

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

7/87

وزارة التعليم والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

lex

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention d'un diplôme d'ingénieur d'Etat

**SUJET**

### **Contribution à la caractérisation Physico Chimique de quelques Bentonites Algériennes**

Proposé par :

M<sup>alle</sup> N. MESBOUA  
M<sup>me</sup> A. MEFTI

Etudié par :

A.H. ELIAS  
D. SLIMANI

Dirigé par :

M<sup>alle</sup> N. MESBOUA  
M<sup>me</sup> A. MEFTI

PROMOTION : JANVIER 1987



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

# ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

الجامعة الوطنية للتكنولوجيا  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention d'un diplôme d'ingénieur d'Etat

### SUJET

# Contribution à la caractérisation Physico Chimique de quelques Bentonites Algériennes

Proposé par :

M<sup>elle</sup> N. MESBOUA  
M<sup>me</sup> A. MEFTI

Etudié par :

A.H. ELIAS  
D. SLIMANI

Dirigé par :

M<sup>elle</sup> N. MESBOUA  
M<sup>me</sup> A. MEFTI

PROMOTION : JANVIER 1987

-oOo- /)) E\_M\_B\_R\_E\_S DE / U\_R\_Y -oOo-

Président : S.E. CHITOUR Professeur à l'E.N.P.

Examineurs

N. ABSI	Maitre Assistante à l'E.N.P.
A. MEFTI	Maitre Assistante à l'E.N.P.
N. MESBOUH	Maitre Assistante à l'E.N.P.
F. MOHELLEBI	Maitre Assistante à l'E.N.P.

Invité : S. YEFSAH Maitre de Conférence à l'INES de Tizi-Ouzou

DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

NOUS DEDIONS CE MODESTE TRAVAIL.

A MON PERE

A MA MERE

A MES FRERES et SOEURS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A MON PERE

A MA MERE

A MES FRERES et SOEURS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

D. SLIMANI

A.H. ELIAS

## REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Ce modeste travail a été effectué au laboratoire des Energies Fossiles du département de Genie chimique dirigé par le professeur S.E. CHITOUR.

Que mademoiselle N.MESBOUA et madame A.MEFTI qui sont à l'origine de ce travail trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude pour les efforts et intérêt portés à l'égard de notre travail et qu'elles soient remerciées pour les directives et les conseils qu'elles nous ont apportés .

Nos remerciements vont à l'égard de tous les membres du jury particulièrement à monsieur CHITOUR pour l'honneur qu'il nous fait de présider notre jury en nous accordant un peu de son précieux temps .

Que monsieur S.YEFSAH veuille bien accepter notre reconnaissance pour l'amabilité avec laquelle il nous a reçus dans son laboratoire et la confiance qu'il a reposée en nous, qu'il soit remercié également d'avoir accepté de faire le trajet jusque Alger pour juger notre travail .

Egalement merci pour l'aide constante que nous avons trouvée en les personnes de madame F.MOHELBI, mademoiselle N. ABSI et monsieur M.K. BOUAMOUD .

Nous ne saurons oublier de remercier le service de reprographie de l'E.N.P. ainsi que tous ceux qui ont participé de loin ou de près à l'élaboration de ce mémoire de fin d'études.

وزارة التعليم العالي : MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات : ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.

Département : GENIE - CHIMIQUE

Promotrices : N. MESBOUA et A. MEFTI

Elèves Ingénieurs: D. SLIMANI et A. ELIAS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة - BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

المهندسان

الهدف من هذا العمل هو دراسة خصائص التربة (البنتونيت) المستخرجة من مناطق الغرب الجزائري، وذلك للاستعمالها في تنقية الزيوت بطريقة الأمتزاز، وكمنشط في بعض التفاعلات الكيميائية. ولهذا الغرض اجتمعت اى عينات من فزيائيات وكيميائيات منها: السطيفية (تحت الحمراء)، التحليل الحراري، السطيفية المنبثقة والتحليلات الحجمية. ونتائج هذه التحليلات مكنتنا من تصنيف التربة المدروسة في عائلة (المونتمورونيت)، من حساب مساحتها النوعية وأخيرا إكتشاف بعض السمات الكيميائية والمكونة لها.

Le but de ce travail est de contribuer à la caractérisation de bentonites, issus de l'ouest algérien en vue de son utilisation pour l'épuration des huiles par adsorption et comme support en catalyse. Diverses analyses physicochimiques ont été effectuées à l'aide de techniques telles que: la volumétrie, la spectroscopie, infra-rouge, l'analyse thermique et la photométrie de flamme. Les résultats acquis par ces diverses techniques complémentaires d'informations nous ont permis de classer nos bentonites dans la famille des montmorillonites, d'évaluer des aires spécifiques appréciables et d'identifier quelques éléments constitutionnels.

The propose of this work is to contribute to the characterisation for Algerian west bentonites in sight of their use for épuration oils by adsorption and as susupport in catalysis. Many physico chimist analysis are effected by means of technics such as volumetry, infra-red spectroscopy, thermal analysis, and emission spectroscopy. The analysis results helped us first to classify our bentonite in the montmorillonite family, then to measure specific surface and finally

I INTRODUCTION GENERALE .....	1
II-PARTIE THEORIQUE	
II-1-LES BENTONITES-GENERALITES.....	3
II-1-1-Structure de la bentonite.....	3
II-1-2-Quelques propriétés physicochimiques.....	4
des bentonites	
II-1-2-1-L'hydratation de la bentonite.....	9
II-1-2-2-L'état coloidal de la bentonite.....	9
II-1-2-3-Les cations échangeables.....	10
II-1-2-4-L'affinité adsorptionnelle.....	10
II-1-2-4-1-L'adsorption-rappels.....	10
II-1-2-4-2 L'adsorption des corps dissous.....	11
II-1-2-4-2-1-Classification des isothermes	12
II-2-L'ACTIVATION DES BENTONITES.....	14
II-2-1-L'activation thermique.....	14
II-2-2-L'activation chimique.....	15
II-3-TECHNIQUES et METHODES D'ANALYSE.....	15
II-3-1-La méthode volumétrique.....	16
II-3-1-1-Dosage acido basique.....	16
II-3-2-La photométrie de flamme.....	17
II-3-3-Les méthodes thermiques d'analyse.....	18
II-3-3-1-L'analyse thermique différentielle(A.T.D.)	18
II-3-3-2-L'analyse thermogravimétrique(A.T.G.).....	21



II-3-4-La spectroscopie Infra-rouge..... 22

II-3-5-La diffraction des rayons X..... 24

III-PARTIE EXPERIMENTALE

III-1Les SUBSTRATS UTILISES.....26

III-1-1-Activation des bentonites.....27

III-1-1-1-Activation thermique..... 27

III-1-1-2-Activation chimique..... 27

III-2-PROPRIETES PHYSIQUES DES ECHANTILLONS..... 29

"R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>"

III-2-1-La colloïdalité..... 29

III-2-2-L'acidité.....30

III-2-3-La densité structurale.....31

III-2-4-La densité apparente..... 32

III-3-CARACTERISATION DES BENTONITES..... 32

"R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>"

III-3-1-Mesure de la surface spécifique..... 33

III-3-2-La spectrométrie Infra-rouge..... 50

III-3-3-L'analyse thermique..... 62

III-3-4-La photométrie de flamme..... 79

IV-CONCLUSION GENERALE..... 82

BIBLIOGRAPHIE..... 84

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# INTRODUCTION

La caractérisation des matériaux est un problème important et touche des domaines très variés. Il est de notre propos de faire l'étude par de nombreuses méthodes de quelques argiles issus de l'ouest algérien.

L'utilisation des argiles remonte à la haute antiquité notamment pour leurs propriétés plastiques dans le domaine des poteries rudimentaires. A cette même époque, les chinois utilisaient certaines argiles pour la purification des huiles végétales.

Il fallait attendre le 18<sup>ème</sup> siècle pour assister à la mise à jour de l'étude de la constitution minéralogique des argiles grâce au perfectionnement des techniques d'analyse.

Des progrès décisifs dans la connaissance des minéraux argileux ne sont apparus qu'au 20<sup>ème</sup> siècle grâce à l'emploi des méthodes développées d'analyse telles que: diffraction de rayons X, analyse thermique, microscopie électronique, qui ont permis d'étudier la forme, la structure des microcristaux et la constitution cristallographique des minéraux argileux. La connaissance de ces propriétés s'avère très importante à l'heure actuelle où les adsorbants minéraux naturels connaissent un essor considérable dans l'industrie chimique. En effet, les connaissances acquises

sur les textures et les capacités permettent de déterminer l'usage industriel de ces argiles (dont le prix est relativement bas) pour l'épuration par adsorption ou comme supports de catalyseurs. Parmi ces argiles, une dénommée bentonite retient particulièrement notre attention en raison de son abondance en Algérie (12 MT) à l'ouest (MAGHNIA, MOSTAGHANEM). Actuellement, de nouvelles prospections minières effectuées par l'E.R.E.M. ont abouti à la découverte de nouveaux gisements au centre, à l'est et à l'ouest du pays. Le développement industriel de notre pays nécessite la valorisation de toutes ressources naturelles. C'est ainsi qu'à travers ce travail nous tentons d'apporter quelques éléments d'informations relatifs à des bentonites de notre choix qui serviraient de base pour l'élaboration d'une masse catalytique par exemple.

Le but et les raisons de notre étude ainsi définis nous conduisent au plan suivant: nous présentons en partie théorique quelques généralités ayant trait aux argiles plus particulièrement les bentonites, en insistant sur le phénomène d'adsorption. En effet, cette propriété est une caractéristique importante sensible aux traitements thermique et chimique; également sont présentées les différentes méthodes d'analyse utilisées. Ensuite dans la partie expérimentale, nous donnons nos résultats d'analyses suivis d'observations et d'interprétations. Nous terminons par un chapitre conclusion où nous faisons la synthèse de nos principaux résultats et émettons quelques suggestions quant à l'utilisation attendue de nos bentonites.

RASTRONG  
PARTIE THEORIQUE

L'utilisation des argiles dans divers domaines de l'industrie fait l'objet de nombreuses études où l'intérêt est orienté vers la détermination et l'amélioration des performances qu'elles peuvent offrir. Parmi ces argiles qui constituaient le substrat de base de plusieurs recherches celle dénommée bentonite. Cette dernière a été découverte vers la fin du 19<sup>ième</sup> siècle près de Fort-benton dans le WYOMING (1). Elle fait partie des scrubants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'application telles que:

- épuration des eaux, des vins et des liqueurs,
- décoloration des huiles et des graisses,

et utilisation également comme charge dans l'industrie du papier, des savons et détersifs...etc (1).

## II-1 LES BENTONITES-GENERALITES:

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (de 5 à 30 fois par rapport à son volume initial).

### II-1-1 Structure de la bentonite.

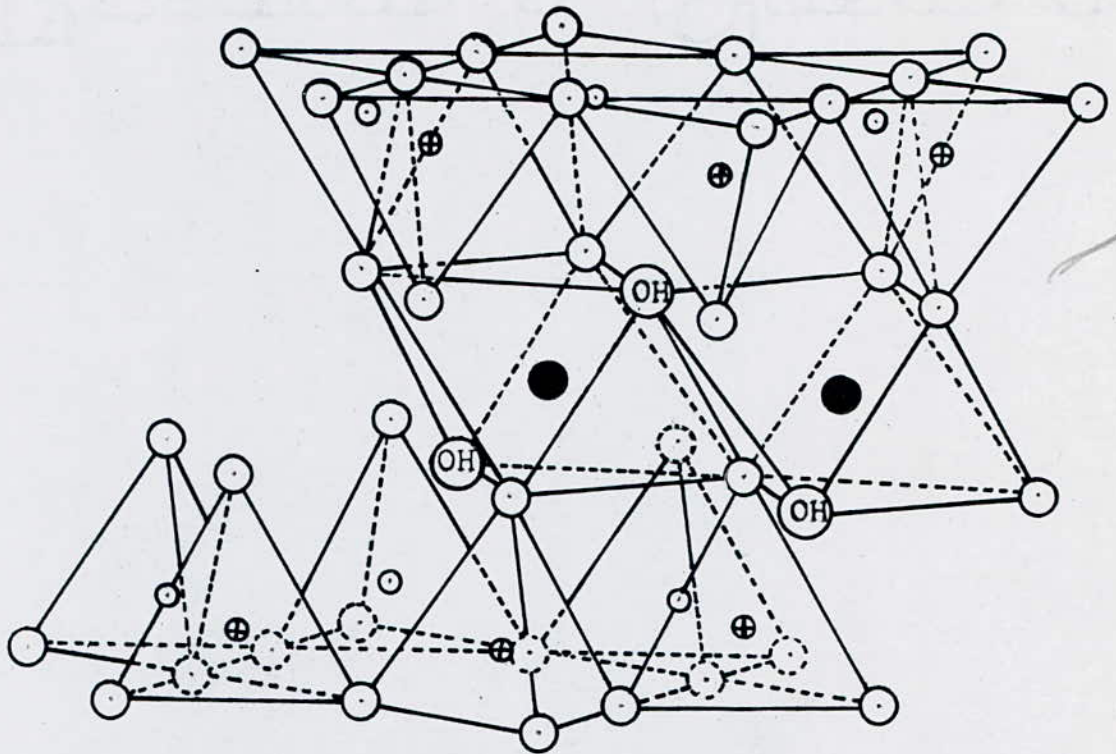
La bentonite est constituée principalement par un minéral argileux appelé montmorillonite. Elle<sup>est</sup> composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau.

Cependant, la structure précise reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises:

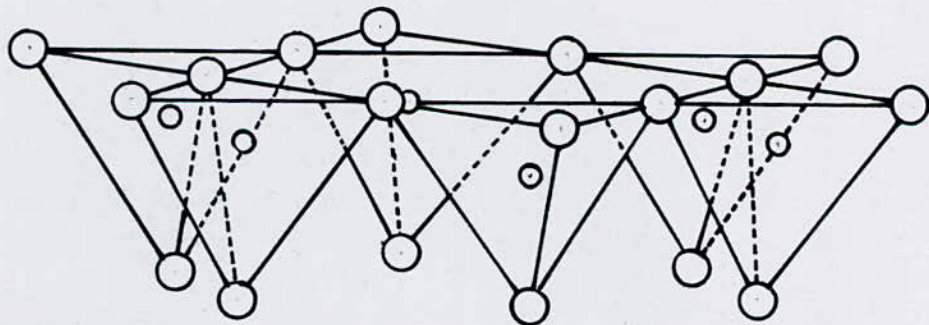
II-1-1-1 L'hypothèse D'HOFFMANN. (2):

D'après HOFFMANN et collaborateurs la montmorillonite est un alumino-silicate phylliteux composé d'unités structurales dites "feuillet"; celles-ci sont faites d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice-oxygène). Certains atomes d'oxygène sont communs aux couches de tétraédres et d'octaédres. Ces atomes occupent une partie des groupes hydroxyles (OH) (fig II-1 et II-2). Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale. C'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite dans la direction où les différentes couches se superposent ne sont pas fixées: elles peuvent varier de 9,6 Å dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète des couches dans le cas contraire.

Il est à noter que les ions ( $Al^{3+}$ ) de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions ( $Fe^{3+}$ ) sans pour autant changer la structure du feuillet; par contre, la substitution des ions ( $Mg^{2+}$ ) ou ( $Fe^{2+}$ ) aux ions ( $Al^{3+}$ ) entraîne un déficit de charges positives. Pour rétablir la neutralité



cations échangeables  
x H<sub>2</sub>O



- Oxygène      ⊕ Hydroxyle      ● Aluminium, fer, magnésium  
○ et ⊕ Silice, occasionnellement aluminium

Figure II-1 Diagramme schématique de la montmorillonite (8).



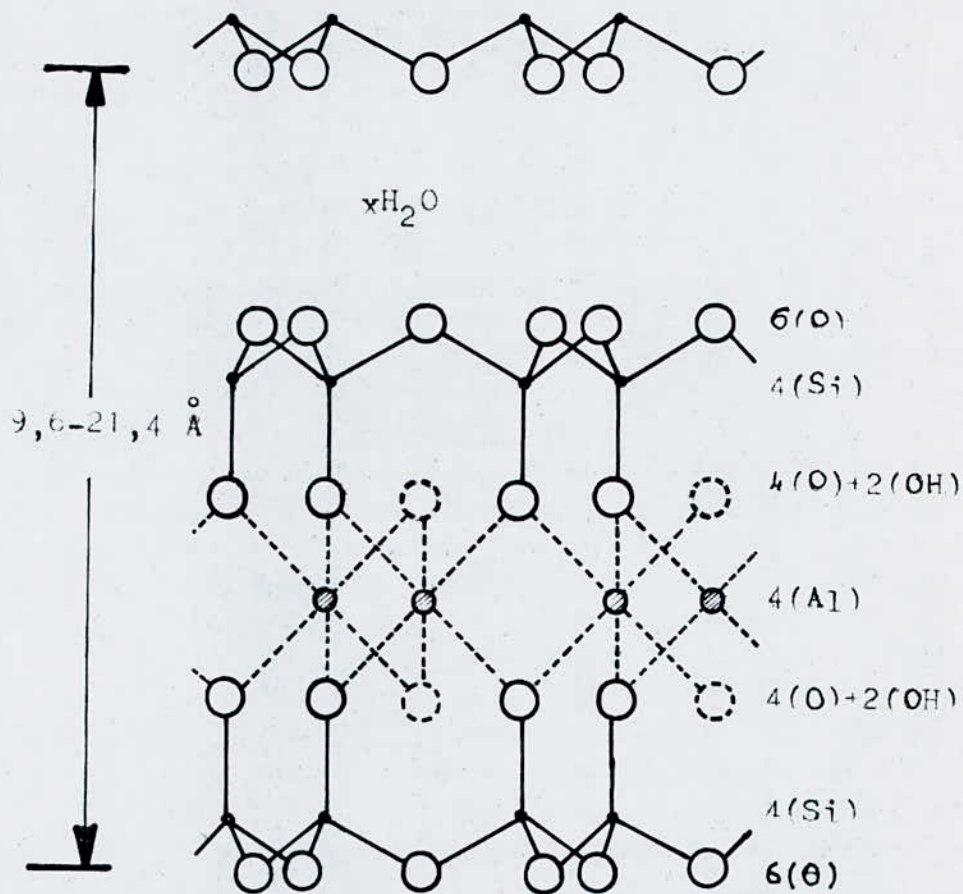


Figure II-2 Structure de la montmorillonite d'après HOFFMAN (2).

