

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF- M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° : ...../2019



DOMAINE: Science de Matière

FILIERE: Chimie

OPTION: Chimie Organique

**Mémoire**  
**présenté pour l'obtention du diplôme**  
**de Master Académique**

Présenté Par: M<sup>me</sup>. Ahlam KERMICHE  
M<sup>elle</sup>. Amel KRAA

**Thème**

**Étude et caractérisation d'une argile  
algérienne échangée et pontée par un  
macrocation  $Al_{13}$**

**Soutenu le: 11/09/2019**

**Soutenu devant le jury composé de:**

Mr. Nadir DEGHEFEL	MCB - Université de M'sila	Président
Mr. Azzedine MELOUKI	MAA - Université de M'sila	Rapporteur
Mr. Abdelbaki REFFAS	MCA - Université de M'sila	Examineur

**Année universitaire: 2018/2019**

## **DEDICACES**

*Je dédie ce mémoire à ...*

*A mes très chers parents*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, jusqu'au jour-là. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.*

*A mes très chères sœurs*

*A mon très cher frères*

*A mon très cher mari*

*A toute ma famille*

*A mon cher fils IlyesAbderrahman*

*Ton soutien moral, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études.  
Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour.*

*A tous et à toutes mes cher(e)s ami(e)s  
A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.*

**AHLAM...**

## *Dédicace*

*Je tiens à remercier en premier lieu dieu le tout puissant qui m'a donné le courage et la patience et qui a éclairé mon chemin pour achever ce travail.*

*Je tiens à remercier profondément mes*

*Chères parents qui m'ont toujours encouragé et poussé à réussir, pour tout ce qu'ils m'ont donné, leur aide éternel et leur amour.*

*Mes frères yassine , Ahmed*

*Mes sœurs Hayat, Djohaina, chaïma*

*Amel...*



## **Remerciements**

*Tout d'abord, louange à « Allah » qui nous a guidé sur le droit chemin tout au long du travail et nous a inspiré les bons pas et les justes reflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aurait pu aboutir.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de chimie et physique du département de chimie et physique de la faculté des sciences de l'université Mohammed Boudiaf - M'sila, mes plus grande gratitude va à l'encadreur, **Monsieur Azzedine Melouki** pour sa disponibilité et la confiance qu'elles nous accordées.*

*Nous s'expriment toutes mes reconnaissances à **Monsieur Nadir Dagfel** pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire, que **Monsieur Arioa. N** chef de labo de chimie. Trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail **Monsieur Abdelbaki Reffas**, professeur à l'université de M'sila. Que **Monsieur Zehghough. D**, professeur à l'université de M'sila.*

*Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce modeste mémoire.*

# RESUME

En Algérie, plusieurs gisements d'argile sont exploités industriellement, à l'Ouest, les montmorillonite de Maghnia et de Mostaganem, à l'Est, les kaolins de DjebelDebbagh (Guelma), et de Mila sont de moindre importance. Les argiles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles sont employées dans différents domaines (céramique, peinture, pharmacie, ... etc.). Cependant pour des applications techniques, les argiles doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation.

Dans la première étape, notre travail a été concentré sur l'étude bibliographique sur la minéralogie, structure et propriété chimiques des argiles et l'organisation texturale et morphologiques des matériaux argileux.

La seconde étape sera consacrée aux études de matériaux argileux, leurs purifications par différents procédés chimique ( $H_2O_2$ , NaCl,  $AlCl_3$ .....), et une caractérisation physicochimique.

Une troisième étape, basé sur les résultats des tests d'analyses.

Mots clés :

**Argile, montmorillonite, purification, Caractérisation, testes d'analyse.**

# ABSTRACT

In Algeria, several deposits of clay are used industrially in the West, montmorillonite Maghnia and Mostaganem, east, kaolins Djebbel Debbagh (Guelma), and Mila are of lesser importance. Clays are characterized by a high capacity of adsorption, ion exchange and swelling as well as rheological properties. They are used in different areas (ceramics, painting, pharmacy.....). However for technical applications, clays should be subject to a suitably adapted to the requirements of their use.

In the first step, our work was concentrated on the literature study on the mineralogy, structure and chemical property of the organization and clay textural and morphological properties of clay materials.

The second step will be devoted to studies of clay materials, their purification by various chemical processes ( $H_2O_2$ , NaCl,  $AlCl_3$ ,.....), and physicochemical characterization.

A third step, based on the test analysis result.

Keywords:

**Clay, montmorillonite, purification, characterization, test analysis.**

## ملخص

في الجزائر، تستغل العديد من المناجم الطين صناعيا، في الغر بنجد المونوميو نيتيمغنية ومستغانما لشر قنجدكاو لينجبلد باغبالمتموميلته وهي أقل أهمية. تتميز الطين بقدر امتصاص عالية، تبادل أيوني، التضخم وكذلك الخصائص الولوجية المميزة. يتم استخدامها في مجالات مختلفة (السيراميك، الرسم، والصيدلة... الخ). لكن التطبيقات التقنية ينبغي أن تخضع الطين لتحضير يتم اشوب بشكلمناسب مع متطلبات استخدامها.

في المرحلة الأولى، يركز عملنا على دراسة فحوصات سمية تتضمن علماء المعادن، البنية والخصائص الكيميائية للطين والتنظيم الهيكلي للمورفولوجيا الطينية. هذا الدراسة تهدف لتعريف وتحديد خصائص معادن من مناخ جزائري لمعرفة العائلة التي تنتمي إليها الطين.

( $H_2O_2$ , NaCl,

المرحلة الثانية كرسندراس المعادن الطينية تصفيتها بواسطة العديد من المواد الكيميائية

(..... $AlCl_3$  ودراسة الخصائص الفيزيوكيميائية

الخطوة الثالثة، أساسها نتائج اختبار التحليل.

الكلمات المفتاحية:

الطين، المونومور يونيت، التنقية، الخصائص، اختبار التحليل.

# Liste Des Figures

## CHAPITRE I :

<b>Figure I.1 :</b> Eléments constitutifs du feuillet des argiles.....	<b>02</b>
<b>Figure I.2 :</b> Représentation structurale de la montmorillonite .....	<b>03</b>
<b>Figure I.3 :</b> Représentation de la structure lamellaire de la montmorillonite avec les cations hydratés interlamellaire .....	<b>08</b>
<b>Figure I.4 :</b> Courbes ATD de différentes montmorillonites .....	<b>11</b>
<b>Figure I.5 :</b> Courbes ATG de montmorillonites.....	<b>12</b>
<b>Figure I.6 :</b> Représentation schématique d'intercalation de macrocations .....	<b>17</b>
<b>Figure I.7 :</b> Structure du macrocation $[Al_{13}]$ .....	<b>18</b>
<b>Figure I.8 :</b> description schématique d'une insertion de piliers d'aluminium cas d'une montmorillonité échangée par $Al_{13}$ , $d_1 = 12.6 \text{ \AA}$ , $d_2 = 18.6 \text{ \AA}$ .....	<b>20</b>

## CHAPITRE II :

<b>Figure II.1 :</b> Les appareils utilisés pour l'ATG.....	<b>28</b>
<b>Figure II.2 :</b> Les appareils utilisés pour la DRX.....	<b>30</b>

## CHAPITRE III :

<b>Figure III.1 :</b> Spectre d'ATG de l'argile brute de Hammam Boughrara .....	<b>39</b>
<b>Figure III.2 :</b> Spectre d'ATG de Mt-Na de Hammam Boughrara .....	<b>39</b>
<b>Figure III.1 :</b> Spectre d'ATG de Mt- $Al_{13}$ de Hammam Boughrara .....	<b>40</b>
<b>Figure III.4 :</b> Specter DRX de l'argile brute de Hammam Boughrara .....	<b>42</b>
<b>Figure III.5 :</b> Specter DRX de Mt-Na de Hammam Boughrara .....	<b>44</b>
<b>Figure III.6 :</b> Specter DRX de Mt- $Al_{13}$ de Hammam Boughrara .....	<b>46</b>
<b>Figure III.7 :</b> Superposition de DRX de 1: Argile brute, 2 : Mt-Na, 3 : Mt- $Al_{13}$ .....	<b>48</b>

# Liste des Tableaux

## CHAPITRE I

<b>Tableau I.1</b> : Composition chimique de quelques bentonites .....	05
<b>Tableau I.2</b> : Taux d'impuretés en(%) .....	05
<b>Tableau I.3</b> : Principales bandes caractéristiques d'une silice.....	14
<b>Tableau I.4</b> : Principales raies obtenues par DRX des argiles du nord- ouest Algérien.....	15

## CHAPITRE II

<b>Tableau II.1</b> : Méthodes d'analyses des éléments à doser .....	27
--	----

## CHAPITRE III

<b>Tableau III.1</b> : Composition chimique de l'argile brute de Hammam Boughrara.....	34
<b>Tableau III.2</b> : Résultats de l'analyse chimique .....	36
<b>Tableau III.3</b> : Composition chimiques des 3 types d'échantillons.....	36
<b>Tableau III.4</b> : Rapports atomiques [Cations/Si], avant et après échange avec [Al <sub>13</sub> ] .....	37
<b>Tableau III.5</b> : Résultats de l'analyse thermogravimétrique.....	38
<b>Tableau III.6</b> : Valeurs des différentes raies caractéristique de l'argile brute de Hamam Boughrara .....	43
<b>Tableau III.7</b> : Valeurs des différentes raies caractéristique de Mt-Na de Hamam Boughrara .....	45
<b>Tableau III.6</b> : Valeurs des différentes raies caractéristique de Mt-Al <sub>13</sub> de Hamam Boughrar. ....	47
<b>Tableau III.9</b> : Valeurs des distances interfoliaires d <sub>001</sub> (échantillons séchés sous étuve à 80°C, pendent 24h).....	48

## Liste des abréviations :

**ATD** : Analyse thermique différentielle.

**ATG** : Analyse thermique gravimétrique.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**Mt** : Montmorillonite.

**Mt-Na** : Montmorillonite sodique.

**Mt-Al** : Montmorillonite à piliers d'aluminium.

**T** : Température.

**%** : Pourcentage.

**min** : minute.

**C°** : Degré Celsius.

**CEC** : capacité d'échange cationique.

**EA** : Emission Atomique.

**AA** : Absorption Atomique.

**ICP** : Emission Atomique dans un Plasma.

**Tr/min** : tour par min.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

**n** : L'ordre de la diffraction (nombre entier).

**d** : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée  
Conventionnellement par les indices de Miller *h, k, l*.

**$\theta$**  : Angle de diffraction (°).

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE I :

#### MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PRESENTATION DES ARGILES .....	01
I.1.1. Historique .....	01
I.1.2. Généralités et classification .....	01
I.1.3. Structure de la montmorillonite .....	03
a) Structure selon HOFMANN-ENDEL et WILM .....	03
b) Hypothèse d'EDELMANN-FAVJEE .....	04
I.1.4. Compositions chimiques de quelques bentonites .....	04
I.1.5. Formule chimique de la montmorillonite .....	06
– Quelques formules chimiques de montmorillonites Echangées de Hamam Boughrara.....	06
I.2. PROPRIETES CARACTERISTIQUES DES ARGILES .....	07
I.2.1. Capacité d'échange .....	07
I.2.2. Capacité d'hydratation .....	08
I.2.3. Aptitude au gonflement.....	09
I.2.4. Formation de tamis moléculaire.....	09
I.2.5. Propriétés des smectites .....	10
I.3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MONTMORILLONITES.....	10
I.3.1. Comportements thermiques des montmorillonites .....	10
a) Analyse thermiques des différentielle .....	10
b) Analyse thermogravimétrique.....	12
I.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	13
I.3.3. Diffraction des rayons X.....	14
I.3.4. La microanalyse .....	15
I.4. LES ARGILES A PILIERS .....	16
Introduction .....	16
I.4.1. Préparation des argiles à piliers .....	16
a) Principe de préparation .....	16
b) Argiles à piliers d'aluminium .....	17

c)Influence du rapport molaire (OH/Al) .....	18
d) Mécanisme d'insertion de piliers d'aluminium.....	19
e) Effet de l'insertion d'insertion du macrocation $[Al_{13}]$ sur l'espace interfoliaire $d_{001}$ .....	19
I.4.2. Acidité des argiles à piliers .....	20
I.5. référence bibliographique .....	21

## **CHAPITRE II :**

### **CONDITIONS OPERATOIRES DE PURIFICATION**

#### **D'ANALYSE ET DE PONTAGE**

Introduction .....	23
II.1. Préparation de la montmorillonite purifiée non échangée .....	23
II.2. Préparation de la montmorillonite sodique.....	24
II.3.Pontage de la montmorillonite avec le macrocation $[Al_{13}]$ .....	26
II.4.Analyse des échantillons et caractérisation .....	26
II.4.1. Analyse chimique .....	26
a) Mise en solution.....	26
b) Analyse .....	26
II.4.2. Analyses thermiques .....	27
a) Principe .....	27
b) Condition opératoires.....	27
II.4.3.Diffraction des rayons X.....	28
a) Principe .....	28
b) Conditin opératoires.....	28
II.5. Conclusion .....	31
II.6.Références bibliographique .....	32

## **CHAPITRE III :**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS :**

III.1. ANALYSE CHIMIQUE .....	33
III.1.1. Détermination de la formule chimique de la montmorillonite de Hammam Boughrara .....	33
III.1.2. Détermination des compositions chimiques de Mt-Na et Mt-Al .....	36
III.1.3. Calcul des rapports atomique [cations / Si].....	36
III.1.4. Interprétations des résultats .....	37

III.2. Analyse thermogravimétrique .....	38
III.3. Diffraction des rayons X .....	41
a) Résultats .....	41
b) Interprétation .....	41
III.4. Evolution des distances interfoliaires.....	48
a) Résultats .....	48
b) Interprétation .....	48
III.5. Références bibliographiques .....	49
CONCLUSION GENERALE .....	50

## INTROUDUCTION GENERALE :

Une argile résulte essentiellement de la désintégration physique/mécanique et d'une transformation chimique des roches ignées et métamorphiques. A l'état naturel, l'argile appartient à la famille des aluminosilicates phylliteux appelés couracatmment les phyllosilies.

Les argiles sont caractérisées par des grains ayant une taille environ de 2  $\mu\text{m}$  qui s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins.

