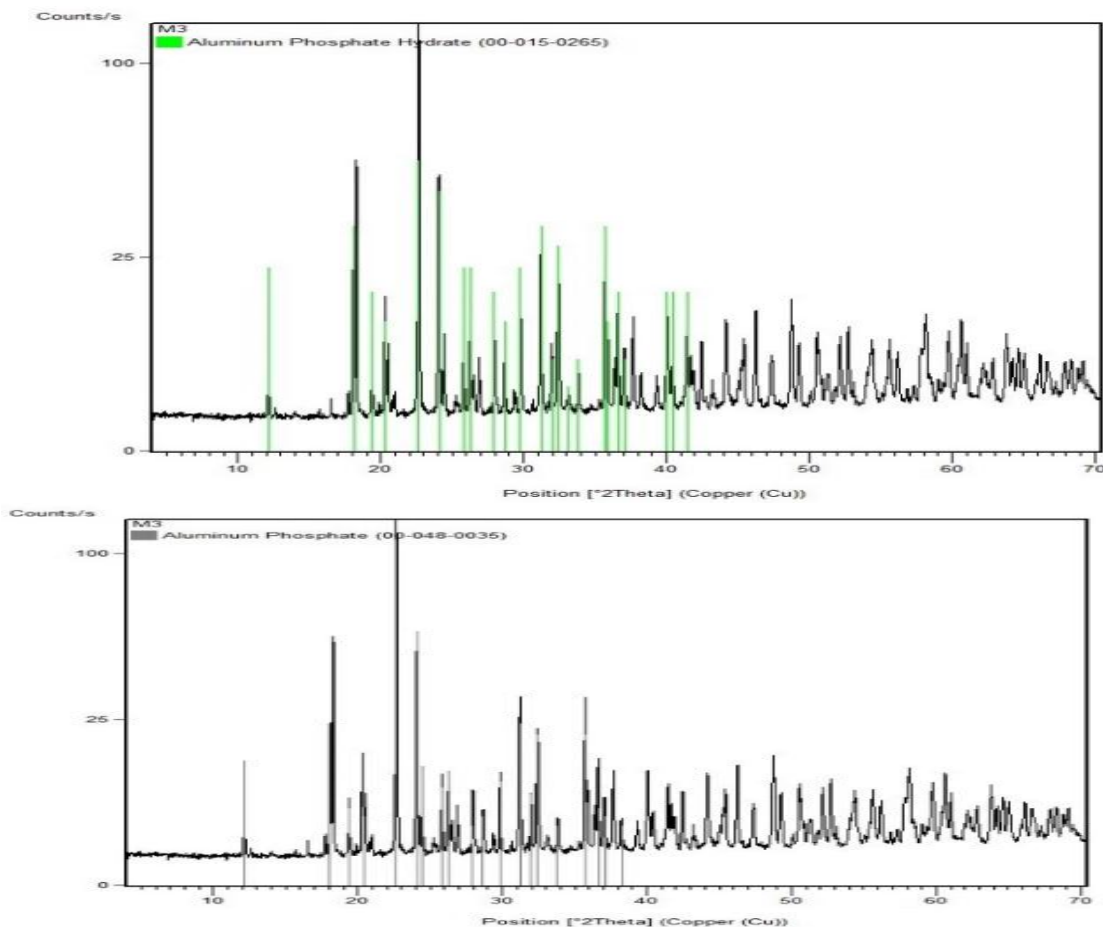
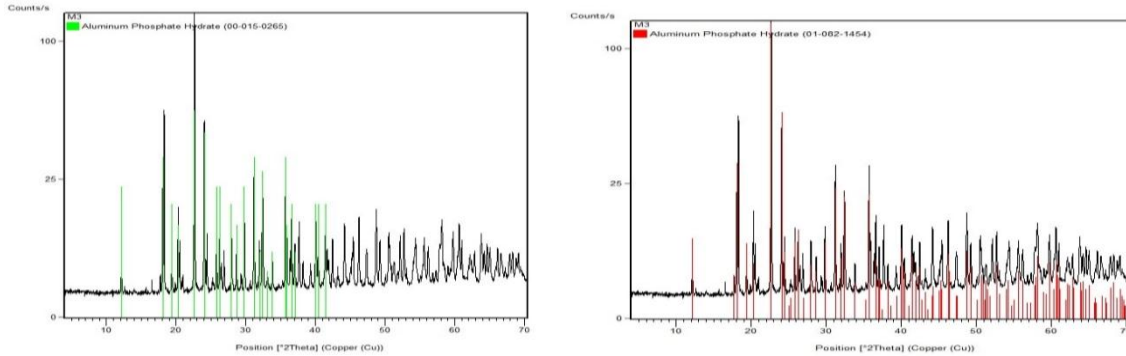