électrique de l'édifice cristallin, des cations compositeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) se placent dans les intervalles entre feuillets. Les bentonites diffèrent les unes des autres par la teneur en impuretés formées généralement de ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$ , ...); on parle ainsi de "bentonite- $\text{Na}$ ", de "bentonite- $\text{Ca}$ ", ...etc. D'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaédres, c'est le cas du groupe hydroxyle ( $\text{OH}$ ) qui prend la place des atomes d'oxygène et inversement.

II-1-1-2 L'hypothèse EDELMANN (3):

EDELMANN et collaborateurs ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraédres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées. Dans certains tétraédres de silicium, il peut y avoir des groupes ( $\text{OH}$ ) à la place des atomes d'oxygène (fig. II-3).

II-1-1-3 L'hypothèse Mc CONALD (2):

Mc CONALD quant à lui, il a proposé en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'ions oxygène de la couche silice sont remplacés par des <sup>hydroxyles.</sup> groupes pouvant ou non être groupés en tétraédres; le centre de ces derniers demeurant vide au lieu d'être occupé par un ion  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ .

La formule de la montmorillonite est donnée en général comme suit:

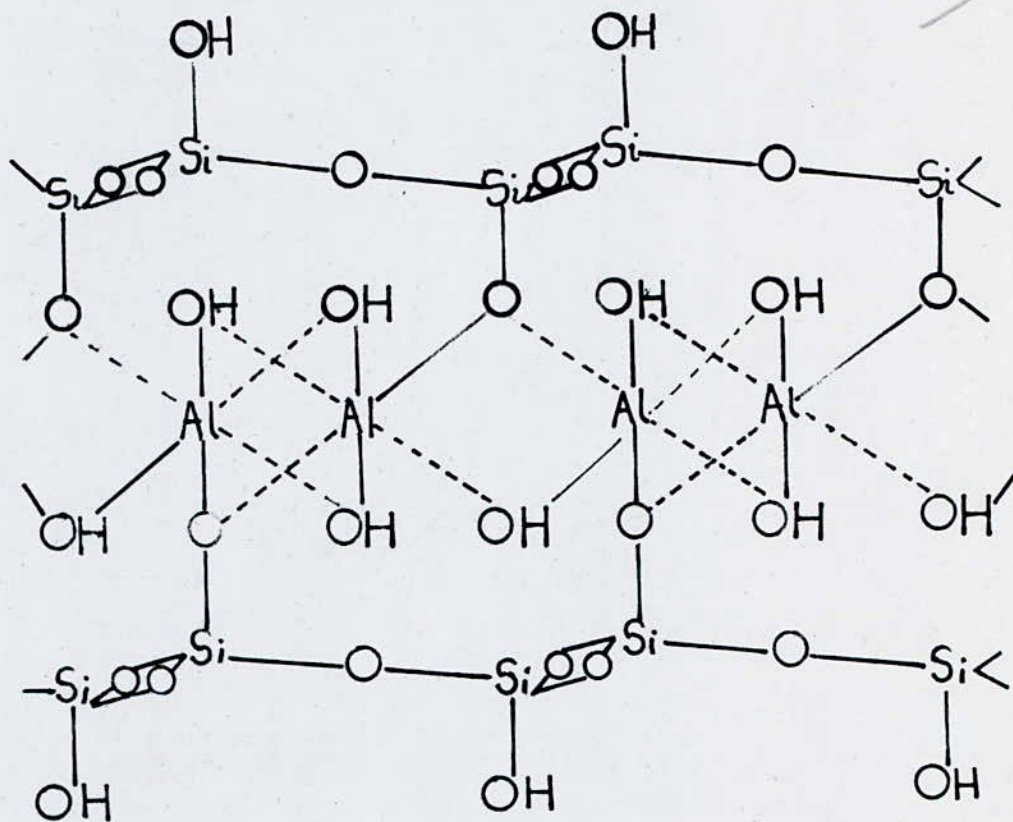
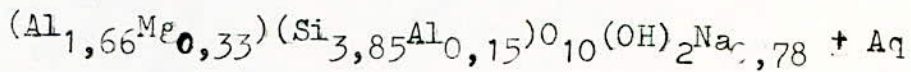


Figure II-3 Structure de la montmorillonite d'après EDELMANN(3).

$(Al_{(2-x)}Mg_{(x)})(Si_{(4-y)}Al_{(y)})O_{10}(OH)_2^{C.E}_{(x+y)} + Aq$   
où C.E représente les cations échangeables,  
Aq représente une solution aqueuse.

La formule moyenne étant (2):



II-1-2 quelques propriétés physico-chimiques  
de la bentonite:

II-1-2-1 L'hydratation de la bentonite

On distingue deux types d'hydratation

a) l'hydratation interne due à la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets causant ainsi le gonflement de la bentonite (4),

b) l'hydratation externe, dite colloïdalité, due à l'attraction des molécules d'eau par la surface externe des feuillets permettant ainsi l'hydratation superficielle des cristaux (4),

II-1-2-2 L'état colloïdal dans la bentonite

Les colloïdes sont caractérisés en général par la présence d'un milieu liquide dans lequel se meuvent dans un état d'agitation des particules en suspension appelées micelles (1). En se basant sur la théorie électrochimique, certains auteurs(5) admettent qu'à la suite de l'ionisation des atomes entrant dans la constitution des argiles, la micelle se trouve

constituée d'une granule négative, sorte de macroanion formé d'un noyau argileux entouré d'ions ( $O^{2-}$ ) ou  $(OH)^-$  fortement liés aux noyaux autour desquels gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralité du système. (Figure II-4)

### II-1-2-3 Les cations échangeables:

Le fait que les intervalles entre feuillets soient accessibles à l'eau rend les cations compensateurs accessibles aux échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile. La fixation des cations par la majorité des sols est liée à la fois à la taille et à la charge des ions. L'ordre préférentiel de fixation est le suivant:  $H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+$ . Il existe deux localisations des cations échangeables: interne et superficiel (4). Notons que l'ensemble des cations échangeables compensent bien la charge globale des feuillets; mais, chaque cation se trouve éloigné des charges locales qu'il compense d'où une diminution de cohésion entre les feuillets et, par conséquent leurs dissociations faciles par les molécules polaires.

### II-1-2-4 Affinité adsorptionnel. .:

#### II-1-2-4-1 Adsorption- rappels:

L'adsorption est un phénomène important qui a lieu à la surface d'un substrat. Il s'agit d'une fixation de molécules en surface; ceci s'explique par le fait que les molécules, ions ou atomes en surface sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attr-

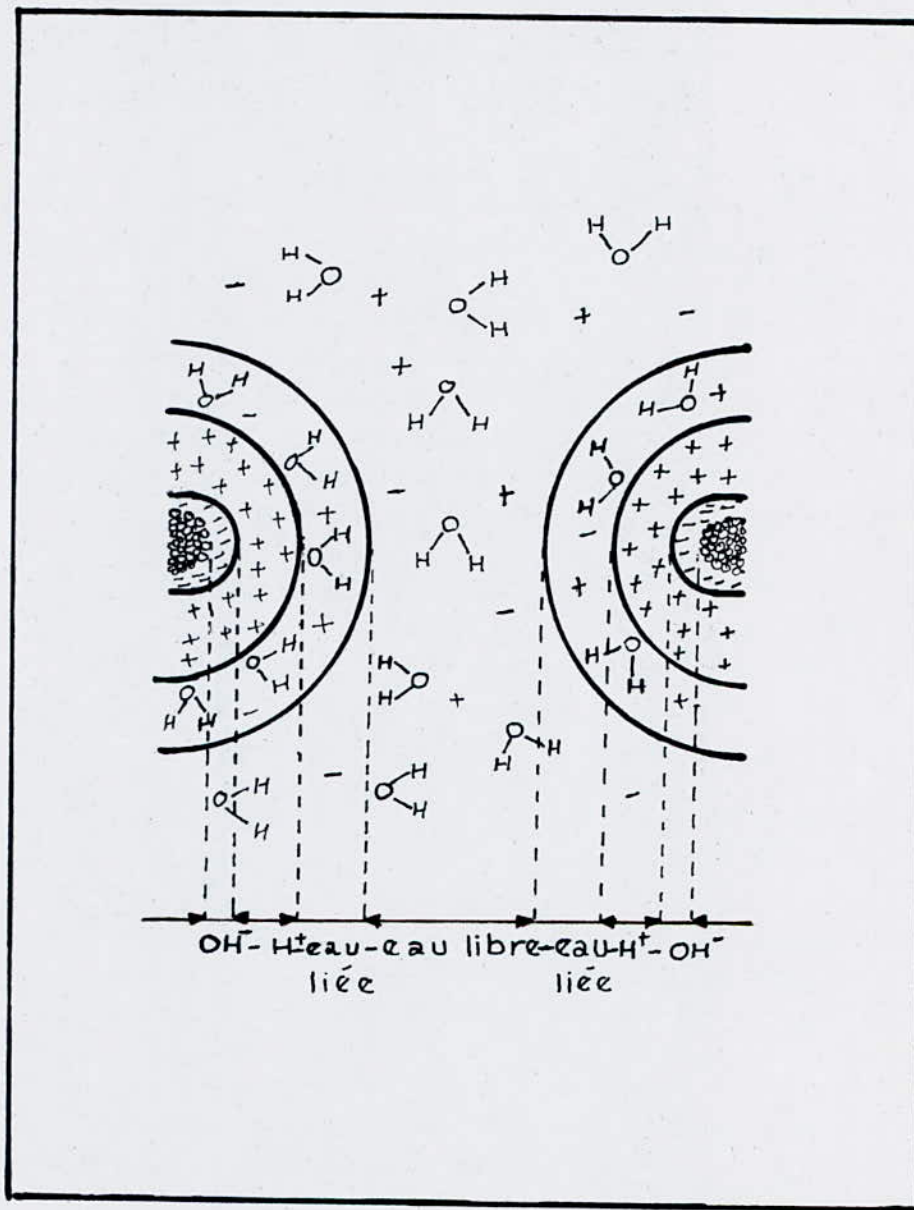


Figure II-4 Présentation schématique de la micelle assimilée à un macro-anion solvaté (5).

actif. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes; mais, il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface. On distingue deux types d'adsorption: l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui se distinguent par les types de liaison et énergies mises en jeu (6).

Les phénomènes de surface sont longuement étudiés particulièrement les interactions gaz-solide sans toutefois négliger l'importance que revêt l'adsorption liquide-solide. Pour notre part, nous focaliserons notre attention sur ce dernier revers auquel cas nous rapportons quelques notions théoriques de base qui vont nous aider à interpréter nos résultats expérimentaux.

#### II-1-2-4-2 L'adsorption des corps dissous

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide (y compris le solvant) manifeste une tendance d'adsorption sur la surface solide. Il y a donc concurrence entre les divers constituants. Pour le substrat, la quantité de chaque composé adsorbée dépend de sa nature chimique, de sa concentration et de la température d'adsorption.

II-1-2-4-1 Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption des corps peu solubles sont classées par GILES et collaborateurs (7) en quatre types principaux (S, L, H, et C), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) (fig II-5).

Les courbes du type " S " sont rencontrées lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et, l'adsorption du solvant est appréciable (8). Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté par l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement.

Les courbes du type " L " s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

Les courbes du type " H " s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions dans l'adsorption des macromolécules.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche " monomoléculaire ". Une augmentation de l'adsorption au delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées (pour



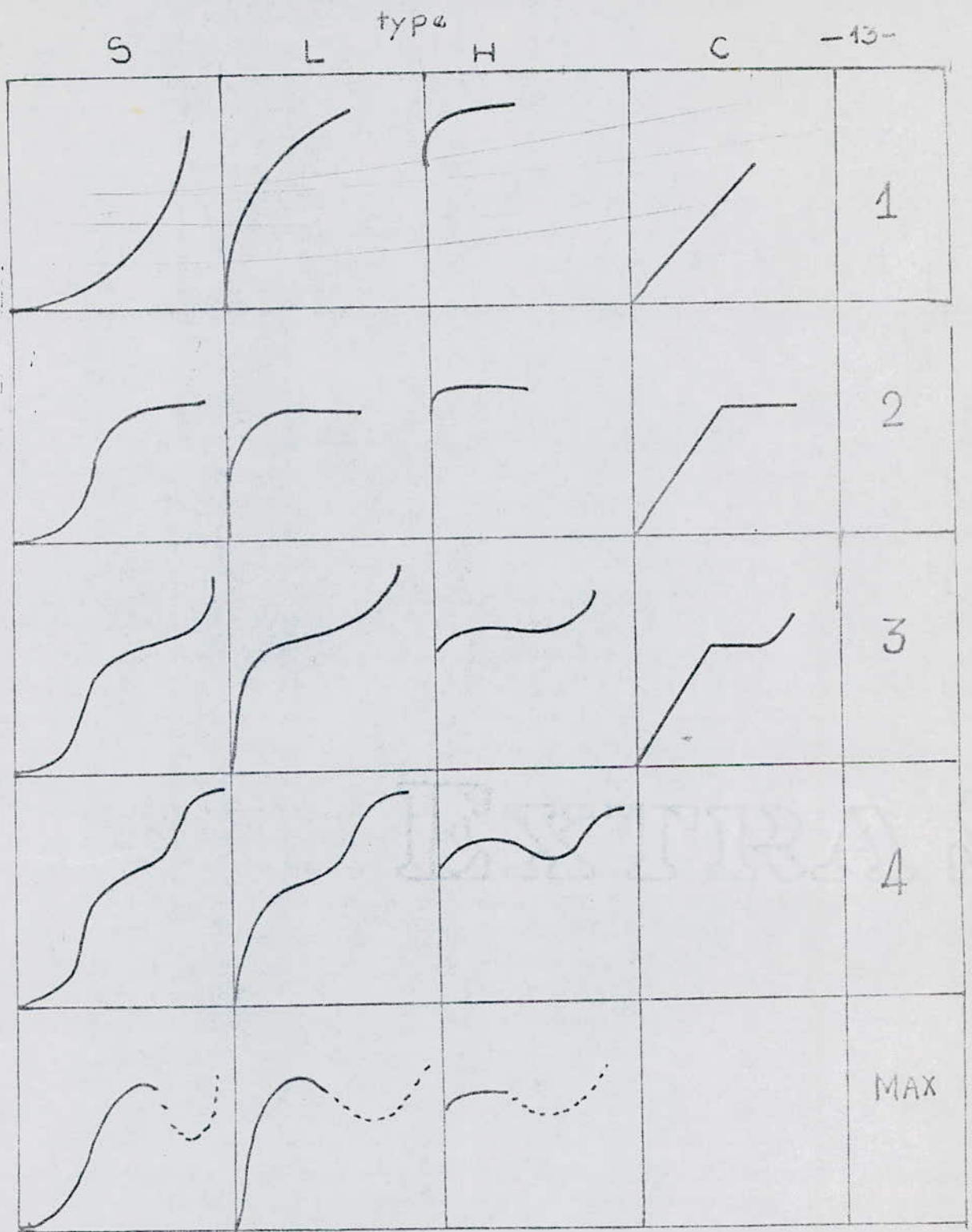


Figure II-5 Classification des isothermes d'adsorptions d'après GILES et ses collaborateurs (7)

fermer un film plus compact), ou bien la formation de multicouches. Pour certains systèmes, on obtient un maximum dans l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution de telle façon que son affinité pour le solide diminue.

## II-2 ACTIVATION DES BENTONITES:

A l'état brut, la plupart des sorbants ont de faibles capacités sorptionnelles. Divers travaux antérieurs ont montré que l'activation influe sur les propriétés physicochimiques de l'adsorbant tel est le cas des bentonites dans (8). Plusieurs activations sont rencontrées, nous citons:

### II-2-1 L'activation thermique:

L'activation thermique est la méthode la plus simple qui permet d'améliorer la capacité sorptionnelle d'un substrat donné par chauffage à des températures favorables; ces températures dépendent de plusieurs facteurs telles que: la composition minérale du sorbant, la quantité et la qualité des impuretés, la nature des cations échangeables (8). L'activation thermique s'explique par le départ d'eau, la destruction de certaines impuretés qui provoquent des transformations de pores, la fusion et la contraction des particules et, par conséquent la variation de la surface et, la capacité d'adsorption, du sorbant.

### II-2-2 L'ACTIVATION CHIMIQUE:

Le mécanisme d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études dans le monde (8). Cependant, il n'existe pas de théorie universelle concernant son mécanisme physico-chimique car plusieurs facteurs varient ( la température, le temps d'activation par exemple). Ainsi, la vitesse d'activation acide dépend de la nature du sorbant, de celle des impuretés et leur quantité, de la granulométrie du sorbant, du temps et de la température d'activation. Il a fallu attendre de nombreux travaux sur les bentonites pour assister à l'écllosion de nouvelles théories cette fois beaucoup plus satisfaisantes. Ainsi THOMAS et ses collaborateurs (9), se basant sur la formule structurale de la montmorillonite proposée par HOFMANN, et collaborateurs (2), relie l'amélioration de la capacité adsorptionnelle des bentonites traitées par les acides à la formation "des bentonites-H" qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium.

### II-3 TECHNIQUES ET METHODES D'ANALYSE:

A la suite des généralités apportées quant à la connaissance d'une argile plus précisément d'une bentonite et au vu de l'utilisation de celle-ci comme sorbant dans divers domaines industriels telles que décoloration et purification des eaux,

régénération des huiles, ..., etc. Nous avons retenu que les propriétés qui déterminent leur emploi sont étroitement liées aux structures atomiques, texture intercrystalline, composition chimique et autres. De ce fait, il nous paraît judicieux de déterminer ces propriétés à l'aide de méthodes physicochimiques dont dispose notre laboratoire. Nous citerons: la volumétrie, la photométrie de flamme, l'analyse thermique, l'infra-rouge et la spectroscopie de rayons X.