L'argile dite montmorillonite est un représentant caractéristique des aluminosilicates. il a plusieurs propriétés spéciales : grande surface spécifique, acidité superficielle, structure lamellaire, ce qui donne une capacité d'adsorption particulière, possibilité d'échange des ions interlamellaires. Ces propriétés rendent la montmorillonite apte à être utilisée comme catalyseur. Un avantage supplémentaire de la montmorillonite, est sa présence sur différents sites du monde comme matière naturelle. Celle que nous avons utilisée dans ce travail est une montmorillonite locale provenant du gisement de HAMMAM BOUGHRARA, qui est situé à 15 km au Nord-Est de la ville de MAGHNIA et à 3 km au Nord-Ouest du village de HAMMAM BOUGHRARA.

L'intérêt de cette étude réside dans la possibilité de conférer à des architectures silico-aluminatée déjà complexes. Le macrocation  $[\text{Al}_{13}]$  sert comme pilier pour renforce la stabilité thermique et mécanique du matériau, comme il peut conférer à ces microréacteurs un espace confiné permettant sûrement, comme on le verra, de stabilité structurale.

Les plan de travail adopté est comme suit :

Le premier chapitre, à caractère bibliographique, présenté en préambule a pour but la présentation des argiles, tout en rappelant ses diverses propriétés caractéristiques, ainsi que ses caractérisation physico-chimiques. Ce même chapitre comprend une description de quelques travaux déjà publiés, concernant l'insertion de piliers entre les feuillets d'argiles.

Le deuxième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux, où sont décrits les modes opératoires suivis et qui nous ont permis l'obtention de chaque type d'échantillon (montmorillonite brute, montmorillonite sodique et montmorillonite à piliers d'aluminium) ainsi que les techniques d'analyse de ces échantillons (Appareillage et conditions opératoires).

Dans le troisième chapitre sont exposés tous les résultats obtenus par voies expérimentales, suivi de leur interprétation respective.

Finalement, nous terminons par conclusion générale suivie par certaines recommandations.

# **CHAPITRE I**

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1. PRESENTATIONS DES ARGILES

### I.1.1 Historique :

L'argile fut découverte en 1888 à fort Benton, région de Roch-Creek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de bentonite lui fut donné par Knight [1] qui en publiait déjà une étude très complète. Son principal constituant est la montmorillonite, minéral dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvétat [2] pour désigner une argile plastique découverte à Montmorillon en France dans la Vienne. Elle fut officiellement reconnue en 1892.

La bentonite est un minerai friable à grains fins comme minéral prédominant, la montmorillonite (plus de 80%) associée à d'autres minéraux argileux comme la kaolinite, l'illite, le chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbonate.

### I.1.2. Généralités et classification :

Le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  est l'unité structurale de base des aluminosilicates. Leur enchainement peut conduire, par la mise en commun des atomes d'oxygènes occupant les sommets, à une structure tridimensionnelle dans laquelle on définit des canaux et des cavités : ce sont les téhosilicates auxquels appartiennent les zéolithes. Le remplacement fréquent de  $\text{Si}^{(\text{IV})}$  par  $\text{Al}^{(\text{III})}$  crée un déficit de charge, compensé par la présence de cations.

Les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  peuvent aussi s'enchaîner selon un arrangement bidimensionnel. La base des tétraèdres repose sur un plan, leur sommet disponible pointant toujours de la même cote de ce plan. D'autre part, il existe des couches octaédriques dans lesquelles un atome d'aluminium est entouré de six atomes d'oxygène ou de groupement hydroxyle, figure I.1

La composition de ces deux types de couches conduit alors à la structure bidimensionnelle des phyllosilicates, constituée de feuillets parallèles superposés.

Les argiles se définissent comme des phyllosilicates dont les particules ont généralement des dimensions inférieures à  $2\mu\text{m}$  et ayant un comportement particulier l'eau [3].

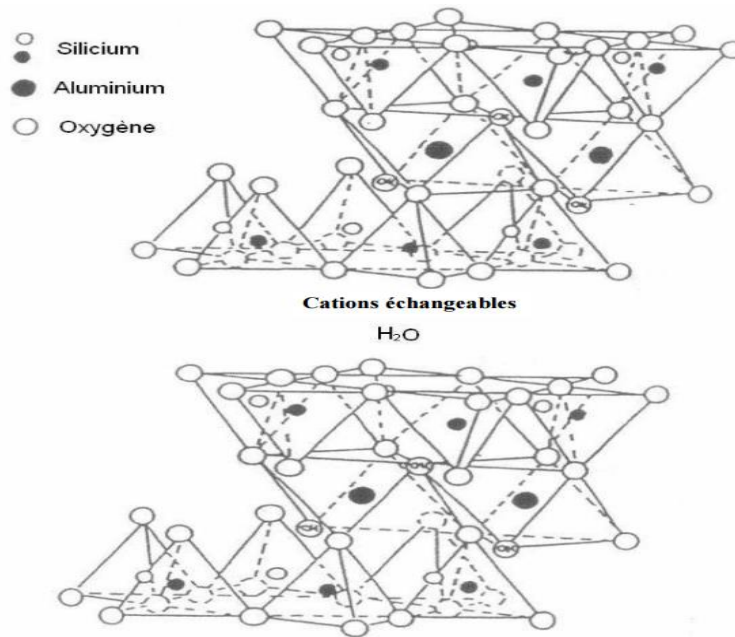


Figure.I.1 : *Eléments constitutifs du feuillet des argiles*

Les types d'empilements[4], le nombre de couches siliciques ou aluminiques dans le feuillet élémentaire ainsi que le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique, peuvent conduire à une classification de ces composés.

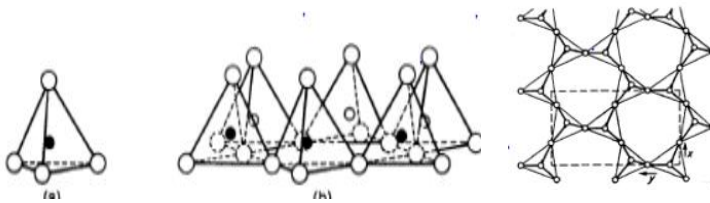
Ainsi, on peut distinguer trois types de phyllosilicates notés : (1 :1) feuillet de 7,2Å d'épaisseur résultant de la superposition d'une couche octaédrique AlO<sub>6</sub> et d'une couche tétraédrique (2 :1) feuillet de 9,5Å d'épaisseur dans lequel deux couches SiO<sub>4</sub> enserrant une couche octaédrique de AlO<sub>6</sub>, (voir figure I.2). (2 :1 :1) feuillet de 13,4 Å d'épaisseur dans lequel une entité de type (2 :1) est liée à une couche octaédrique.

Certains atomes de rayon ionique et de valence proches du silicium et de l'aluminium, souvent présents dans les milieux naturels de synthèse, se sont substitués en proportions variables lors de l'élaboration hydrothermale de ces matériaux.

Ainsi dans la couche octaédrique, le centre du motif peut être occupé par (Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>...ect). Lorsque deux sites octaédriques adjacents sur trois possibles sont occupés par des cations trivalents, on définit la couche comme 'dioctaédrique'. Lorsque les trois sites sont occupés par des cations divalents on parle alors de couches

‘trioctaédrique’. Dans ces deux cas la neutralité électrique est respectée .Mais des substitution de cation trivalent par des divalents telle que  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  sont observées (on obtient alors des montmorillonites),impliquant un déficit de charge positive. De plus, dans les couches tétraédriques,  $Si^{4+}$  peut être remplacé par  $Al^{3+}$ (beidellite), faisant ainsi apparaitre une charge négative excédentaire.

#### Enchainement tétraédrique



#### Enchainement Octaédrique

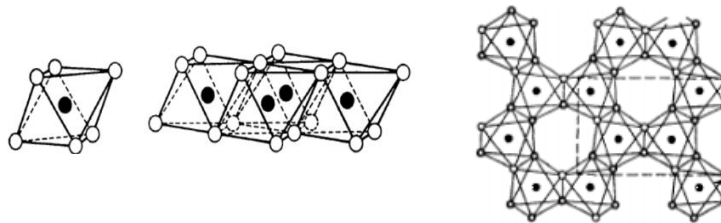


Figure.I.2 : Représentation structurale de la montmorillonite.

#### I.1.3. Structure de la montmorillonite :

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses .La plus connue est celle de Hofmann ,Endel et Wilm[5], revue par Maegdefrau, Hofmann [6], Marshall [7], Hendrichs[8].

##### a) Structure selon Hofmann ,Endel et Wilm [5] :

La montmorillonite est composée d'unités constituée de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique .

Elle sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont, par contre, leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par

liaisons de coordinence. Les hydroxyles de la couche octaédrique sont placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique. Le cristal anhydre présente une épaisseur de l'ordre de  $9,6 \text{ \AA}$ . Sa structure dérive de celle de la pyrophyllite. L'aluminium et, à un degré moindre, le phosphore peuvent remplacer le silicium dans la couche tétraédrique, tandis que le magnésium, le zinc et le nickel remplacent l'aluminium dans la couche octaédrique. L'électronéutralité de l'édifice est toujours rétablie par la présence de cations compensateurs présents entre les feuillets.

#### **b) Hypothèse de Edelman –Favejee :**

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [9] diffère surtout par le fait qu'un tétraédre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques, de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée. Chaque sommet réorienté peut ensuite être occupé par un hydroxyle OH au lieu d'un atome d'oxygène. On obtient, par conséquent, une couche externe, de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide.

La considération ci-dessus rend bien compte de certaines réactions chimiques, comme la méthylation par le diazométhane [10], mais ignore l'existence des substitutions dans le réseau. Par ailleurs, elle conduit à une valeur calculée de la capacité d'échange nettement supérieure à celle observée expérimentalement. Edelman [9] a ainsi perfectionné son modèle de sorte que le nombre de tétraédres inversés correspond à la capacité d'échange réelle. Mais d'autres études tendent à infirmer cette idée [5],[6]. Des modifications de la structure ont été suggérées notamment par Connel [11].

#### **I.1.4. Composition chimique de quelques bentonites :**

La bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minéral, le reste ce sont des impuretés.

A titre d'exemple on a présenté dans le tableau I.1 l'analyse de quelques bentonites [12], alors que le tableau I.2, regroupe les taux approximatifs de quelques impuretés en (%).

<b>Proportions(%)</b> →	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Σ (%)
<b>Echantillons</b> ↓												
<b>WYOMING (USA)</b>	54,55	20,12	2,23	0,21	1,48	0,95	1,99	0,01	2,48	0,31	16,04	100,37
<b>ALMERIA (Espagne)</b>	47,70	21,59	1,53	0,25	-	2,46	2,82	0,07	0,18	0,20	23,72	100,52
<b>MAGHNIA (Algérie)</b>	51,52	19,03	1,98	-	-	0,16	3,08	-	1,17	0,36	23,20	99,86
<b>BEARSTED (UK)</b>	48,21	15,87	6,48	1,32	0,21	2,45	2,18	-	0,12	0,57	22,69	100,10

Tableau I.1 : *Composition chimique de quelques bentonites [12]*

<b>Nature</b> → <b>Echantillons</b> ↓	<b>Quartz</b>	<b>Kaolinite</b>	<b>Cristobalite</b>	<b>Feldspath</b>	<b>Illite</b>	<b>Total impureté</b>
<b>WYOMING</b>	8,5	2,0	-	8,4	-	18,9
<b>ALMERIA</b>	2,0	5,0	-	5,0	-	12,0
<b>MAGHNIA</b>	10,0	2,0	0,5	1,02	2,5	16
<b>BEARSTED</b>	4,0	-	-	0,2	-	4,2

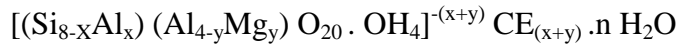
Tableau I.2 : *Taux d'impuretés en(%) [12]*

\* données incomplètes (partielles)

\*\* données totales

**I.1.5. Formule chimique de la montmorillonite :**

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [13] :



$[(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x) (\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y) \text{O}_{20} \cdot \text{OH}]$  : Macroanion qui compose le feuillet.

$y/8$  : est la proportion de Si substituée par Al tétraédrique.

$x/4$  : est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substituée par Mg.

$\text{CE}_{(x+y)}$  : cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

Quelques formules chimiques de la montmorillonite échangée de HamamBoughrara [13] :

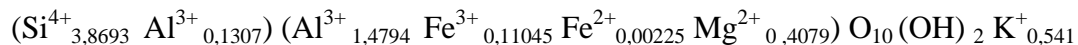
- Montmorillonite Na :



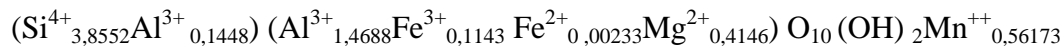
- Montmorillonite Li :



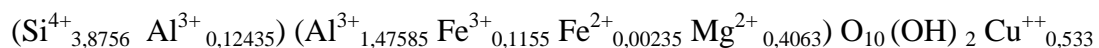
- Montmorillonite K :



- MontmorilloniteMn :



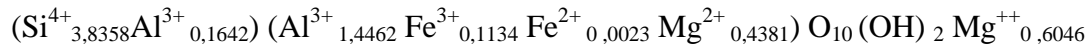
- Montmorillonite Cu :



- Montmorillonite Zn :



- Montmorillonite Mg :



**I.2 .PROPRIETES CARACTERISTIQUES DES ARGILES :**

**I.2.1.Capacité d’échange :**

Les substitutions dans le feuillet, qu’elles se situent au niveau de la couche tétraédrique, octaédrique ou qu’elles proviennent des deux types de couches, entraînent une charge globale négative [14]. Celle-ci est compensée par la présence à la surface du feuillet de cation ou alcalino-terreux, Figure I.3.

Une des méthodes de détermination de la capacité d’échange cationique [13], est celle basée sur l’électrode spécifique à l’ammoniac. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{C.E.C} = \text{C.V} / \text{W.F} \quad (\text{meq}/100\text{g})$$

Où : C : Concentration en NH<sub>3</sub> (mol/l)

V : Volume d’eau (ml)

W : Masse de l’échantillon (mg)

F : Facteur de conversion.

