

**CARACTÉRISTIQUES MINÉRALOGIQUES ET NANOMORPHOLOGIQUES  
DE DEUX ARGILES DE ZONE LATÉRITIQUE CAMEROUNAISE ET LEUR INFLUENCE  
SUR LES PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES—MAITRES CAOUTCHOUC—ARGILE**

**D. NJOPWOU\***

**RESUME**

L'étude porte sur deux échantillons d'argiles, représentatifs des formations superficielles de deux gisements camerounais situés l'un à Bomkoul (Littoral) et l'autre à Balengou (Ouest).

L'exploitation des résultats d'analyses chimiques, radiocristallographiques et thermiques différentielles montre que le matériau de Bomkoul est à base de kaolinite (65 %) alors que celui de Balengou est essentiellement constitué d'halloysite (70 %). Un enrichissement par classification granulométrique porte ces teneurs respectivement à 82 % et 90 % dans la fraction granulométrique inférieure à 2 $\mu$ m.

Au M.E.B., l'argile de Bomkoul présente un aspect feuilleté alors que celle de Balengou se présente soit sous forme de bâtonnets trapus juxtaposés, soit sous forme "d'oursins" de bâtonnets plus ou moins enchevêtrés. Au M.E.T., les particules d'argiles de Bomkoul sont sous forme de plaquettes hexagonales alors que celles du matériau de Balengou sont essentiellement tubulaires.

Cette différence de morphologie des particules argileuses se ressent aux essais de renforcement par voie humide du caoutchouc naturel par l'argile où le mélange-maitre caoutchouc-halloysite donne une résistance au déchirement supérieure à celle du mélange-maitre caoutchouc-kaolinite.

\* Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée  
Faculté des Sciences B.P. 812 Yaoundé (Cameroun)

## SUMMARY

Two representative clays samples of upper formations of two cameroonian clay deposits, one from Bomkoul (Littoral) and the other from Balengou (West), are studied.

The exploitation of the results of chemical, X-rays and differential thermal analyses shows that the Bomkoul material is essentially formed with kaolinite (65 %) whilst the Balengou material contains mainly halloysite (70 %). Enrichment by granulometric classification brings these clay contents respectively up to 82 and 90 % in the granulometric fraction less than 2  $\mu\text{m}$ .

Examined with S.E.M., the Bomkoul clay appears as leaflets, whereas the Balengou clay presents either short rods compacted together or elongated rods disposed in form of sea-urchin. Viewed under T.E.M., the Bomkoul clay particles have the form of the small hexagonal plates while the Balengou clay particles are essentially tubular.

This difference in the morphology of clay particles is apparent in the tests of wet strengthening of natural rubber with clay in which the rubber-halloysite masterbatch exhibits a tearing-resistance higher than that of the rubber-kaolinite masterbatch.

## INTRODUCTION

Les applications scientifiques et technologiques des argiles sont très nombreuses et dépendent pour la plupart non seulement de la structure et des propriétés spécifiques de l'espèce argileuse considérée mais aussi et souvent de sa minéralogie locale c'est-à-dire des minéraux ou impuretés qui lui sont associées, et susceptibles de modifier certaines de ses propriétés. Or pour un même type d'argile, les impuretés varient d'une région du globe à l'autre ; il s'en suit que les traitements que doit subir le matériau argileux pour la même application varieront également.

Ces observations nous ont amené à entreprendre une étude globale des matériaux argileux camerounais, en vue de leur éventuelle utilisation scientifique ou technologique.