### II-3- La méthode volumétrique

#### Dosage acido basique

Le dosage acidobasique est une technique classique des plus importante en chimie analytique; le principe de la méthode est de faire réagir stoechiométriquement l'ion à doser avec un réactif dont la concentration . . . est connue. De la masse du volume de réactif utilisé on en déduit la teneur en l'ion réagissant.

Il est indispensable de connaître le processus physicochimique qu'on met en oeuvre. Dans notre cas, il s'agit d'une adsorption d'une solution "A" sur un solide "S". Une quantité de "A" est fixée par le solide "S". Par acidimétrie nous déduisons le volume "a" qui nous permet d'accéder à la quantité réelle fixée par "S" et ce, par différence ( $A - a$ ) et ceci pour différentes concentrations de "A". Ceci nous amène à tracer une courbe traduisant la variation de la concentration du liquide, soit tracer une isotherme, et d'évaluer la surface spécifique

du solide "S" et ce à l'aide de la relation suivante

$$S_{(m^2/g)} = \sigma_m \cdot N \cdot X_m \quad (6)$$

où  $S_{(m^2/g)}$  représente la surface spécifique

$\sigma_m$  représente l'aire moléculaire du liquide "A" en ( $\text{Å}^2$ )

$N$  représente le nombre d'avogadro

$X_m$  représente la quantité de liquide "A" adsorbée, pour former une monocouche, par une masse  $m$  du solide "S"

$X_m$  est déterminée par la méthode du point B (6)

### II-3-2 La photométrie de flamme

La photométrie de flamme est une méthode d'analyse qui se situe entre la spectrographie par émission et la photométrie par absorption du fait qu'elle utilise l'instrumentation de la photométrie; seulement dans ce cas, nous mesurons le rayonnement émis (10).

Le principe de la méthode consiste à pulvériser dans une flamme d'air-acétylène (ou de butane, d'oxygène-cyanogène, d'hydrogène) une solution contenant les éléments à doser (généralement métaux alcalins ou alcalinoterreux). Les éléments en solution portés ainsi à une température élevée deviennent excités; ils émettent alors une énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique. L'ensemble des rayonn-

nement émis par un type d'atomes ou de molécules donnés est appelé: spectre d'émission. Ce dernier comporte un petit nombre de raies caractéristiques et l'intensité lumineuse de la radiation émise est déterminée au moyen d'une cellule photoélectrique. Cette méthode est rapide, chaque dosage ne demandant que quelques minutes mais elle exige un étalonnage préalable long et délicat particulièrement dans le cas où l'analyse désirée est quantitative.

### II-3-3 Les méthodes thermiques d'analyse

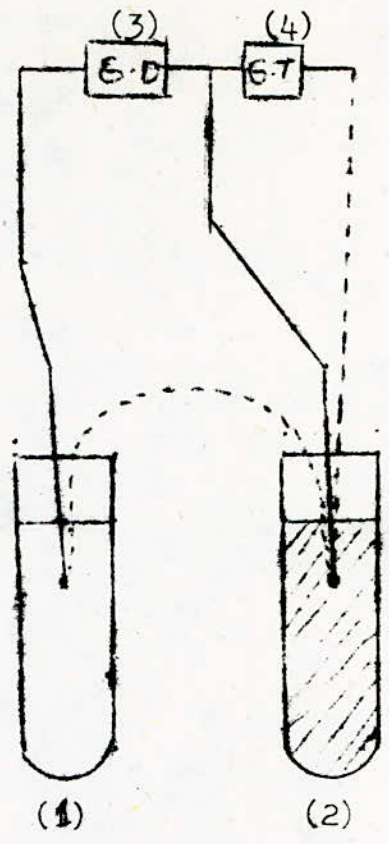
Au cours du chauffage, un minéral subit certaines transformations physicochimiques, dont l'étude constitue le principe des méthodes thermiques telles que: l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse dilatométrique.

Chacune de ces méthodes présente des analyses qui en déterminent l'emploi. Les deux premières sont les plus utilisées dans les études minérales(11).

#### II-3-3-1 L'analyse thermique différentielle(A.T.D)

L'analyse thermique différentielle est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière au cours d'un chauffage. Il s'agit de noter la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps de référence

neutre qui ne subit aucune modification, les courbes enregistrées comportent des inflexions endothermiques ou exothermiques qui permettent l'identification des minéraux ou d'étudier l'influence de certains facteurs sur des réactions chimiques. Les analyses sont effectuées essentiellement dans deux godets identiques, l'un est rempli d'une substance à étudier, l'autre d'un corps inerte. Dans chacun des godets plonge une soudure d'un couple thermoélectrique (fig.II-5). Les deux couples montés en opposition sont reliés à un galvanomètre. Un troisième couple disposé dans l'un des deux godets servira à repérer la température du système. Quand une réaction thermique se produit dans la substance analysée, le potentiel du couple correspondant sera supérieur ou inférieur (12) à celui du couple témoin et, un courant passera dans le galvanomètre et le sens de déviation indiquera si la réaction est endothermique ou exothermique. Grâce au troisième couple, on pourra repérer la température à laquelle se produit cette déviation. Les godets sont placés à l'intérieur d'un four dont on élève la température proportionnellement au temps. La vitesse de chauffe la plus recommandée est de 10 degrés par minute (11,12).



- (1): Godet rempli de substance à étudier
- (2): Godet rempli de la substance ~~réfroidir~~
- (3): Galvanometre differentielle
- (4): Galvanometre des températures
- : Fil en platine Rhodié
- : Fil en platine

Figure II-6: Schéma de principe de l'analyse thermique différentielle



II-3-3-2 L'analyse thermogravimétrique:(A.T.G)

L'analyse thermogravimétrique consiste à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils dégagés ou parfois repris par l'échantillon à analyser au cours d'un traitement thermique. Dans ce but, des auteurs GUICHARD, CHEVENARD (11) ont mis au point des méthodes d'enregistrement continu des courbes permettant de suivre simultanément les variations de poids, de température et de la dérivée de l'analyse thermogravimétrique par rapport au temps. Cette dernière permet de différencier les pertes de poids successives relatives à des phénomènes différents qui se produisent à des températures assez près les unes des autres. Quant à l'interprétation et la précision des résultats obtenus par cette méthode d'analyse, deux problèmes importants se posent: le premier étant d'estimer des poids enregistrés correspondants bien à l'équilibre et de déterminer la vitesse de chauffe adéquate pour l'analyse, le deuxième est de savoir attribuer les variations de poids aux substances auxquelles elle correspondent. Le premier problème peut être résolu expérimentalement (11,12); en effet, pour les minéraux argileux, on montre qu'une vitesse de chauffe de l'ordre de 100°C/heure permet d'établir des courbes satisfaisantes. Toutefois, pour certaines recherches très précises, on a avantage à adopter

une vitesse de chauffe encore plus lente. Concernant le deuxième problème, il serait difficile de préciser, à priori, l'origine des variations observées. Ceci montre que l'analyse thermopondérale n'a de sens que si l'échantillon donne lieu, par ailleurs, à un examen complémentaire, en particulier par voie chimique et, une étude minéralogique sera toujours utile sinon indispensable. Il ne va de soi qu'une solution de ces problèmes peut être trouvée dans l'étude des produits perdus par l'échantillon au cours de l'analyse (exemple par chromatographie

#### II-3-4 La spectroscopie Infra rouge

La spectroscopie est une méthode récemment introduite dans l'étude des argiles. Elle se base sur l'absorption des quantités d'énergie par les molécules de la substance à analyser. L'énergie correspondant aux photons des rayons Infra rouge est de l'ordre de grandeur des énergies nécessaires pour provoquer la déformation des liaisons chimiques assurant la cohésion des constituants de la matière (11). Des appareils appelés spectromètres (fig II-6) ont été conçus pour analyser les radiations transmises et présenter les résultats d'analyses sous forme d'un spectre appelé: spectre d'absorption dont l'interprétation consiste à attribuer chaque absorption d'énergie à la présence des caractéristiques structurales particulières dans les molécules. le spectre d'absorption est présenté

sous forme d'un graphique portant la transmission "T" en fonction de la longueur d'onde " $\lambda$ ". La spectroscopie Infra-rouge présente un intérêt considérable pour l'analyse qualitative et quantitative des substances chimiques en complétant les résultats d'analyses obtenus à partir d'autres méthodes. Cependant, elle est considérée comme auxiliaire pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux.

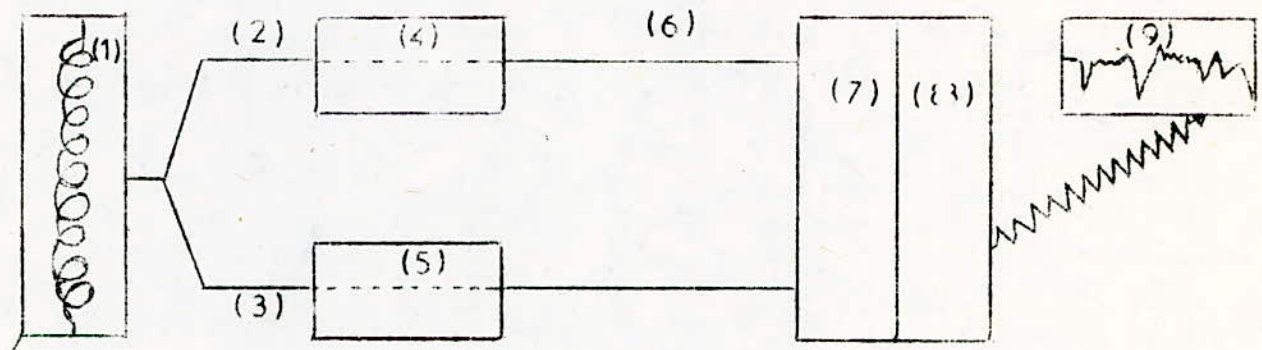


Figure II-6: Diagramme schématique d'un spectromètre infrarouge.

(1) : Source de radiations électromagnétiques

(2) : Faisceau de référence

(3) : Faisceau incident

(4) : Cellule de référence

(5) : Cellule de mesure

(6) : Faisceau transmis

(7) : Monochromateur

(8) : Photomètre

(9) : Enregistreur

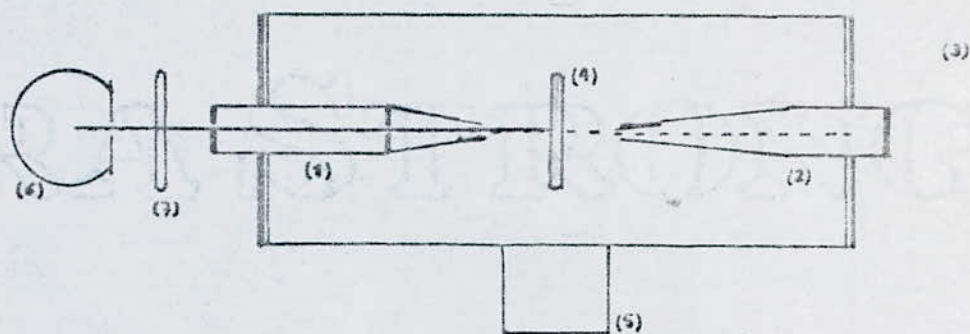
### II-3-5 La diffraction des rayons X

La méthode radiocristallographique apporte une contribution importante à l'analyse qualitative et même quantitative des substances cristallines. Elle révèle la forme cristalline (dimension de la maille élémentaire, position des atomes, ...etc), l'espèce chimique et minéralogique (calcite, quartz, ...etc) (14). L'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse des argiles est celle de DEBYE SCHERRER (fig II-8) qui consiste à mettre la substance en poudre fine dans un capillaire en verre que l'on place sur le trajet d'un pinceau étroit de rayons-X monochromatiques; ces derniers seront diffractés par les cristaux de l'échantillon dont l'orientation obéit à la loi de BRAGG suivante:

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (14,15.\text{et } 16)$$

où:  $\lambda$  représente la longueur d'onde de rayonnement X,  
 $d$  la distance entre les plans réfléchissants,  
 $\theta$  représente l'angle d'incidence.

Il existe deux méthodes pour apprécier l'intensité du rayonnement par un diffractomètre. les deux méthodes permettent d'obtenir un diagramme de diffraction caractéristique de la substance analysée.



- (1) : collimateur
- (2) puit
- (3) Film photographique cylindrique
- (4) L'échantillon
- (5) moteur rotation
- (6) Tube à rayon - X
- (7) Filtre monochromatique

Figure II-7: coupe schématique d'une chambre de Debye-Scherrer.

EXTRA STROEN

PARTIE  
EXPERIMENTALE

---

---

### III-1 LES SUBSTRATS UTILISES:

Les échantillons que nous caractérisons nous ont été fournis par les E.R.E.M. de MAGHNIA et MOSTAGHANEM. Ils sont au nombre de quatre; deux prélevés sur des sites dits "Roussel" et "Torba" du gisement de Hammam bouhrara, les deux autres à partir de sites dénommés "couche 1(I)" et "couche 10(X)" du gisement de M'zila.

Les bentonites issus de ces gisements ont chacune un aspect extérieur spécifique. Ainsi, les bentonites du site Roussel ont une couleur blanche claire; celles du site Torba sont blanche avec une teinte jaune et celles de M'zila sont grise claire et grise avec une teinte bleuâtre (à l'état sec) et verdâtre (à l'état humide).

la profondeur de prélevement des bentonites précitées varie de 1 à 10m .

#### Remarque:

Nous affecterons dans la suite de notre texte les symboles "R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>" aux bentonites issues des sites Roussel, Torba, M'zila "couche I" et "couche X" respectivement.

Nos échantillons "R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>" sont caractérisés à l'état naturel et à l'état activé.

### III- -1 Activation des bentonites:

Les bentonites "R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>" à l'état naturel sont broyées et tamisées de manière à recueillir que les fractions de diamètre compris entre 0,5 et 1,12 mm. A ces huit échantillons, on fait subir une activation dans le but d'éliminer certaines impuretés et donc améliorer certaines propriétés telle que l'aire spécifique.

#### III-1-1-1 Activation thermique:

Les échantillons "R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>" sont portés à chaud dans une étuve type KOTTERMANN à des températures allant jusqu'à 200° C pendant 24 heures .

#### III-1-1-1 Activation chimique:

Nous avons utilisé l'acide chlor<sup>R</sup>hydrique comme agent d'activation à 5% (en masse) calculé à 35% d'acide pur par rapport à la masse de terre sèche. L'activation acide est effectuée à chaud et à froid. Le mode opératoire est le suivant:

##### a- Activation à chaud:

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on met en contact 137 ml d'acide et 20 g de bentonite. La suspension est maintenue à température constante, à l'aide d'un bain marie (98° C), au cours de l'agitation soit pendant 3 heures. Le mélange obtenu est filtré puis lavé jusqu'à disparition totale des traces d'ions chlorures (testés par le nitrate d'argent).



La pâte finale est séchée dans une étuve à 110°C, broyée et prête à l'emploi.

b- Activation à froid:

Le traitement est similaire au précédent à une seule différence: la suspension est maintenue cette fois à la température ambiante pendant 10 heures.