L’ordre de grandeur des capacités d’échanges cationiques de certains minéraux argileux, s’établit comme suit [21] :

Montmorillonite .....	60 à 100 meq /100g
Illite.....	20 à 40 meq /100g
Kaolinite.....	3 à 15 meq /100g
Attapulgite.....	25 à 30 meq /100g

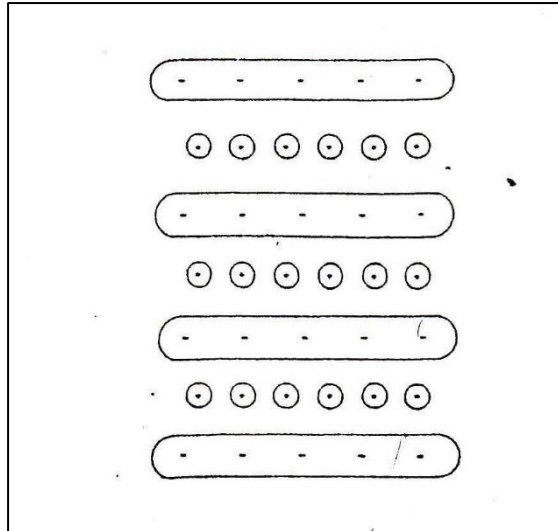


Figure 1.3 : Représentation de la structure lamellaire de la montmorillonite avec les cations hydratés interlamellaire..

Ils vont assurer une liaison de nature ionique entre les feuillets, dont l'énergie de cohésion dépend ainsi étroitement de la nature du cation. Ces derniers sont facilement échangeables et une argile contenant, à l'état naturel, des cations différents pourra être rendue aisément homologique. On définit une Capacité d' Echange Cationique, exprimée en milliéquivalents par gramme, qui est une caractéristique de l'argile.

Dans le cas d'une structure du type (2 :1), qui est celle des smectites, les cations sont moins fortement liés lorsque la charge est d'origine tétraédrique, donc plus proche de la surface externe et mieux localisée.

### **I.2.2. Capacité d'hydratation :**

Les cations compensateurs peuvent être anhydres, et, dans ce cas les ouvertures hexagonales de la couche tétraédrique des feuillets ont des dimensions suffisantes pour les accueillir [15]. Aussi existe-t-il des cations piégés dans les cavités créées par la mise en contact de deux lamelles. Le plus souvent les cations échangeables sont hydratés. On peut alors concevoir un ensemble de molécules d'eau appartenant à la sphère d'hydratation du cation ou s'y rattachant par liaison hydrogène. Elles s'échangent mutuellement et le cation diffuse facilement sur la surface. La film d'eau interlamellaire fait que les feuillets peuvent alors glisser ou effectuer des rotation les

uns par rapport aux autres, conférant à l'ensemble des particules une structure turbostratique. Toute fois, la périodicité de l'empilement est respectée et la distance réticulaire bien définie.

Il est à noter que, selon le cation, les espaces interlamellaires de certaines argiles accepteront une, deux ou trois couches d'eau, qui se traduit par des valeurs distinctes de leurs distances réticulaires. Celle –ci évolue de façon discontinue, par saut, lorsqu'une nouvelle couche complète d'eau est formée. C'est le cas d'une smectite telle que la montmorillonite.

### **I.2.3. Aptitude au gonflement :**

Les forces [16] d'origine électrostatique ou de type Van der Waals qui maintiennent les feuillets liés sont suffisamment faibles pour permettre la pénétration, indépendamment de l'eau d'espèces volumineuses organiques ou minérales. Ceci constitue une des propriétés caractéristique des smectites : la capacité de gonflement. Certains auteurs [17] ont montré la corrélation directe entre l'espacement des feuillets et leur densité de charge. Lorsque celle-ci est faible, l'argile manifeste une plus grande aptitude au gonflement. Cette densité charge est très hétérogène et l'adsorption de molécules d'alkylammoniums et d'alcool permet de déterminer les valeurs minimale et maximale de la charge. Ces valeurs sont variables pour des argiles d'un même type mais d'origine différentes.

Malgré l'hétérogénéité des charges, l'existence de structures turbostratiques, la diversité des substitutions et des cations échangeable, on peut tout de même définir des propriétés caractéristique liés à : la présence de cation compensateurs échangeables, l'aptitude à l'hydratation, la capacité de gonflement.

De ces caractéristiques des minéraux phylliteux [14] découlent quelques propriétés qui ont conduit à l'utilisation de ces solides comme catalyseurs.

### **I.2.4. Formation de tamis moléculaire :**

Une autre application essentielle combine la capacité d'échange cationique et l'aptitude au gonflement. Barrer et Mc Lead [18] ont en effet montré qu'il est possible, par intercalation d'espèces organique volumineuses, de produire un solide possédant une porosité permanente élevée après traitement au-delà de 100°C. Ce

procédé a pu être étendu à des espèces minérales telles que des poly cation d'aluminium [19].

Dans le cas d'une intercalation effectuée avec des cations minéraux, les feuillets viennent en contact après traitement à température plus élevée et déshydratation. Les solides intercalés avec des macro-cations présenteront les propriétés caractéristiques d'un tamis moléculaire.

Ils sont capables d'adsorber des hydrocarbures ou de séparer des molécules de différents diamètres [20]. La dimension des intercalaires et la densité de charge des feuillets détermineront la distance entre ces espèces et la porosité. La structure acquiert donc, comme les zéolithes, une structure ouvert rigide.

### **I.2.5. Propriétés des smectites :**

Il a été montré que de nombreux cations autre que les alcalins ou les alcalino-terreux pouvaient être échangés tel que  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  [21], ou des lanthanides, par exemple. Ainsi un ensemble d'études sur la réaction d'hydrolyse ou la sélectivité de réaction ont été conduites sur ces argiles échangées.

L'intercalation des protons entre les feuillets de l'argile est un phénomène qui a été largement étudié [19]. Il semble bien établi que les protons puissent diffuser dans le feuillet. Il vont en effet dans les montmorillonites neutraliser la charge négative excédentaire de la couche octaédrique. On observe alors une diffusion inversé d'aluminium échangeable dans ces solides. Cette désalumination (substitution des atomes d'aluminium par des atomes de magnésium), crée des orbital vacantes sur les atomes d'aluminium les plus proches, une acidité de Lewis est alors observée.

## **I.3. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MONTMORILLONITES.**

### **I.3.1. Comportement thermique des montmorillonites.**

#### **a) Analyse thermique différentielle :**

Le comportement thermique des montmorillonites a fait l'objet de plusieurs publications, les courbes d'ATD des montmorillonites comportent une suite de trois phénomènes endothermique, suivis d'un accident exothermique aux environs de

900°C. Cette disposition des signaux varie légèrement avec l'origine des échantillons, figure I.4 [13].

Le premier pic se termine en général vers 200°C, et traduit le départ d'eau faiblement liée, quelques fois, on observe un dédoublement du signal (courbes A, B, C, D et E) de la figure I,4 qui met en évidence la présence de cations divalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , perdant leur eau d'hydratation.

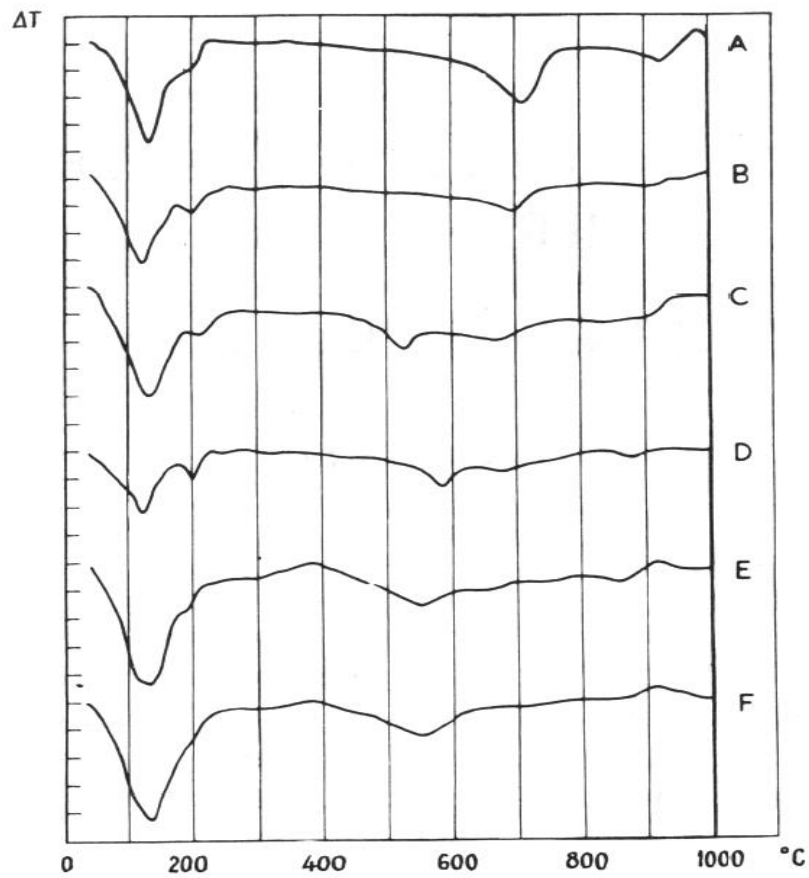


Figure .I.4 : *Courbes ATD de différentes montmorillonites.*

A: Wyoming (USA)

B: Bentonite a faible gonflement de localité inconnue

C: Almería (Espagne)

D: Dunning (Scotland)

E: Kent (England)

F: Woburn (England).[55]

La second pic endothermique (600-700°C) est du à la déshydratation au sein des feuilletts,il est suivi d'un phénomène de même signe vers 850-900°C.Ces deux manifestations thermiques correspondent au départ des radicaux hydroxyles.

Enfin un dernier signal exothermique (900°C) présente une forme arrondie et apparait avec une intensité variable .Il peut être absent ou au contraire très marqué notamment dans les échantillons saturés en cation monovalents.

Les autres pics sont susceptibles de varier en intensités assez sensiblement suivant le traitement ou le cation échangeable fixé par le minéral [13].

### b) Analyse thermogravimétrique :

La courbe thermobalance figure I.5, présente deux pertes de poids dont l'une est extrêmement importante à basse température, et correspond au départ de l'eau hygroscopique. La perte de poids dépend dans une très large mesure de l'hydratation de l'échantillon, ainsi que la courbe thermique différentielle. Pour un échantillon séché à l'air et contenant une quantité importante de cation divalents, comme base échangeable, la perte de poids est de 15%, la fin de la courbe présente toujours un décrochement quand les cations échangeables sont divalents.

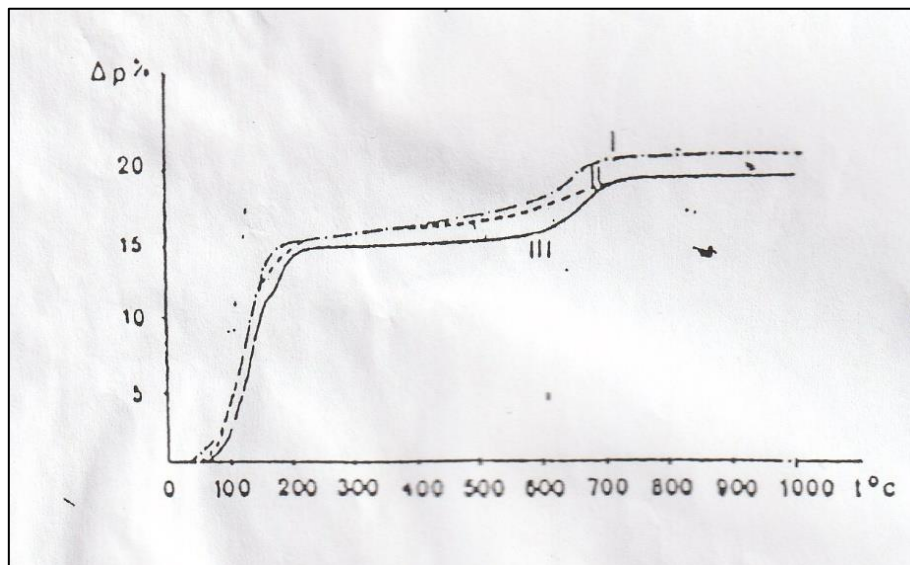


Figure 1.5 : *Courbes ATG de montmorillonites [13].*

(1) Camp Bertaux(Maroc)

(2)Montmorillonite (française)

(3)Maghnia(Algérie)

Cela correspond à une perte d'eau de 4 à 5% et semble traduite la rétention plus au moins élevée de l'eau d'hydratation. Ce fait est à mettre en parallèle avec le dédoublement du phénomène endothermique de la courbe d'ATD figure I.4.

Après ce premier départ d'eau, une faible perte de poids en fonction de la température vers 550°C où se manifeste un second phénomène lié à la décomposition des hydroxyles. La quantité d'eau est également variable, mais représente environ 3,5 à 4% en poids de l'échantillon initial, enfin vers 800°C, on observe souvent un dernier départ d'eau d'environ 0,5% [13].

### **I.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier :**

L'interaction entre les ondes électromagnétique et la matière permet des études très variées en fonction de la longueur d'onde. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes (oscillateur) constituant la molécule.

Cette condition de résonance est respectée, c'est-à-dire si la relation :

$$\Delta E = E' - E = h\nu$$

est vérifiée. L'intensité de l'absorption est déterminée par probabilité de transition entre le niveau fondamental et excité. Ces transitions ne sont permises que si elles sont associées à des modes de vibration qui s'accompagnent d'une variation du moment dipolaire [15].

Objectif de la technique : La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier permet de compléter les résultats obtenus par la diffraction des rayons X et

par les analyses thermique. Elle renseigne également sur la substitution pouvant exister dans les divers échantillons [21]. Cette technique nous permet également l'évaluation qualitative des modifications en surface de la silice dont les principales bandes caractéristique sont résumées dans les tableaux et I.3et I.4.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration
3632	Al-O-H (Déformation)
913	Al-O-H(Vibration)
885	Al-O-H(Vibration)
796	Al-O-H(Vibration)
622	Al-O-H(Vibration)
1115	Si-O (Déformation)
1042	Si-O-Si/Si-O-Al (Déformation)
690	Si-O-Al (Vibration)
522	Si-O-Al(Vibration)
464	Si-O (Vibration)
3443	H-O-H (Déformation)
1644	H-O-H(Vibration)

Tableau. I.3 : *Principales bandes caractéristiques d'une silice [22]*

### I.3.3. Diffraction des rayons X :

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction dans les plans cristallins de l'échantillon analysé.

Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristique du réseau cristallin ( $d_{hkl}$ : distance interréculaire des familles de plans hkl) et du rayonnement incident par la loi de Bragg :

$$K\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Où K: est l'ordre de la diffraction.

Le tableau I.4, regroupe les principales raies possibles, obtenues par diffraction des rayons X, pour deux types d'échantillons d'argiles du nord-ouest Algérien [21].

Nature→	Minéraux argileux			Minéraux non argileux			
Echantillons↓	Mt (Å)	I (Å)	K (Å)	Q (Å)	F (Å)	D (Å)	C (Å)
Argile de Maghnia	14,1	10	7,16	4,25	3,77	-	-
	4,46	5	3,57	3,34	3,45	-	-
	2,98	-	2,37	2,45	3,21	-	-
	2,52	-	-	2,28	3,18	-	-
Argile de Mostaganem	15	9,96	-	4,25	3,75	2,88	3,86
	6,74	5	-	3,34	3,36	-	3,02
	4,47	-	-	2,29	3,42	-	2,48
	2,56	-	-	-	3,21	-	2,29

Tableau. I.4 : Principales raies obtenues par DRX des argiles du nord-ouest Algérien [21].

Avec :

Mt : Montmorillonite

I : Illite

K : Kaolinite

Q : Quartz

F : Feldspath

D : Dolomite

C : Calcite

**I .3.4. La microanalyse :**

L'analyse chimique des échantillons argileux [24] nécessite le plus souvent une mise en solution préalable des constituants de base, Cette opération se fait par voie sèche, en présence d'un fondant approprié, L'attaque de la matière, suivie d'un reprise convenable du produit de fusion par l'eau ou l'acide adéquat, conduit à une solution limpide. Le nombre d'éléments essentiels à déterminer se limite au silicium, aluminium, calcium, fer, magnésium, sodium, phosphore, titane, soufre et du manganèse

## **I.4. LES ARGILES A PILIERS :**

### **Introduction :**

Les argiles intercalées, représentent une nouvelle classe de matériaux [25], dans les quels une distribution homogène de micropores peut être obtenue avec des ouvertures, de pores pouvant varier de  $4\text{\AA}$  à  $18\text{\AA}$  selon le type des piliers .Ces solides sont alors attractifs car ils peuvent adsorber et transformer de grosses molécules. L'insertion de polycations comme piliers d'argile, était à l'origine de plusieurs application catalytique qui se sont répandues rapidement des les littératures brevetées. La préparation de piliers entre les feuillets d'argile est basée sur le phénomène de gonflement, qui est une propriété typique des argiles [25]. Les feuillets parallèles qui sont liés entre eux par des forces électrostatiques peuvent être séparés suite à l'insertion d'espèces polaires entre eux [25].

### **I.4.1.Préparation des argiles à piliers :**

#### **a)Principe de préparation :**

Le gonflement est un processus réversible [25] qui se produit par exemple sur hydratation des cations interlamellaires, les cations hydratés deviennent alors plus volumineux et l'expansion est remarquée dans la direction (001).Une déshydratation à une température allant de  $300$  à  $400^{\circ}\text{C}$ , provoquera une contraction ramenant l'espèce interlamellaire à sa valeur initiale. Le phénomène de base utilisé dans la préparation des argiles à piliers est celui de l'échange d'ions des cations interlamellaires par des espèces cationiques volumineuses qui ont l'aptitude de garder la structure ouverte.

Une représentation schématique du processus est montrée dans la figure I .6.

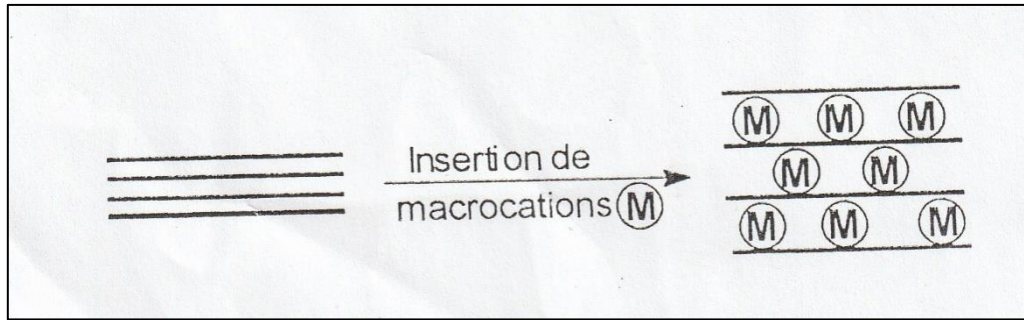


Figure.I.6 : *Représentation schématique d'intercalation de macrocations.*

#### b) Les argiles à piliers d'aluminium :

La méthode la plus connue utilisée pour l'intercalation du cation d'hydroxyde d'aluminium [19] consiste en l'échange avec un polyoxocation d'aluminium préparé précédemment et séparément. Les contenant ce complexe sont généralement  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  avec différentes valeurs élevées du rapport molaire  $[\text{OH}/\text{Al}]$  ou en dissolvant de l'aluminium poudre dans du  $\text{AlCl}_3$  [26].

Ce type de solution est appelé chlorhydrate d'aluminium ou chlorohydrol, comme il est commercialement disponible avec une concentration en aluminium = 6,2M. La seconde méthode utilisée pour l'intercalation du cation d'hydroxyde d'aluminium consiste, en premier lieu, à traiter de l'argile avec une solution nitrate d'aluminium consiste, en premier lieu, à traiter de l'argile avec une solution basique tel que à  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [27].

L'intercalation du cation d'hydroxyde d'aluminium a été très étudiée dans la littérature. L'addition de la solution basique à la solution de  $\text{AlCl}_3$  conduit au composé  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , ceci peut donner différent espèces de polycation intermédiaires avec le  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Occelli et al [26] ont utilisé les techniques potentiométriques évoquant la formation d'oligomères tel que le  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$  ou le  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ . Trente année après, Rausch et Bale [28], ont proposé des rapports molaires  $[\text{OH}/\text{Al}]$

compris entre 1 et 2,5 pouvant aboutir à la formation d'espèces polymériques du type  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , connu sous le nom du macrocation  $Al_{13}$ , dont la structure est donnée par la figure I.7.

Préparées à partir d'hydrolyse par l'addition de l'une des solutions de base  $AlCl_3$  ou

Dans cette structure un atome d'aluminium structure un atome d'aluminium occupe la position centrale du tétraèdre  $AlO_4$  et les 12 autres atomes d'aluminium restants occupent des positions octaédrique équivalentes délimitées par des ligands d'oxygène, d'hydroxyde et de molécule d'eau.

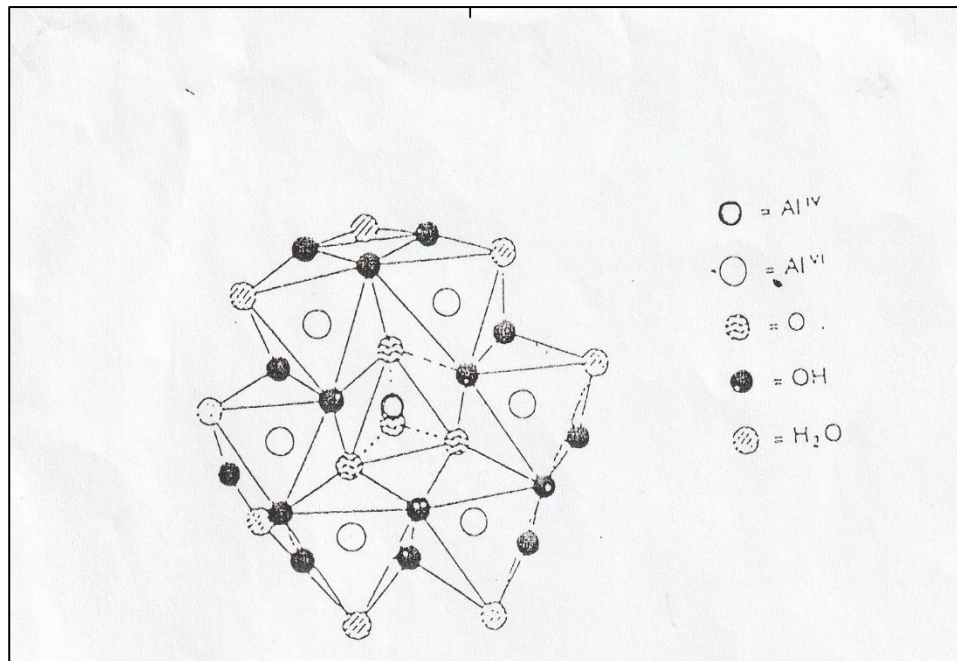


Figure .I.7 : Structure du macrocation  $[Al_{13}]$

### c) Influence du rapport molaire $[OH/Al]$ :

La concentration de  $Al_{13}$  dépend dans la plupart des cas du rapport  $[OH/Al]$ , comme l'a suggéré Bettero et al [29], la solution contient aussi bien des espèces monomériques  $[Al(OH)_x(H_2O)]^{(3-x)+}$ . Récemment, Brindley et kao [27] ont montré que, dans la plupart des étapes de la réaction où le rapport  $[OH/Al] < 2$ , les ions monomériques semblables à  $[Al(H_2O)_5(OH)_2]^{2+}$  et  $[Al(H_2O)_4(OH)]^+$  sont probablement présents. Avec des rapport  $[OH/Al]$  élevés, diverses formes

polymérisées tel que  $[Al_4(OH)_8]^{4+}$ ,  $[Al_7(OH)_{16}]^{5+}$  et  $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$  avec les rapports respectifs : 2 ; 2,46 ; 2,29 .

#### d) Mécanisme d'insertion de piliers de piliers d'aluminium :

En utilisant la spectroscopie RMN  $^{27}Al$ , Pinnavaia et al [30], observent deux pics à 0,01 et 62,8 ppm qui sont attribués à la présence de l'aluminium de l'espèce monomérique  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  et à l'aluminium central du macrocation  $Al_{13}$ , aux basses valeurs de  $[OH/Al]$ . Klopprogge [31] observe également la présence de ces pics à 0,1 et 63,3 ppm.

Pour un rapport  $[OH/Al]=2,42$ , Pinnavaia confirme que l'espèce  $Al_{13}$  était principalement présente dans la solution. La comparaison avec une solution de chlorhydrate d'aluminium fraîchement diluée dont la concentration est 0,23M avec un rapport  $[OH/A]=2,5$  donne des résultats identiques. L'augmentation de la valeur du rapport au dessus de 2,5 conduit à la précipitation l'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$ . Selon Plee et al [32], l'espèce à pilier correspondrait à  $[Al_{13}]^{4+}$ . Ceci est en accord avec d'autres observations expérimentales y compris la présence d'intenses sites acides comme le montre la réaction suivante :



La même conclusion a été proposée par Pinnavaia et al [30] qui ont observés la corrélation indirecte entre la quantité d'aluminium intercalée et la charge du feuillet d'argile.

#### e) Effet de l'insertion de $Al_{13}$ sur l'espace interfoliaire $d_{001}$ :

L'insertion du macrocation  $Al_{13}$  entre les feuillets d'argile a comme premier effet l'augmentation de l'espace interfoliaire, (figure I .9) ,ceci peut etre confirmé par la technique de diffraction des rayons X en comparant le spectre obtenu des échantillons avant et après insertion [15].

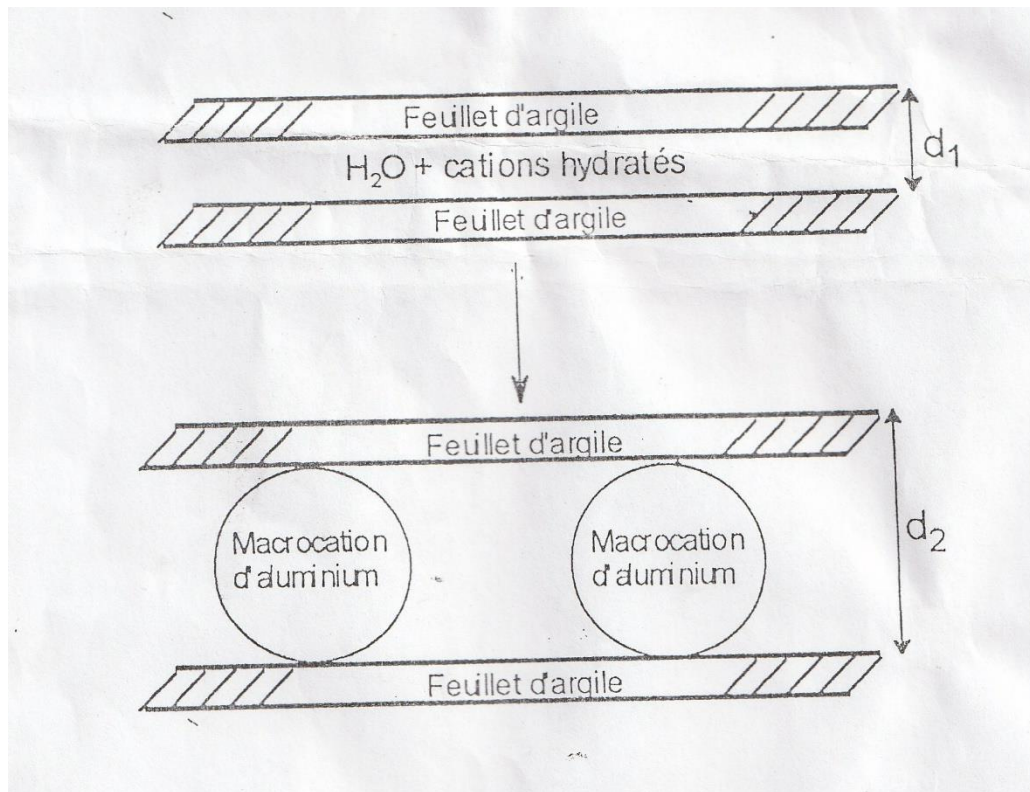
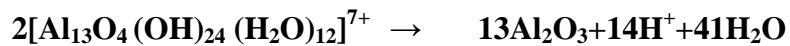


Fig.I.8 : description schématique d'une insertion de piliers d'aluminium cas d'une montmorillonite échangée par  $Al_{13}$ ,  $d_1 = 12.6 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 18.6 \text{ \AA}$

#### I.4 .2. Acidité des argiles à piliers :

Les piliers peuvent être formés suite à un chauffage et ceci par des cations polymériques interlamellaires, l'acidité protonique est produite comme il est montré par la réaction suivante



(Piliers)

Quoi qu'il en soit, par calcination au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ , l'acidité de Bronsted disparaît sans qu'il ait augmentation de l'acidité de Lewis. Ceci est souvent attribué à la migration des protons de l'espace inter lamellaire vers la couche octaédrique où ils neutralisent la charge négative [33].