L'exposé que nous présentons ici est relatif aux résultats d'une étude menée sur deux échantillons d'argiles provenant de deux gisements situés en zone d'altération latéritique camerounaise. Il s'agit d'une part du gisement de Bomkoul, situé aux coordonnées géographiques 4°06'N et 9°48'E, à 17 km au Nord-Est de la ville de Douala (Province du Littoral) et d'autre part du gisement de Balengou situé aux coordonnées géographiques 4°06'N et 10°06'E, à 6 km au Nord-Ouest de la ville de Bazou (Province de l'Ouest). La description de ces gisements a été réalisée dans une précédente étude (Njopwouo, 1984). Pour des raisons d'accessibilité et de facilité d'exploitation, notre étude a porté sur les formations ou couches argileuses superficielles à bariolage rouge-gris-jaune dans le gisement de Bomkoul et à bariolage brun-clair, rose-rougeâtre dans celui de Balengou. Les échantillons de matériaux correspondants à ces formations sont respectivement désignés par Bo<sub>1</sub> et Ba<sub>1</sub>.

Les résultats décrits ici concernent les caractéristiques minéralogiques des matériaux, les caractéristiques nanomorphologiques des phases argileuses et les essais d'utilisation de ces phases comme charge de renforcement dans le caoutchouc naturel.

## ETUDE MINERALOGIQUE

Les diverses phases minérales présentes dans nos échantillons ont été identifiées sur matériau séché à l'air et broyé, par :

a) l'analyse des diffractogrammes X réalisés sur un appareil opérant par réflexion ou des spectres X Seeman-Bohlin sur film, obtenus par transmission dans une chambre de Guinier de Wolf IV (Njopwouo et Wandji, 1982).

b) l'exploitation des thermogrammes d'analyse thermique différentielle, réalisés dans l'atmosphère ambiante sur un analyseur thermique à composants indépendants (Njopwouo, 1984).

Les minéraux identifiés sont, compte non tenu de leurs teneurs, rassemblés dans le tableau 1.

Pour quantifier ces minéraux, nous avons pris en considération :

- les données d'analyses chimiques faites par fluorescence X qui permettent d'avoir les teneurs en éléments majeurs sous forme d'oxydes (Gowindaraju et Montanari, 1978),
- les données d'analyses thermogravimétriques qui donnent les teneurs en divers types d'eau (hydratation ou  $H_2O_h$ , constitution ou  $H_2O_c$ ) des minéraux argileux,
- les données relatives aux dosages du soufre et du fer ferreux dans le matériau de Bomkoul qui contient des minéraux renfermant ces éléments.

Toutes ces analyses ont été réalisées sur les matériaux bruts, séchés et broyés à  $100 \mu m$  et sur la fraction granulométrique inférieure à  $2 \mu m$ , obtenue par sédimentation suivant la loi de Stokes en solution aqueuse dispersante à 1 % d'ammoniaque. Cette fraction, caractérisée de fine, est symbolisée par  $B\ddot{o}_1$  pour Bomkoul et  $B\ddot{a}_1$  pour Balengou.

Une fois toutes les données analytiques acquises (tableau 2) et connaissant les formules des minéraux présents (tableau 1), les calculs et bilans minéralogiques sont effectués sur la base de l'équation (Njopwouo, 1984) :

$$T_a = \sum_{i=1}^n M_i \cdot P_i(a)$$

où  $T_a$  = teneur en % de l'élément a dans le matériau

$M_i$  = teneur en % du minéral i dans le matériau

$P_i(a)$  = proportion de l'élément a dans le minéral i.

Les résultats obtenus et consignés dans le tableau 3 montrent que la kaolinite est le minéral de base du matériau de Bomkoul avec une teneur de 65,32 % tandis que l'halloysite constitue le minéral essentiel du matériau de Balengou (70,41 %).

Les fractions fines  $B\ddot{o}_1^*$  et  $B\ddot{a}_1^*$  se sont enrichies en minéral argileux de base (82,09 % de kaolinite pour  $B\ddot{o}_1^*$  et 89,71 % d'halloysite pour  $B\ddot{a}_1^*$ ) avec un taux d'enrichissement respectif de 25,7 % et 27,4 %. Cet enrichissement semble dû principalement à une élimination importante du quartz. Les indéterminés correspondent aux substances non facilement caractérisables par les techniques mises en oeuvre dans notre étude.

Tableau 1 : Minéraux présents dans les matériaux étudiés.