À la suite de ces diverses préparations, le nombre de nos échantillons, qui initialement était de quatre, se voit multiplier par neuf; au total, nous avons 36 échantillons que nous résumons comme suit:

"R 0.5" "T 0.5" "MI 0.5" "MX 0.5"	} échantillons naturels
"R 1.12" "T 1.12" "MI 1.12" "MX 1.12"	
"R 0.5" "T 0.5" "MI 0.5" "MX 0.5"	traités à 100, 150, et 200°C
"R 1.12" "T 1.12" "MI 1.12" "MX 1.12"	traités à 100, 150 et 200°C
"R" "T" "MI" "MX"	traités à l'acide à chaud
"R" "T" "MI" "MX"	traités à l'acide à froid

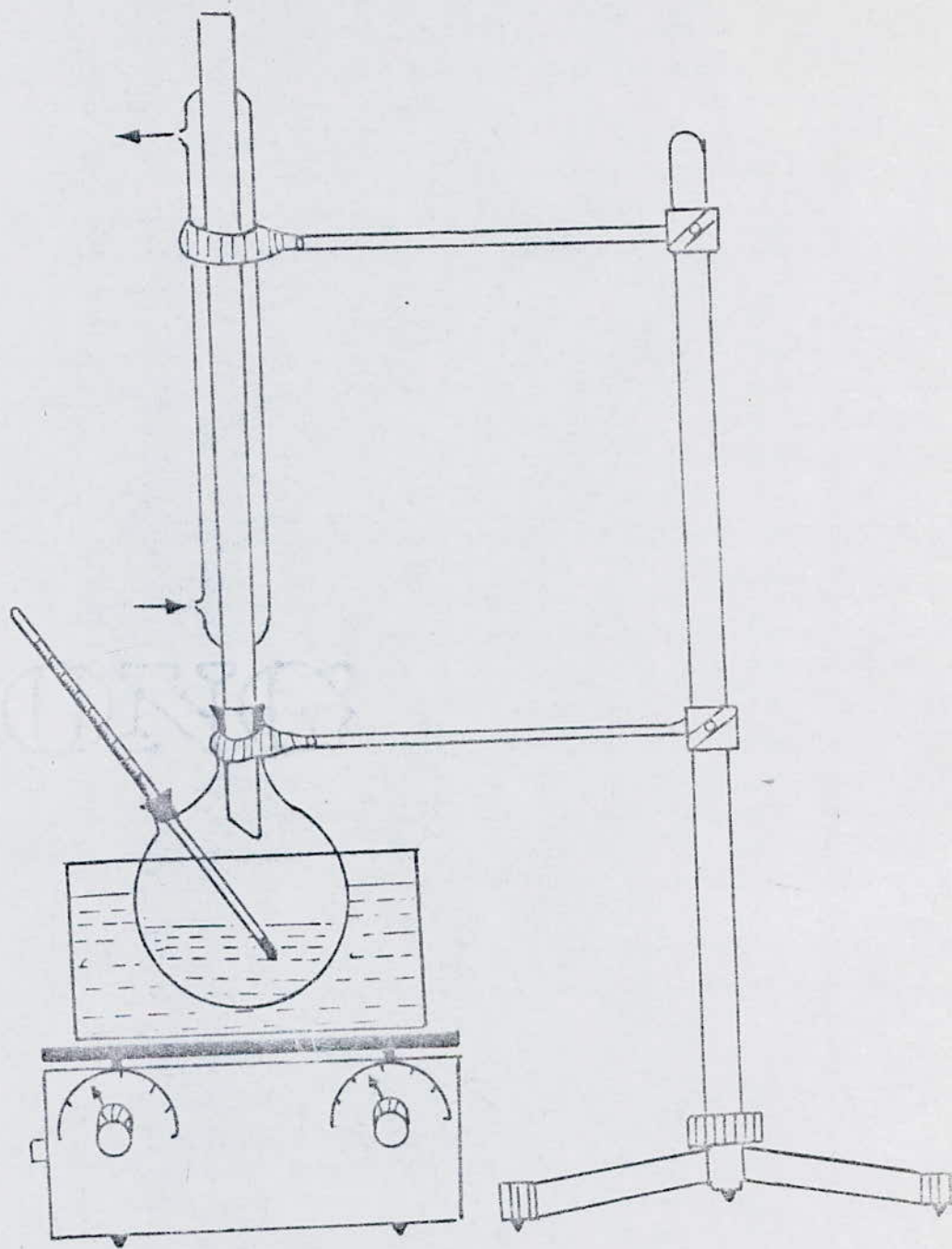


Figure III-1 Dispositif qui permet de réaliser une activation acide

III-2 PROPRIETES PHYSIQUES DES ECHANTILLONS "R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>"

Avant d'étudier nos échantillons, nous avons déterminé quelques propriétés physiques qui sont:

III-2-1 La colloïdalité:

Les échantillons passés au tamis 0.2 mm sont portés au four (T=100° C) pour séchage jusqu'à poids constant pendant environ 24 heures. Nous mettons alors 4g de poudre de bentonite sèche dans 100ml d'eau avec 0.2g d'oxyde de magnésium permettant la déflocculation. La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 heures et la colloïdalité est alors mesurée à l'aide de la relation suivante

$$C = 100 - V$$

- où
- C: représente la colloïdalité en %
  - V: représente le volume d'eau surnageante
  - 100: représente le volume d'eau versé (ml)

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau (III-1) suivant

échantillon	"R"	T	M <sub>I</sub>	M <sub>X</sub>
C (%)	12	14	82	28

TABLEAU -III-1 valeurs de colloïdalite des différents échantillons

On remarque que la colloïdalité est plus importante pour les échantillons "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>", celles des échantillons "R" et "T" est très faible. Ceci confère une plasticité aux argiles "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>" car plus une argile contient des éléments colloïdaux donc plus la colloïdalité est grande<sup>(17)</sup> plus sa plasticité est grande. D'autre part, les valeurs des colloïdalités relatives aux argiles "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>" prouvent que leurs particules de constitution sont plus fines que celles relatives aux argiles "R" et "T", car la colloïdalité croît avec la finesse des particules qui constituent le substrat (2,18)

III-2-2 L'acidité:

Les suspensions argileuses sont préparées en considérant un rapport massique argile-eau bidistillée de 1/2.5 (11). Le PH de la suspension est mesurée à l'aide d'un PH-mètre type "TACUSSEL" en utilisant une électrode de verre. Les valeurs du PH ainsi mesurées sont données par le tableau (III-2).

échantillons	R	T	M <sub>I</sub>	M <sub>X</sub>
PH	6.8	6.5	8.6	7.3

TABLEAU III-2 Valeurs de PH des différents échantillons.

L'argile M<sub>I</sub> donne une suspension basique (PH=8.6) qui peut être attribuée à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux (19).

### III-2-3 La densité structurale

Dans un picnomètre de volume  $V$ , on place une masse connue  $m$  de bentonite broyée et séchée à  $100^{\circ}\text{C}$  jusqu'à poids constant. Nous procédons au dégazage sous vide puis, pour estimer le vide entre les particules nous remplissons alors le picnomètre de benzène qui a la propriété de ne pas mouiller la bentonite. Nous calculons la densité comme suit:

$$\rho_s = \frac{m}{V - V_b} = \frac{m}{V - \frac{m_b}{\rho_b}}$$

- où
- $m$  représente la masse de bentonite (g)
  - $V$  représente le volume du picnomètre (ml)
  - $m_b$  représente la masse du benzène (g)
  - $\rho_b$  représente la masse volumique du benzène à la température de travail  $T$

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau (III-3) suivant

échantillons	R	T	$M_I$	$M_X$
(g/cm <sup>3</sup> )	2.1556	2.1180	2.3125	2.2500

TABLEAU III-3 valeurs de densités structurales  
des différents échantillons

III-2-4 La densité apparente:

Dans une éprouvette propre et sèche, nous plaçons une quantité de bentonite correspondant à un volume de 4ml en prenant soin de secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains. La densité apparente est mesurée comme suit:

$$\rho_a = \frac{P_e}{V_e}$$

où  $P_e$ : représente le poids de l'échantillon,  
 $V_e$ : représente le volume occupé par l'échantillon.

Les résultats sont donnés par le tableau (III-4) suivant.

échantillons	R	T	M <sub>I</sub>	M <sub>X</sub>
$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,6908	0,6172	0,6341	0,7147

TABLEAU III-4 valeurs de densités apparentes  
 relatives aux échantillons étudiés

III-3 CARACTERISATION DES BENTONITES "R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>"

L'ordre dans lequel nous présentons nos diverses analyses est dicté par les observations que nous faisons à la suite de chaque analyse. Néanmoins, la volumétrie pour la mesure d'aire spécifique est la première technique de notre choix car la sur-

face interne est une grandeur de base d'un catalyseur.

### III-3-1 Mesure de la surface spécifique

A défaut d'un analyseur type B.E.T, nous avons travaillé à l'aide d'une méthode de dosage acide-base. Nous avons utilisé l'acide acétique (0.5N) comme adsorbat et ce, pour les raisons suivantes:

a- la bentonite est un adsorbant polaire donc elle adsorbe préférentiellement des corps polaires (6) notamment les acides, les amides, ..., etc

b- l'acide acétique, qui est un acide faible, est faiblement dissocié dans l'eau auquel cas le peu d'ion "H<sup>+</sup>" présent dans la solution intervient peu de sorte que le phénomène prédominant est celui de l'adsorption de molécules d'acide non dissociées .

c- la solubilité de l'acide acétique dans l'eau est grande, cela favorise le contact entre l'acide et les particules de bentonite en suspension .

L'adsorption de l'acide acétique sur les différents échantillons a été réalisée à température ambiante en procédant comme suit :

Nous disposons de plusieurs solutions d'acide acétique de différentes concentrations que l'on met en contact avec des quantités de bentonite (environ 3g) à température ambiante ; dès que l'équilibre est atteint (environ 1H 30mn temps déterminé expérimentalement)

mentement), on procède à la filtration de la solution. Puis, on titre les filtrats par une base (NaOH) de concentration connue. Les quantités adsorbées sont calculées par différence entre la quantité initiale d'acide et la quantité finale (restante) d'acide

$$x_m = q_i - q_f$$

où  $x_m$  représente la quantité adsorbée d'acide acétique.

$q_i$  représente la quantité initiale d'acide acétique.

$q_f$  représente la quantité finale d'acide acétique.

La variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'acide nous permet de tracer des isothermes. (fig III- 2,3,4, 5,6,7,8, 9) relatives à l'adsorption sur nos 32 échantillons.

L'aire spécifique est estimée par la méthode du point B et calculée à l'aide de l'expression suivante:

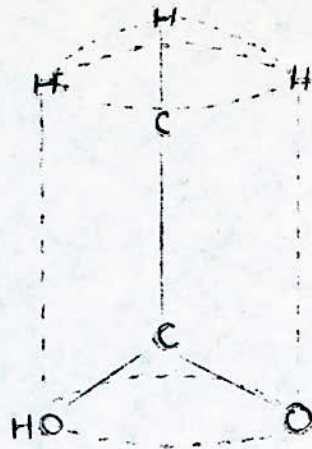
$$S_{m^2/g} = N^f \cdot \sigma \cdot x_m$$

où  $\sigma$  représente la surface d'encombrement de l'adsorbant ( $\text{Å}^2$ )

$x_m$  représente la quantité de liquide adsorbée, pour former une monocouche, par une masse  $m$  du solide

en assimilant la molécule d'acide acétique à un cylindre dont la surface de base serait constituée par (OH et O) (voir schéma page suivante)).





L'adsorption a lieu par le groupement OH néanmoins il y a gêne par l'oxygène de (C=O) par conséquent, on va calculer une aire spécifique par défaut. Nous prendrons alors la valeur maximale de  $\sigma$  des acides gras soit  $\sigma = 20,5 \text{ \AA}^2$

Notons que cette méthode n'est pas rigoureuse; néanmoins, elle nous permet d'avoir une idée sur l'aire spécifique de nos bentonites

Nous rassemblons nos résultats dans le (tableau III-13)

### Discussion

Les isothermes obtenues sont, selon la classification de GILLES (cf II-1-2-4-2-1), en partie du type "L" (LANGMUIR), elles se distinguent néanmoins par leur sous groupe. En effet, nous observons:

a) des isothermes de forme sigmoïde relatives au sous groupe 3 ( $L_3$ ) avec un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, c'est le cas des échantillons "R" et "T".

b) des isothermes relatives au sous groupe 2 ( $L_2$ ) avec un palier distinct correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, c'est le cas de l'échantillon "M<sub>I</sub>".

c) des isothermes relatives au sous groupe max ( $L_{\max}$ ) avec un maximum puis un minimum. Aux faibles concentrations nous assistons à une évolution normale de la quantité adsorbée jusqu'à une valeur maximale puis, on assiste à un phénomène de "désorption" (l'adsorption passe par un minimum) qui résulte d'une association des molécules au sein de la solution de sorte que son affinité pour le solide diminue, puis l'adsorption augmente à nouveau avec les concentrations élevées.

L'influence de la température a été étudiée; le domaine de température exploré est ( $100 - 200^{\circ} \text{C}$ ). Nous observons une croissance de la quantité adsorbée d'acide acétique sur les bentonites dans le cas des échantillons "R" et "M<sub>X</sub>". Ceci se traduit par le fait que des sites actifs se libèrent en chauffant. En effet, on élimine essentiellement l'eau faiblement liée (comme nous le préciserons par la suite à l'aide de l'analyse thermique). Cependant, pour les échantillons "M<sub>I</sub>" et "T" traités à la température  $200^{\circ} \text{C}$ , ils deviennent très hygroscopiques aussi ils réadsorbent rapidement l'humidité (9) d'où la diminution de la quantité adsorbée d'acide acétique sur les bentonites.

Les aires spécifiques ont été évaluées comme indiqué au § II-3-1; nous rassemblons par le tableau III-13 nos résultats.

Nous remarquons que l'aire spécifique augmente généralement avec la température et la finesse des grains et les ordres de gr<sup>2</sup>-

Tableau III-5 Echantillon "R" Diametre de grain :  $\leq 0.5$  mm

NATUREL	$C_e$ (mole/l)	0.4120	0.3907	0.3565	0.3152	0.2711	0.2242	0.1748	0.1318	0.0869	0.0427
	$X_m$ (m. mole/g)	0.87	0.84	0.59	0.46	0.38	0.35	0.33	0.25	0.18	0.11
$T = 100^\circ$	$C_e$ (mole/l)	0.4360	0.3930	0.3513	0.3064	0.2593	0.2130	0.1692	0.1278	0.0830	0.403
	$X_m$ (m. mole/g)	0.85	0.62	0.52	0.47	0.46	0.43	0.37	0.26	0.21	0.12
$T = 150^\circ$	$C_e$ (mole/l)	0.4303	0.3920	0.3640	0.3178	0.2696	0.2215	0.1733	0.1219	0.0798	0.0346
	$X_m$ (m. mole/g)	0.80	0.64	0.55	0.49	0.47	0.44	0.42	0.36	0.26	0.22
$T = 200^\circ$	$C_e$ (mole/l)	0.4483	0.4073	0.3594	0.3125	0.2637	0.2163	0.1685	0.1221	0.0782	0.0366
	$X_m$ (m. mole/g)	0.76	0.62	0.59	0.55	0.54	0.50	0.48	0.43	0.34	0.21

Tableau III-6 Echantillon : "R" Diametre de grain  $\in [0.5 - 1.12]$ 

NATUREL	$C_e$ (mole/l)	0.4429	0.4015	0.3582	0.3129	0.2715	0.2263	0.1800	0.1348	0.0886	0.0436
	$X_m$ (m. mole/g)	0.43	0.34	0.27	0.25	0.16	0.14	0.13	0.09	0.08	0.06
$T = 100^\circ$	$C_e$ (mole/l)	0.4724	0.4296	0.3819	0.3354	0.2896	0.2406	0.1915	0.1429	0.0943	0.044
	$X_m$ (m. mole/g)	0.49	0.37	0.33	0.27	0.19	0.17	0.15	0.13	0.10	0.09
$T = 150^\circ$	$C_e$ (mole/l)	0.4700	0.4250	0.3780	0.3330	0.2850	0.2400	0.1910	0.1420	0.0930	0.0450
	$X_m$ (m. mole/g)	0.50	0.42	0.37	0.28	0.25	0.17	0.15	0.14	0.12	0.08
$T = 200^\circ$	$C_e$ (mole/l)	0.4607	0.4195	0.3732	0.3279	0.2817	0.2384	0.1886	0.1373	0.0885	0.042
	$X_m$ (m. mole/g)	0.55	0.41	0.36	0.29	0.24	0.21	0.20	0.18	0.17	0.11

Quantite ( $X_m$ ) d'acide acetique adsorbée sur un gramme de bentonite en fonction de sa concentration à l'équilibre ( $C_e$ ).

Tableau III-7 Echantillon : "T" Diamètre de grain  $\leq 0.5$  mm

NATUREL	$C_e$ (mole/l)	0.4699	0.4110	0.3811	0.3400	0.2912	0.2500	0.1925	0.1500	0.1000	0.0489
	$x_m$ (m.mole/g)	0.43	0.37	0.26	0.18	0.11	0.10	0.09	0.08	0.07	0.04
$T=100^\circ$	$C_e$ (mole/l)	0.4689	0.4400	0.3761	0.3400	0.2853	0.2500	0.1876	0.1500	0.1000	0.0459
	$x_m$ (m.mole/g)	0.44	0.42	0.34	0.25	0.20	0.19	0.18	0.16	0.10	0.06
$T=150^\circ$	$C_e$ (mole/l)	0.4553	0.4400	0.3693	0.3400	0.2834	0.2500	0.1856	0.1500	0.1000	0.0436
	$x_m$ (m.mole/g)	0.67	0.62	0.45	0.36	0.24	0.23	0.21	0.19	0.15	0.09
$T=200^\circ$	$C_e$ (mole/l)	0.4698	0.4400	0.3811	0.3400	0.2873	0.2500	0.1945	0.1500	0.1000	0.0469
	$x_m$ (m.mole/g)	0.25	0.20	0.10	0.08	0.06	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02

Tableau III-8, Echantillon : "T"  $0.5 < \text{Diamètre de grain} \leq 1.12$  mm

NATUREL	$C_e$ (mole/l)	0.4689	0.4400	0.3811	0.3400	0.2882	0.2300	0.1915	0.1400	0.0900	0.0469
	$x_m$ (m.mole/g)	0.25	0.15	0.10	0.07	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
$T=100$ (°C)	$C_e$ (mole/l)	0.4787	0.4400	0.3569	0.3400	0.2882	0.2500	0.1905	0.1500	0.1000	0.0469
	$x_m$ (m.mole/g)	0.28	0.22	0.16	0.16	0.15	0.12	0.13	0.10	0.10	0.04
$T=150$ (°C)	$C_e$ (mole/l)	0.4768	0.4400	0.3849	0.3600	0.2863	0.2600	0.1886	0.1400	0.0800	0.0459
	$x_m$ (m.mole/g)	0.31	0.27	0.19	0.20	0.18	0.20	0.16	0.15	0.10	0.06
$T=200$ (°C)	$C_e$ (mole/l)	0.4738	0.4400	0.3811	0.3400	0.2882	0.2600	0.1925	0.1500	0.0800	0.0478
	$x_m$ (m.mole/g)	0.17	0.12	0.10	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0.09

Quantité ( $x_m$ ) d'acide acétique adsorbée sur un gramme de bentonite en fonction de sa concentration à l'équilibre ( $C_e$ ).