**I.5. Références bibliographiques :**

- [1]. W.C.Knight, Engin. Miner. Jour. Vol. 66, 491, 1898.
- [2]. D. Damour, S. Salvetat, Anal. Phys. Chim. Vol. 21, 378, 1847.
- [3]. G. Aubert, Précis de minéralogie, 1978, 111, Ed, Masson, Paris.
- [4]. M. Déribère, La bentonite, Les argiles colloïdales et leurs emplois 1943.  
Ed : Dunod, Paris.
- [5]. U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Zéolit. Crist. 86A, 340, 1933.
- [6]. U. Hofmann, Zéolit. Crist. 98A, 299, 1937.
- [7]. E. Marshall, Zéolit. Crist. 91A, 443, 1937.
- [8]. B. Hendricks, J. Geol. Vol. 50, 279, 1942. London.
- [9]. H. Edelmann, L. Favejee, Zéolit. Crist. 102A, 417, 1940.
- [10]. G. Berger, Jour. Chem. Vol. 38, 42, 1941.
- [11]. Mc. Connel, Am. Minéral. Vol. 35, 166, 1950.
- [12]. R. C. Mackenzi, 'the montmorillonite differential thermal curve'. 1957,  
14-15.
- [13]. M. Boutehala, 'Etude physico-chimique d'une **montmorillonite** échangée.  
Application à la conduction ionique'. Thèse de magister 1992, 175. Université de  
sétif.
- [14]. T. Cseri, 'Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports  
dans réaction organiques'. Thèse de Doctorat, Budapest, 130, (1995).
- [15]. F. Marme, 'Synthèse et caractérisation de solides acide à base de matériaux  
lamellaires'. Thèse de doctorat. 1995, 158, Claude Bernard, Lyon I. France.
- [16]. E. Wéaver, L. Polar. The chemistry of clay minerals, Amsterdam, 1937,  
224.

- [17]. H. Th. Rijnten, physical and chemical aspects of adsorbents **and** catalysts, edited by B. G. Linsen, coeditor J. M. H. Fortiun, C. Okkerse and J. J. Steggerda, Academic Press London and New York, 1970, 316.
- [18]. M. Barrer, Mc. Lead, Zéolites and clays minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press, London 1978, 121.
- [19]. J. H. Purnnell, pillared layered structures, England. 1990, 110.
- [20]. J. W. Ward, Zéolites chemistry and catalysis, 1976, 216.
- [21]. C. Abdelouahab, Elimination sur quelques argiles bentonitiques algérienne de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II). Thèse de magister. 1987, 250 USTHB.
- [22]. H. W. Vander Marel, H. Bentel Spacher, Atlas of infrared spectroscopy of clay Minerals and thier admixtures. Asterdam, 1996, 396.
- [23]. P. Espiard, Encapsulation des silices colloïdales par polymérisation en émulsion latex filmogène. Thèse de Doctorat. 1992, 196. Lyon.
- [24]. M. Stöcker O. H. Elested, Elsevier Science B. V. Vol. 8, 61, 1994.
- [25]. F. Figuras. Pillared clays as catalysts, Lyon. 1988. 492.
- [26]. M. L. Occelli, B. Drake et S.A.C. Gould, Jour. Catal. Vol. 142, 337,1993.
- [27]. G. W. Brindley, C. Kao, Clays clay mineral, Vol. 28, 435, 1980.
- [28]. W. Raush, H. Bale. Jour. Chem. Phy. Vol. 40, 3891, 1964.
- [29]. J. Y. Bottero, J. M. Case, F. Fiessinger et F. E. Poirier, Jour. Phys. Chem. Vol. 84, 2933, 1980.
- [30]. T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S. D. Landau, Jour. Mol. Catal. Vol. 27, 195, 1984.
- [31]. T. Klopprogge, Thèse de Doctorat N° 91/92 Netherlands, Geologica Ultraiectina. (1992).
- [32]. D. Plee, L. Gatineau et J. Fripiat, Clays clay mineral. Vol. 35, 81, 1987.
- [33]. D. Russel et al, Clays clay mineral. Vol. 13, 55, 1971.

## **CHAPITRE II**

CONDITIONS OPERATOIRES DE PURIFICATION  
D'ANALYSE ET DE PONTAGE

## **CHAPITRE II : CONDITIONS OPERATOIRES DE PURIFICATION D'ANALYSE ET DE PONTAGE.**

---

### **INTRODUCTION :**

Le protocole expérimental qui va être détaillé dans ce chapitre concerne quatre types d'échantillons à savoir :

- 1/ L'argile brute, issue des gisements de Maghnia (Algérie)
- 2/ La montmorillonite purifiée non échangée.
- 3/ La montmorillonite sodique obtenue après purification et échange
- 4/ La montmorillonite pontée par le macrocation  $Al_{13}$

L'argile brute n'a subi aucun traitement préalable pour être caractérisée à part un broyage très fin afin d'obtenir des particules de taille homogène suivi d'un séchage à l'étuve réglée à 80°C pendant 24 heures.

L'argile brute a subi l'analyse chimique et les tests d'analyses suivantes : Microanalyse, Analyses thermogravimétrique, Diffraction des rayons X.

### **II.1. Préparation de la montmorillonite purifiée non échangée.**

L'argile brute est lavée avec de l'eau oxygénée dans le but d'éliminer toute matière organique, une fois la purification achevée, un lavage à l'eau distillée avec agitation magnétique suivi d'une décantation ont été réalisés, la partie argileuse est alors récupérée par centrifugation 4500 tr/min pendant 20 minutes et mis à l'étuve pour un séchage (80°C pendant 24 h), le produit ainsi préparé a été broyé dans un mortier pour l'obtention de fines particules de tailles homogènes.

**II.2. Préparation de la montmorillonite sodique :**

L'argile purifiée est mis en contact avec une solution de NaCl (1M). Le mélange est agité pendant 20 minutes. L'opération est répétée deux fois pour un bon échange cationique. On lave plusieurs fois à l'eau distillée jusqu' à PH neutre. La vérification de l'absence du chlore se fait par ajout d'une goutte d'AgNO<sub>3</sub> à chaque eau de lavage. L'absence de précipité blanc d'Ag Cl en est la confirmation [1].

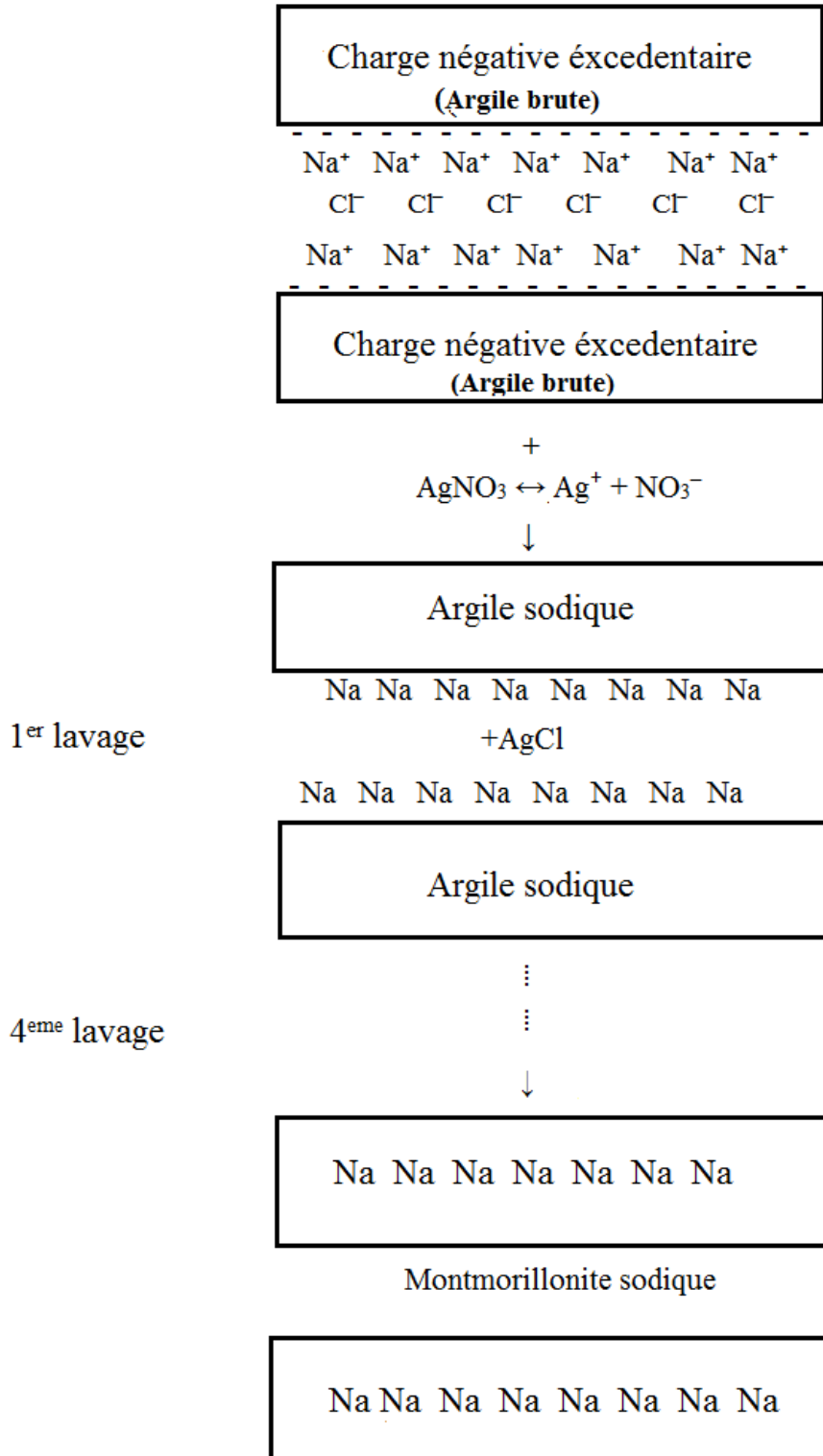
La partie minérale est récupérée par centrifugation (4500 tr/min, pendant 20min), séchée sous étuve à 80°C pendant 24 h suivi d'un broyée dans un mortier.

La poudre récupérée est la montmorillonite sodique, qui a subi l'analyse chimique et les mesures physique suivantes : Analyses thermogravimétrique, Diffraction des rayons X.

La schéma suivant est expliqué comme la Mt-Na formée :

**CHAPITRE II : CONDITIONS OPERATOIRES DE PURIFICATION  
D'ANALYSE ET DE PONTAGE.**

---



### **II.3. Pontage de la montmorillonite avec le macrocation [Al<sub>13</sub>] :**

Adaptation à la préparation décrite par Lahav et al [2].

200 cm<sup>3</sup> d'une solution de NaOH (0,2M) sont ajoutés goutte à goutte sous agitation vigoureuse à 87 cm<sup>3</sup> d'une solution d'AlCl<sub>3</sub> (0,2 M), tel que [OH/Al]= 2,29. Après 5 jours sous agitation, la solution pilier a été alors ajoutée goutte à goutte à 10g de montmorillonite sodique (Mt-Na), qui était précédemment dispersée dans 0.5 litre d'eau pendant 1jour à température ambiante. Après l'addition totale de la solution à pilier, le récipient est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le solide est récupéré par centrifugation et lavé à l'eau distillée jusqu' à l'obtention d'un test négatif en chlore, il est ensuite séché sous étuve à 80°C pendant 24 heures et bien broyé dans un mortier.

La poudre récupérée est la montmorillonite à piliers d'aluminium (Mt-Al<sub>13</sub>), qui a subi l'analyse chimique et les tests de caractérisation suivants : Analyses thermogravimétrique, Diffraction des rayons X.

### **II.4. Analyse des échantillons et caractérisation :**

#### **II.4.1. Analyse chimique :**

##### **a) Mise en solution**

Expérimentalement, pour doser les éléments présents dans les différents échantillons .On prend 100mg qu'on mis en solution avec HCl [3].

##### **b) Analyse :**

Le milieu utilise est HCl (1,2N)

- Les alcalins sont dosés par émission atomique (EA) en flamme air-acétylène en présence d'un tampon ionisable que l'élément à doser (CsCl)
- Le silicium est dosé par absorption atomique (AA) en flamme N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>
- Les autres éléments sont dosés par émission atomique dans un plasma (ICP)
- Les longueurs d'onde utilisées pour le dosage des éléments sont données dans le tableau II .1.

## CHAPITRE II : CONDITIONS OPERATOIRES DE PURIFICATION D'ANALYSE ET DE PONTAGE.

Eléments	Longueurs d'onde (nm)	Méthode d'analyse
Al	396,1	ICP
Fe	238,2	ICP
Mg	285,2	ICP
Ca	422,7	ICP
K	766,0	EA
Na	589,0	EA
Si	251,8	AA

Tableau. II.1 : Méthodes d'analyses des éléments à doser [3].

### II.4.2. Analyses thermiques :

#### a) Principe :

L'analyse thermogravimétrique facilite la détermination de l'eau de constitution de la phase argileuse [4].

#### b) Condition opératoires :

L'étude ATG a été réalisée sur un appareil SHIMADZU, sous un flux d'azote d'un débit de 5 litre /heurs. L'échantillon est placé dans un creuset en platine. Les creusets de référence sont identiques et contiennent de l'alumine prétraitée à 1473K. La vitesse de montée en température est de 5°C/min pour un intervalle de 15 à 950°C, soit un temps d'analyse de 3 heures 11 min par échantillons, dont les masses utilisées sont :

Argile brute .....30 mg

Mt-Na .....30 mg

Mt-Al<sub>13</sub>.....30 mg

## CHAPITRE II : CONDITIONS OPERATOIRES DE PURIFICATION D'ANALYSE ET DE PONTAGE.

Les courbes d'ATG sont données par un PC couplé à l'appareil (Voir schémas ci-dessous) pour le dépouillement des résultats. Les mesures d'analyses thermogravimétriques ont été réalisées au laboratoire de département de chimie.



Figure II.1 : Les appareils utilisés pour l'ATG.