Matériau de Bonkoul (Bo <sub>1</sub> )			Matériau de Balengou (Ba <sub>1</sub> )		
Minéral	Formule idéale	Techniques d'identification utilisées	Minéral	Formule idéale	Techniques d'identification utilisées
Kaolinite	Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	RX, ATD	Halloysite	Si <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> .xH <sub>2</sub> O	RX, ATD
Quartz	SiO <sub>2</sub>	RX	Quartz	SiO <sub>2</sub>	RX
Palygorskite	Si <sub>8</sub> (Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	RX, ATD	Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>	RX, ATD
Illite	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	RX	Feldspaths-plagioclases	(K <sub>x</sub> Na <sub>y</sub> Ca <sub>z</sub> )(Si <sub>u</sub> Al <sub>v</sub> )O <sub>8</sub>	RX
Microcline	KS <sub>2</sub> AlO <sub>8</sub>	RX	Maghémite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ	RX
Montmorillonite	Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (Al <sub>2-2n</sub> Mg <sub>n</sub> )(OH) <sub>2</sub> Na <sub>n</sub> .nH <sub>2</sub> O	RX	Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	RX
Goethite	FeO.OH	RX, ATD			
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	RX			
Ilménite	FeTiO <sub>3</sub>	RX			
Anatase	TiO <sub>2</sub>	RX			

Tableau 2 : Composition chimique des matériaux (tr = traces ; - = néant ; nd = non déterminé).

Echantillons	Oxydes (Z)											P.F.	Total	H <sub>2</sub> O <sub>h</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>c</sub>	FeO
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S						
Bo <sub>1</sub>	48,01	27,41	7,34	2,34	0,12	0,06	0,31	0,41	0,02	0,03	13,86	99,89	2,19	9,82	0,21	
Ba <sub>1</sub>	48,34	28,63	3,19	0,41	tr	0,03	0,03	0,02	0,03	nd	18,95	99,63	6,02	8,98	nd	
Bo <sub>1</sub>	41,34	33,54	7,47	1,41	tr	0,05	0,15	0,26	0,04	nd	15,45	99,71	2,21	11,50	nd	
Ba <sub>1</sub>	39,70	35,80	4,45	0,30	tr	0,02	-	0,02	0,03	nd	19,68	100,00	5,10	11,80	nd	

Tableau 3 : Composition minéralogique des matériaux étudiés (- = néant).

Matériel de Bonkoul											
Minéraux (Z)	kaolinite	quartz	goethite	illite	anatase	palygorskite	microcline	ilménite	montmoril.	pyrite	ibdét.
Echantillons											
Bo <sub>1</sub>	85,32	14,08	7,90	2,88	2,15	2,00	0,43	0,36	0,24	0,06	4,47
Bo <sub>1</sub>	82,09	1,03	8,30	2,20	1,41	0,87	-	-	0,19	-	3,32

Matériel de Balengou							
Minéraux (Z)	halloysite	quartz	gibbsite	maghémite + hématite	feldspaths	anatase	indéterminés
Echantillons							
Ba <sub>1</sub>	70,41	18,04	4,69	3,19	0,53	0,41	2,36
Ba <sub>1</sub>	89,71	0,11	3,63	4,45	-	0,10	1,50

Tableau 4 : Propriétés mécaniques des vulcanisats.

Propriétés Charges	dureté shore à 30 s	modulus (MPa)		résistance à la rupture (MPa)	allongement à la rupture (%)	résistance au déchirement avec entaille = 1 mm (daN/cm)
		100 %	300 %			
$\bar{x}$ Bo <sub>1</sub>	65	2,23	7,37	25,1	550	31,2
$\bar{x}$ Ba <sub>1</sub>	62	2,11	7,39	23,6	580	72,5
LCNK*	68	2,09	6,28	24,2	600	94,2
LCMS*	67	2,73	8,09	25,1	560	90,3
Noir SRF	60	2,50	8,40	26,7	650	95,0

## ETUDE NANOMORPHOLOGIQUE

Les examens nanomorphologiques des phases argileuses ont été réalisés au microscope électronique à balayage (M.E.B) sur matériau sec en morceau massif et au microscope électronique à transmission (M.E.T) sur matériau sec broyé mis en suspension et déposé sur lame de cuivre puis séché.