Tableau III-9, Echantillon : "M<sub>I</sub>", Diametre de grain  $\leq 0.5$  mm

NATUREL	Ce (mole/l)	0.4429	0.4300	0.3461	0.3000	0.2504	0.2000	0.1551	0.1200	0.0800	0.0241
	x <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.88	0.85	0.84	0.81	0.79	0.72	0.72	0.67	0.57	0.42
T = 100°	Ce (mole/l)	0.4328	0.4100	0.3371	0.3300	0.2423	0.2000	0.1485	0.1000	0.0600	0.0215
	x <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.87	0.87	0.85	0.85	0.81	0.80	0.75	0.67	0.62	0.45
T = 150°	Ce (mole/l)	0.4200	0.4000	0.3400	0.2951	0.2451	0.1970	0.1485	0.099	0.0519	0.0119
	x <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.88	0.86	0.85	0.80	0.63
T = 200°	Ce (mole/l)	0.4504	0.4000	0.3546	0.3000	0.2589	0.2200	0.1632	0.0900	0.0600	0.0235
	x <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.56	0.52	0.54	0.55	0.53	0.52	0.50	0.50	0.45	0.41

Tableau III-10, Echantillon : "M<sub>I</sub>" 0.5 < Diam de grain  $\leq 1.12$  mm

NATUREL	Ce (mole/l)	0.4632	0.4141	0.3659	0.3178	0.2696	0.2215	0.1734	0.1252	0.0771	0.0337
	x <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.61	0.59	0.57	0.54	0.50	0.47	0.44	0.41	0.38	0.27
T = 100°	Ce (mole/l)	0.4411	0.4000	0.3447	0.2900	0.2533	0.2200	0.1637	0.1000	0.0600	0.0347
	x <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.72	0.72	0.71	0.70	0.62	0.60	0.50	0.45	0.37	0.23
T = 150°	Ce (mole/l)	0.4455	0.3960	0.3465	0.2970	0.2505	0.2029	0.1581	0.1089	0.0740	0.019
	x <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.90	0.89	0.88	0.87	0.82	0.78	0.69	0.68	0.59	0.50
T = 200°	Ce (mole/l)	0.4514	0.4019	0.3524	0.3069	0.2574	0.2079	0.1683	0.1168	0.0743	0.0317
	x <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.80	0.79	0.78	0.71	0.70	0.69	0.53	0.55	0.42	0.30

Quantite (x<sub>m</sub>) d'acide acétique adsorbée sur un gramme de bentonite en fonction de sa concentration en équilibre (C<sub>e</sub>).

Tableau III-11, Echantillon: "M<sub>x</sub>" Diametre de grain < 0.5 mm

NATUREL	C <sub>e</sub> (mole/l)	0.4514	0.14128	0.3663	0.3217	0.2713	0.2220	0.1773	0.1236	0.0743	0.0247
	X <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.4	0.3	0.27	0.22	0.26	0.27	0.30	0.33	0.36	0.38
T = 100°	C <sub>e</sub> (mole/l)	0.4429	0.4016	0.3563	0.3100	0.2619	0.2118	0.1637	0.1156	0.0674	0.0193
	X <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.45	0.35	0.32	0.30	0.33	0.38	0.40	0.42	0.44	0.46
T = 150°	C <sub>e</sub> (mole/l)	0.4429	0.3996	0.3563	0.3100	0.2600	0.2118	0.1608	0.1127	0.0645	0.0164
	X <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.46	0.40	0.33	0.32	0.37	0.39	0.46	0.47	0.49	0.51
T = 200°	C <sub>e</sub> (mole/l)	0.4478	0.4160	0.3544	0.3053	0.2552	0.2061	0.1569	0.1088	0.0597	0.0115
	X <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.47	0.45	0.44	0.47	0.51	0.54	0.56	0.57	0.59	0.60

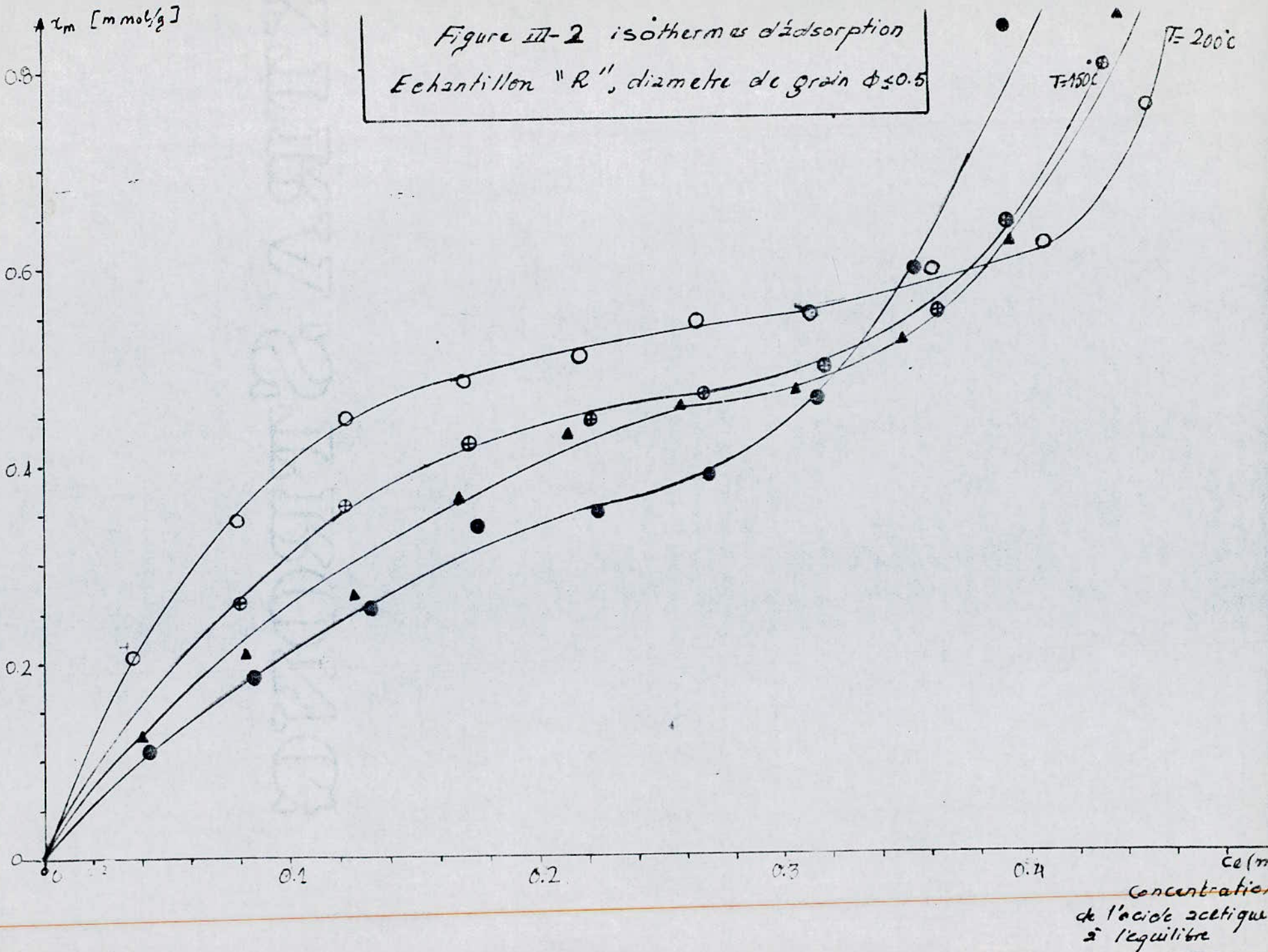
Tableau III-12, Echantillon: "M<sub>x</sub>", 0.5 < Diametre de grain < 1.12 mm

NATUREL	C <sub>e</sub> (mole/l)	0.4545	0.4093	0.3630	0.3178	0.2715	0.2196	0.1685	0.1204	0.0722	0.0241
	X <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.25	0.23	0.21	0.18	0.17	0.25	0.32	0.34	0.36	0.38
T = 100°	C <sub>e</sub> (mole/l)	0.4545	0.4092	0.3631	0.3168	0.2648	0.2166	0.1685	0.1204	0.0722	0.0241
	X <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.27	0.24	0.23	0.21	0.29	0.31	0.33	0.35	0.37	0.38
T = 150°	C <sub>e</sub> (mole/l)	0.4507	0.4044	0.3583	0.3129	0.2677	0.2118	0.1600	0.1175	0.0740	0.0192
	X <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.40	0.32	0.30	0.27	0.25	0.39	0.36	0.40	0.44	0.46
T = 200°	C <sub>e</sub> (mole/l)	0.4497	0.4044	0.3530	0.3082	0.2581	0.2089	0.1608	0.1126	0.0645	0.0164
	X <sub>m</sub> (m-mole/g)	0.44	0.40	0.38	0.42	0.46	0.48	0.49	0.50	0.51	0.52

Quantite (X<sub>m</sub>) d'acide acetique adsorbée sur un gramme de bentonite en fonction de sa concentration à l'équilibre (C<sub>e</sub>).

-41-

Figure III-2 isothermes d'adsorption  
Echantillon "R", diametre de grain  $\phi \leq 0.5$



Concentration  
de l'acide acétique  
à l'équilibre

Figure ID-3 isotherme d'adsorption  
Echantillon "R", diamètre de grain  $\phi \in ]0.5 \text{ } 1.12]$

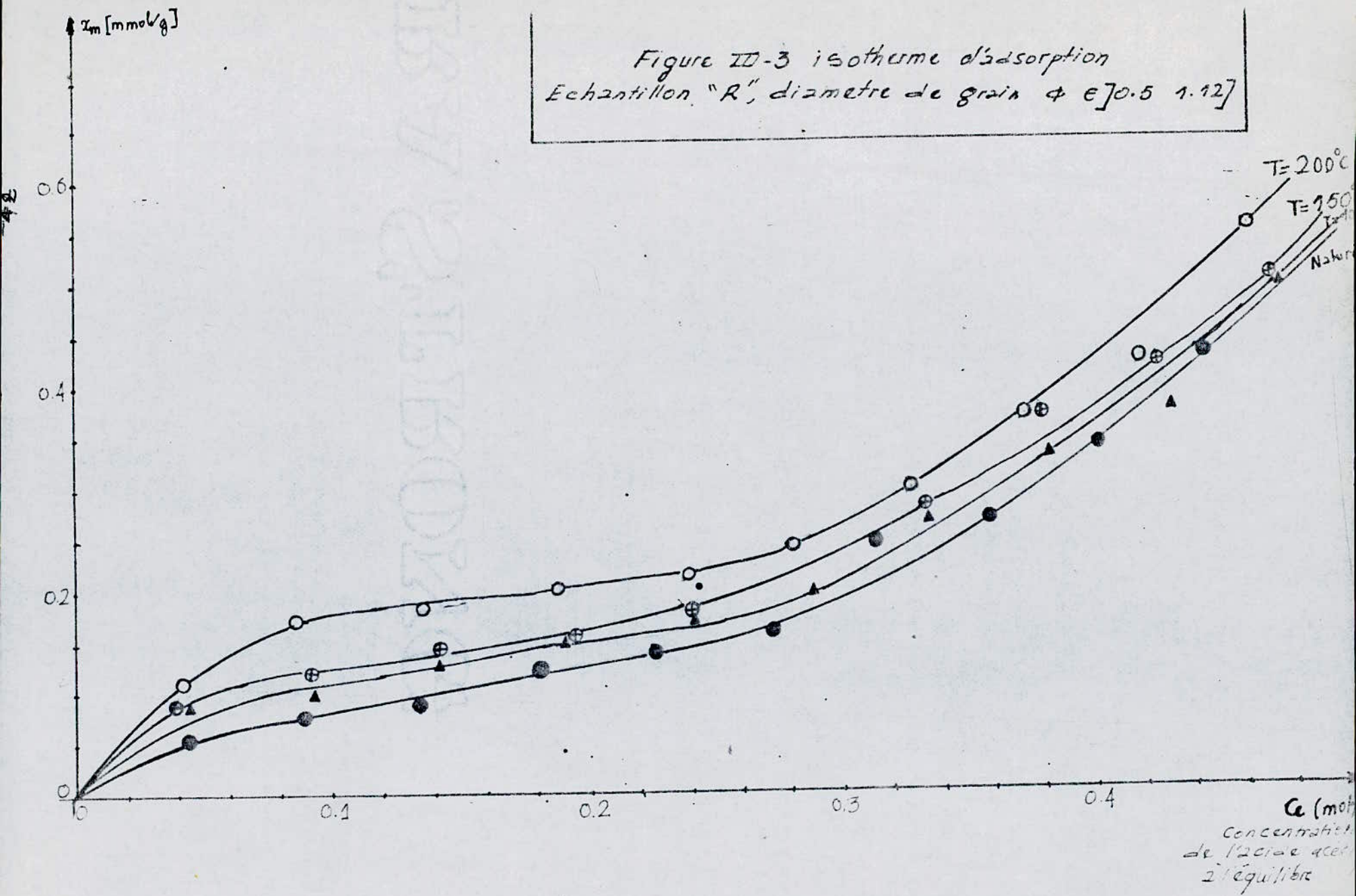
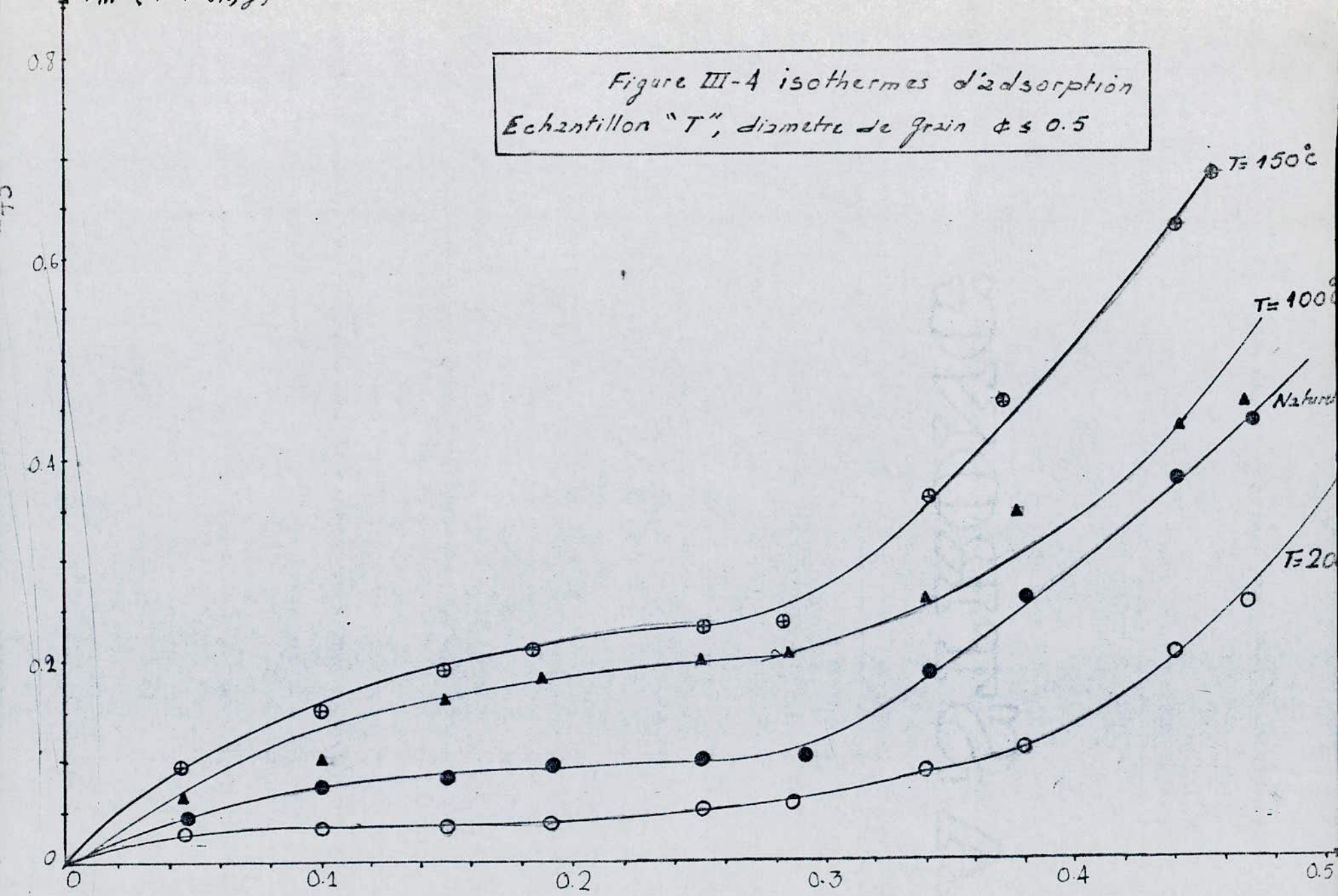


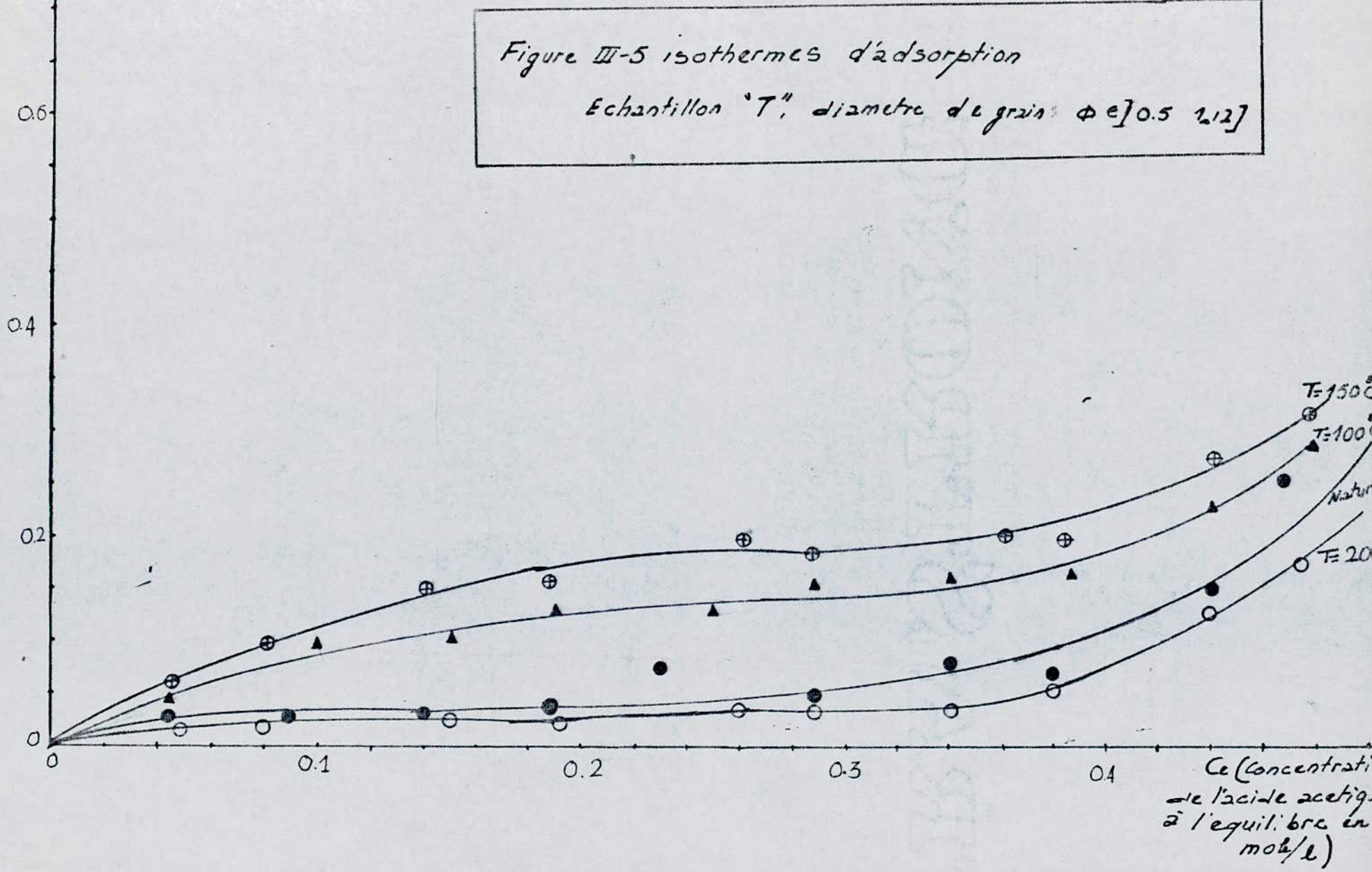


Figure III-4 isothermes d'adsorption  
Echantillon "T", diamètre de grain  $\phi \leq 0.5$

