

REBUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de recherche spectrochimie et pharmacologie structurale

Présentation

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master

Spécialité: Chimie

Option: Chimie physique et analytique

**Etude spectrométrique de la matière argileuse de la
région de Hammam Boughrara**

Présenté par : Fekhar Nacereddine

Soutenu le 21/06/2017 devant les membres de jury :

LARABI lahcène Professeur à Université de Tlemcen Président

HAREK yahia Professeur à Université de Tlemcen Examineur

DAHMANI Benamar Professeur à Université de Tlemcen Encadreur

2016-2017

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de recherche spectrochimie et pharmacologie structurale du Département de chimie, Faculté des Science de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Mr Benamar DAHMANI à l'université de Tlemcen.

Tout d'abord je remercie Allah le tout puissant, de la bonne santé, la volonté et de la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **BENAMAR DAHMANI**, professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour m'avoir encadré et conseillé pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **LAHCENE LARABI**, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de juger et présider ce travail.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur **YAHIA HAREK** professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen qui me fait un grand honneur en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie vivement

- Dr CHABANE MUSTAPHA de sa disponibilité et son orientation
- Melle BATANA FATIMA ZOHRA de son aide et ses conseils
- Mr MALKAOUI CHIKH et Mr MAKH HAMDİ technicien de laboratoire de sa patience durant notre travail

Je tiens à remercier, également, tous les membres du Laboratoire de recherche spectrochimie et pharmacologie structurale qui ont su créer Une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe.

Résumé

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses. En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux cristallins et d'impuretés.

Ce travail avait pour objectif la caractérisation de l'argile par différentes méthodes spectrométriques de caractérisation, telle que FTIR, DRX, XRF et ATG.

Notre échantillon provenant d'un gisement du nord- Est de la région de Maghnia, est traité par broyage, tamisage, séchage. On a réalisé des analyses de l'échantillon (argile brute) par différentes mesure physicochimiques ; le taux d'humidité, le pH, l'indice de gonflement, la colloïdalité, la perte au feu et la capacité d'échange cationique.

L'échantillon doit être débarrassée de toutes les phases cristallines et remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium pour avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à $2\mu\text{m}$; cette granulométrie correspond à la montmorillonite homo-ionique sodique, on a pu identifier cette argile avec les trois méthode.

Mots clé : argile, cristallin, spectrométrie, FTIR, DRX, XRF, ATG, granulométrie, montmorillonite sodique.

Abstract

Clays are decomposition products of siliceous rocks, as crude raw material, clay and a mixture of clay minerals and crystalline impurities. The aim of this work was to characterize clay by deferent characterization techniques, such as DRX, ATG, XRF and IR. Our sample (from a deposit in the north-east of the Maghnia region), and are processed by grinding, sieving, drying. Sample analyzes (crude clay) were carried out on physic-chemical measure deferent; Moisture content, pH, swelling index, colloidalilty, loss on ignition and cation exchange capacity. The sample should be stripped of all crystalline phases and substituted for all exchangeable cations of various kinds by sodium cations in order to have well-defined particle size fractions smaller than $2\mu\text{m}$; this particle size corresponds to homo-ionic sodium montmorillonite, this clay could be identified with the three method.

Key words: clay, crystalline, spectrometry, FTIR, DRX, ATG, XRF, particle, montmorillonite sodium.

ملخص

الطين هي منتجات تحلل الصخور السيليكونية، كمادة خامة أولية فان الطين هو خليط من معادن وشوائب بلورية. قمنا بهذا العمل من اجل وصف هذا الطين بواسطة عدة تقنيات التحليل IR, ATG, DRX, XRF. العينة التي نعمل عليها مأخوذة من المنطقة الشمالية الشرقية مغنية. وقمنا بمعالجة العينة بطحنها وغربلتها وتجفيفها. وقمنا بعد ذلك بقياسات على العينة حيث :

le taux d'humidité, le pH, l'indice de gonflement, la colloïdali  , la perte au feu et la capacité d'échange cationique.

بعد ذلك قمنا بالتخلص من كل الطبقات البلورية وتعويض كل الكاتيونات التي تستبدل من أنواع مختلفة بكاتيونات الصوديوم للحصول على حجم الجسيمات أصغر من 2 ميكرومتر. هذه الجسيمات تحتوي على المونتموريلونيت الصوديوم الايونية. تمكنا من متابعة هذه العينة بواسطة ثلاث تقنيات المذكورة أعلاه. الكلمات المفتاحية: الطين, البلوري, الخصائص, جزيء, مونتموريلونيت الصوديوم .

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.	12
Tableau III.1 : les résultats de taux d'humidité.	18
Tableau III.2 : les résultats de pH obtenus à une température de 16,6°C .	19
Tableau III.3 : les résultats de l'indice de gonflement.	19
Tableau III.4 : les résultats de la colloïdalité.	20
Tableau III.5 : les résultats de la perte au feu	21
Tableau III.6 : Valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques.	22
Tableau III.7 : Principales bandes IR caractéristiques de l'argile brute étudiée.	25
Tableau III.8 : les bandes IR de vibrations et de déformations de l'argile purifiée.	27
Tableau III.9 : les résultats de XRF.	31
Tableau III.10 : les résultats de la perte de masse.	34

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure générale des phyllosilicates	3
Figure I.2 : représentation schématique de l'empilement de feuillets unitaires dans une Montmorillonite	4
Figure I.3 : localisation de l'eau dans les argiles (Velde, 1992)	
Figure I.4 : Mécanismes de gonflement des argiles par hydratation. D'après Popescu (1986) (cité par Bengraa 2004, [9] p 11)	5
Figure I.5 : Structure d'une argile	6
Figure I.6 : Couches tétraédriques	6
Figure I.7: Couches octaédrique	8
Figure I.8: Exemples de morphologie de Crystal d'un échantillon d'argile.	9
Figure I.9: Schematic representation of the four layer types according to the McEwan 1/1, 2/1 and 2/1/1 patterns	11
Figure II.1: Principe de la diffraction et illustration de la loi de Bregg. (ESlinger et peaver, 1988)	14
Figure II.2: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	16
Figure III.1 : les spectres de CEC pour les deux types d'argile.	22
Figure III.2 : L'appareil de l'infrarouge à transformée de FOURIER (IRTF).	25
Figure III.3 : spectre IR de l'argile brute.	25
Figure III.4 : Spectre IR de l'argile purifiée (Na ⁺ MMT).	27
Figure III.5 : appareil de diffraction des rayons X (DRX)	28
Figure III.6 : Diffractogramme RX de l'argile brute, avec D = Dolomite, S = Smectite, Q = Quartz, C = Calcite, M = Montmorillonite, B = Bentonite.	29
Figure III.7 : Diffractogramme RX de l'argile purifiée, avec D = Dolomite, S = Smectite, Q = Quartz, C = Calcite, M = Montmorillonite.	30
Figure III.8 : appareil d'Analyse thermogravimétrie (ATG)	32
Figure III.9 : Analyse thermogravimétrie de l'argile brute	32
Figure III.10 : Analyse thermogravimétrie de l'argile purifiée (Na ⁺ MMT)	33

LISTE DES ABREVIATIONS

MMT : Montmorillonite

T : Tétraèdre

O : Octaèdre

D : La distance interréticulaire entre les plans diffractant (ang)

Λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\text{\AA}$)

Θ : L'angle (deg°)

ATG : Analyse thermogravimétrie

DRX : Diffraction de rayon X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

XRF : Fluorescence X

MEB : microscope électronique à balayage

ATD : analyse thermique différentielle

H : Taux d'humidité (%)

I_G : Indice de gonflement (%)

C : Colloïdalité (%)

PAF : Perte au feu (%)

CEC : Capacité d'échange cationique (meq/100g)

REMERCIEMENTS.....	
RESUME	
LISTE DES TABLEAU	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	
Chapitre I	3
Généralité sur les argiles	3
II. Définition.....	3
II.1. Les minéraux argileux	3
III. Mécanisme du gonflement.....	4
III.1. Le gonflement cristallin	4
III.2. Le gonflement inter-foliaire.....	4
III.3. Le gonflement inter-particulaire.....	5
IV. Structure des argiles	5
IV.1. Unité structurale tétraédrique.....	6
IV.2. Unité structurale octaédrique.....	6
V. Classification selon la structure chimique	6
V.1. Kaolin.....	7
V.2. Smectites	7
V.2.1.Montmorillonite.....	7
V.2.2.Attapulgite ou Bentonite	8
V.3. Illites.....	8
V.4. Vermiculites.....	8
V.5. Chlorites.....	9
VI. Classification selon la couleur.....	10
VI.1. Verte	10
VI.2. Blanche.....	10
VI.3. Rose.....	10
VI.4. Rouge.....	10
VI.5. Jaune.....	10
VII. Minéraux argileux inter-stratifiés.....	10
VII.1. Les types de minéraux argileux	10
VII.1.1. Les minéraux de type 1/1 (ou T-O)	11
VII.1.2. Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T)	11
VII.1.3. Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O)	11

Chapitre II	13
Différentes Méthodes de caractérisation	13
I. MATERIELS ET METHODES.....	13
I.1. Matériaux et appareillage.....	13
I.2.METHODES.....	13
I.2.1. La diffraction des rayons X.....	13
I.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	13
I.2.2. Analyses thermiques	14
I.2.2.1. L'analyse Thermogravimétrique ATG	15
I.2.3. La spectroscopie infrarouge	15
I.2.3.1. Appareillage et protocole	15
I.2.3.2. Méthode :.....	16
I.2.4.La fluorescence X.....	17
II. Matériels et Appareillages utilisés	17
Chapitre III	18
Résultats et discussions.....	18
I. Préparation de l'échantillon argileux.....	18
II. Caractérisations physico-chimiques de l'argile de Maghnia	18
II.1. Taux d'humidité	18
II.2. Mesure du pH.....	19
II.3. Indice de gonflement I_G	19
II.4. Colloïdalité	20
II.5. La perte au feu	21
II.6. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	21
III. Techniques de caractérisation utilisée.....	23
III.1. Purification de l'argile	23
III.1.2. Sodification de l'argile brute.....	23
III.1.3. Lavage de la Montmorillonite (Maghnite) sodique :	24
III.1.4. Extraction de la fraction montmorillonite	24
IV. Résultats et Discussions	24
IV.1.Infrarouge	24
IV.2. Diffraction des rayons X	28
IV.3.Composition chimique de l'argile par XRF.....	31
IV.4. L'analyse thermogravimétrique ATG	31
CONCLUSION GENERALE	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	38

Introduction générale

L'argile est une matière première utilisée depuis la préhistoire. La disponibilité immédiate et l'abondance naturelle de cette dernière expliquent leurs grandes utilisations à travers l'histoire. Au début du 18^{ème} siècle, son concept a été évalué à partir des premières analyses chimiques réalisées du Kaolin ; c'est jusqu'au 20^{ème} siècle, et grâce aux travaux effectués par la spectrométrie de diffraction des rayons X et en granulométrie que les scientifiques ont pu donner la définition correcte de l'argile, ce sont des produits de décomposition des roches siliceuses et volcaniques.

De nos jours, ses utilisations notamment celles qui sont riches en SiO_2 , Al_2O_3 [1] connaissent un nouvel développement dans les matériaux de construction, de la céramique industrielle et artisanale, dans la fabrication du ciment, l'industrie pharmaceutique, traitement des eaux (élimination des colorants et des polluants) et la poterie.

Parmi les familles d'argile ; les smectites regroupent les montmorillonites caractérisées par des capacités d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement élevées.