Au M.E.B., le matériau de Bomkoul présente généralement un paysage argileux à aspect feuilleté (fig.1,a) alors que le matériau de Balengou présente à faible grandissement un paysage alvéolaire (fig.1,b) qui à fort grandissement est constitué de bâtonnets d'hallowysite plus ou moins enchevêtrés disposés sous forme "d'oursins" et tapissant les parois des alvéoles (fig.1,c) ; aux endroits plus gibbsitiques, on observe à faible grandissement un aspect cotonneux qui à fort grandissement est constitué de bâtonnets d'hallowysite trapus juxtaposés (fig.1,d) ; le paysage argileux est parfois dans ce cas jonché de particules de gibbsite qui semblent alors agir comme un inhibiteur de croissance des particules argileuses.

Au M.E.T., le matériau de Bomkoul est essentiellement constitué de plaquettes hexagonales de kaolinite avec un diamètre du cercle circonscrit à l'hexagone variant de 0,05 à 0,40  $\mu\text{m}$  (fig.1,e) ; quant à l'argile de Balengou, elle est constituée d'un mélange de particules tubulaires de longueur variant de 0,10 à 0,75  $\mu\text{m}$  et de diamètre variant de 0,02 à 0,14  $\mu\text{m}$  et de particules plus ou moins nuciformes de 0,20  $\mu\text{m}$  de diamètre (fig.1,f).

## ETUDE DES MELANGES-MAÎTRES CAOUTCHOUC-ARGILE

A la suite des travaux de Giger et Liponski (1957), Giger et Fournier, tous, réalisés au Vietnam et de ceux de Loyer et Joret (1975) effectués en Côte d'Ivoire, nous nous sommes demandés s'il n'était pas également possible de rechercher parmi les argiles camerounaises celles susceptibles de remplacer le noir de carbone jusqu'ici utilisé dans le renforcement du caoutchouc naturel. Ainsi nous avons entrepris, entre autres essais de valorisation des argiles que nous étudions, ceux relatifs à leur utilisation par voie humide comme charge renforçatrice dans le caoutchouc naturel.

Les mélanges caoutchouc-argile ou mélanges-maîtres sont réalisés par cofloculation d'une suspension d'argile dans l'eau et du latex liquide, en milieu acide et en présence d'un antioxydant, suivie du crépage et du séchage du coagulum obtenu (Njopwouo, 1984). Nos mélanges ont été préparés avec la suspension de la fraction argileuse de granulométrie inférieure à 2  $\mu\text{m}$  et à 65 % en poids de charge par rapport au caoutchouc sec. Aux fins de comparaison, des essais ont également été réalisés avec une argile hallowysique de Mussaka, LCMK\* (Sud-Ouest du Cameroun) et une argile kaolinique de Missellelé, LCMS\* (Sud-Ouest du Cameroun). Enfin, afin de situer les performances des mélanges-maîtres obtenus par rapport à celles du caoutchouc chargé au noir de carbone, un matériau chargé au noir SRF (basse structure) a été confectionné dans les mêmes conditions de prévulcanisation que les mélanges à l'argile. Pour chaque mélange, l'optimum sur plaque à 160°C pour T<sub>c</sub><sup>90</sup> a été réalisé.

Les résultats des essais mécaniques effectués sur les vulcanisats et consignés dans le tableau 4 montrent que les valeurs de dureté, des modules, de la résistance et de l'allongement à la rupture sont dans l'ensemble acceptables avec des valeurs de dureté assez élevées pour les mélanges à l'argile de Mussaka et à l'argile de Missellelé.