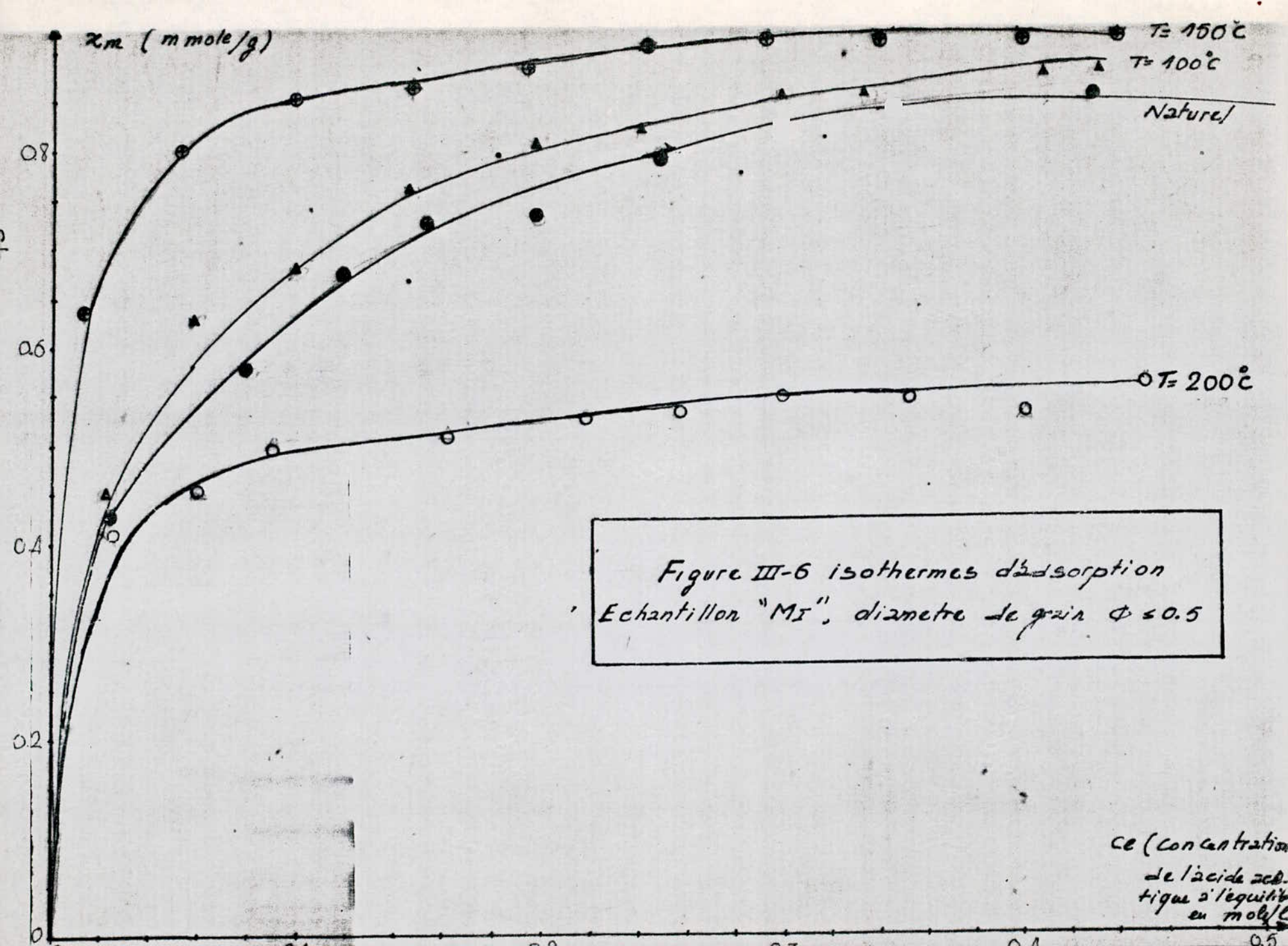


$\Gamma_m$  (mmole/g)

Figure III-5 isothermes d'adsorption  
Echantillon "T", diamètre de grains  $\phi \approx 0.5$  [12]



$C_e$  (concentration de l'acide acétique à l'équilibre en mol/l)



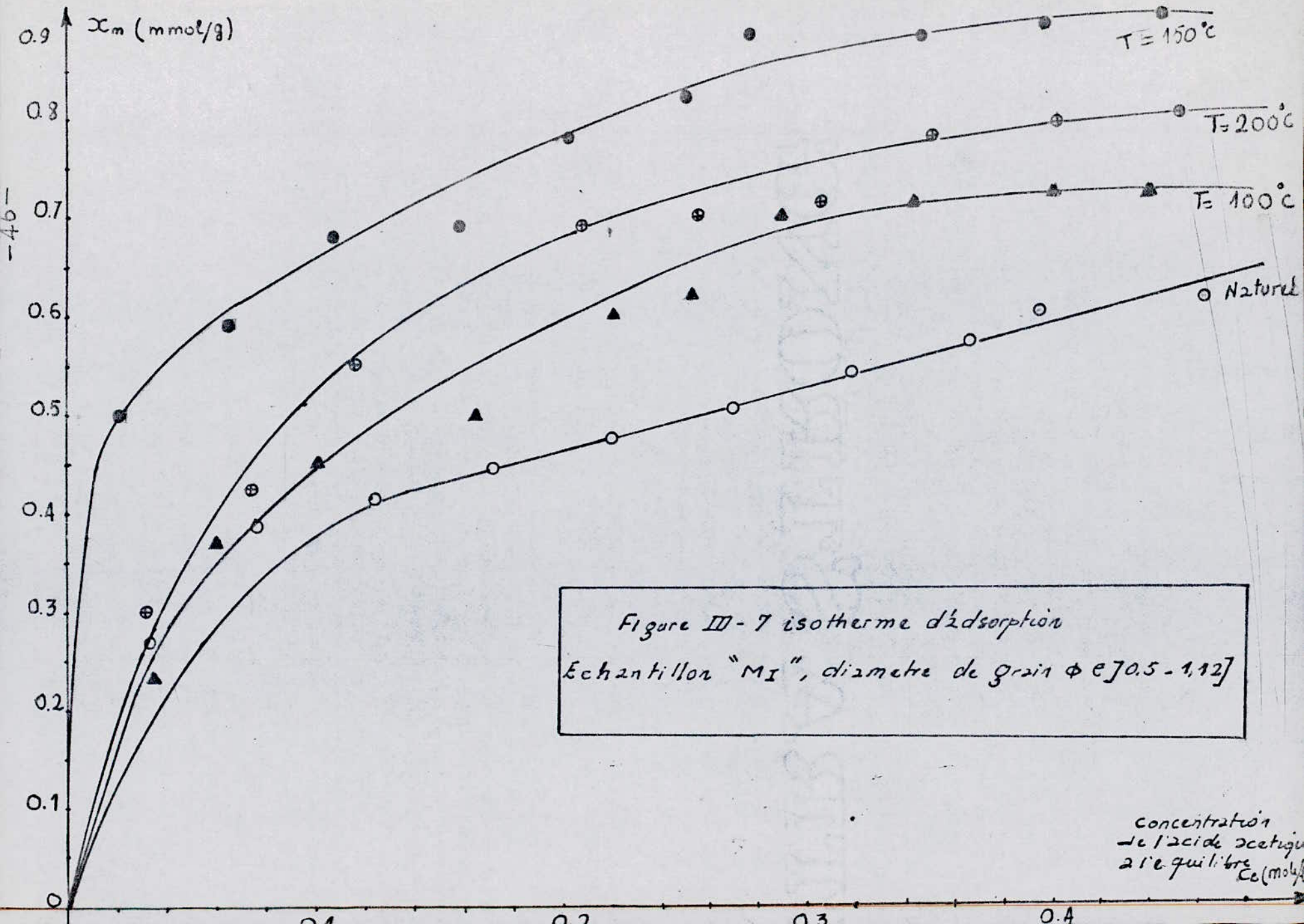


Figure III-8 isothermes d'adsorption  
 Echantillon "M<sub>8</sub>", diamètre de grain φ40.5

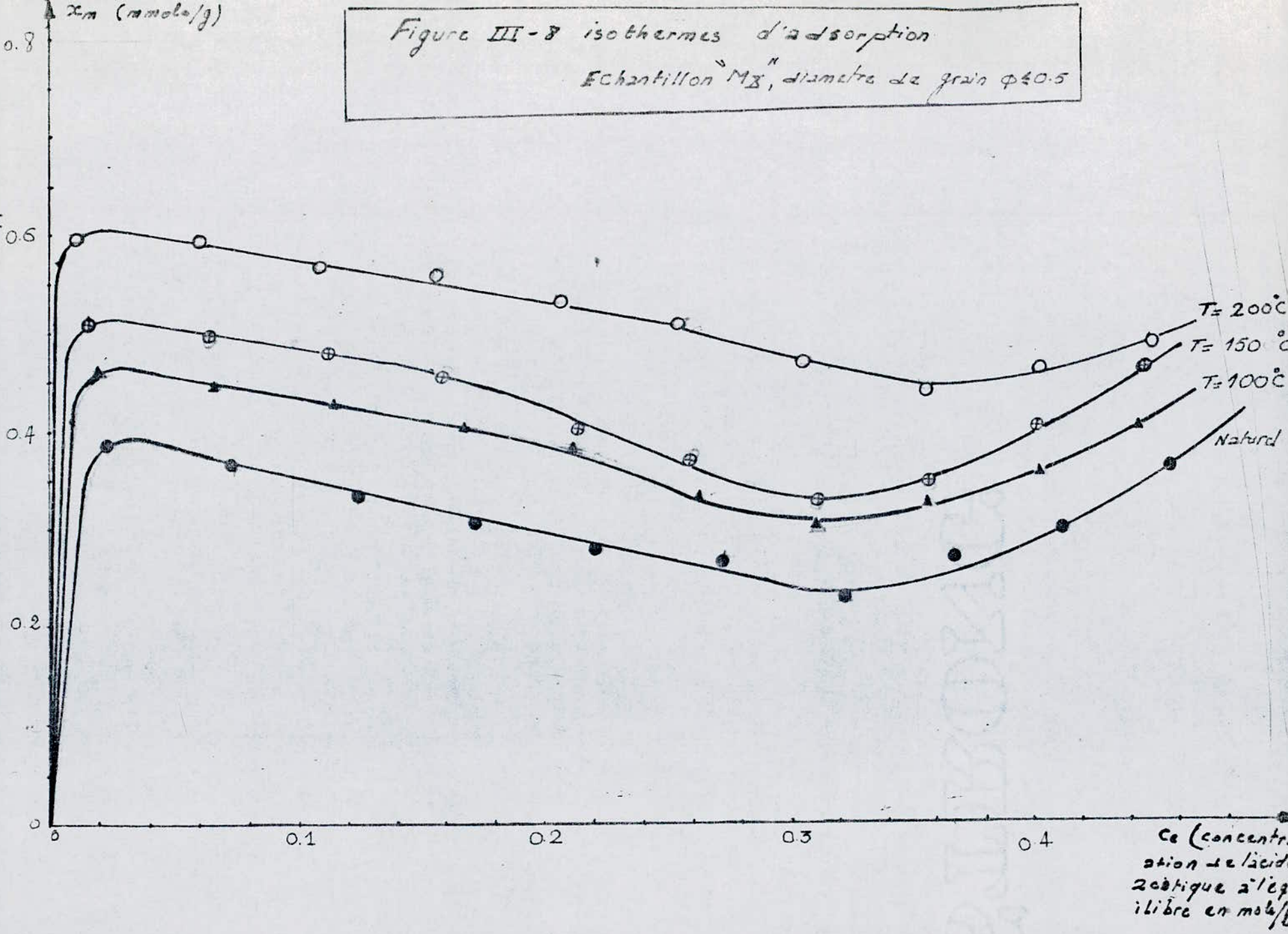
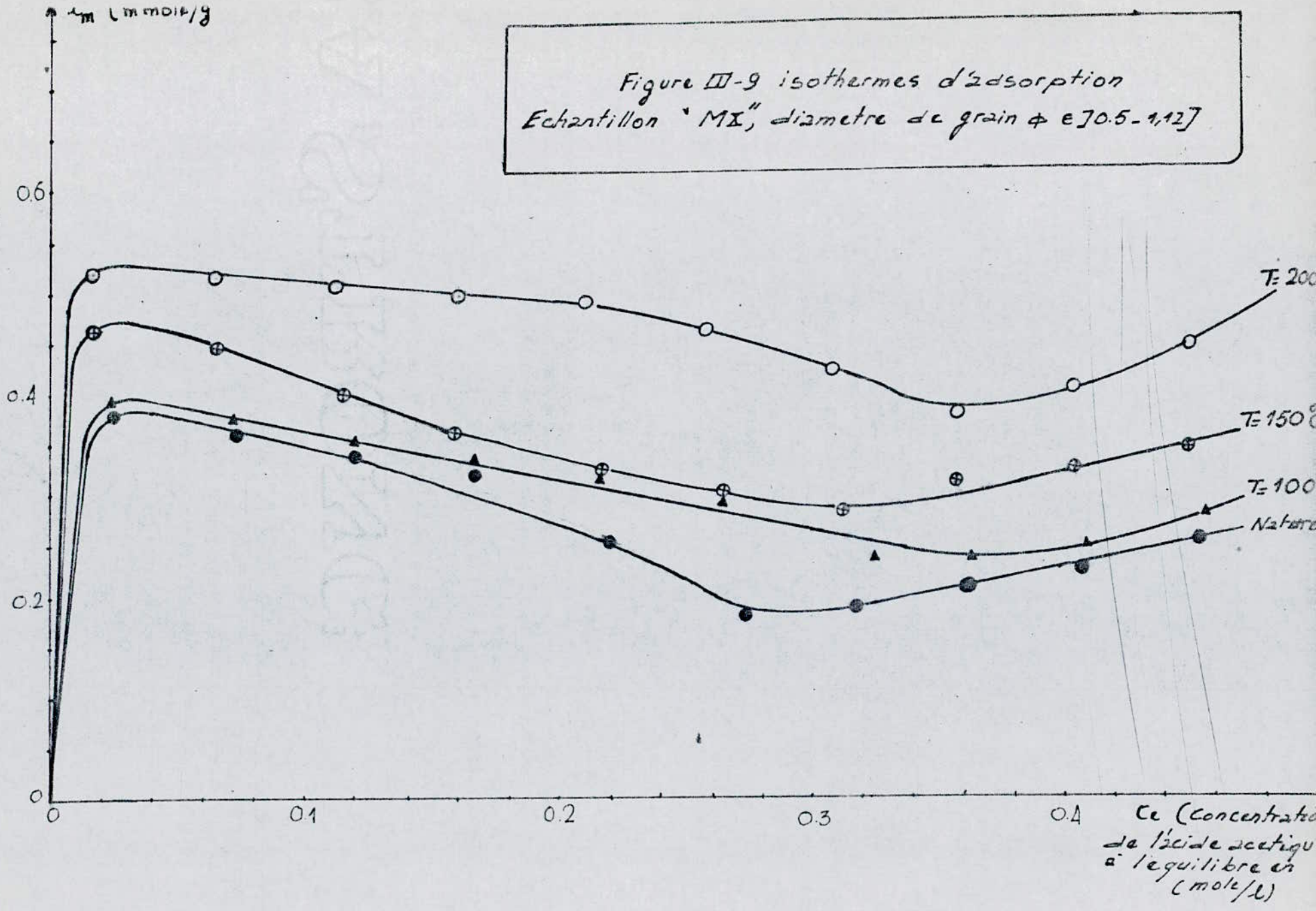


Figure III-9 isothermes d'adsorption  
Echantillon "MX", diamètre de grain  $\phi$  [0.5-1.12]



Température Echantillons	Naturel	100°C	150°C	200°C
R $\Phi \leq 0.5$	40	56	58	67
R $\Phi \in ]0.5-1.12]$	16	17	19	25
T $\Phi \leq 0.5$	11	23	28	4
T $\Phi \in ]0.5-1.12]$	5	19	23	3
M <sub>I</sub> $\Phi \leq 0.5$	102	104	109	65
M <sub>I</sub> $\Phi \in ]0.5-1.12]$	73	90	102	97
M <sub>X</sub> $\Phi \leq 0.5$	48	58	64	74
M <sub>X</sub> $\Phi \in ]0.5-1.12]$	47	49	58	65

Tableau III-13- Valeurs des aires spécifiques ( $\frac{m^2}{g}$ )  
relatives aux différents échantillons étudiés  
("R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>")

=deurs estimés sont appréciables (20).