Les bentonites contiennent plus de 75% de la montmorillonite, qui est l'argile la plus communément récoltée et généralement vendue mais elle peut être trouvée sous plusieurs couleurs : grise, blanche, verte, bleutée. Elle détient une forte concentration en silice, en minéraux [2].

L'objectif principal de ce travail, est la détermination par différentes méthodes spectrométriques et de caractérisation des propriétés physicochimique de l'argile de Hammam Boughrara (Daira de Maghnia) telles que la détermination du taux d'humidité, pH, indice de gonflement, colloïdalité, perte au feu , capacité d'échange cationique et compositions chimiques et minéralogique .

Contribuer d'une part, à comprendre la relation entre les propriétés physicochimiques par la mesure de potentiel de gonflement, et d'autre part, la relation entre les propriétés rhéologiques mesurées et la structure minéralogique de ces suspensions déterminés par ATG, DRX, XRF et FTIR sur les propriétés de notre argile.

Ce travail est subdivisé en deux grandes parties :

- Une synthèse bibliographique qui englobe :
 - Généralités sur les argiles, notamment la microstructure et les propriétés physico-chimiques,
 - Différentes méthodes de caractérisation et traitement des argiles.

- Une partie expérimentale qui comporte :
 - Exploitation des produits, matériel et protocole expérimental.
 - Résultats expérimentaux et leurs discussions.

Chapitre I

Généralité sur les argiles

I. Introduction :

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux cristallins et d'impuretés sous forme de débris rocheux de compositions infiniment diverses de formule générale (Al_2O_3 , XSiO_2 , YH_2O) [3]. Le terme « argile » n'aura pas le même sens pour les roches et en mécanique des sols, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roche, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales [4].

II. Définition

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, de la désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique [3]. L'argile brute contient habituellement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [4].

II.1. Les minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions.

On distingue 4 niveaux d'organisation :

- ✓ Les plans sont constitués par les atomes
- ✓ Les couches sont des tétraédriques ou octaédriques et sont formées par une combinaison de plans.
- ✓ Les feuillets correspondent à des combinaisons des couches.
- ✓ Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches [5].

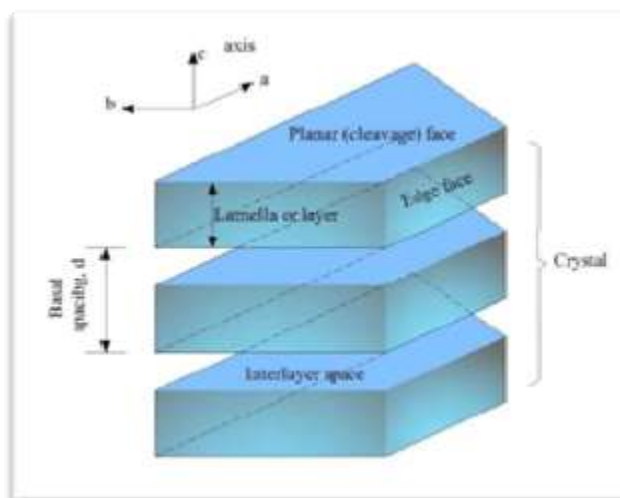


Figure I.1 : Structure des phyllosilicates [6].

III. Mécanisme du gonflement

Le gonflement représente l'extension des doubles couches entourant les particules argileuses. Les principaux facteurs régissant le gonflement des argiles peuvent être classés en deux catégories, les facteurs mécaniques et les facteurs physico-chimiques [1].

III.1. Le gonflement cristallin

Correspond à la pénétration de molécules d'eau dans l'espace inter-foliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative [7].

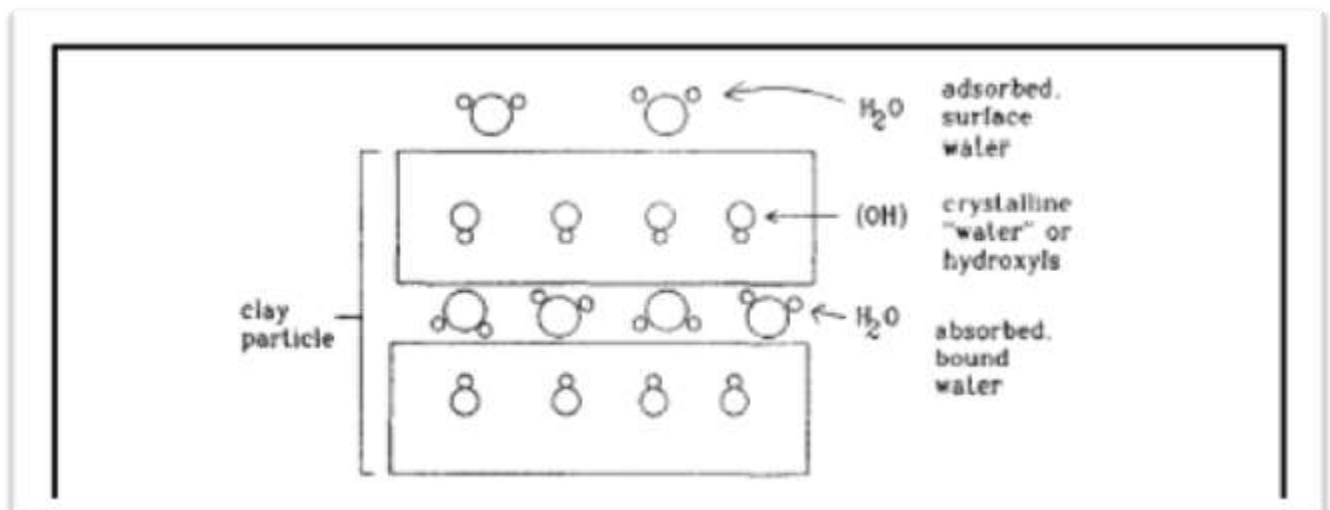


Figure I.2 : localisation de l'eau dans les argiles (Velde, 1992)

III.2. Le gonflement inter-foliaire

Résulte de la cassure des faibles liaisons entre les feuillets des particules d'argile, et permettant ainsi l'acquisition d'eau au sein de la structure des particules, quoique ce gonflement est assez rapide, dont l'amplitude est en revanche très notable.

III.3. Le gonflement inter-particulaire

Résulte de l'apport d'eau supplémentaire en écartant les plaquettes (assemblage de feuillets) les unes des autres. Sa réaction est lente (peut durer des années, même lorsque la succion devient nulle). Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement inter-particulaire a une ampleur assez limitée et affecte toutes les argiles. [1]



Figure I.3 : Mécanismes de gonflement des argiles par hydratation.

D'après Popescu (1986)

IV. Structure des argiles

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium) [1].

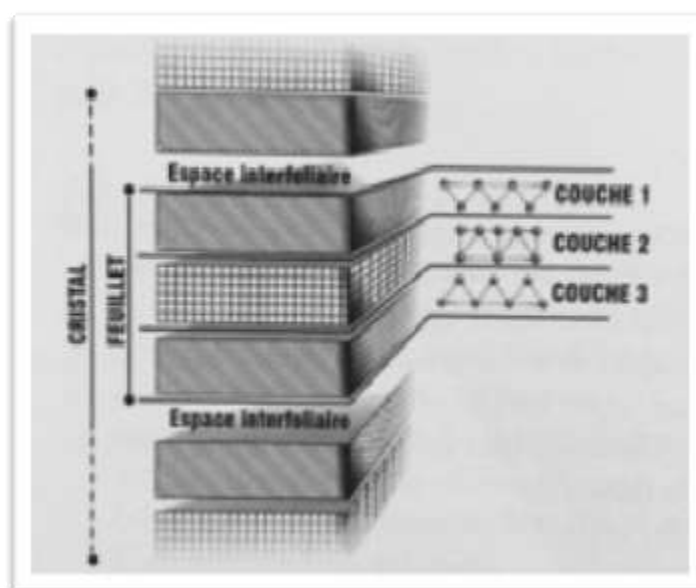


Figure I.4 : Structure d'une argile [8].

IV.1. Unité structurale tétraédrique

L'unité structurale tétraédrique est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{2-}) enserrent un ion de silicium (Si^{4+}), équidistant de chacun d'eux. [1]

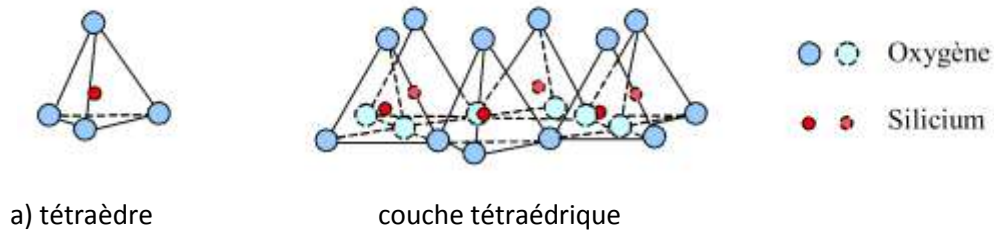


Figure I.5 : Couches tétraédriques [1].

IV.2. Unité structurale octaédrique

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets [1].

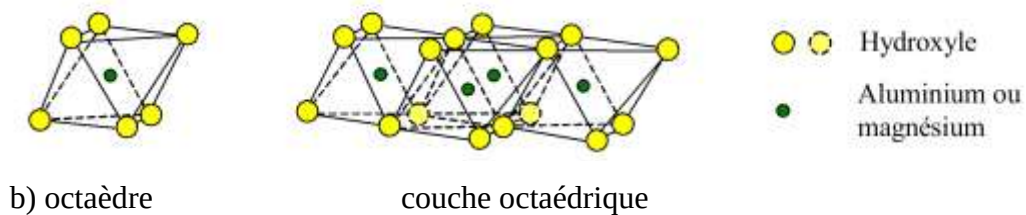


Figure I.6 : Couches octaédriques. [1]

V. Classification selon la structure chimique

La classification des argiles a été effectuée et réalisée par Millot. Les argiles sont des parties des silicates hydratés. Ceux-ci sont soit amorphes, soit cristallisés (cas des argiles). Les cristaux sont regroupés en deux classes :

- ✓ phylliteux (roche métamorphique foliée).
- ✓ semi-phylliteux.

Les chlorites sont les seules représentantes des semi-phylliteux. Les phylliteux, quant à eux, sont séparés selon que leurs feuillets soient continus ou discontinus. L'attapulgite ainsi que la sépiolite présentent des feuillets discontinus. Les feuillets continus ont une structure simple ou complexe. La structure dite complexe voit ses feuillets se superposer selon 2 ou plusieurs équidistances apparentes ou réelles. Aucune argile n'est recensée dans cette classe.

Les feuillets ayant un seul type d'équidistance apparente sont séparés en fonction de la constitution des feuillets.

Trois types de constitutions sont évoquées : **T/O** (ou **1/1**) c'est-à-dire tétraédrique (T) et octaédrique (O) en référence à la maille élémentaire ; **T/O/T** (ou **2/1**) ; **T/O/T/O** (ou **2/1/1**) dont le talc [8].

V.1. Kaolin

Tire son nom du site chinois kao-Ling, c'est une roche argileuse, Cette argile blanche, douce, friable, réfractaire, contient autant d'aluminium que de silice [9]. Utilisée pour la fabrication de porcelaine et de céramique. C'est une des rares argiles inerte chimiquement [10].

V.2. Smectites

Cette famille d'argile regroupe les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les nontronites, les beidelites, [11]. Ces différentes argiles sont connues pour leur capacité à piéger les molécules d'eau. Elles sont appelées argiles gonflantes. Sous l'action de l'eau, elles peuvent augmenter leur volume jusqu'à 30% [12].

V.2.1.Montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été donnée pour la première fois par Marshall [13].