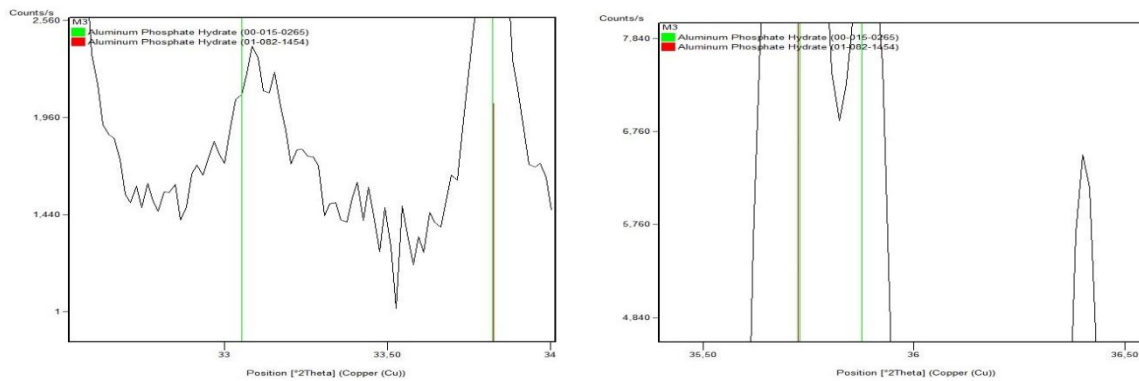
Figure 2 : Spectre DRX de M3 et 3<sup>ème</sup> phase (Au-dessus) ; M3 et 4<sup>ème</sup> phase (En bas)

La 3<sup>ème</sup> phase est retenue car par comparaison à la 1<sup>ère</sup> phase, elle indexe le pic à  $2\theta \approx 33,05^\circ$  que la 1<sup>ère</sup> phase n'indexe pas et en plus la 3<sup>ème</sup> phase indexe mieux le pic en forme de double aux alentours de  $2\theta \approx 35,74^\circ - 35,91^\circ$  or à ce niveau, la 1<sup>ère</sup> phase indexe seulement  $2\theta \approx 35,74^\circ$  (**Figure 3**).



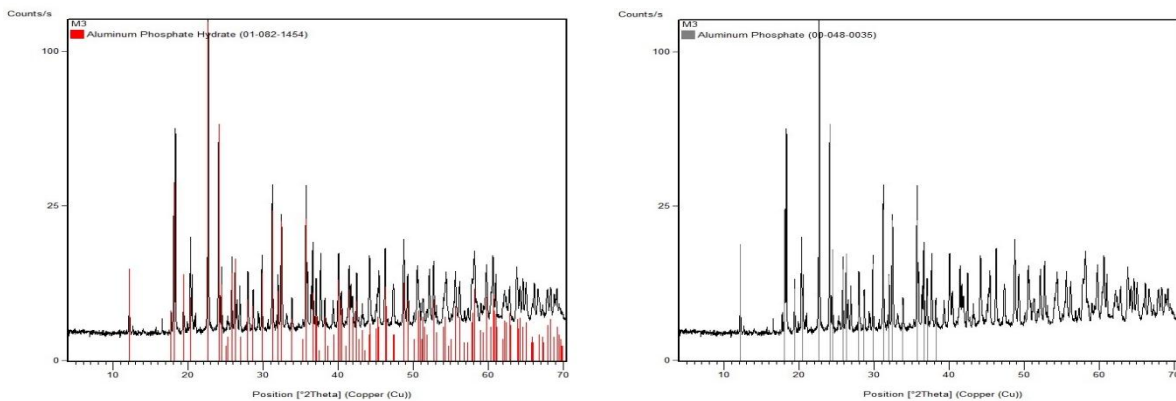
**Figure 3 :** Spectre DRX de M3 et 3<sup>ème</sup> phase (gauche) ; M3 et 1<sup>ère</sup> phase (droite)