### II.4.3. Diffraction des rayons X :

#### a) Principe :

La détermination de l'angle de diffraction  $2\theta$  permet d'obtenir  $d_{(001)}$  :

Distance interfoliaire en Å à partir de la loi de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = K\lambda.$$

Cette technique peut nous informer sur l'identification de la phase [5], la détermination de la maille, la cristallisation de l'échantillon.

#### b) Condition opératoires :

Les diagrammes de diffraction sont réalisés sur des échantillons sous forme de poudre, au laboratoire du département de physique de l'université de M'sila à l'aide d'un diffractomètre automatique de type X Pertpro panalytical qui comprend :

## CHAPITRE II : CONDITIONS OPERATOIRES DE PURIFICATION D'ANALYSE ET DE PONTAGE.

---

-Un tube X à anode de Cu alimenté par haute fréquence.

-Un goniomètre équipé d'un détecteur-Un monochromateur situé sur le faisceau diffracté permettant de sélectionner la longueur d'onde  $K_{\alpha}$  moyenne du cuivre ( $\lambda=1,54186\text{\AA}$ ).

-Un ordinateur pour le pilotage du goniomètre et l'exploitation des mesures.

Le faisceau de rayons X irradie l'échantillon est placé sur un support tournant d'un angle  $\varphi$  autour d'un axe perpendiculaire au plan de base du goniomètre [3]. Le détecteur est un compteur à scintillation qui mesure l'intensité à la position  $2\theta$ . Pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction entre  $5^{\circ}$  et  $80^{\circ}$  (valeurs de  $2\theta$ ), nous avons utilisé un pas de  $0,02^{\circ}$  et un temps de comptage par pas égal à 1.05 seconde.



Figure II.2 : *Les appareils utilisés pour la DRX.*

**II.5. Conclusion :**

Cette étude à montré que :

Les modes opératoires précités sont réalisables à la condition que tous les facteurs favorables soient réunis à savoir :

La bonne préparation des échantillons (lavage, centrifugation et séchage).

Regroupées, les techniques de caractérisation réalisée peuvent nous renseigner sur le maximum d'information possible sur l'état de l'échantillon.

L'interprétation des résultats de ces tests de caractérisation fera l'objet du prochain chapitre.

**II.6.Références bibliographique :**

- [1]. Y. F. Shen, A. Nanko, P .Grange, Applied Catalysis, Vol. 6, 793, (1990).
- [2]. N. Lahav, U.Shani, et J. Shabtai, Clays Clay Miner, Vol. 26,107, (1978).
- [3]. F. Marme. Synthèse et caractérisation de solides acides à base de matériaux lamellaires .Thèse de doctorat. Lyon, 159, (1995).
- [4]. A. P. Rollet, R. Bouaziz, L'analyse thermique, (1972), Editeur Gautier-Villars Collection : Monographie de chimie minérale (2 tomes) Paris.
- [5]. E. D. Dimocatis, T. J. Pinnavaia, Jour. offInorg. Chem.Vol. 2300, (1990).

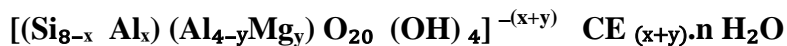
## **CHAPITRE III**

RESULTATS ET DISCUSSION

### III.1. ANALYSE CHIMIQUE :

#### III.1.1. Détermination de la formule chimique de la montmorillonite de Hammam Bouhrara :

La formule générale structurale [1] est :  $(\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Al}_4)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$ . La formule idéale d'une maille unitaire suit :



Les résultats de l'analyse élémentaire faites sur l'argile brute sont donnés en pourcentage massique comme suit :

Si.....	21,90 %
Al.....	09,23 %
Fe.....	01,20 %
Mg.....	02,25%
Ca.....	00,49 %
K.....	00,94 %
Na.....	01,20 %

-Calcul du taux de SiO<sub>2</sub> : (Pour 100 g d'argile) :

Masse moléculaire de SiO<sub>2</sub> = 60g

Masse atomique de Si = 28g

Masse atomique de O = 16g

$$\Rightarrow m_{\text{SiO}_2} = (60/28) \cdot 21,90 = \mathbf{46,93 \text{ g}}$$

[m<sub>si</sub> = 21,90 et m<sub>o</sub> = 25,03]

D'une manière analogue, on peut calculer les taux de (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O). Tous les résultats sont regroupés dans le tableau III.1

Eléments	(%)	Masse moléculaire	Masse atomique	(%) des composés	(%) des éléments	Nombre d'atomes*
Si	21,90	SiO <sub>2</sub> =60	Si=28	SiO <sub>2</sub> =46,93	Si : 21,90 O : 25,03	Si : 0,78 O : 1,56
Al	09,23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =102	Al=27	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =17,43	Al : 09,23 O : 08,20	Al : 0,34 O : 0,51
Fe	01,20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =159,7 FeO=72	Fe=56	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1,71 FeO=1,54	Fe : 1,20 O : 0,46	Fe : 0,02 O : 0,03
Mg	02,25	MgO=40,3	Mg=24,3	MgO=3,73	Mg : 2,25 O : 1,48	Mg : 0,093 O : 0,09
Ca	00,49	CaO=56	Ca=40	CaO=0,68	Ca : 0,49 O : 0,196	Ca : 0,012 O : 0,012
K	00,94	K <sub>2</sub> O=94,2	K=39	K <sub>2</sub> O=1,14	K : 0,94 O : 0,195	K : 0,024 O : 0,012
Na	01,20	Na <sub>2</sub> O=62	Na=23	Na <sub>2</sub> O=1,62	Na : 1,20 O : 0,417	Na : 0,052 O : 0,026
			** H <sub>2</sub> O (200°C) = 11.47 H <sub>2</sub> O (650°C) = 9.590			

Tableau III.1 : Composition chimique de l'argile brute de Hammam Boughrara.

La formule chimique globale sera déterminé la façon suivante :

Calculons le nombre d'atomes d'oxygène qui existe dans les composés présents dans la formule idéale d'une maille unitaire, (et qui sont Si, Al, Mg), tout en rappelant que dans cette formule :

y/8 : représente la proportion d'atomes de Si substitués par Al tétraédrique

x/4 : représente la proportion d'atomes d'Al dans la couche octaédrique substitués par Mg.

CE : Cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

$$\begin{aligned} \text{Donc le nombre d'atomes d'oxygène} &= O_{(SiO_2)} + O_{(Al_2O_3)} + O_{(MgO)} \\ &= 1,56 + 0,51 + 0,09 \\ &= 2,16. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Pour : } 0,78 \text{ Si} &\rightarrow 2,16 \text{ atomes d'oxygène} \\ 1 \text{ Si} &\rightarrow [2,16 / 0,78] = 2,769 \text{ atomes d'oxygène} \\ 8 \text{ Si} &\rightarrow 2,769 \times 8 = 22,15 \approx 22 \text{ atomes d'oxygène} \end{aligned}$$

(\*) – le nombre d'atome est calculé de la façon suivante: Ex: Si = (21.9/28)=0.78.

(\*\*) – Valeurs obtenues par l'ATG.

Donc le nombre d'atomes d'oxygène = **22**

**-Calcul du nombre d'atomes de Mg :**

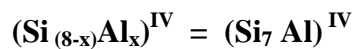
Pour : 0,78 Si                      → 0,093 atomes de Mg

1 Si                                      →  $[0,093 / 0,78] = 0,119$  atomes de Mg

8 Si                                      →  $0,119 \times 8 = 0,958 \approx 1$  atome de Mg

Donc le nombre d'atome de Mg = **1** ⇒ **y=1**

$y/8 = 1/8$  ⇒ Le premier terme de la formule idéale d'une maille peut s'écrire :



On en déduit que : **x=1**

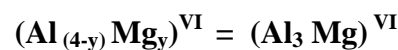
Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé comme suit :

Pour : 0,78 Si                      → 0,34 atomes d'Al

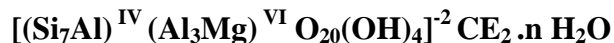
1Si                                      →  $[0,34 / 0,78] = 0,44$  atomes d'Al

8 Si                                      →  $0,44 \times 8 = 3,52 \approx 4$  atomes d'Al

Le nombre d'atomes d'aluminium est égal à 4, dont 1 est substitué par Mg, cela implique que le deuxième terme de la formule serait :



La formule chimique globale de la montmorillonite de hammam boughrara :



Le calcul ci-dessus, nous a donné un nombre total d'atomes d'oxygène égal à 22, cela implique que pour chaque demi-maille, un atome d'oxygène se trouve sous forme de groupement (OH) de l'eau structurale, qui ne peut être éliminée qu'à des températures assez grandes.

### III.1.2. Détermination des compositions chimiques de Mt-Na et Mt-Al :

Les résultats de l'analyse chimique des trois types d'échantillons à savoir :

L'argile brute, Mt-Na et Mt-Al<sub>13</sub>, sont regroupés dans le tableau III.2. Dans le tableau III.3, sont données les différentes compositions chimiques centésimales de ces échantillons.

Echantillons : → Eléments : ↓	Argile brute	Mt-Na	Mt-Al <sub>13</sub>
Si (%)	21,90	22,00	20,12
Al (%)	09,23	09,25	13,51
Fe (%)	01,20	00,82	00,83
Mg (%)	02,25	02,28	01,82
Ca (%)	00,49	00,89	00,07
K (%)	00,94	00,84	00,84
Na (%)	01,20	02,16	00,09

Tableau III.2 : Résultats de l'analyse chimique.

Echantillons : → composition : ↓	Argile brute	Mt-Na	Mt-Al <sub>13</sub>
SiO <sub>2</sub> (%)	46,93	47,14	43,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	17,43	17,47	25,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	01,71	01,17	01,18
MgO (%)	03,73	03,78	03,02
CaO (%)	00,68	00,40	00,10
K <sub>2</sub> O (%)	01,14	01,01	01,01
Na <sub>2</sub> O (%)	01,62	02,91	00,12

Tableau. III.3 : Composition chimiques des 3 types d'échantillons.

### III.1.3. Calcul des rapports atomique [cations / Si] :

Afin de mieux évaluer l'insertion des piliers d'aluminium, et de connaître la nature des cations ayant été substitués par macrocation lors de l'échange, nous avons opté pour le calcul des rapports atomique [cation / Si] avant et après échange. Les résultats correspondants sont mentionnés dans le tableau III.4.

Echantillons : → Rapport atomique : ↓	Mt-Na	Mt-Al <sub>13</sub>
<b>Al / Si</b>	0,420	0,671
<b>Fe / Si</b>	0,037	0,041
<b>Mg / Si</b>	0,103	0,090
<b>Ca / Si</b>	0,038	0,003
<b>K / Si</b>	0,038	0,041
<b>Na / Si</b>	0,1	0,004

Tableau.III.4 : *Rapports atomiques [Cations/Si], avant et après échange avec [Al<sub>13</sub>].*

#### III.1.4. Interprétations des résultats:

Grace aux résultats de l'analyse chimique, les compositions des montmorillonites avant et après échange avec le macrocation [Al<sub>13</sub>] ont pu être déterminées. Il est à noter que :

a) Une comparaison entre l'argile brute et la montmorillonite sodique montre qu'il y a un grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, exception faite pour la valeur de Na<sub>2</sub>O qui a augmentée de (1,62 à 2,91%), avec un taux d'échange en Na équivalent à 80%. Cela veut dire que la montmorillonite est présente dans l'argile brute en fort pourcentage, et que le sodium n'a joué que le rôle de cation compensateur.

b) La composition de la Mt-Al<sub>13</sub> montre clairement que les cations de sodium et calcium de la Mt-Na ont été échangés par le macrocation d'aluminium, avec un taux d'échange en Al équivalent 46%, sans oublier la faible diminution de la quantité de MgO. La nature des cations échangés est confirmée par les valeurs des rapports atomique [Cations / Si]. Le tableau III.4 indique une augmentation de 59,76% du rapport [Al / Si] après échange confirmant ainsi, la présence de [Al<sub>13</sub>]. Pour les rapports [Cation / Si] qui gardent des valeurs approximativement constantes, on peut dire ces cations ne représentent pas des sites d'échanges.

**III.2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE :**

Les résultats de l'ATG sont résumés dans le tableau III.5.

Echantillons ↓	1 <sup>ère</sup> inflexion		2 <sup>ème</sup> inflexion	
	Intervalle de température (°C)	% de perte	Intervalle de température (°C)	% de perte
Argile brute	100-300	11,479	600-700	8,330
Mt-Na	100-300	9,922	600-700	2,121
Mt-Al <sub>13</sub>	100-300	11,984	700-800	8.80

Tableau III.5 : *Résultats de l'analyse thermogravimétrique.*

La figure III.1, III.2 et III.3 montrent que les courbes d'ATG sont caractérisées par deux inflexions pour les trois échantillons. Ces points d'inflexion, qui permettent de distinguer les pertes en masse relatives au départ de l'eau et des hydroxyles OH.

La courbe de termo-balances des trois échantillons : (brute, sodique et aluminique) présentent une première perte en masse qui correspond à un départ important de l'eau hygroscopique entre (100 -300 °C). Cette déshydratation a lieu à faible température avec des pertes respectives de 11,479 ; 9,922 et 11,984%.

Une seconde perte est enregistrée aux températures > 600 °C, attribuée à la décomposition des hydroxyles de surface (Argile brute et Mt-Na). Pour ce qui est de la Mt-Al<sub>13</sub>, cette perte n'est remarquée qu'à partir de 800 °C, indiquant le début de la cassure de la cristallinité du matériau, ce qui montre que ce dernier possède une bonne stabilité thermique.