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riches en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie de la famille des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches: couche tétraèdre, couche octaèdre et couche tétraèdre (**2/1**) d'épaisseur d'environ de 10Å. La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [14].

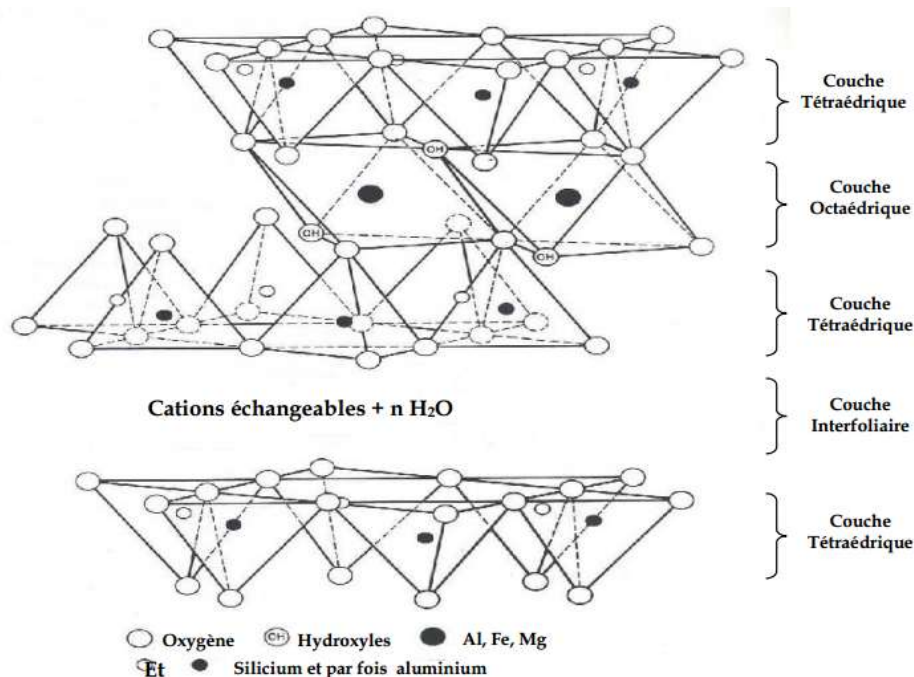


Figure I.7 : représentation schématique de l'empilement de feuillets unitaires dans une Montmorillonite [15].

V.2.2. Attapulgite ou Bentonite

La bentonite a une origine volcanique et hydrothermale. Certaines bentonites sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium. Les bentonites à base de sodium sont dotées de très grandes capacités d'absorption des liquides et susceptibles de se transformer en gel à partir d'une certaine concentration. En présence d'eau la bentonite gonfle de 10 à 15 fois son volume initial et absorbe 6,5 fois son poids en eau [16].

V.3. Illites

Les argiles illites comprenant une composition riche en calcium (14%), en fer (9%) et pauvre en magnésium. Elle présente un bon pouvoir d'absorption environ 25 % de son poids et un faible pouvoir d'adsorption. Utilisées pour absorber des impuretés (déchets organiques, micro-organismes,...). [17]

V.4. Vermiculites

Les vermiculites sont des argiles d'origine volcanique, riches en magnésium [18]. Elles sont formées par hydratation de minéraux basaltiques. Lorsqu'elle est chauffée, elle connaît un phénomène de dilatation, la rendant particulièrement utile comme isolant thermique pour les constructions, ce matériau ayant une faible masse volumique, une incapacité à brûler et étant imputrescible et inaltérable [19].

V.5. Chlorites

Ce nom leur a été attribué pour leur couleur verdâtre, du grec « chloros » signifiant vert. Des chlorites de couleur jaune, rouge ou blanche sont également retrouvés. De structure similaire aux illites et smectites, l'espace entre leurs feuillets abrite une couche supplémentaire d'hydroxyde de magnésium, de fer ou d'aluminium,... [20]

Ainsi chaque famille argileuse se caractérise par une valeur de distance interréticulaire (**d**) pour les plans (001).

Soit :

Illite $d = 10 \text{ \AA}$

Chlorite $d = 14 \text{ \AA}$

Kaolinite $d = 7 \text{ \AA}$

Smectite (montmorillonite) $d = 15 \text{ \AA}$

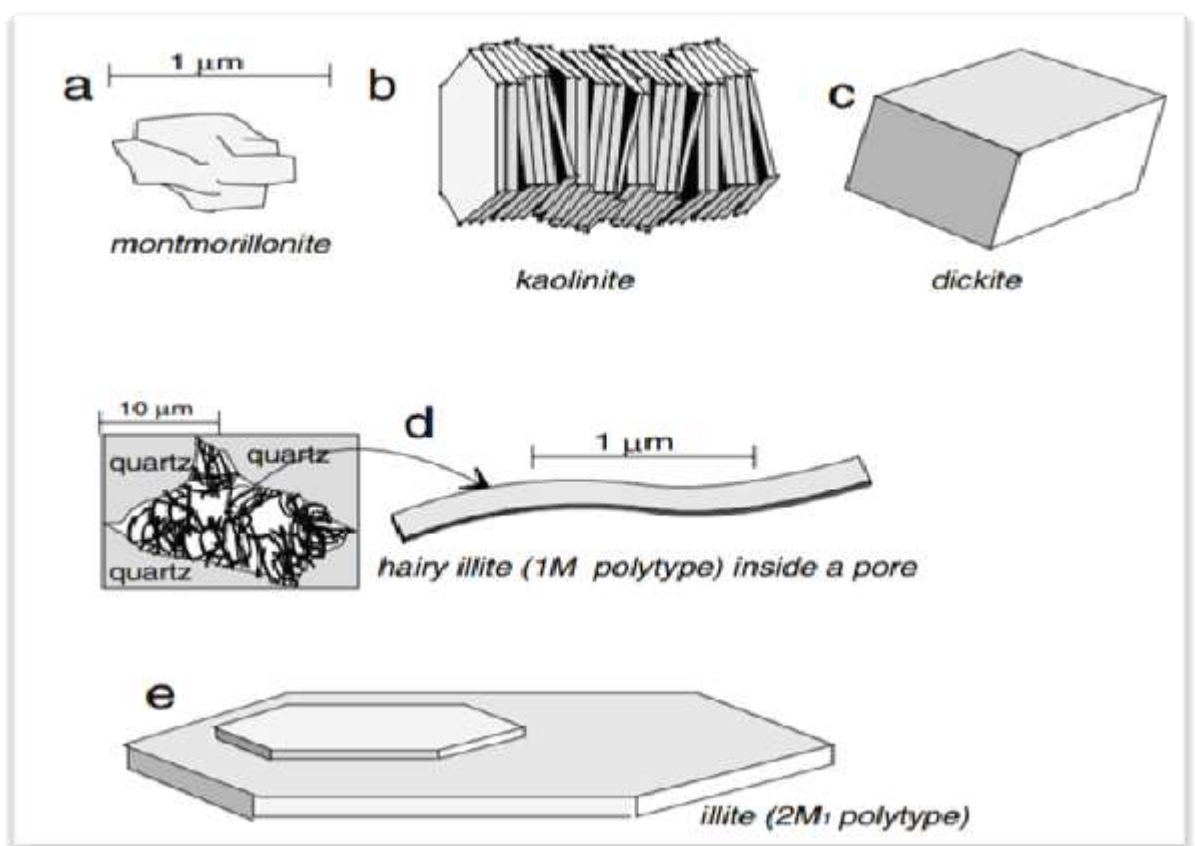


Figure I.8: Exemples de morphologie de crystal d'un échantillon d'argile. [21]

VI. Classification selon la couleur

Les argiles ne sont pas identifiées par leur couleur. Une couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argiles [8].

VI.1. Verte

Les argiles vertes présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les Montmorillonites, les illites et les smectites. [8]

VI.2. Blanche

Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. On retrouve le plus souvent des kaolinites mais également des smectites [8].

VI.3. Rose

Ces roches d'argile ne sont pas trouvées dans des conditions naturelles, telles quelles. Il s'agit d'un mélange d'argile rouge et d'argile blanche. Ce mélange a pour but d'augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile blanche tout en diminuant la concentration en fer de l'argile rouge [8].

VI.4. Rouge

Généralement des illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer. Très reminéralisantes, elles sont idéales en usage externe pour les peaux irritées, fatiguées ou ternes qu'elles adoucissent et purifient [8].

VI.5. Jaune

Ces illites riches en oxyde de fer et magnésie. Vont apaiser de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et tonifier la peau. Appliquées en masques, la peau et les cheveux normaux l'apprécient tout particulièrement [8].

VII. Minéraux argileux inter-stratifiés

C'est le nom donné aux argiles dont la structure par alternance de feuillets de natures différentes correspond à une étape de transformation d'un minéral argileux à un autre. C'est le cas des illite-smectite, chlorite-vermiculite,... [8].

VII.1. Les types de minéraux argileux

Selon le nombre de couches octaédrique (O) et tétraédrique (T), on distingue Trois principaux types de minéraux:

VII.1.1. Les minéraux de type 1/1 (ou T-O)

Ont une couche d'octaèdres et une couche de Tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite;

VII.1.2. Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T)

Ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 14 Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas; [4], [1].

VII.1.3. Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O)

Ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 15 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite [22].

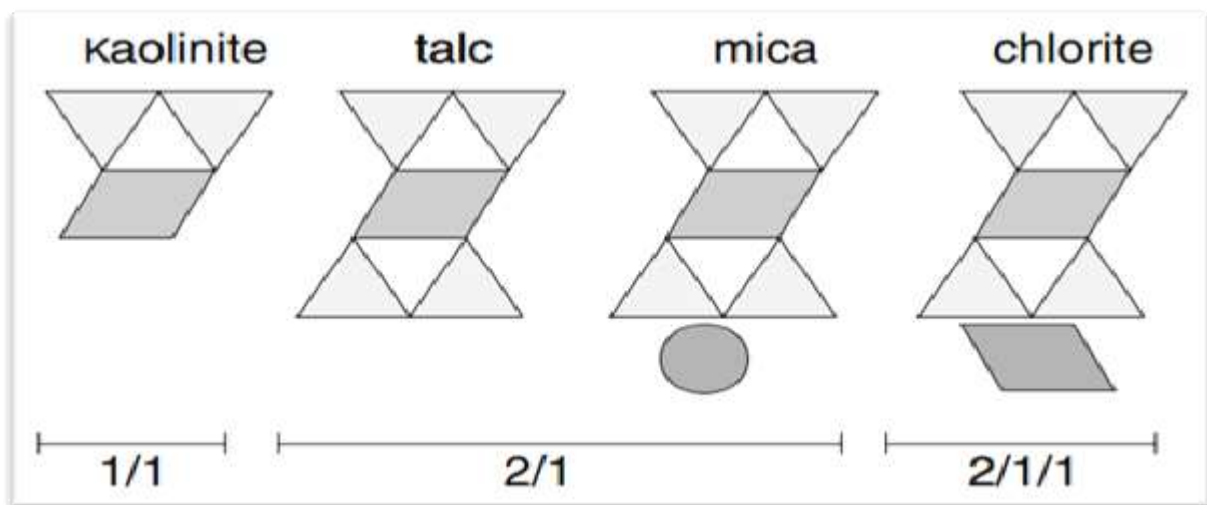


Figure I.9: Représentation schématique des quatre types de minéraux en accords avec les modèles McEwan 1/1, 2/1 et 2/1/1 [21].

Tableau I.1 : schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [23].