Les spectres  $2\theta$  de façon local sont illustrés par la **Figure 4** :



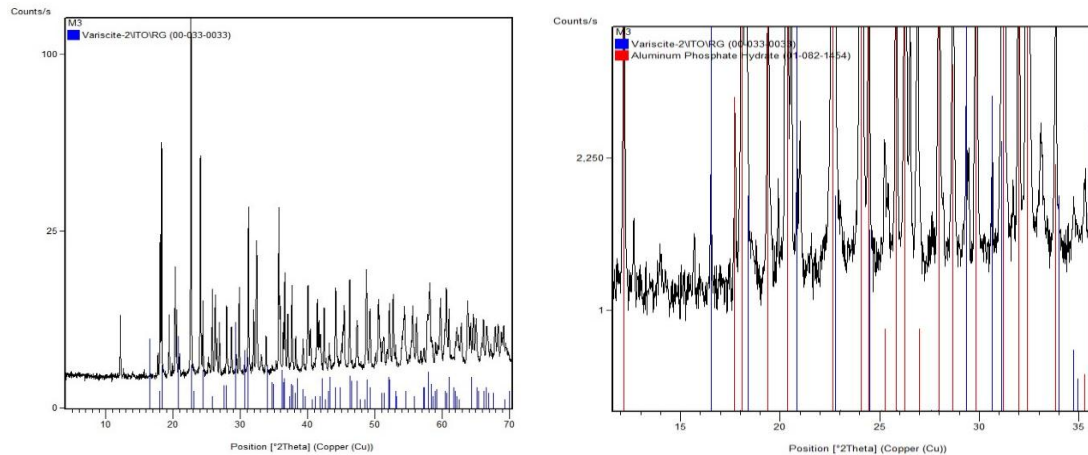
**Figure 4 :** Spectre DRX de M3+1<sup>ère</sup> phase + 3<sup>ème</sup> phase à  $2\theta \approx 33,05^\circ$  (gauche) et M3+1<sup>ère</sup> phase + 3<sup>ème</sup> phase à  $2\theta$  entre  $35,74^\circ$  et  $35,91^\circ$  (droite)

La 1<sup>ère</sup> phase se superpose totalement à la 4<sup>ème</sup> phase et en plus elle possède des pics que ne possèdent pas la 3<sup>ème</sup> et la 4<sup>ème</sup> phase notamment à  $2\theta \approx 17,7^\circ ; 25,10^\circ ; 25,27^\circ$ . Alors nous laissons tomber la 4<sup>ème</sup> phase comme étant une phase présente dans M3 (**Figure 5**).



**Figure 5 :** Spectre DRX de M3+1<sup>ère</sup> phase (gauche) et M3+4<sup>ème</sup> phase (droite)

En comparant la 1<sup>ère</sup> phase à la 2<sup>ème</sup> phase, on constate une complémentarité car des pics de M3 non indexés par la 1<sup>ère</sup> phase sont indexés chez la 2<sup>ème</sup> phase comme par exemple à  $2\theta \approx 16,52^\circ$  ;  $20,88^\circ$  ;  $29,39^\circ$  ;  $30,65^\circ$  ... et contrairement la 1<sup>ère</sup> phase indexe des pics de M3 non indexés par la 2<sup>ème</sup> phase par exemple à  $2\theta \approx 18,08^\circ$  ;  $24,07^\circ$  ;  $32,43^\circ$  ;  $35,73^\circ$  ... Les deux diagrammes ci-contre nous permettent d'observer ces ressemblances et différences entre la 1<sup>ère</sup> phase et la 2<sup>ème</sup> phase (**Figure 6**).



**Figure 6 :** Spectre DRX de M3+2<sup>ème</sup> phase (gauche) et M3+1<sup>ère</sup> phase+2<sup>ème</sup> phase (droite)

L'échantillon M3 est polyphasique constitué de trois aluminium phosphate hydraté :

- l'aluminium phosphate hydraté, de formule  $\text{AlPO}_4(\text{H}_2\text{O})$ ,
- La variscite-2O, de formule  $\text{AlPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  et
- l'aluminium phosphate hydraté de formule  $\text{AlPO}_4 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$ .