Les résultats relatifs aux essais de résistance au déchirement méritent plus d'attention car si cette propriété entre autres a été bonne pour les mélanges à l'argile rouge du Vietnam avec 85 et 105 daN/cm respectivement pour 50 et 100 % de charge (Giger et Fournier, 1957), elle constitue le principal facteur négatif pour l'utilisation de l'argile ivoirienne expérimentée par Loyen et Joret (1975) et qui donne 55 daN/cm pour 62,5 % de charge. Pour nos matériaux la résistance au déchirement est faible pour le mélange avec l'argile de Bomkoul (31,2 daN/cm), moyenne et acceptable pour le mélange avec l'argile de Balengou (72,5 daN/cm), bonne avec l'argile de Missellelé (90,3 daN/cm) et excellente pour le mélange à l'argile de Mussaka (94,2 daN/cm).

L'examen des nanographies des argiles de Mussaka et de Missellelé montre que la première est constituée de tubes d'halloysite comme l'argile de Balengou et la seconde de plaquettes hexagonales de kaolinite comme l'argile de Bomkoul (Njopwouo, 1984). Cependant les tubes d'halloysite de Mussaka ont des dimensions plus petites (longueur de 0,04 à 0,30  $\mu\text{m}$  et diamètre de 0,02 à 0,12  $\mu\text{m}$ ) par rapport à celles de l'halloysite de Balengou (longueur de 0,10 à 0,75  $\mu\text{m}$  et diamètre de 0,02 à 0,14  $\mu\text{m}$ ) ; de même les plaquettes hexagonales de kaolinite de Missellelé sont plus petites (diamètre du cercle circonscrit variant de 0,04 à 0,20  $\mu\text{m}$ ) que celles de la kaolinite de Bomkoul (diamètre du cercle circonscrit variant de 0,05 à 0,40  $\mu\text{m}$ ). Lorsqu'on prend en considération cette étude comparée des nanographies et les valeurs de la résistance au déchirement, deux facteurs semblent prévaloir dans le procédé de renforcement utilisé : la morphologie des particules de charge (les particules tubulaires sont plus renforçatrices que les particules plates hexagonales) et les dimensions des particules de charge (à morphologie identique, les particules de dimensions plus petites sont plus renforçatrices).

Si le facteur dimensionnel est une évidence puisqu'il a été à l'origine même de l'utilisation du noir de carbone comme charge renforçatrice dans le caoutchouc, et reste le facteur principal à la base du pouvoir renforçateur remarquable de l'argile kaolinique rouge du Vietnam (Giger et Liponski, 1957), le facteur morphologique a rarement été évoqué, pourtant on voit bien ici qu'à longueurs des tubes d'halloysite et diamètres des plaquettes de kaolinite commensurables (halloysite de Balengou et kaolinite de Bomkoul d'une part, halloysite de Mussaka et kaolinite de Missellelé d'autre part), l'halloysite est plus renforçatrice que la kaolinite.

Ce remarquable pouvoir renforçateur de l'halloysite tubulaire peut s'expliquer par des considérations structurales et orientationnelles.

Structuralement la formation des tubes d'halloysite se fait par enroulement des feuillets le long de l'axe b du cristal (Kulbicki, 1954) si bien que la face présentée à l'extérieur, probablement la



face hydroxylée, serait plus réactive et permettrait aux particules de mieux adhérer au caoutchouc. Par ailleurs les tubes d'hallowysite sont creux (Bates et autres, 1950) et peuvent pendant la cofloculation engloutir de très fines particules de caoutchouc, qui les rendraient plus résistants. Enfin l'absence d'arêtes vives sur les particules d'hallowysite améliorerait également leur adhérence au caoutchouc.

L'orientation des tubes est à prendre également en considération et permettrait en particulier d'expliquer la variabilité des résultats de certains essais mécaniques. En effet, si les tubes sont disposés parallèlement dans le matériau, sa résistance au déchirement par exemple, avec entaille parallèle à la direction d'allongement des tubes, sera faible ; par contre lorsque les tubes sont enchevêtrés, le matériau résistera mieux au déchirement.