Groupe de minéraux	Espèce minérale	Structure						
Kaolinites	Kaolinite, halloysite, dickit	Minéraux à 2 couches T-O T-O						
Smectites	Montmorillonite , saponite, beidellite, nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑						
Illites, vermiculites, micas	Illite, vermiculite, muscovite et biotite	H ₂ O, cations						
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O						
Sepiolites, Palgorskites	Sepiolite (écume de mer), attapulgite	<table border="1"> <tr> <td>T-O-T</td> <td></td> <td>T-O-T</td> </tr> <tr> <td></td> <td>T-O-T</td> <td></td> </tr> </table> Minéraux en lattes	T-O-T		T-O-T		T-O-T	
T-O-T		T-O-T						
	T-O-T							

Chapitre II

Différentes Méthodes de caractérisation

I. MATERIELS ET METHODES

I.1. Matériaux et appareillage

L'argile utilisée est une montmorillonite du gisement de Hammam Bouhrara (Daira de Maghnia W. de Tlemcen, ouest d'Algérie) commercialisée par la Société Bental dont l'usine de production de bentonite pour les forages pétrolier est à la ville Maghnia. Cette usine produisait aussi de la terra décolorante à base de la montmorillonite pour filtrer les huiles alimentaires.

I.2.METHODES

I.2.1. La diffraction des rayons X

La DRX permet de caractériser la structure de nos matériaux argileux renforcés par objets diffusants de type feuillets silicates [25]. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau cristallin [26].

La diffraction des rayons X est une méthode classique d'étude des aluminosilicates Elle met en évidence l'écartement entre les feuillets [15].

I.2.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement par les électrons. Dans les solides cristallins où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement dispersée n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction [26].

Le faisceau des rayonnements X de longueur d'onde λ qui tombe sur le jeu des plans réticulaires sous un angle α et dont ce faisceau incident se réfléchit sous le même angle pour qu'il y ait diffraction, il faut que les ondes réfléchies par un jeu de plans parallèles d'intervalles de « d » dit distance interréticulaire selon figure II.1 [15].

Le domaine de rayonnements des rayons X en longueur d'onde est :

$$0,01 \text{ nm} < \lambda < 10 \text{ nm}$$

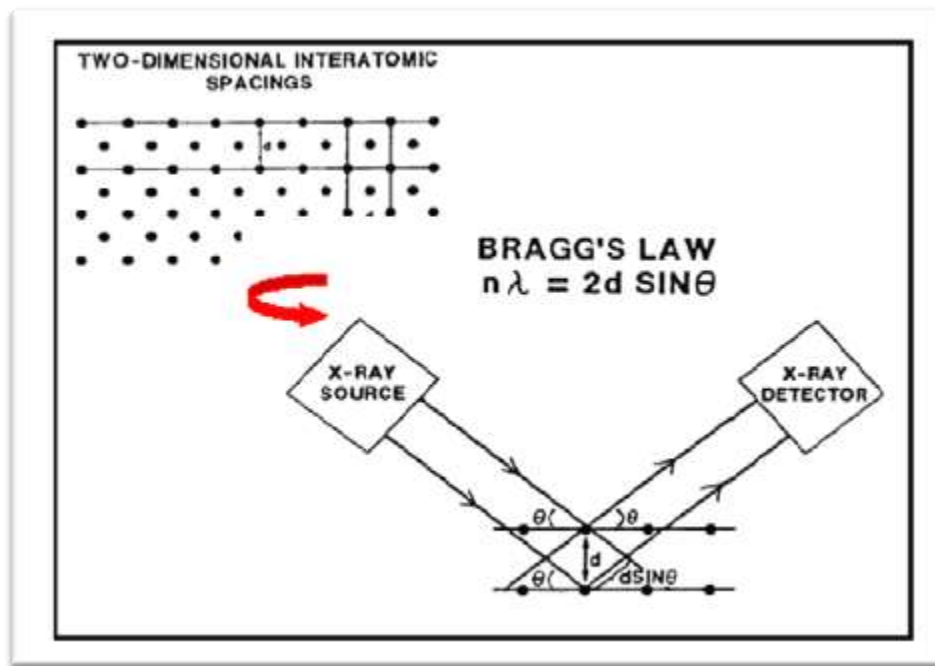


Figure II.1 : Principe de la diffraction et illustration de la loi de Bragg (Eslinger et peaver, 1988)

Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par **la loi de Bragg** :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Où est :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,54181 \text{ \AA}$ pour la raie $\text{CuK}\alpha$)

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractant ($\text{\AA}$)

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant (deg°) [23].

I.2.2. Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétrique permettent l'étude des comportements thermodynamiques des matériaux et sont utilisés simultanément [15].

I.2.2.1. L'analyse Thermogravimétrique ATG

Cette méthode d'analyse permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon pendant son chauffage [15].

La chauffe d'une matière argileuse conduit à l'élimination de la matière organique, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) [1].

I.2.3. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [3]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée [4].

I.2.3.1. Appareillage et protocole

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul [4].

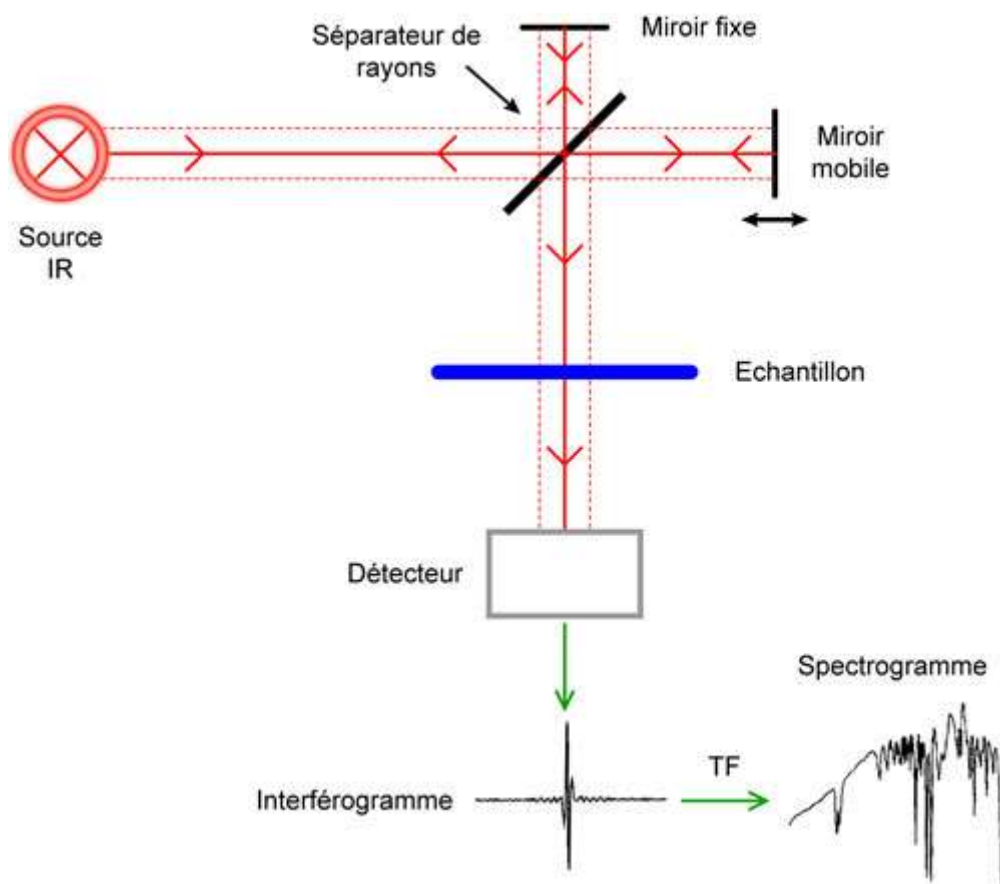


FIGURE II.2 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [4].

I.2.3.2. Méthode :

La procédure de réalisation de la pastille est la suivante :

- ✓ Broyage de 93 mg de KBr pur et sec avec 7mg de l'argile dans un mortier
- ✓ Séchage et stockage du mélange au dessiccateur
- ✓ Une quantité de l'échantillon KBr-argile, sous forme de poudre, est disposée dans un moule à pastille
- ✓ Application d'une pression suffisante, environ 10 tonnes, pendant quelques minutes avec aspiration sous vide.
- ✓ Le démoulage permet d'obtenir une pastille parfaitement transparente. La pastille transparente ainsi obtenue est fixée sur un support et placée sur le trajet du faisceau infra-rouge [27].

I.2.4. La fluorescence X

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés: minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres...

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité. [4]

II. Matériels et Appareillages utilisés

- ✓ **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique, de précision (max : 220g, e=1mg ; min=10mg, d=0.1mg).
- ✓ **Agitateur** : Trois agitateurs ont été utilisés,
- ✓ **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (solution, Bentonite) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse, la vitesse de centrifugation a été fixée à 4317 tr/min.
- ✓ **pHmètre** : le pH a été contrôlé à l'aide d'un pHmètre à affichage numérique, 510 ions.
- ✓ **Conductimètre** : Les conductances des mélanges ont été mesurées avec un conductimètre à affichage numérique.
- ✓ **Étuve** : Le séchage de la montmorillonite sodique a été effectué dans une étuve, pour le calcul de l'humidité de la bentonite brute.
- ✓ **Mortier** : pour un broyage manuel des produits.
- ✓ **Tamis** : Après purification, séchage et broyage de la montmorillonite.

Chapitre III

Résultats et discussions

I. Préparation de l'échantillon argileux

➤ Source

L'échantillon utilisé pour cette étude a été prélevé au niveau de la région de hammam Boughrara de Daira de Maghnia W. Tlemcen.

➤ Concassage, Séchage et broyage

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- Concassage des roches de l'échantillon en morceaux par un mortier,
- Séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 105^{\circ}\text{C}$),
- Broyage des morceaux de l'échantillon argileux dans un mortier,
- Tamisage de la poudre obtenue (Tamis de $100\mu\text{m}$ et $\sim 250\mu\text{m}$).

II. Caractérisations physico-chimiques de l'argile de Maghnia

Cette argile a été caractérisée afin de déterminer le taux d'humidité, le pH, l'indice de gonflement, la colloïdali té, la perte au feu et la capacité d'échange cationique.

II.1. Taux d'humidité

Le protocole consiste à sécher un échantillon de 10 g de la Montmorillonite (Maghnite) (m_0) dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures, la masse (m_1) est la masse de l'échantillon sec. Le taux d'humidité (H en % massique) est donné par la formule suivante : [23]

$$H(\%) = \left[\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right] \cdot 100$$

m_0 = La masse initial

m_1 = La masse après séchage

Après quatre essais, la masse obtenue après 24 h d'étuvage s'est stabilisée.

Tableau III.1 : les résultats de taux d'humidité.