#### 4. Conclusion

Nos analyses ont montré que le kaolin commercial de Bamako étudié est constitué de kaolinite 1md, d'halloysite et de silice. Sans avoir calciné le kaolin et sans agent structurant, nous avons pu synthétiser simultanément les aluminophosphates (mono, di, etc.) hydratés à partir du kaolin commercial étudié, de l'acide phosphorique et de l'eau distillée.

#### Références

- [1] - T. KATO, T. TOYOOKA, Y. IBUKI, S. MASUDA, M. WATANABE and Y. TOTSUKA, *Genes and Environment*, 39 (12) (2017)
- [2] - Association Européenne du kaolin, [www.mi-france.fr/doc/01\\_FR\\_Kaolin\\_fact\\_sheet.pdf](http://www.mi-france.fr/doc/01_FR_Kaolin_fact_sheet.pdf)
- [3] - H. GRAH, *Beauté soins peau*, Ed. ROOTS, N°19 (2017)
- [4] - Journées minières et pétrolières du Mali, (2011), <http://dngm.org>
- [5] - E. A. HILDEBRANDO, C. G. B. ANDRADE, C. A. FERREIRA da R. JUNIOR, R. S. ANGELICA, F. R. V. DIAZ and R. de F. NEVES, "Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminium", *Materials research*, (2014)

- [6] - A. R. LOIOLA, J. C. R. A. ANDRADE, J. M. SASAKI and L. R. D. SILVA, "Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener", *Journal of colloid and interface science*, N°367 (2012) 34 - 49
- [7] - Q. MIA, Z. ZHOU, J. YANG, J. LU, S. YAN and J. WANG, "Synthesis of NaA zeolite from kaolin source", *Frontiers of chemical engineering in China*, Vol. 3, N°1 (2009) 8 - 11
- [8] - C. DRIDI and L. YUCEF, *LARHYSS Journal*, 13 (3) (2016) 7 - 22
- [9] - N. CAPONI, G. C. COLLAZZO, S. L. JAHN, G. L. DOTTO, M. A. MAZUTTI and E. L. FOLETTI, *Materials Research*, 20 (2) (2017) 1516 - 1439
- [10] - I. M. GANDIDI, M. D. SUSILA and H. RUSTAMAJI, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Volume 160, conference 1, (2018)
- [11] - R. XU, W. PANG, J. YU, Q. HUO and J. CHEN, "Synthesis and structure", Ed. Wiley, (2007) 72 - 88
- [12] - SWANSON and FUYAT, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 3*, (1953) 539, ICSD reference code 00-005-0490 (1935) 35, ICSD reference code 01-074-1022
- [13] - D. SAMAKE, F. THOMAS, M. PLEA, J. M. GRENECHE, C. POINSIGNON, J. L. DEBIONNE and L. CHARLET, "A natural nanokaolinite clay from Marakabassi (Mali) for chromium (III) removal in tanning effluents : I. Structure and surface characterization", *SOACHIM*, N°034 (2012)
- [14] - I. D. M. ROBERTSON and R. A. EGGLETON, "Weathering of granitic muscovite to kaolinite and of plagioclase-derived kaolinite to halloysite", *Clays and clay minerals*, Vol. 39, N° 2 (1991) 113 - 126
- [15] - N. LIEWIG, M. RAUTUREAU et C. GOMES, "Les argiles et la santé humaine : D'hier à aujourd'hui", *Etude et Gestion des Sols*, Vol. 19, 3 et 4 (2012) 267 - 277
- [16] - S. PAIN, F. CHAVANT, L. V. TERRIER, C. L. CHEBASSIER, O. COLIN, B. FAUCONNEAU and M. C. P. POCHAT, *Thérapie*, 72 (1) (2017) 158 - 159
- [17] - Y. ZHAO, E. ABDULLAYEV, A. N. VASILIEV and Y. M. LVOV, "Halloysite nanotubule clay for efficient water purification", *Journal of Colloid and Interface Science*, 406 (2013)