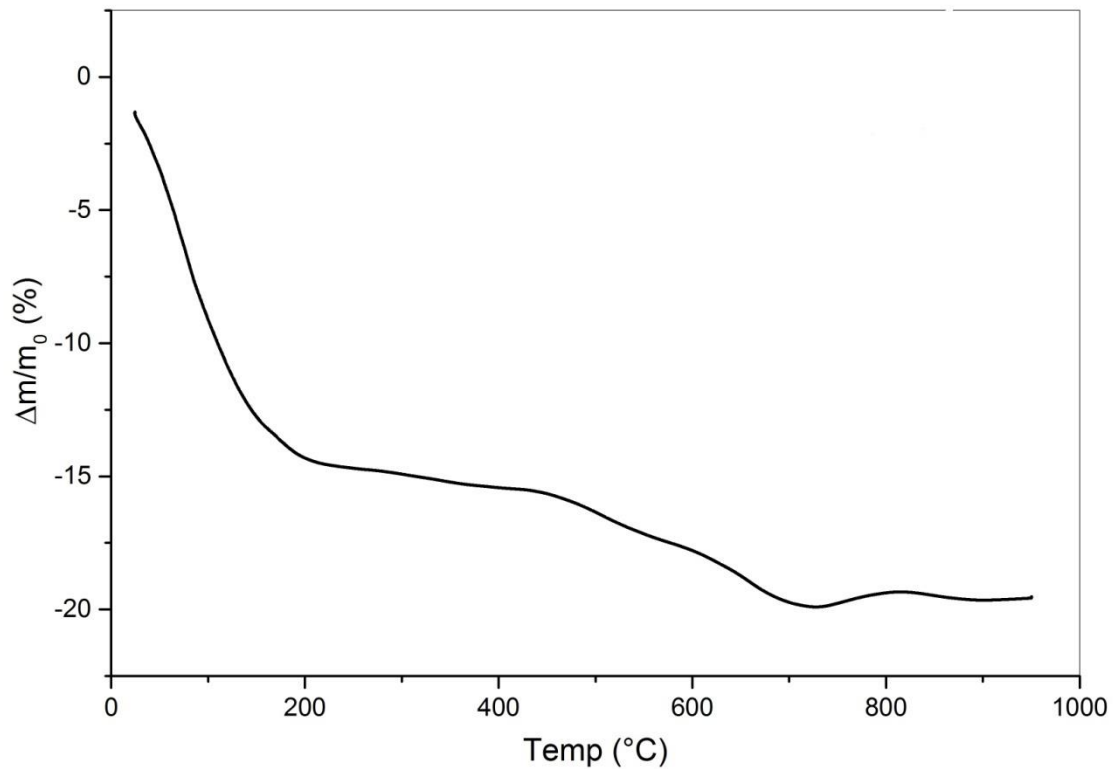


Figure III.1 : Spectre d'ATG de l'argile brute de Hammam Bouhrara.

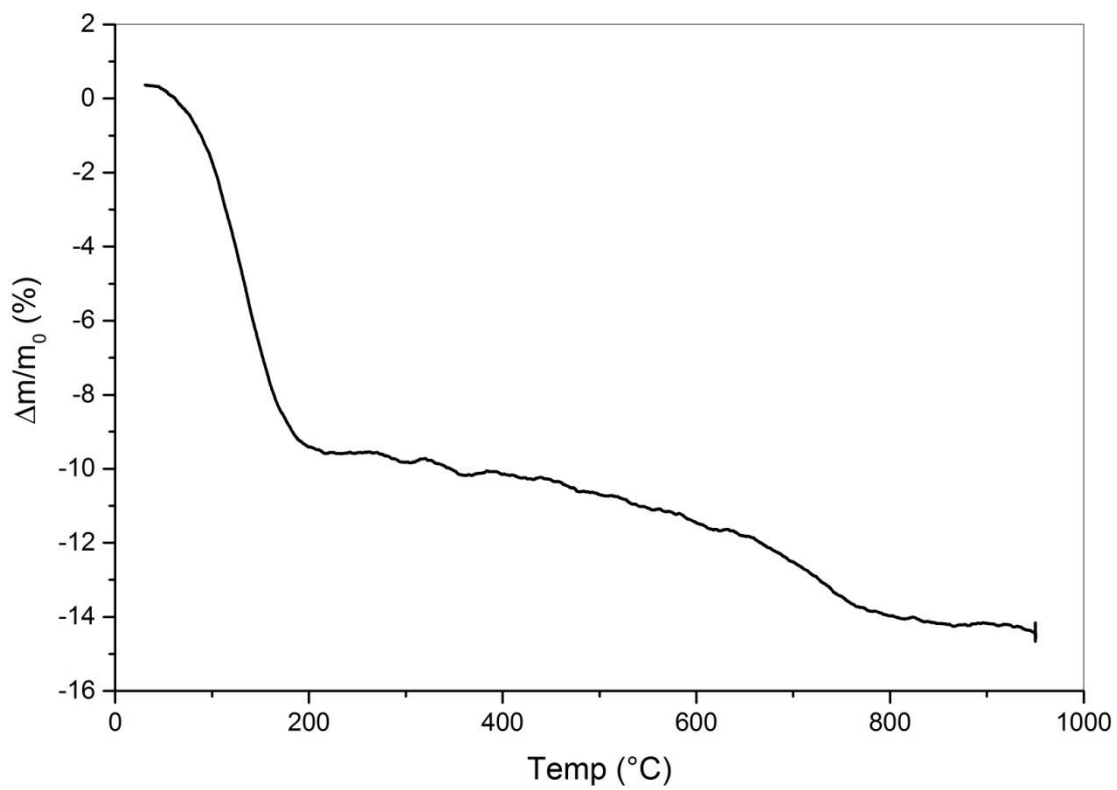


Figure III.2 : Spectre d'ATG de Mt-Na de Hammam Bouhrara.

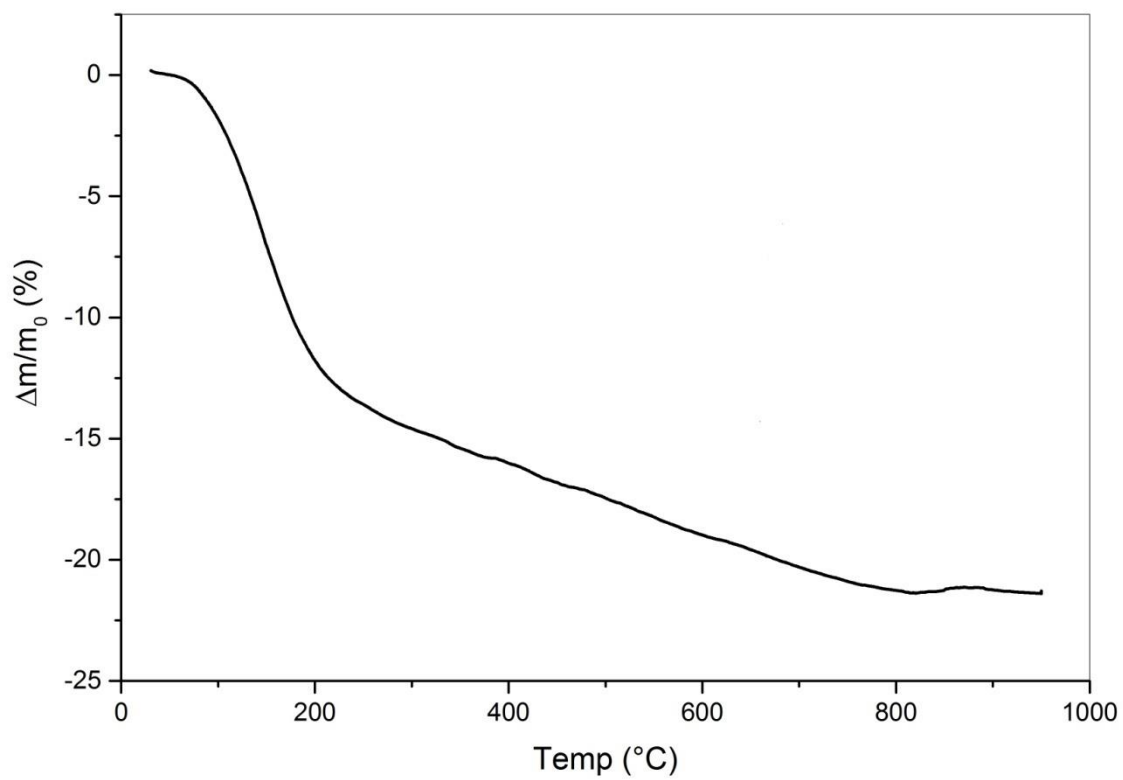


Figure III.3 : Spectre d'ATG de Mt-Al<sub>13</sub> de Hammam Bouhrara.

### III.3. DIFFRACTION DES RAYONS X :

#### a) Résultats :

Les spectres de DRX que nous allons interpréter sont ceux de l'argile brute, sodique et aluminique. Ils sont représentés sur les figures III.4, III.5 et III.6 respectivement. L'examen des trois diffractogrammes des trois types d'échantillons cités précédemment, conduit aux résultats donnés par les tableaux III.6, III.7 et III.8.

#### b) Interprétation :

Le tableau III.6 indique une prédominance de la montmorillonite avec de faibles quantités d'impuretés cristallines (minéraux non argileux), composés essentiellement de (Q : Quartz) de (F : résidus Feldspathiques), avec en plus des traces de (C : Cristobalite).

La superposition des spectres de DRX des trois échantillons, nous permet d'étudier leurs comportements cristallographiques. La figure III.7, nous montre clairement la disparition de certains pics présents dans l'échantillon brut. Cela est dû sûrement aux opérations de lavage et purification qu'a subi ce dernier et qui se traduisent par l'élimination de la majorité des impuretés initialement présentes.

Une autre remarque mérite d'être citée. Malgré les différents traitements qu'a subi l'argile brute (purification, échange cationique), les principales raies n'ont pas été modifiées. Nous pouvons donc dire que : ni l'échange cationique ni le pontage d'un macrocation ne peuvent conduire à un changement important de la structure. Les tableaux III.6, III.7 et III.8 regroupent les différentes raies caractéristiques obtenues par DRX de tous les échantillons testés. On signale en premier lieu la réapparition sur presque tous les spectres de la raie  $2\theta = 20^\circ$ , correspondant à  $d_{hkl} = d_{110}$  qui est caractéristique de la montmorillonite. L'examen du tableau III.6 montre clairement la présence de la majorité des raies apparues initialement sur le spectre de l'échantillon de départ, mais avec toujours une légère variation de la valeur de  $2\theta$ , faisant déplacer la position de la raie soit aux petites ou aux grandes valeurs angulaires. Ceci est dû principalement aux différents traitements qu'a subi l'argile brute, avec toutefois la conservation de la structure, comme on vient de la mentionner ci-dessus.

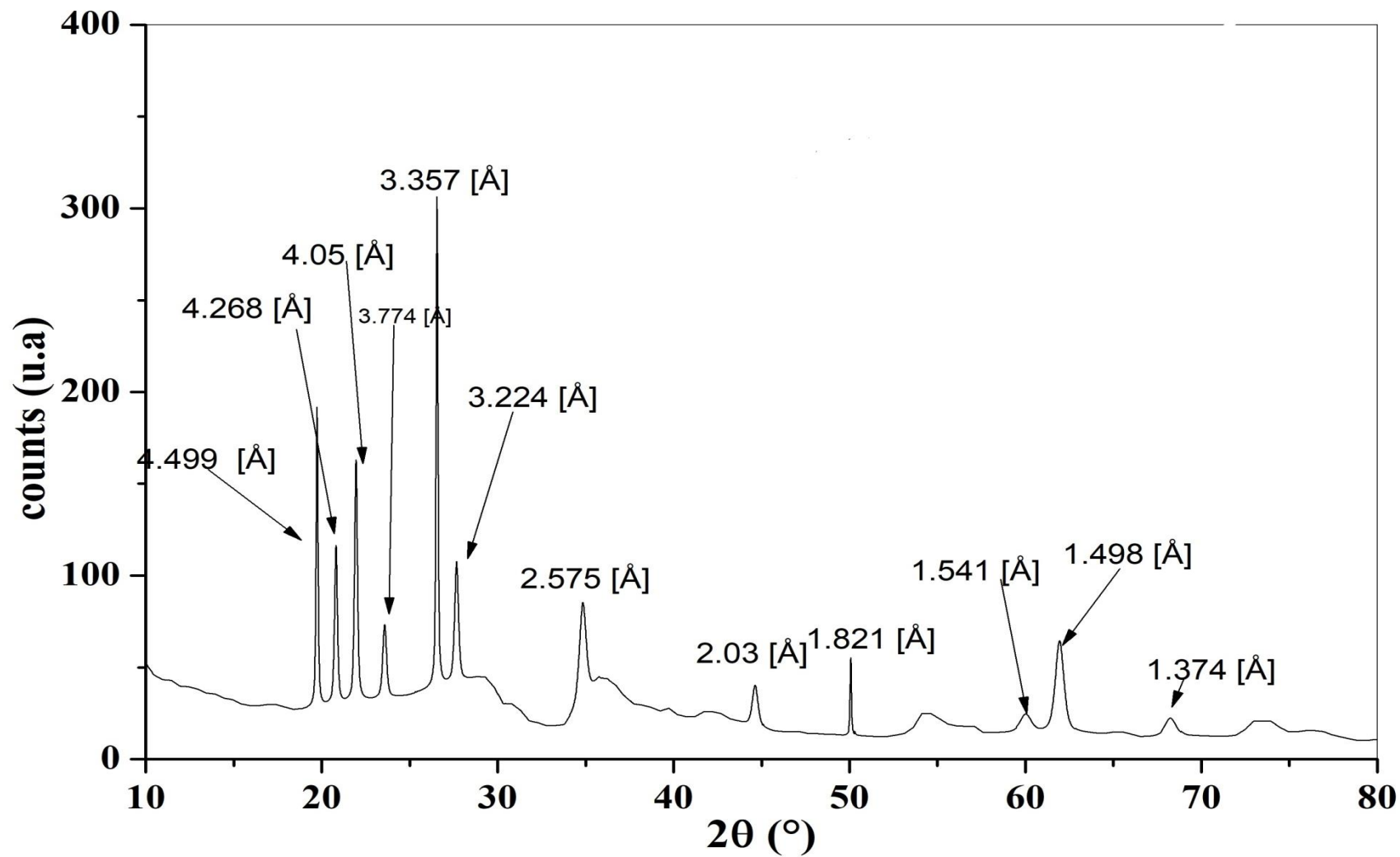


Figure III.4. Specter DRX de l'argile brute de Hammam Boughrara.

N°du pic	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
$2\theta$	19,95	21,8	22,54	23,8	27,7	28,5	25,7	41,9	50,4	54,2	58,92	65,2
$\theta$	9,975	10,9	11,27	11,9	13,85	14,25	12,85	20,95	12,5	27,1	29,46	32,6
$d(\text{Å})$	4,499	4,268	4,05	3,774	3,357	3,224	2,575	2,03	1,821	1,541	1,498	1,374

Tableau III.6 : Valeurs des différentes raies caractéristique de l'argile brute de HamamBouhrara.