	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	3 ^{ème} essai	4 ^{ème} essai	Valeur stabilisée
Argile 100μm (g)	8,764	8,731	8,716	8,716	8,716
Argile $\sim 250\mu\text{m}$ (g)	8,619	8,580	8,565	8,565	8,565

Le taux d'humidité pour l'argile de 100 μm : $H(\%) = \left[\frac{10 - 8,716}{10} \right] \cdot 100 = 12,84 \%$

Le taux d'humidité pour l'argile de $\sim 250\mu\text{m}$ $H(\%) = \left[\frac{10 - 8,565}{10} \right] \cdot 100 = 14,35 \%$

Nous remarquons que les valeurs des taux d'humidité que ce soit pour un diamètre de 100 μm (12,84%) ou bien un diamètre $\sim 250\mu\text{m}$ (14,35%) sont proches, cela peut être expliqué par le caractère non hygroscopique de la Montmorillonite (Maghnite) étudiée. [28]

II.2. Mesure du pH

La mesure de pH consiste à agiter 5 g de la Montmorillonite (Maghnite) avec 100 mL d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une nuit de repos, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH mètre. [23]

Tableau III.2 : les résultats de pH obtenus à une température de **16,6°C**

	Ph
Eau distillée	6,80
Argile 100μm	9,70
Argile $\sim 250\mu\text{m}$	9,80

Une basicité de l'échantillon de l'argile étudiée a été révélée par les valeurs des pH obtenues (9,70 et 9,80), ceci peut être dû aux carbonates, bicarbonates alcalins ou les silicates, et qui rentrent généralement dans la composition de l'argile. [28]

II.3. Indice de gonflement I_G

Nous avons rempli 50 mL d'eau distillée dans une éprouvette graduée ensuite nous avons ajouté 0,5g de la Montmorillonite (Maghnite). Après 45 minutes, nous avons noté V_0 le premier volume et Après 2 heures, on note le volume de gonflement V_G [23].

$$\text{Indice de gonflement } (\%) = \left[\frac{\text{volume de gonflement} \times 50}{50 - \text{humidité}} \right]$$

Volume de gonflement = Le volume après 2 heures de repos

Humidité = La valeur de l'humidité

Tableau III.3 : les résultats de l'indice de gonflement.

	V₀ (mL)	V₁ (mL)	IG%
Argile 100µm	51	51,5	62,27%
Argile ~250µm	51	51	71,51%

$$I_G \text{ argile } 100 \mu\text{m} (\%) = \left[\frac{51,5 \times 50}{50 - 12,83} \right] = 62,27\%$$

$$I_G \text{ argile } \sim 250 \mu\text{m} (\%) = \left[\frac{51 \times 50}{50 - 14,34} \right] = 71,51\%$$

A partir des valeurs d'indice de gonflement obtenues dans notre travail, on remarque que pour l'argile 100µm ($I_G = 62,27\%$) et pour l'argile ~250µm ($I_G = 71,51\%$), cela peut s'expliquer par l'espace inter-foliaire entre les feuillets des particules d'argile ; on peut conclure que, plus la taille des particules augmente, plus le pourcentage de l'indice de gonflement augmente. [23]

II.4. Colloïdalité

Nous mettons 4g de la Montmorillonite (Maghnite) brute dans 100 mL d'eau distillée, nous ajoutons 0,2 g de MgO pour permettre la défloculation. Après quelques minutes d'agitation, le mélange est placé dans une éprouvette graduée, et laissé au repos 24 heures. On mesure le volume V (mL) occupé par le surnageant. La colloïdalité (C %) est mesurée selon la formule suivante : [23]

$$C(\%) = 100 - V$$

V = Le volume de surnageant

Tableau III.4 : les résultats de la colloïdalité.

Argile	V (mL)	C%
100 µm	80	20%
~250µm	84	16%

$$C(\%) \text{ de l'argile } 100 \mu\text{m} = 100 - 80 = 20\%$$

$$C(\%) \text{ de l'argile } \sim 250 \mu\text{m} = 100 - 84 = 16\%$$

Une colloïdalité variant de 16% à 20 % pour les argiles ~250µm et 100µm respectivement, ceci est dû par la faible ionisation des particules entrant dans la constitution de l'argile. [28]

II.5. La perte au feu

Une masse $m_1 = 3\text{g}$ de la Montmorillonite (Maghnite) brute déjà séchée dans l'étuve à 100°C est introduite dans le four. La température est progressivement augmentée jusqu'à 1000°C et la maintenir fixe pendant 1heure, laissé refroidir puis faire une pesée (m_2). [29]

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$PAF(\%) = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100$$

m_1 = La masse initial

m_2 = La masse après la perte

Tableau III.5 : les résultats de la perte au feu

Argile	$m_2(\text{g})$	PAF%
100µm	2,78	7,33
~250µm	2,758	8,06

$$PAF(\%) = \left(\frac{3 - 2,78}{3} \right) \times 100 = 7,33\%$$

$$PAF(\%) = \left(\frac{3 - 2,758}{3} \right) \times 100 = 8,06\%$$

La perte au feu correspond à la perte de masse d'une poudre portée au four à 1000°C, dans notre cas nous trouvons une valeur intermédiaire de l'ordre de 7,33% pour l'argile 100µm et 8,06% pour l'argile ~250µm, cette dernière peut être en relation avec la présence de minéraux silicatés et carbonatés qui sont décarbonatés à environ à 800°C, même des composés organiques qui sont éliminés à environ ~500°C, la perte de l'eau adsorbée entraîne la baisse de masse à 100°C. [30]

II.6. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

Une masse d'argile d'environ 2 g est dispersée dans 50 mL de chlorure de baryum BaCl_2 (1M). Le mélange obtenu est agité pendant 24 heures puis centrifugé. Le surnageant est remplacé par 50 ml de BaCl_2 (1M) et le mélange est agité pendant 24 heures puis centrifugé. Le culot de centrifugation n'est autre que l'argile avec du $(\text{Ba}^{2+} ; \text{Cl})$ pour l'élimination des

ions Cl^- . L'argile est lavée à l'eau distillée et centrifugée plusieurs fois, et à chaque fois le surnageant récupéré est testé au nitrate d'argent AgNO_3 . Cette opération de lavage n'est achevée que si le test est négatif. A ce moment, l'argile est séchée à 80°C pendant 24 heures et broyée finement. Une masse d'environ 1 g d'argile chargée en baryum et dispersée dans 10 ml d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée pendant 48 heures pour avoir une dispersion totale, puis le volume est complété à 50 mL avec de l'eau distillée. La solution est prête pour le titrage. On procède à un titrage conductimétrique par une solution de sulfate de magnésium MgSO_4 (0,02M). On trace le graphe de la conductance corrigée en fonction du volume de la solution titrant. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution. Le point équivalent est obtenu soit graphiquement, soit par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe. [29]

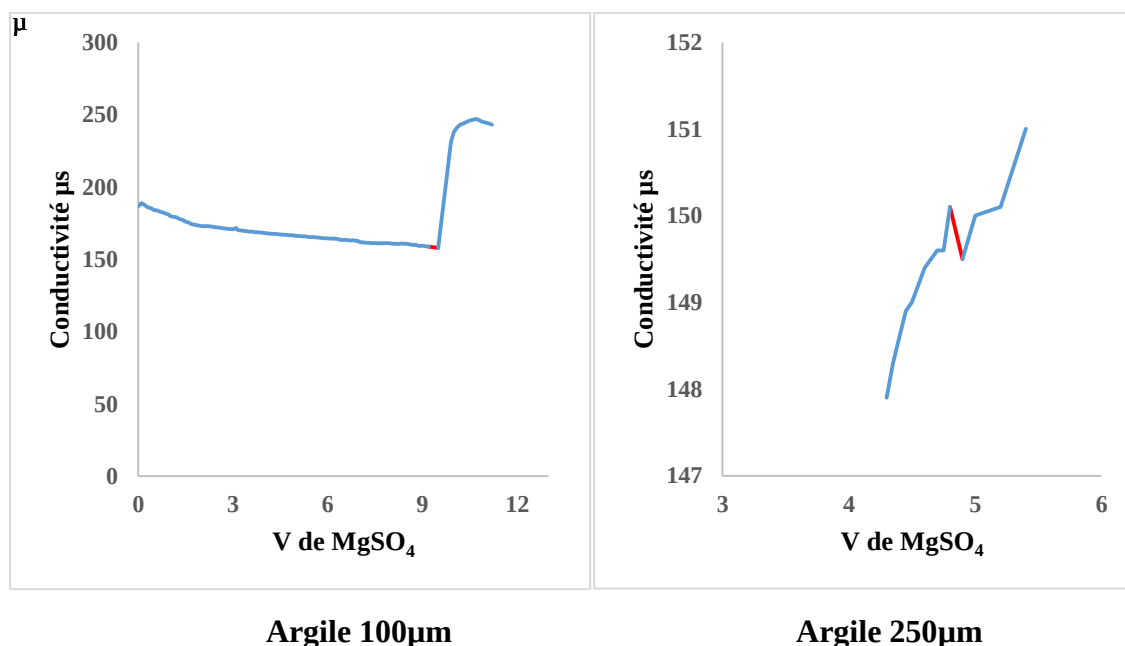


Figure III.1 : les spectres de CEC pour les deux types d'argile.

L'existence d'une charge structurale négative de l'argile provoque la fixation des cations, [31]. Le tableau représente les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées. [31], [32]

Tableau III.6 : Valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques

Echantillons	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

D'après le tableau, on remarque que La capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile 100µm analysée (157,8 meq/100g) est proche du maximum du domaine donné pour la montmorillonite et contrairement à la valeur de l'argile ~250µm meq/ 100 g qui est à 149,5 qui est dans le domaine.

III. Techniques de caractérisation utilisée

III.1. Purification de l'argile

Pour notre étude, nous avons utilisé l'argile (provenant d'un gisement du nord- Est de la région de Maghnia), mais avant toute utilisation :

- la Montmorillonite (Maghnite) brute doit être débarrassée de toutes les phases cristallines qui l'accompagnent (quartz, feldspath et calcite),
- Remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium (homo - ionisation sodique),
- Avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à 2µm ; cette granulométrie correspond à la montmorillonite homo-ionique sodique.

III.1.2. Sodification de l'argile brute

Afin de purifier la Montmorillonite (Maghnite), une quantité de 10g est dispersée dans 100 mL d'eau distillée, le mélange est agité pendant 8 heures pour homogénéiser la solution, mais à la 7^{ème} heure d'agitation, 5% (25mL) d'une solution de chlorure de sodium **NaCl** (1N) est ajouté à la solution, pour assurer une décantation rapide.

A la fin de l'agitation, on obtient une solution colloïdale qu'on verse dans des éprouvettes de 2L et on laisse reposer pendant une nuit, pour permettre un gonflement des feuillets de la Montmorillonite (Maghnite). On transvase la solution dans une fiole et on ajoute 250ml de **NaCl** (1N) puis on poursuit l'agitation pendant 8 heures et on laisse décanter toute une nuit. On remarque l'apparition d'un liquide surnageant, ce dernier va être pipeté

puis remplacé par une solution de **NaCl**. Le mélange est agité pendant 8 heures puis décanté pendant une nuit. On répète cette opération de sodification 5 fois. Cette répétition permet d'assurer un échange ionique complet des cations échangeables dans la Montmorillonite (Maghnite) et que cette dernière est bien sodifiée.

III.1.3. Lavage de la Montmorillonite (Maghnite) sodique :

Après avoir achevé l'étape de sodification, on passe au lavage afin d'éliminer l'excès de **NaCl**.

Pour cette étape, le surnageant est remplacé par de l'eau distillée. Le mélange est ensuite agité pendant 4 heures, puis soumis à une décantation. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.

III.1.4. Extraction de la fraction montmorillonite

A ce stade, les particules sont complètement dispersées et difficiles à séparer du surnageant du fait que la suspension ne décante plus, pour cette raison, ces suspensions sont mises dans une éprouvette de 250 ml à température ambiante pendant 8h (temps nécessaire pour que les particules de diamètre supérieur à 2 μm se trouvent en dessous de 1,25 cm de profondeur - loi de Stokes).

La fraction montmorillonite dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est obtenue par aspiration à l'aide d'une pipette des 1,25 premiers centimètres. Après chaque prélèvement, on complète le volume de la fraction restante de la suspension par l'eau distillée et on agite pendant 30 min. On laisse la suspension au repos de nouveau pour 8h et on répète l'opération jusqu'à ce que la suspension en profondeur de 1,25 cm devienne limpide.