Suite à ces remarques, nous allons tenter d'apporter des éléments de réponse à l'aide de la spectrométrie Infrarouge quant à la morphologie de nos échantillons.

### III-3-2 La spectrométrie Infra-rouge

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN ELMER 983G dont le domaine de nombre d'ondes s'étend entre 100 et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons pulvérisés sont portés au préalable à l'étuve à  $100^{\circ}\text{C}$  jusqu'à poids constant puis pastillés à l'aide de bromure de potassium.

Les spectres obtenus sont représentés sur (fig III-10-11-12-13-14-15-16-17).

### Discussion

Nous avons examiné l'ensemble des bandes d'absorption relatives aux impuretés et à la phase argileuse de nos échantillons "R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>" à l'état naturel, après des traitements thermiques et après des traitements à l'acide chlorhydrique (à chaud et à froid).

#### bentonites à l'état naturel:

##### 1) bandes d'absorption des impuretés:

Les bandes caractéristiques d'impuretés tel que le quartz apparaissent à 1320, 1100, 1080, 900, 780 et  $690\text{ cm}^{-1}$ . Sur nos spectres (fig III-10-11-13), ces différentes bandes se mani=



se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence de quartz.

2) bandes d'absorption de la phase argileuse:

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux groupements (OH) entourés de molécules d'eau ainsi qu'aux liaisons Si-O, Si-O-M et M-O-H (où M = Al, Mg, Fe)

-Région (OH):

Les spectres de nos échantillons "R", "T", "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>" (fig III-10-11-12 et 13) laissent apparaître deux bandes situées entre (3200 - 3800 cm<sup>-1</sup>) et (1600 - 1700 cm<sup>-1</sup>). Elles correspondent respectivement au groupement (OH) de constitution et à l'eau absorbée entre les feuillets (19). La bande qui s'étale entre (3200 et 3800 cm<sup>-1</sup>) se manifeste dans tous les spectres enregistrés par un massif épaulement à 3600 cm<sup>-1</sup> qui caractérise la montmorillonite (4, 8, 19).

-Région Si-O:

Les quatre spectres enregistrés présentent une bande d'absorption intense entre 900 et 1200 cm<sup>-1</sup> qui caractérise les vibrations Si-O (8).

-Région Si-O-M<sup>VI</sup>

(M<sup>VI</sup> = Al, Mg, Fe à la position octaédriques)

Nous enregistrons deux bandes distinctes à 540 cm<sup>-1</sup> et 450 cm<sup>-1</sup>

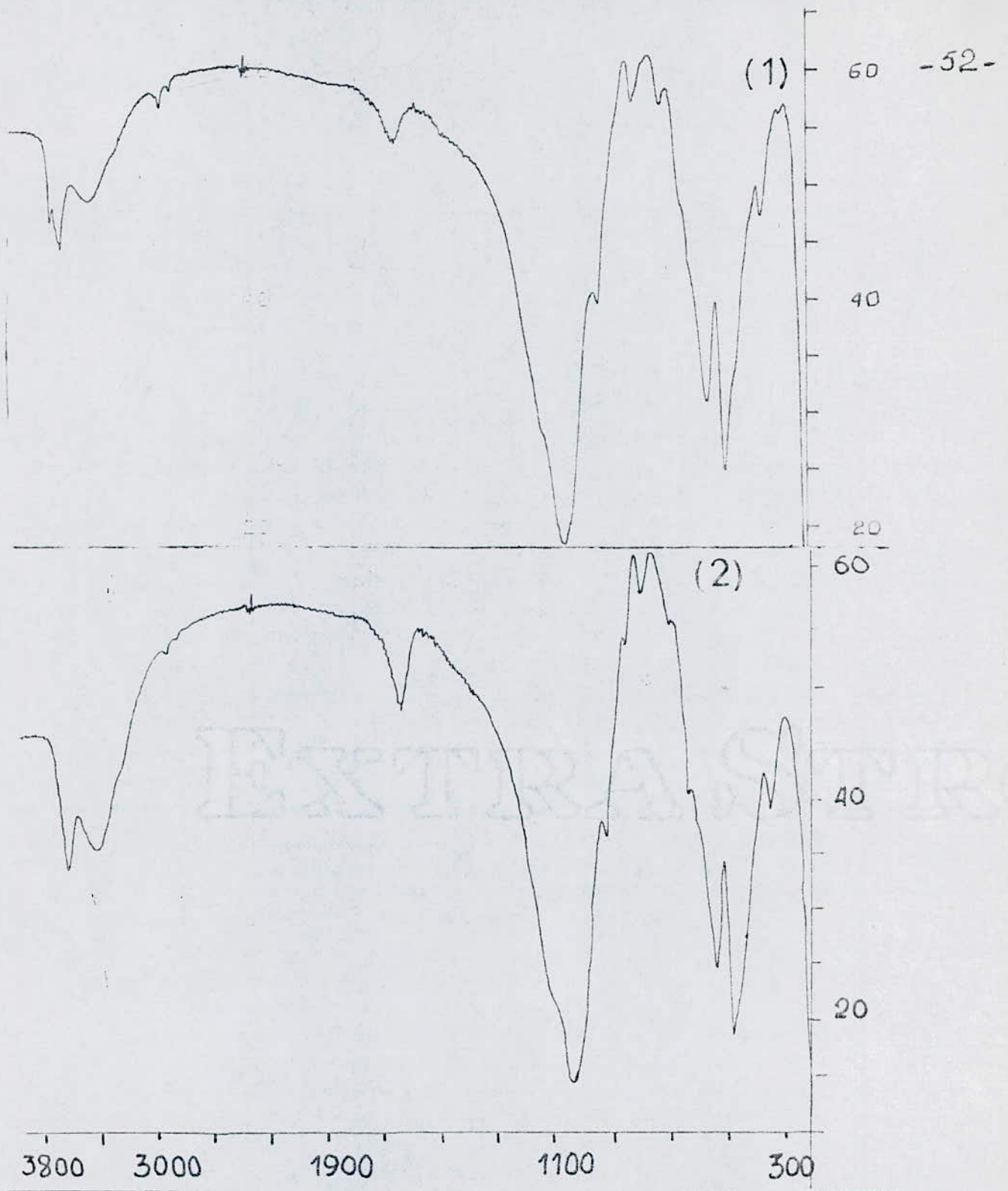


Figure III-10  
 Spectre d'absorption Infra-rouge  
 (1) : Échantillon "R" activé à 250°C  
 (2) : Échantillon "R" Naturel à 110°C

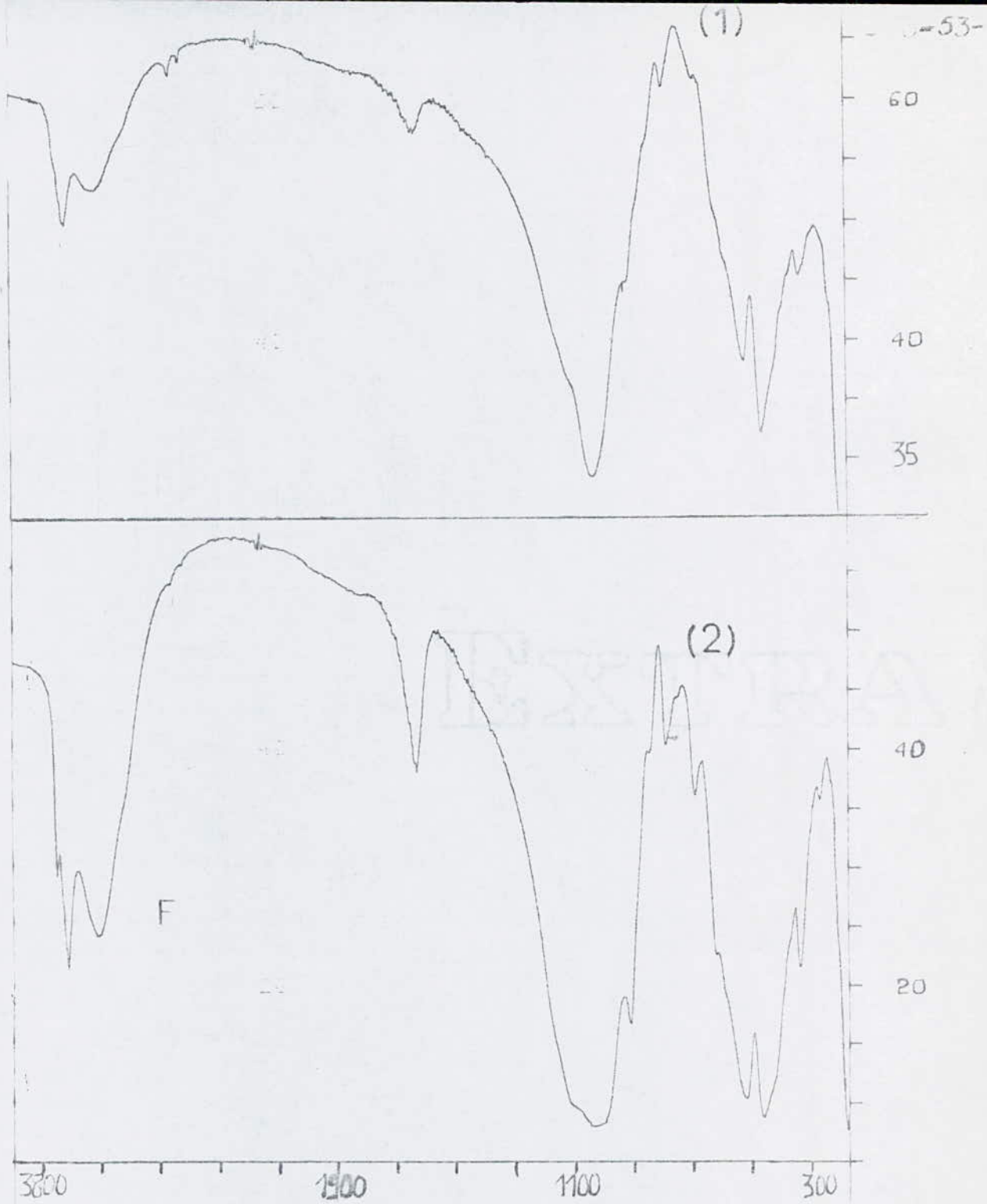


Figure III-11

Spéctre d'absorption Infra-rouge

(1) : Echantillon "T" traité à  $250^{\circ}\text{C}$

(2) : Echantillon "T" Naturel à  $110^{\circ}\text{C}$

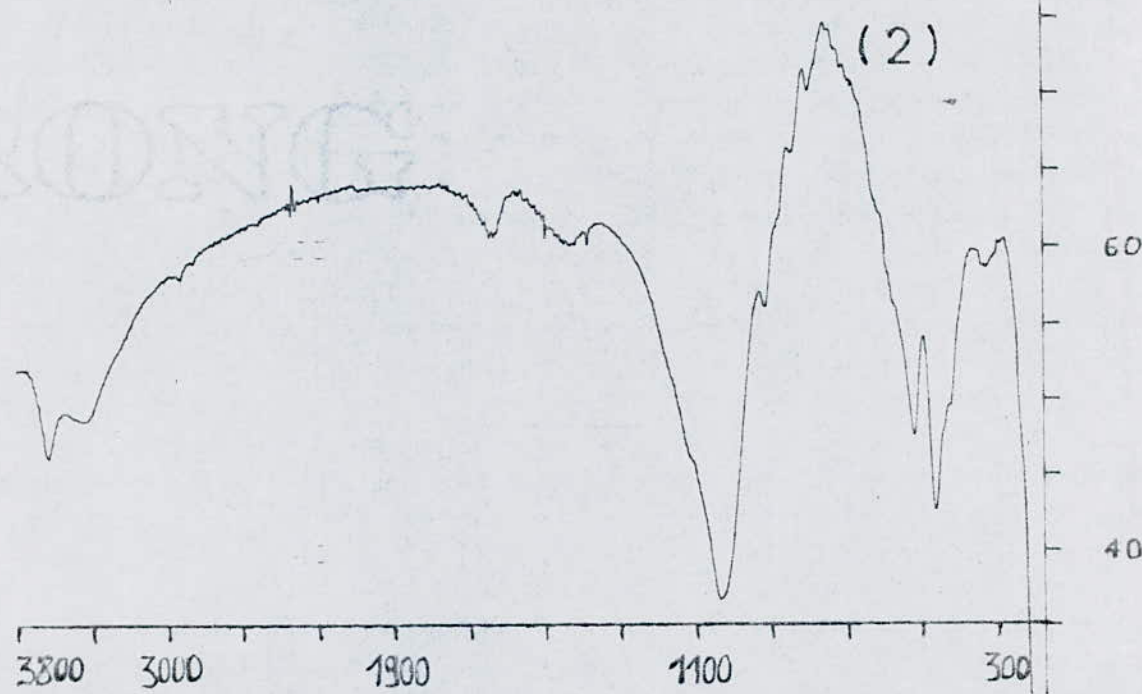
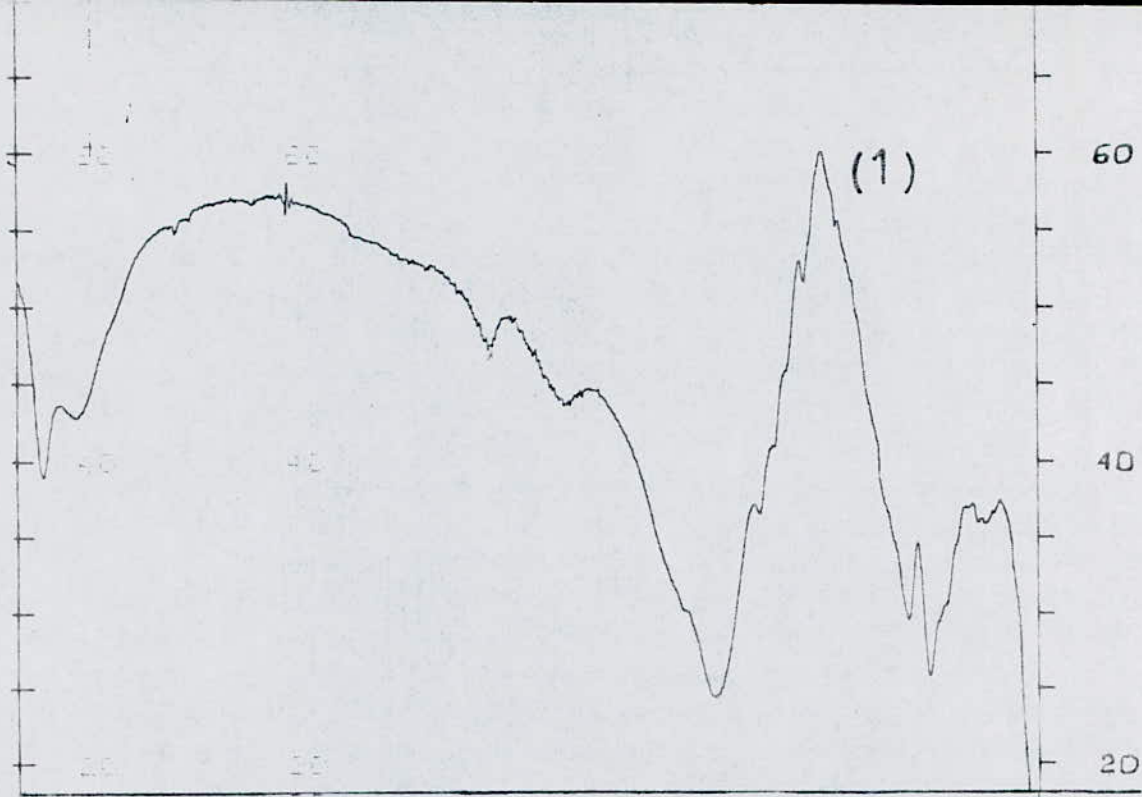