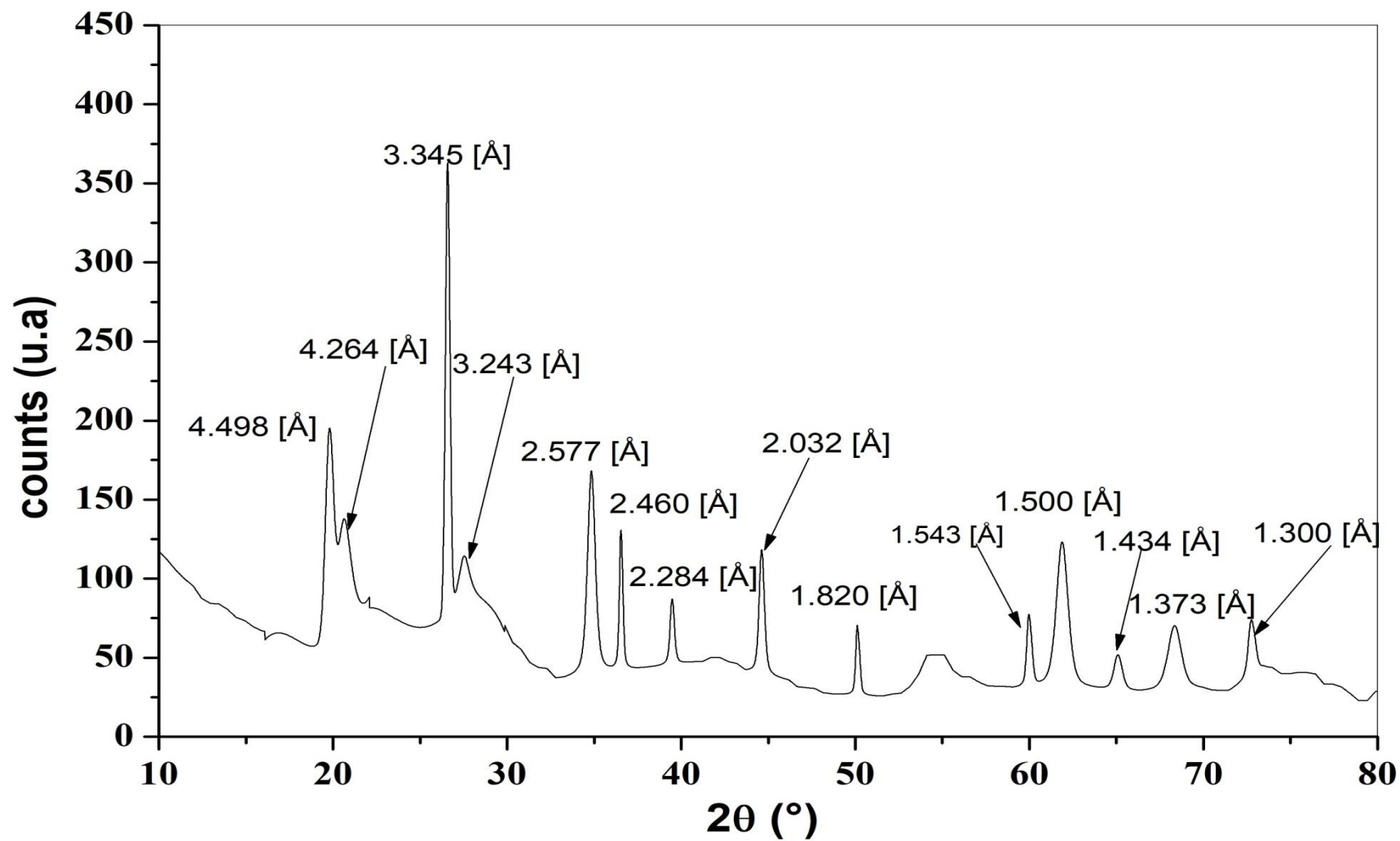


Figure III.5. Specter DRX de Mt-Na de Hammam Boughrara.

N°du pic	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14
$2\theta$	20,654	22,48	26,34	27,37	34,6	35,7	35,70	39,5	41,3	53,04	59,52	61,5	67,01	72,85
$\theta$	10,327	11,24	13,17	13,685	17,3	17,85	17,85	19,75	20,65	26,52	29,76	30,75	33,505	36,425
$d(\text{\AA})$	4.498	4.264	3.345	3.243	2.577	2.460	2.284	2.032	1.820	1.543	1.500	1.434	1.373	1.300

Tableau III.7 : Valeurs des différentes raies caractéristique de Mt-Na de HamamBouhrara.

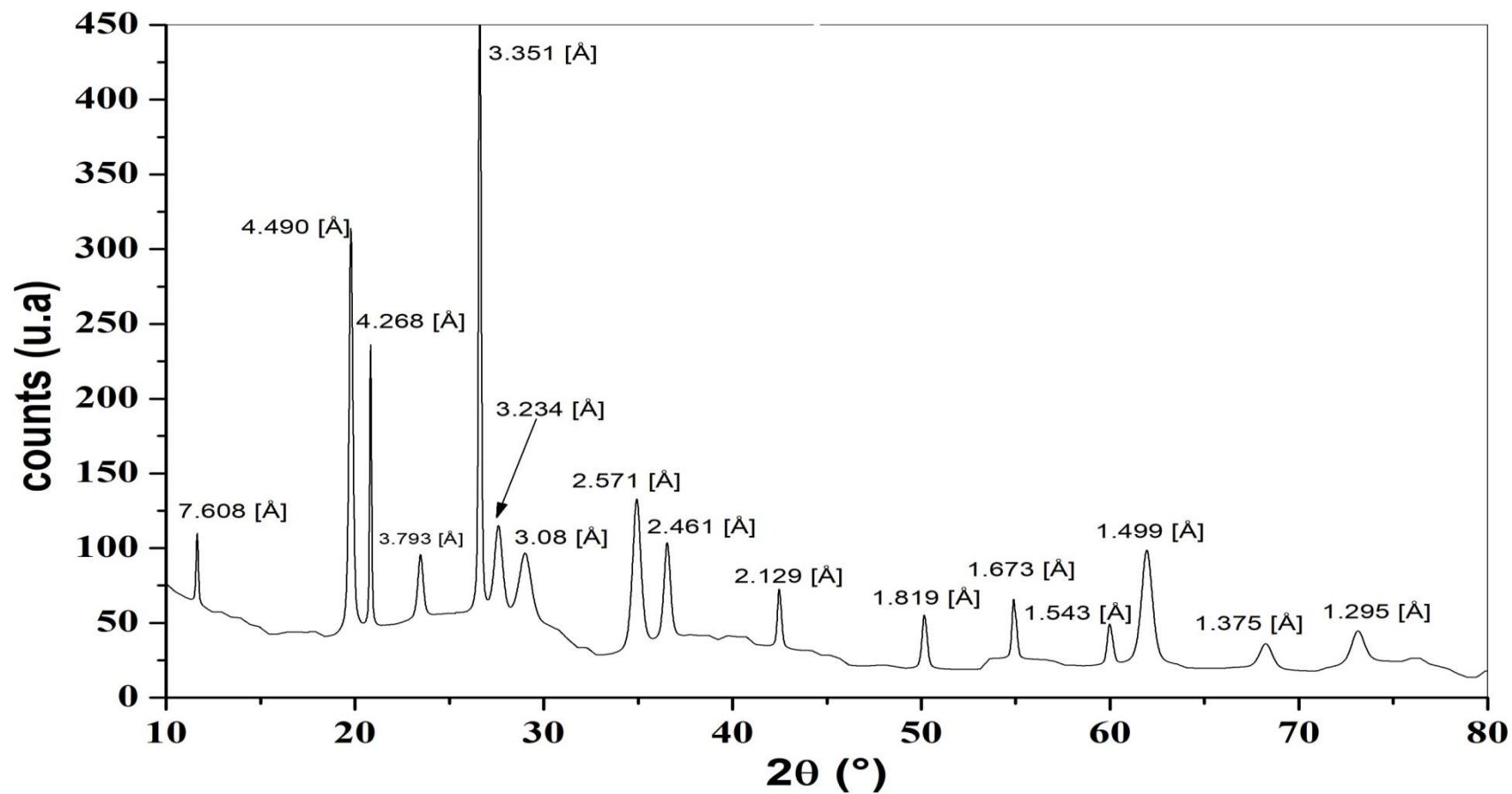


Figure III.6. *Specter DRX de Mt-Al<sub>13</sub> de Hammam Boughrara.*

N° du pic	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16
2 $\theta$	11,586	16,60	16,45	25,79	26,8	26,545	26,9	35,4	36,2	36,73	48,7	52,6	54,8	57,5	65,5	70,5
$\theta$	5,793	8,3	8,225	12,895	13,4	13,272	13,45	17,7	18,1	18,365	24,35	27,3	27,4	28,75	32,75	35,25
d(Å)	7,608	4,490	4,268	3,793	3,351	3,234	3,08	2,571	2,461	2,129	1,819	1,673	1,543	1,499	1,375	1,295

Tableau III.8 : Valeurs des différentes raies caractéristique de  $Mt-Al_{13}$  de HamamBouhrara.

### III.4. EVOLUTION DES DISTANCES INTERFOLIAIRES :

#### a) Résultats :

Les différentes valeurs des distances interfoliaires ( $d_{001}$ ) sont regroupées dans le tableau III.9.

La figure III.7, montre l'évolution du  $d_{001}$  après chaque traitement.

Echantillons ↓	$2\theta$	$d_{001}$ (Å)	Spectre N°
Argile brute	19.95	4.499	(1)
Mt-Na	20.65	4.498	(2)
Mt-Al <sub>13</sub>	11.58	7.608	(3)

Tableau III.9 : Valeurs des distances interfoliaires  $d_{001}$  (échantillons séchés sous étuve à 80°C, pendent 24h).

#### b) Interprétation :

Nous pouvons constater au premier lieu que l'argile brute possède un  $d_{001}$  qui est supérieur à celui de la Mt-Na, ce qui est bien sûr logique, puisqu'au cours des opérations de lavage et purification, plusieurs impuretés, le plus souvent hydratées sont éliminées.

L'insertion du macrocation [Al<sub>13</sub>] a fait augmenter la distance interfoliaire jusqu'à une valeur de 7,608 Å.

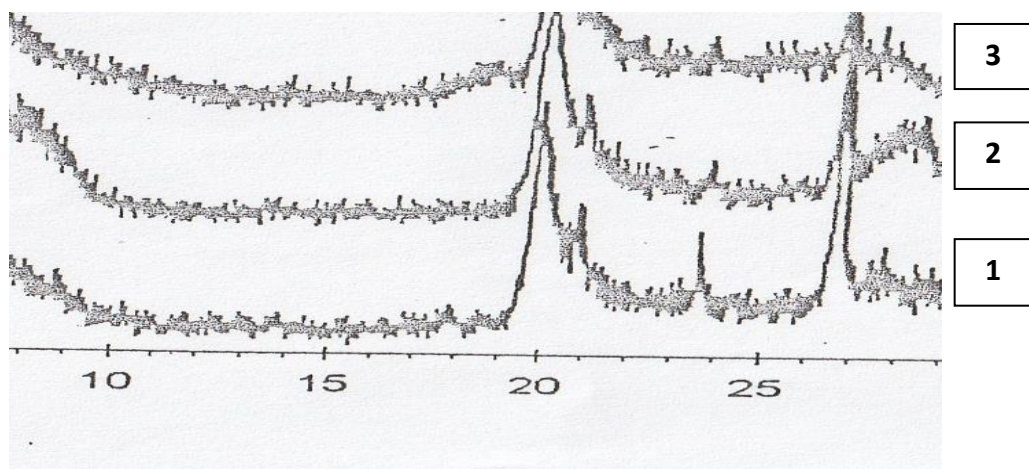


Figure III.7. Superposition de DRX de 1: Argile brute, 2 : Mt-Na, 3 : Mt-Al<sub>13</sub>.

### III.5. Références bibliographiques :

[1]. M .Boutahala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée : Application à la conduction ionique. Thèse de magister. Université de sétif, 1992, 175.

### III.6. CONCLUSION GENERALE :

Le travail que nous venons d'exposer dans ce présent mémoire avait comme objectifs la maîtrise de la préparation des argiles purifiée, échangée par le sodium et pontée par un macrocation  $Al_{13}$ .

Pour aboutir à cette fin, nous avons travaillé sur trois d'échantillons, à caractère minéral à savoir : l'argile brute, la Mt-Na et Mt- $Al_{13}$ .

Les résultats des différents tests de caractérisations, nous ont permis de regrouper quelques d'informations sur chaque type d'échantillon.

L'échantillon de base était l'argile brute de Hammam Boughrara dont on a pu déterminer la composition chimique, suite aux résultats donnés par la microanalyse. Cette dernière a révélé que ce minéral est un silico-aluminate avec une présence notable de magnésium, qui est la spécificité de ce type d'argile.

Nous avons également exposé les échantillons à caractère minéral à un test thermique qui a révélé l'existence d'une certaine stabilité thermique de la Mt- $Al_{13}$ , et ceci par la perte de la cristallinité qui n'est observée qu'à partir de 800 °C.

Le caractère lamellaire de ces types de matériaux nécessite d'essais de diffraction des rayons X. Les spectres obtenus ont mis en évidence, en premier lieu la nature cristalline de ce type de matériaux, ce qui nous a permis de calculer les distances inter foliaires [ $d_{001}$  (Å)] de trois types d'échantillons. Les valeurs obtenues sont classées par ordre croissant :

$$d_{001}(\text{Mt-Na}) < d_{001}(\text{argile brute}) < d_{001}(\text{Mt-}Al_{13})$$

Ce classement nous permet de tirer deux conclusions essentielles :

- Pour le trois échantillons qui sont à caractère minéral, la plus grande valeur du  $d_{001}$  est donnée par la Mt- $Al_{13}$ , ce qui explique le rôle de pilier intercalant joué par le  $Al_{13}$ .

- La petite différence des valeurs de distance entre la brute et l'échangée, peut être expliquer par le fait que le lavage a fait sortir tous les cations bivalent hydratés initialement présents dans l'argile brute.

## **CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION**

---

Ala fin, nous recommandons une étude plus approfondis par la réalisation d'autres tests de caractérisations à savoir la technique de IRFT et de MEB, afin qu'on puisse regrouper le maximum d'informations sur nos différents échantillons et cela pour des applications bien appropriées.