Les lavages successifs de la Montmorillonite (Maghnite) à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration des sels dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation. La montmorillonite récupérée par centrifugation, est séchée à 80°C puis broyée et tamisée. [31]

IV. Résultats et Discussions

IV.1. Infrarouge

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type « Perkin Elmer » piloté par un micro-ordinateur. Ont été effectués à l'aide d'un appareil de type Spectrum One dans la gamme des longueurs d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} ; la résolution spectrale est de 4,0 cm^{-1} . Les pastilles ont été réalisées à partir d'un mélange d'échantillon tamisé à 1 mg et de bromure de potassium KBr 100 mg sous une pression de quelques bars.

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) se sont fait au niveau de laboratoire de



Figure III.2 : L'appareil de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

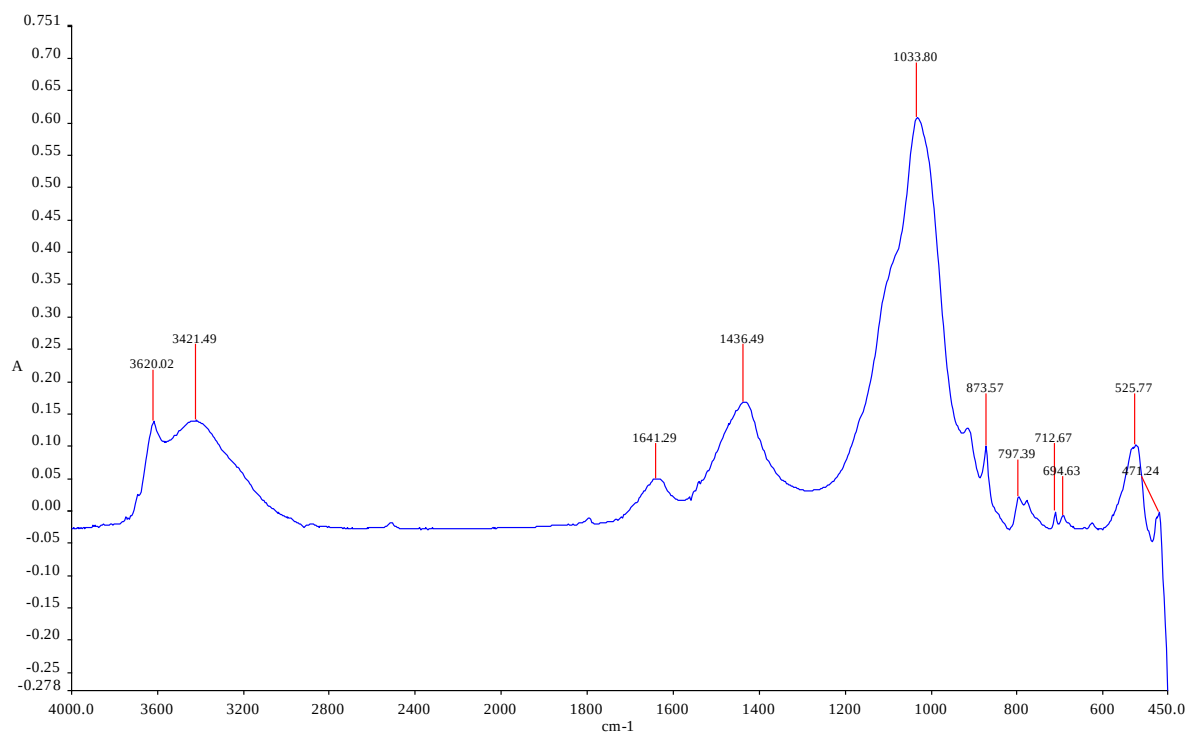


Figure III.3 : spectre IR de l'argile brute

Tableau III.7 : Principales bandes IR caractéristiques de l'argile brute étudiée.

Les bandes cm^{-1}	Interprétations
3620,02	Vibrations de valence de la liaison O-H
3421,49	Vibrations de valence de la liaison O-H
1641,29	Vibrations de déformation de la liaison O-H
1436,49	CH_3 déformation
1033,80	Vibrations de valence de la liaison Si-O
873,57	Liaison C-O carbonate de calcium (CaCO_3)
797,39	Liaisons Si-O-Al
797-779	Quartz
694,63	Vibrations de déformation des OH
471,24	Si-O-Si

Comme dans le spectre, il ya deux bandes caractéristiques situées entre $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ et entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, qui peuvent être attribuées aux vibrations de valence :

- Des groupements OH de la couche octaédrique à ($3620,02\text{ cm}^{-1}$),
- Aux vibrations de valence OH- Fe^{3+} à ($3421,49\text{ cm}^{-1}$) [33].
- Une bande caractéristique aux vibrations de déformation O-H des molécules de l'eau située à $1641,29\text{ cm}^{-1}$, [33]
- Une bande intense correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers $1033,80\text{ cm}^{-1}$). [36]
- Une bande observée à $797,39\text{ cm}^{-1}$, attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Al [19] et aux hydroxyles perpendiculairement à la surface (OH translationnel) [38].
- Néanmoins, des bandes d'absorption à 797 et 779 cm^{-1} peuvent correspondre au Quartz [39],
- Une bande à $694,63\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations de déformation des hydroxyles dans les minéraux argileux tri-octaédriques en général,
- Le spectre de la montmorillonite sodique illustre aussi des bandes caractéristiques aux vibrations de déformation liées aux substitutions dans la couche octaédrique (entre 920 et 525 cm^{-1}) [38].

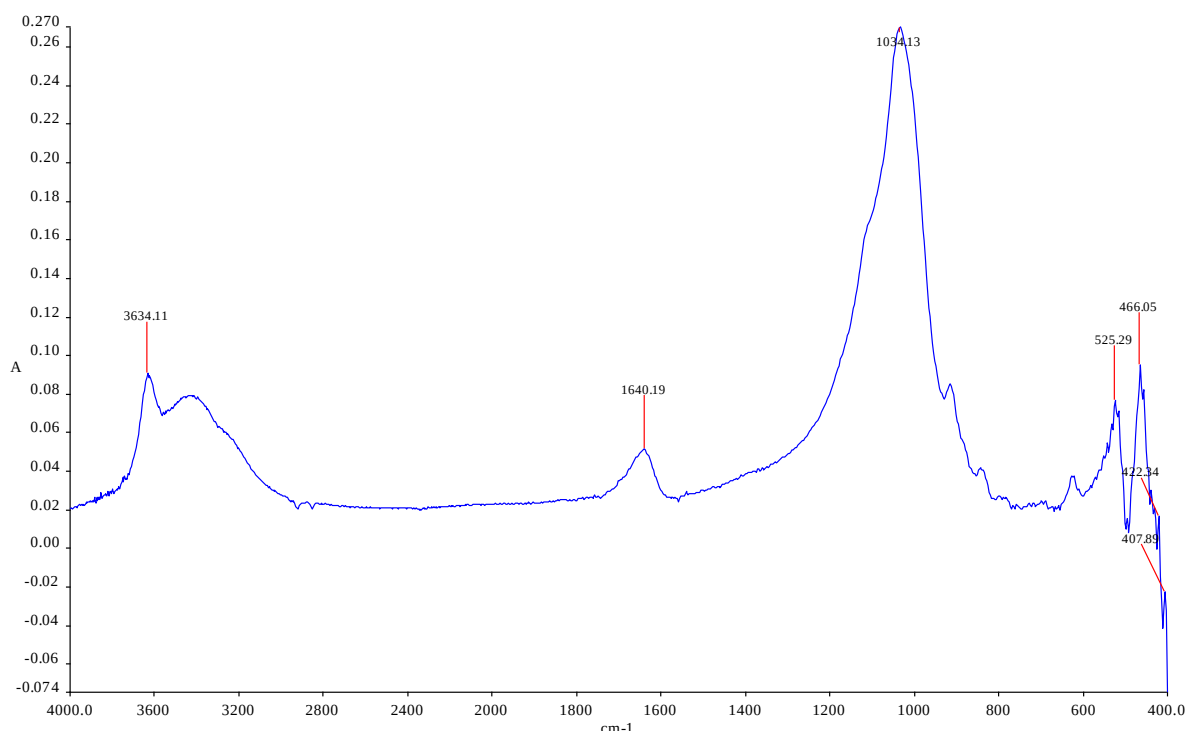


Figure III.4 : Spectre IR de l'argile purifiée (Na⁺ MMT)

Tableau III.8 : les bandes IR de vibrations et de déformations de l'argile purifiée.

Les bandes cm ⁻¹	Interprétations
3634,11	Vibrations d'élongation de la liaison O-H
1640,19	Vibrations de déformation de la liaison O-H
1034,13	Vibrations de valence de la liaison Si-O
525,29	Liaisons Si-O-Al
466,05	Si-O-Si

D'après le spectre infrarouge de l'argile purifiée (Na⁺ MMT) illustrés par la figure, on remarque l'existence de deux bandes caractéristiques d'absorption situées entre 3200-3800 cm⁻¹ et entre 1600-1700 cm⁻¹ :

- Une bande qui s'étale entre 3200-3800 cm⁻¹, située à 3634,11 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH interne.
- Une bande qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, en plus des vibrations de liaison de l'eau adsorbée situées à 1640,19cm⁻¹.

- Une bande intense située entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers $1034,19\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [36].
- La bande autour de $872,6\text{ cm}^{-1}$ correspond à la présence de carbonate de calcium CaCO_3 , [37]
- La liaison Si-O-Al, fait également place à une bande autour de $525,29\text{ cm}^{-1}$ [36].

IV.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des Rayons X ont été effectués à l'aide d'un appareil de type « Miniflex 600, Rigaku »

Les analyses par diffraction des Rayons X se sont fait au niveau de département de chimie, faculté des sciences.



Figure III.5 : appareil de diffraction des rayons X (DRX)

La préparation consiste de mettre l'échantillon dans les coupelles, et de placer sous un passeur automatique contenant 6 positions et lancer l'opération d'analyse à partir du logiciel.

Les conditions de mesures sont indiquées au tableau suivant :

X-Ray	40 kV, 15 mA $\lambda = 1,54181\text{ \AA}$ pour raie $\text{CuK}\alpha$	Scan speed / Duration time	4.0000 deg/min
Goniometer	MiniFlex 600	Step width	0.0200 deg
Attachment	ASC-6	Scan axis	Theta/2-Theta
Filter	None	Scan range	2.0100 - 79.9900 deg
CBO selection slit	-	Incident slit	1.250deg
Diffrected beam mono.	Bent	Length limiting slit	10.0mm
Detector	SC-70 (Cu)	Receiving slit #1	1.250deg
Scan mode	Continuous	Receiving slit #2	0.3mm

Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (angle incident des rayons X, et pas d'acquisition). Il faut attendre la fin d'analyse pour faire le traitement sur un autre logiciel contenant une base de données. Après récupération du fichier on arrive à la réalisation du spectre.

1. Spectre de l'argile brute

Le diffractogramme des RX de l'argile brute est illustré par la figure.