#### CONCLUSION

Du point de vue minéralogie et nanomorphologie, les matériaux considérés sont à base de kaolinite à particules en plaquettes hexagonales pour l'argile de Bomkoul et à base d'hallowysite à particules tubulaires pour l'argile de Balengou. Une classification granulométrique porte les teneurs de ces argiles respectivement de 65 à 82% et de 70 à 90% dans la fraction fine, de granulométrie inférieure à  $2\mu\text{m}$

Utilisées par voie humide pour le renforcement du caoutchouc naturel, les fractions fines de ces argiles donnent des mélanges-mâtres dont la résistance au déchirement semble dépendre non seulement des dimensions mais aussi de la nanomorphologie des particules de charge, les particules tubulaires d'hallowysite étant plus renforçantes que les plaquettes hexagonales de kaolinite.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent qu'il existe bien au Cameroun des argiles susceptibles d'être utilisées comme charge semi-renforçatrice dans le caoutchouc; cependant une étude statistique, menée sur un grand nombre d'échantillons d'argiles de nature et origines diverses, devrait permettre de tirer une conclusion définitive sur les facteurs de renforcement par voie humide du caoutchouc naturel par ces argiles.

## REFERENCES

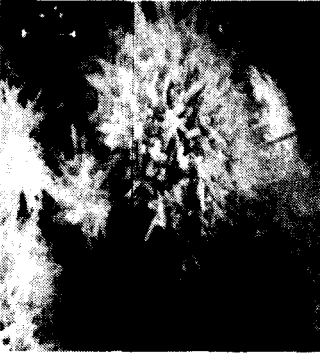
- BATES T.F., HIDEBRAND F.A. and SWINEFORD A., 1950 - Morphology and structure of endellite and halloysite. *Amer. Min.*, 35, 463-484.
- GIGER F., LIPONSKI M., 1957 - Mélanges-maîtres de caoutchouc et d'argiles. I. Description et Préparation, *Rev. Gén. Caoutchouc*, 34, 473-477.
- GIGER G., FOURNIER P., 1957 - Mélanges-maîtres de caoutchouc et d'argiles. II. Propriétés des mélanges-maîtres à base d'argile rouge. *Rev. Gén. Caoutchouc*, 34, 691-698.
- GOVINDARAJU K., MONTANARI R., 1978 - Routine performance of a matrix-correction free X-ray fluorescence spectrometric method for rock analysis. *X-ray spectro.*, 7, n° 3, 148-151.
- KULBICKI G., 1954 - Diagrammes de diffraction électronique de monocristaux de kaolinite et d'halloysite et observations sur la structure de ces minéraux. *C.R. Acad. Sc.*, 239, 2405-2407.
- LOYEN G., JORET M., 1975 - Mélange-maître caoutchouc naturel-argile préparé au stade latex. *Rev. Gén. Caout. Pl.*, 12, 903-906.
- NJOPWOUO D., 1984 - Minéralogie et Physicochimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel. Thèse Doctorat d'Etat, Fac. Sci. Yaoundé, 300 p.
- NJOPWOUO D., WANDJI R., 1982 - Un gisement d'halloysite à Balengou (Ouest Cameroun). *Rev. Sc. Tech.*, 2, 41-54.



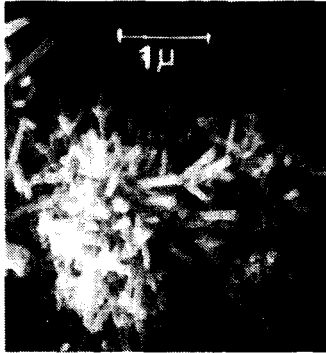
a. Aspect feuilleté de l'argile de Bomkoul  $Bo_1$  (M.E.B.)



b. "Alvéoles oursineux" de l'argile de Banlengou  $ba_1$  (M.E.B.)



c. "Oursins" d'halloysite de Banlengou (M.E.B.)



d. Batonnets trapus d'halloysite de Balengou (M.E.B.)



e. Plaquettes hexagonales de la kaolinite de Bomkoul  $Bo_1$  (M.E.T.)



f. Particules tubulaires de l'halloysite de Belengou  $Ba_1$  (M.E.T.)