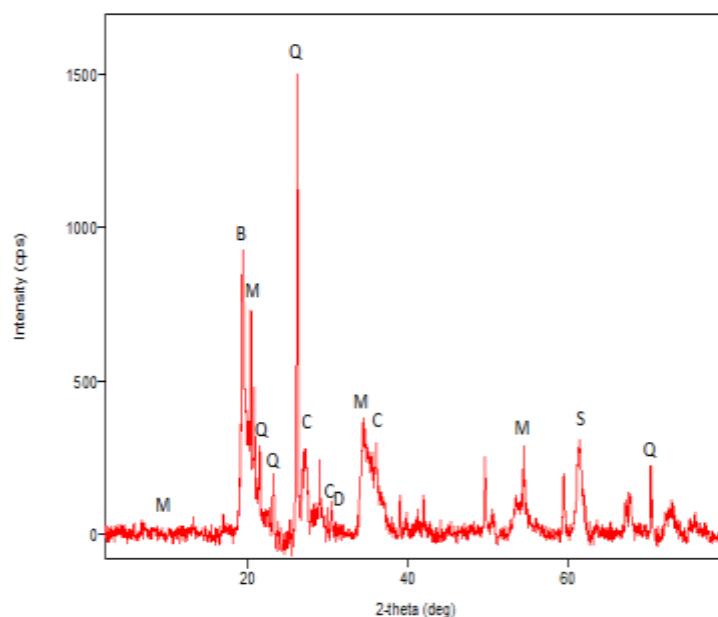


Figure III.6 : Diffractogramme RX de l'argile brute, avec sa composition minéralogique

D = Dolomite, S = Smectite, Q = Quartz, C = Calcite, M = Montmorillonite, B = Bentonite.

Liste des pics de l'argile brute

No.	2-theta(deg)	d (ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Attribution
1	19.237(12)	4.610(3)	562(43)	0.574(19)	M
2	20.332(6)	4.3642(13)	427(38)	0.099(9)	B
3	20.708(12)	4.286(2)	299(32)	0.080(18)	M
4	21.403(12)	4.148(2)	157(23)	0.16(2)	Q
5	26.135(9)	3.4069(12)	978(57)	0.168(9)	Q
6	27.13(6)	3.284(7)	159(23)	0.68(7)	C
7	29.03(10)	3.074(10)	66(15)	0.75(12)	D
8	34.34(3)	2.609(2)	205(26)	0.9(4)	M
9	35.68(9)	2.514(6)	128(21)	1.82(12)	C
10	41.95(3)	2.1520(15)	105(19)	0.14(5)	
11	49.594(15)	1.8366(5)	230(28)	0.137(19)	
12	54.52(4)	1.6819(11)	141(22)	0.49(8)	
13	54.9(2)	1.671(6)	21(8)	0.7(4)	
14	59.493(17)	1.5525(4)	156(23)	0.207(19)	
15	61.40(3)	1.5088(7)	183(25)	0.80(2)	S
16	67.85(2)	1.3803(4)	65(15)	0.70(6)	
17	70.385(16)	1.3366(3)	188(25)	0.133(12)	Q

L'analyse spectrale indique que l'argile brute utilisée est composée minéraux suivants de Quartz (SiO_2), Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Smectite(S), Montmorillonite (M), Bentonite (B).

Le spectre révèle principalement la présence de deux éléments intenses, le plus grand correspond au Quartz a une intensité de 1500 cps correspondant à $2\theta = 25^\circ$ suivie par le Bentonite et la montmorillonite qui a une intensité environ 900 cps à $2\theta = 19^\circ$ et 21° respectivement et les autres éléments correspondent à un mélange : Quartz, smectite, dolomite, calcite, montmorillonite ; moins intense allons de [400, 200] cps, ce qui implique que notre argile est hétérogène.

La fraction argileuse de notre matériau est constituée de montmorillonite et de Quartz comme impuretés majeures dans notre échantillon. [40]

2. Spectre de l'argile purifiée

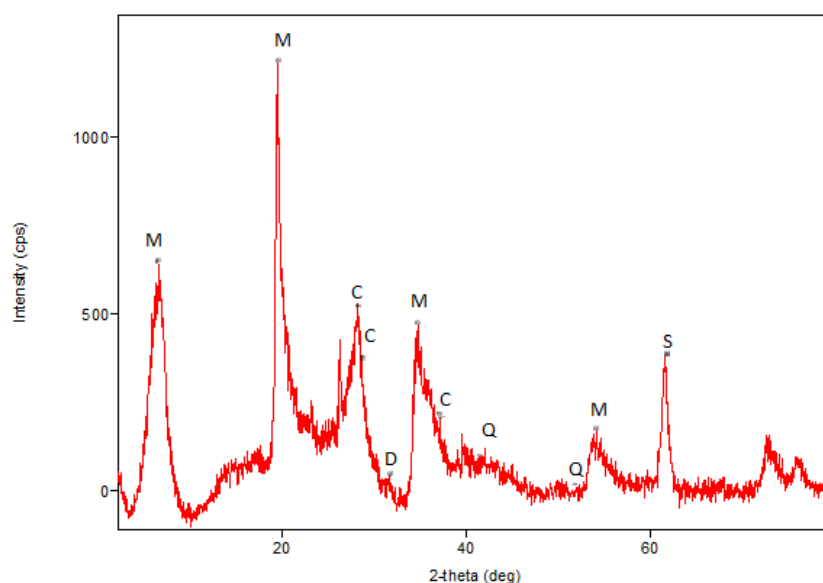


Figure III.7 : Diffractogramme RX de l'argile purifiée, avec composition minéralogique D = Dolomite, S = Smectite, Q = Quartz, C = Calcite, M = Montmorillonite.

La liste des pics de l'argile purifiée est la suivante :

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Attribution
0	6.000	12.375	340	2.55	M
1	19.317(17)	4.591(4)	681(48)	0.82(3)	M
2	28.31(3)	3.150(3)	287(31)	2.55(14)	C
3	34.56(5)	2.593(4)	239(28)	2.35(10)	M
4	53.86(15)	1.701(4)	59(14)	2.3(2)	M
5	61.49(3)	1.5069(7)	210(26)	0.87(3)	S

L'analyse spectrale indique que cette argile est composée de Quartz (SiO_2), Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Smectite (S) et la montmorillonite (M) en absence de la bentonite (B).

Il révèle principalement la présence de cinq pics intenses :

- Les pics représenté par la montmorillonite à $2\theta = 6^\circ$; 20° ; 35° et 54°
- Les pics apparait à 450 cps correspondent à la calcite, la smectite ($2\theta = 62^\circ$)

Dans ce cas, la fraction argileuse de notre matériau est constituée de la montmorillonite comme argile majeure. [40]

IV.3.Composition chimique de l'argile par XRF

La composition chimique donnée par spectrométrie X-Ray Fluorescence (XRF) Philips PW 2400 XRF. Les analyses par spectrométrie X-Ray Fluorescence (XRF) se sont fait au niveau de département de chimie, faculté des sciences.

L'échantillon préparé par la méthode de fusion avec LiB_4O_7 est donnée par le tableau [43].

Tableau III.9 : les résultats de XRF

<i>Echantillon</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>	<i>SO₃</i>
Argile brute	69,39	14,67	1,16	0,30	1,07	0,50	0,79	0,16	0,91
Argile traitée	71,70	14,03	0,71	0,28	0,80	0,21	0,77	0,15	0,34

Cette analyse montre que cette argile est un aluminosilicate peu colorée contient peu des alcalins et alcalino-terreux mais contient l'anhydride sulfurique SO_3 . Elle confirme l'analyse minéralogique par DRX.

IV.4. L'analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermique permet de suivre la perte en masse de l'argile en fonction de la température [41]. Cette technique est d'habitude utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique de matériaux, mais aussi étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique.

L'équipement utilisé est SDT Q600, est composé typiquement d'une pièce jointe serrée permettant pour contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant pour gérer la température, d'un module de peser, d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant pour contrôler l'unité et enregistrer les données. Le test a été effectué entre 50 et 900°C à la vitesse de 10°C/min.

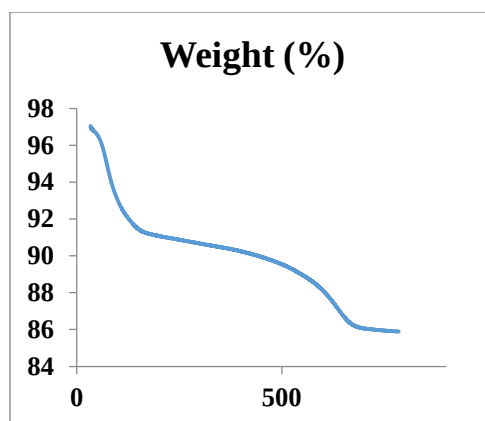
Les analyses thermiques par gravimétrie ATG se sont fait au niveau de laboratoire de macromolécules.



Figure III.8 : appareil d'Analyse thermogravimétrie (ATG)

1. Spectre de l'argile brute

Le thermogramme de l'argile brute.



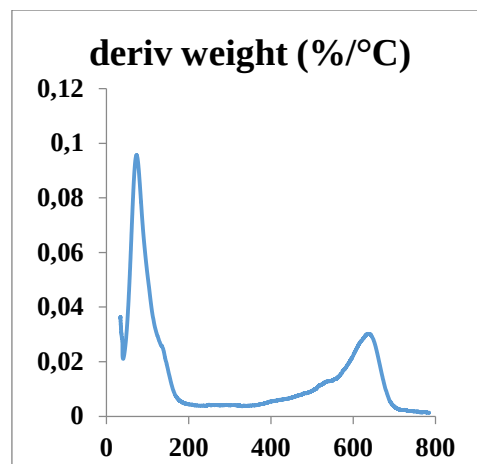


Figure III.9 : Analyse thermogravimétrie de l'argile brute

L'échantillon brut présent deux zones de perte en masse distante :

- **La zone 1** : entre 30°C et 150°C corresponde à une déshydratation due à la perte en eau adsorbée (9%).
- **La zone 2** : entre 200°C et 650 °C : une perte de masse autour de 600 °C est associée à la déshydroxylation de la structure de silicate, qui vaut 5%.

Trois phénomènes thermiques ont été observés ; deux phénomènes endothermiques (30°C -100 °C et 440°C - 600°C) correspondent à la déshydratation et à la déshydroxylation de la montmorillonite (200°C- 600°C) [41], [42].

2. Spectre de l'argile purifiée

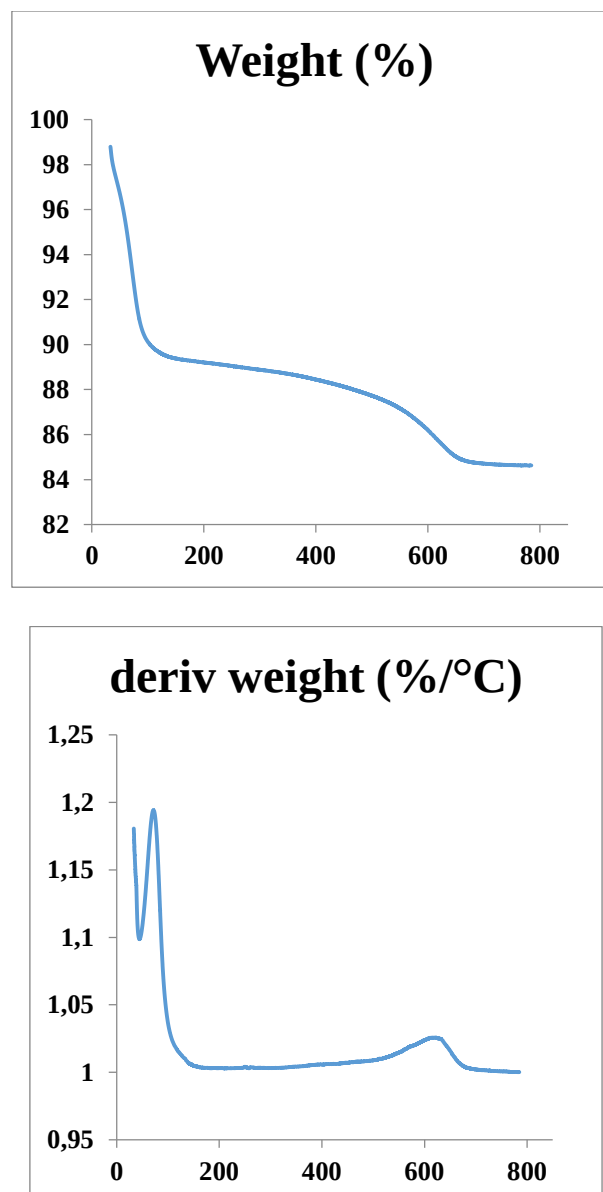


Figure III.10 : Analyse thermogravimétrie de l'argile purifiée (Na⁺ MMT)

L'échantillon purifié présente deux zones de perte en masse distante :

- **La zone 1** : entre 30°C et 150°C : La perte en masse dans Na + - MMT inférieure à 100 ° C est un résultat de la libération d'eau libre c.-à-d. une déshydratation due à la perte en eau adsorbé (10%).
- **La zone 2** : entre 200°C et 650 °C : La deuxième masse une perte autour de 600 ° C est associée à la déshydroxylation de la structure de silicate, qui vaut 4%. [42]

Deux phénomènes thermiques ont été observés ; les deux phénomènes endothermiques (30°C - 100 °C, 440°C – 600°C) correspondent à la déshydratation et à la déshydroxylation de la montmorillonite. [41]

Les différents résultats thermogravimétriques de l'argile brute et purifiée sont représentés dans le tableau.

Tableau III.10 : les résultats de la perte de masse.

	Argile brute	Argile purifiée
1^{ère} perte de masse à 200°C	9 %	10 %
2^{ème} perte de masse de 200 à 650°C	5 %	4 %
La perte de masse totale	14 %	14 %

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif, la caractérisation de l'argile étudiée par différentes méthodes telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), La fluorescence X (XRF) et la spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Pour cette étude, nous avons utilisé une argile provenant d'un gisement de Hammam Boughrara du nord- Est de la région de Maghnia, qui a subi un broyage, un tamisage et un séchage avant son utilisation.

Quelques caractérisations physico-chimiques sont effectuées telles que le taux d'humidité, le pH, l'indice de gonflement, la colloïdalité, la perte au feu et la capacité d'échange cationique.

L'argile brute doit être débarrassée de toutes les phases cristallines ainsi que des cations échangeables de natures diverses sont remplacés par des cations de sodium pour avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à $2\mu\text{m}$; cette granulométrie correspond à la montmorillonite homo-ionique sodique dont les caractéristiques physicochimiques sont :

- Un taux d'humidité ne dépassant pas le 15% explique le caractère non hygroscopique de cette montmorillonite,
- Une basicité de l'échantillon de l'argile révélée par un pH 9,80, peut être due aux carbonates, bicarbonates alcalins ou les silicates qui constituent l'argile,
- Un indice de gonflement très élevé ($> 62\%$) est dû à l'espace interfoliaire entre les feuillets des particules d'argile.
- Une colloïdalité variant de 16% à 20 % peut-être dû à la faible ionisation des particules entrant dans la constitution de l'argile.
- Les valeurs de CEC obtenus pour l'argile étudiée sont proches du domaine donné pour la montmorillonite, ce qui en accord avec le nombre élevé de cations interfoliaires.

Les spectres FTIR ont montré l'existence des bandes intenses à 1034 cm^{-1} et à 3634 cm^{-1} indiquant l'existence des liaisons O-H et Si-O et l'apparition des pics de Si-O-Al, Quartz et CaCO_3 pour l'argile brute ou modifiée.

Les résultats de caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré principalement la présence de deux éléments intenses, le Quartz a une intensité de 1500 cps correspondant à $2\theta = 25^\circ$ suivie par le Bentonite et la montmorillonite a 900 cps à $2\theta = 19^\circ$ et 21° et un mélange de (Quartz, smectite, dolomite, calcite et montmorillonite) ; moins intense, impliquant une argile hétérogène.

La DRX a montré aussi que l'argile purifiée contient seulement de Quartz, Calcite, Dolomite, Smectite et la montmorillonite en absence de la bentonite.

L'analyse XRF montre que cette argile est un aluminosilicate peu colorée contient peu des alcalins et alcalino-terreux mais contient l'anhydride sulfurique SO_3 . Elle confirme l'analyse minéralogique par DRX.

L'analyse thermique a permis de suivre la perte en masse de l'argile en fonction de la température qui a donné 2 zones.

- **Zone 1** (30°C et 150°C) correspond à une déshydratation due à la perte en eau adsorbée.
- **Zone 2** (200°C et 650°C) correspond à une perte de masse autour de 600°C est associée à la déshydroxylation de la structure de silicate.

En perspective et pour finaliser l'étude de la montmorillonite, il faut :

- Utiliser d'autres méthodes telles que, ATD et MEB.
- Etudier l'influence des autres paramètres, tels que : porosité, capacité d'échange anionique, surfaces spécifiques.

Références bibliographiques

1. O. KIR. A. F. LECHÉLAH. (2013) *Caractérisation Des Eaux Usées Urbaines De La Ville D'el Oued Et Elimination De Leur pollution A L'aide De Matériaux A Base D'argile*. Master Académique. Université Kasdi Merbah. Ouargla.
2. M. Segad, et al.(2010) Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties, *Langmuir*, pages 5782-5790..
3. M. HARRAT. (2007) *Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt*. Génie Chimique. Université Kasdi Merbah. Ouargla.
4. M. IBN GHAZALA. (2009) *Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds*. Chimie physique. Université Mohammed V - Agdal. Rabat.
5. N. CHOUFA. (2013) *Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux*. Environnement_ Eau. Université Mohammed Cherif Messaadia. Souk Ahras.
6. N. BOUGDAH. (2007) *Etude De L'adsorption De Micropolluants Organiques Sur La Bentonite*. Pollution chimique et environnement. Présenté à l'Université 20 Août 55. Skikda.
7. M. DJEBBAR. (2014) *argile de maghnia : purification et adsorption de polluants, chimie des matériaux*, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF. Oran.
8. P. PIALY. (2009) *Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité*. Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces. École doctorale Science – Technologie – Santé. LIMOGES.
9. D. MERABET, H. BELKACEMI. (2003) *Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie)*, Annales de Chimie Science des Matériaux (Vol. 28, No. 5, pp. 61-83). No longer published by Elsevier.
10. O. LIETARD. *Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins*. Thèse doctorat. Ès sciences. 322p. INPL Nancy.
11. D. M. MOORE, R. C. REYNOLDS. (1989) *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Vol. 378. Oxford university press. Oxford.
12. R. Prost. (1975) *Etude de l'hydratation des argiles: interactions eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau*. II. Etude d'une smectite (hectorite). Annales agronomiques.
13. N. Boukhalfa. (2014) *Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac*, Université Ferhat Abbas, SETIF.
14. Y. Iqbal and W. E. Lee, (1999) « Fired porcelain microstructures revisited ». *J. Am, ceram soc* 82, 3584-3590.
15. M. BOUTARFA. (2012) *Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia, Rhéologie et Transport des Fluides Complexes*, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF. Oran.
16. C. L. Darcel. (1982) A "liver" antigen associated with avian erythroblastosis: binding by bentonite and precipitation with sodium dodecyl sulphate. *Canadian Journal of Comparative Medicine*, 46(1), page 97. Canada.
17. J. Hower, T. C. Mowatt. (1900) *The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonite*. *American Mineralogist*, vol. 51, no 5-6. USA.
18. M. Valášková, G. S. Martynkova. (2012) *structural properties and examples of the use. Clay minerals in nature-their characterization, modification and application*, InTech, pages 209-238.
19. J.P. Oliva, S. Courgey. (2010) *L'isolation thermique écologique*, isbn: 978-2-914717-88-5.
20. J. ORCEL, et al. (1950) *Nouvel essai de classification des chlorites*, Mineral. Mag,
21. A. MEUNIER. (2005) *A "liver" Clays*. Springer Berlin Heidelberg New York. ISBN 3-540-21667-7.

22. M. Lamara, M. Gueddouda, B. Benabed, (2006) « Stabilisation physico-chimique des argiles gonflantes (sable de dune + sel) » .Revue française de Géotechnique N° 115, 2^{ème} trimestre. 25-35.
23. H. ALLAM née BOUSSAK. (2015) Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia, Université M'hamedBougara, Boumerdes.
24. K. BENYOUNES, A. BENCHABANE et A. MELLAK. (2010) CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DE LA BENTONITE DEMAGHNIA EN SUSPENSION AQUEUSE SANS ETAVEC ADDITIFS ANIONIQUES, pp.51-57
25. P. AMARELIS. (2005) Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle – silicates lamellaires. Influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France.
26. E. ERRAIS. (2011) Réactivité de surface d'argile naturelles etude de l'adsorption de colorants anionique, géochimie de l'environnement, strasbourg.
27. A. BOUNACEUR. (2015) ADSORPTION DU FER, NICKEL ET COBALT PAR LA MARNE ARGILEUSE EN SOLUTION AQUEUSE, université abou bekr belkaid, Tlemcen.
28. P. Rollet., R. Bouaziz. (1972) L'analyse thermique- les changements de phase. ED. Gautier-Villard, Tome1, Paris.
29. D, E. AKRETICHE. Elaboration de Membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents, Laboratoire d'hydrometallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire – Faculté de Chimie, USTHB.
30. I. Khay. (2012) Univ. Limoges FST, Eco. Doc. Scien. Ing en Mat. Mec. Eng et Aeron, 18.
31. A. Meunier.(2002)Cont. Pub. Inter. GB. Paris. ISBN: 978-2847030143. Vol 1 1.
32. D. Balze. (2006) Guide des analyses en pédologie: choix, expression, présentation, interprétation, INRA. Paris. Vol. 1 ISBN 9782738008923. 1.
33. DERAFA Garmia, (2014) Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, MAGISTER, UNIVERSITE FERHAT ABBAS, SETIF.
34. M. Gourouza., A. Zanguina., I. Natatou., A. Boos. (2013)Rev. CAMES – Sciences Struct. Mat. 1, Déc. 29.
35. Qabaqous O.Tijani N. Naciri Bennani M. El Krouk A. J. Mater.(2014)Environ. Sci. 5 2247.
36. A. Aarfane., A. Salhi., M. El Krati., S. Tahiri., M. Monkade., E.K.Lhadi., M. Bensitel., J. Mater. (2014) Environ. Sci. 5 (6) 1928.
37. A. J. Lahsini., A. Bentama., M. Addaou., J. Rafiq. (1998) Chim. Phys. 95 1001.
38. Y. Kismir, A.Z. Aroguz. (2011) « Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklikent mud, Chem. Eng. J. 172, 199–206 ».
39. L.Bouna.(2012) Univ. Cadi Ayyad FST – Marr. Vol 1. 122.
40. A. Qlihaa, S. Dhimni*, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Sghiri. (2016) «Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a Moroccan clay], J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) 1741-1750.
41. M. DJEBBER. (2014) Argile de maghnia : purification et adsorption des polluants, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF, Oran.
42. A. RAHMOUNI, M. BELBACHIR M. (2016) «Green Synthesis of Cationic Polyacrylamide Composite Catalyzed by An Ecologically Catalyst Clay Called Maghnite-H⁺ (Algerian MMT) Under Microwave Irradiation, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (2),170-175.
43. Ayat, M., Belbachir, M., Rahmouni, A. (2016). Selective Synthesis, Characterization and Kinetics Studies of poly(α -Methyl styrene) induced by Maghnite-Na⁺ Clay (Algerian MMT). Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 11 (3): 376-388 (doi:10.9767/bcrec.11.3.578.376-388)