Figure III-12

Spéctre d'absorption Infra-rouge

(1) : Echantillon "MI" traité à 250°C

(2) : Echantillon "MI" Naturel

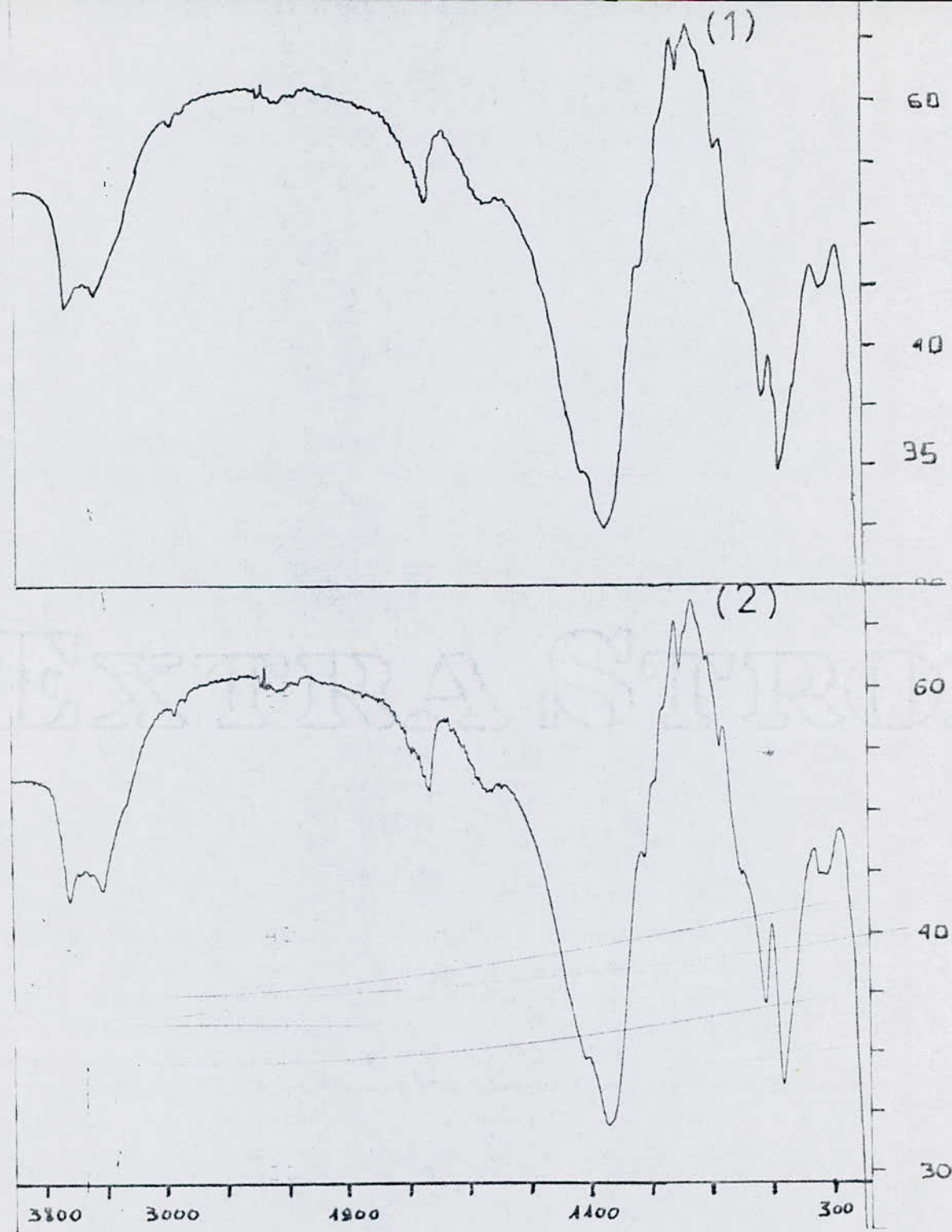


Figure III-13

Spéctre d'absorption Infra-rouge

- (1) : Echantillon "Mx" traité à 250°C
- (2) : Echantillon "Mx" Naturel

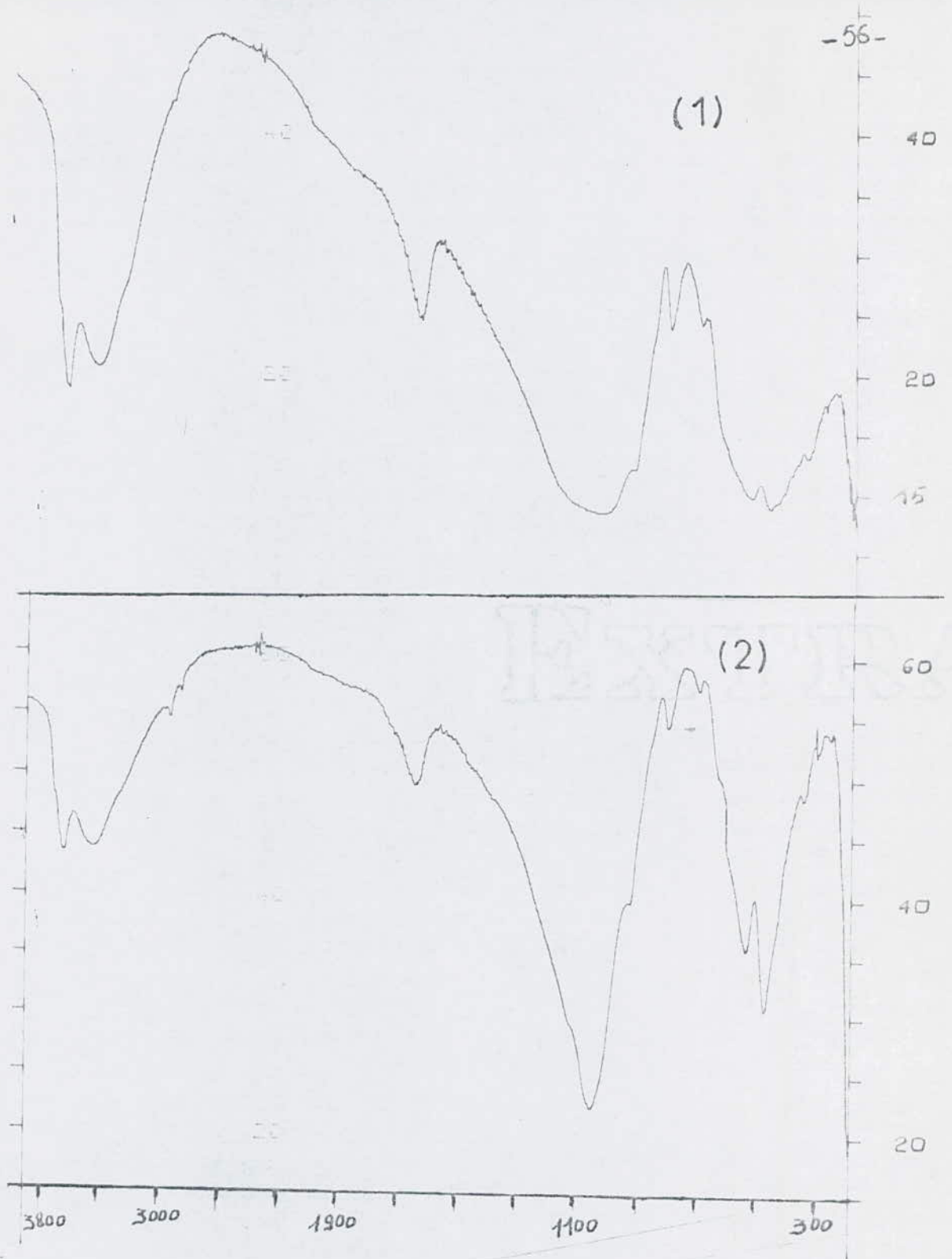


Figure III-14

Spéctre d'absorption Infra-rouge

(1) : Echantillon "R" activé à l'acide à chaud

(2) : Echantillon "R" activé à l'acide à froid

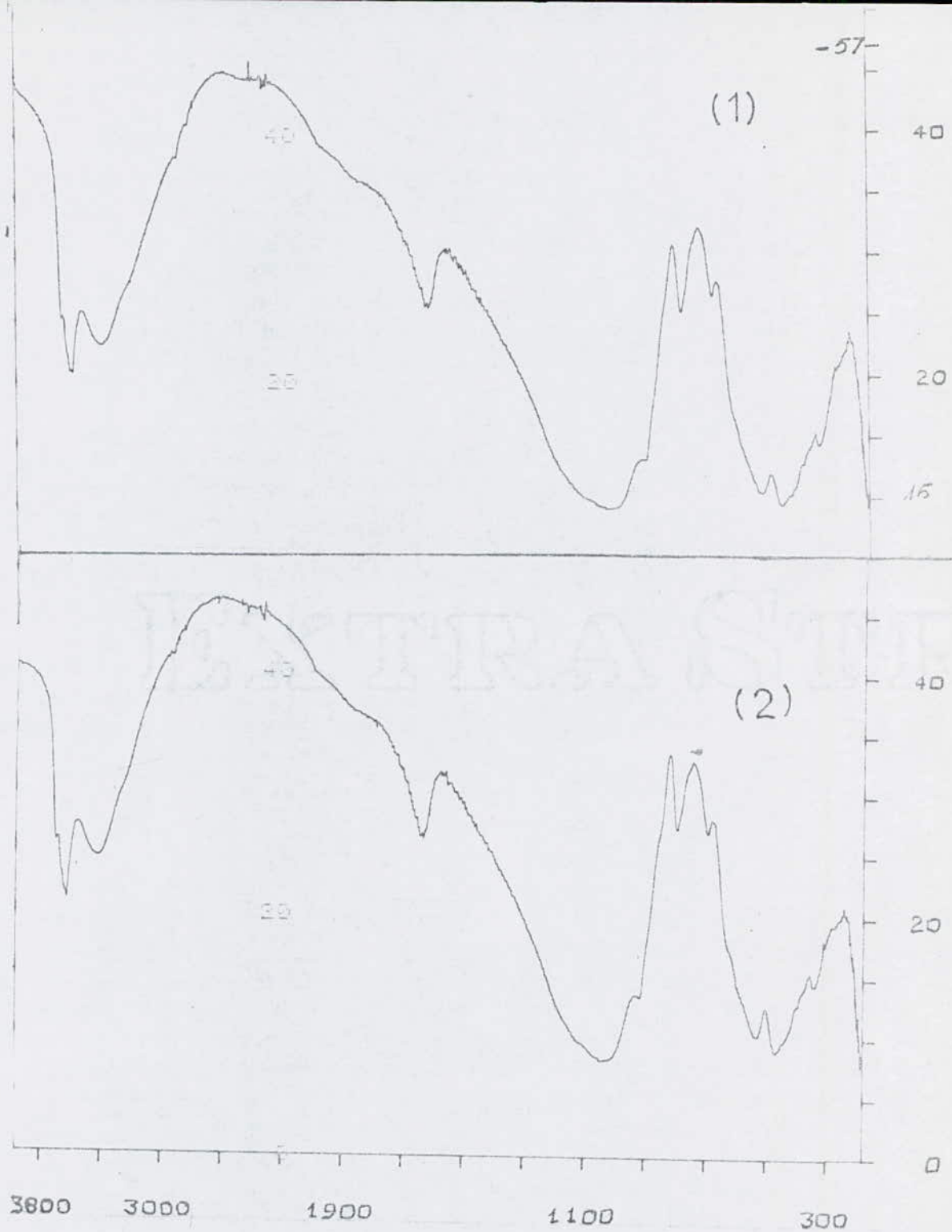


Figure III-15

Spectre d'absorption Infra-rouge

(1) : Echantillon "T" activé à l'acide à chaud

(2) : Echantillon "T" activé à l'acide à froid

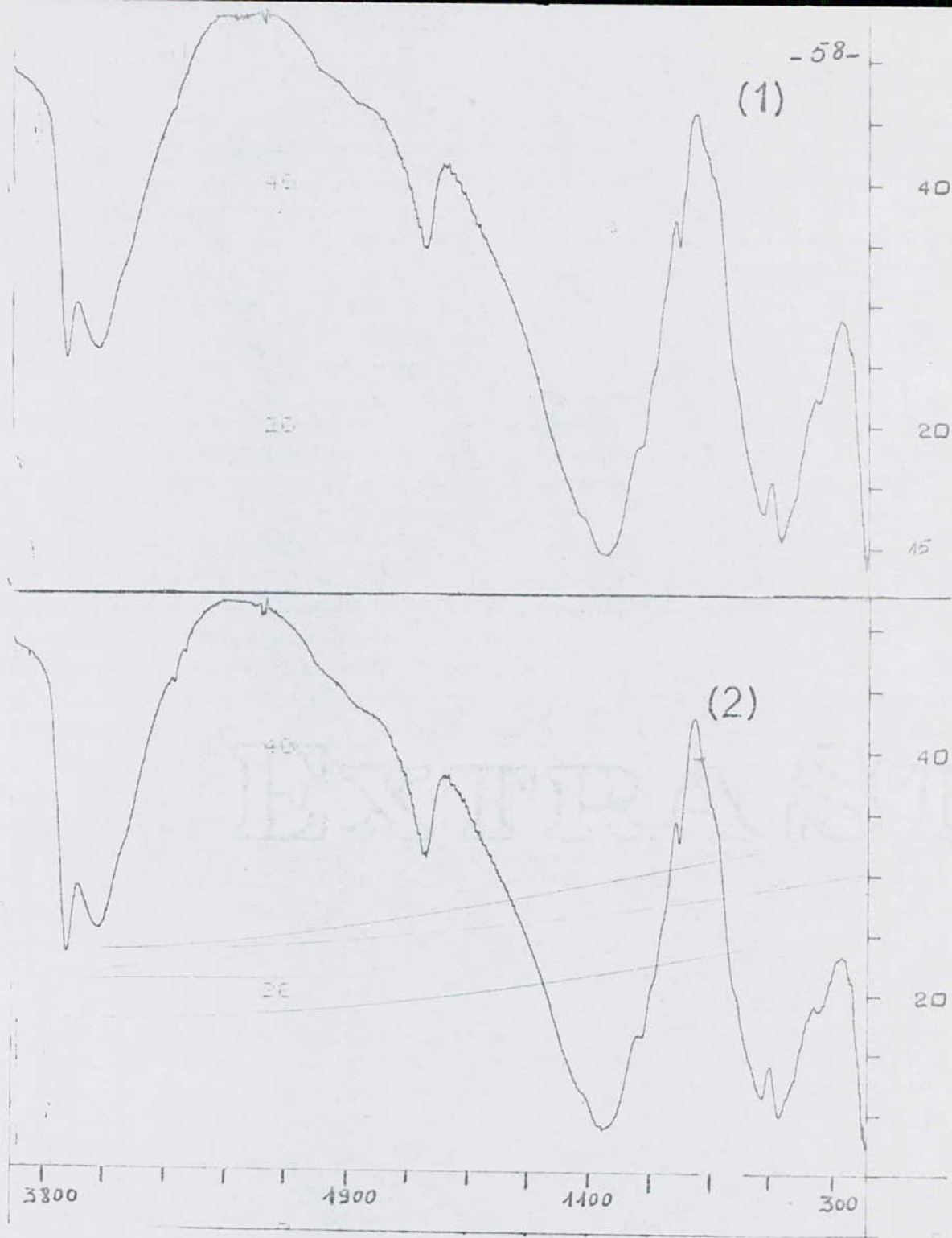


Figure III-16

Spéctre d'absorption Infra-rouge

- (1) : Echantillon "MI" activé à l'acide à chaud  
 (2) : Echantillon "MI" activé à l'acide à froid



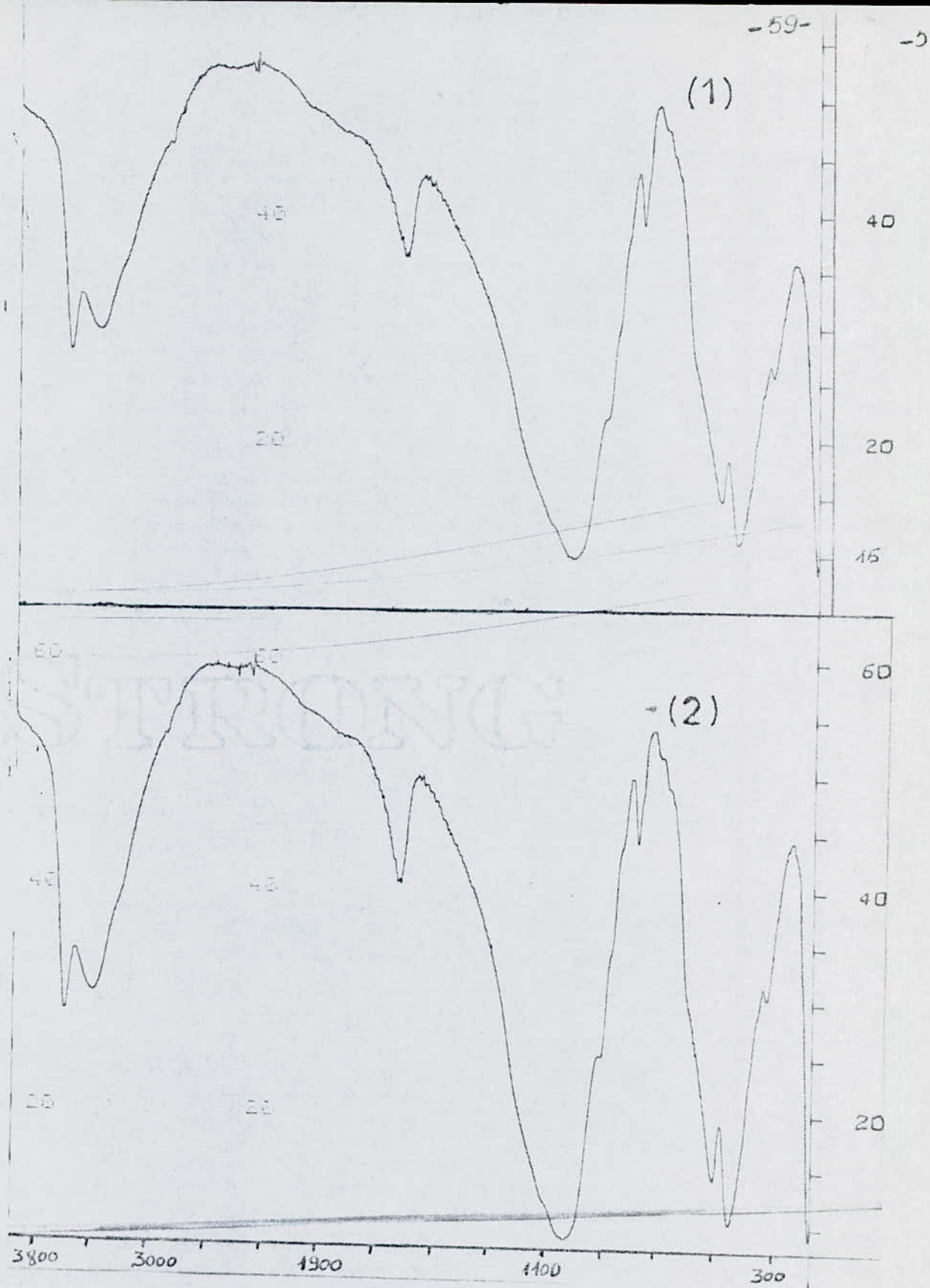


Figure III-17

Spéctre d'absorption Infra-rouge

- (1): Echantillon "Mx" activé à l'acide à chaud  
 (2): Echantillon "Mx" activé à l'acide à froid

qui sont caractéristiques des vibrations de déformation Si-O-Al<sup>VI</sup> et Si-O-Mg<sup>VI</sup> en site octaédriques (22).

-Région M<sup>VI</sup>-OH:

(M<sup>VI</sup> = Al, Mg, Fe)

Dans les montmorillonites, les vibrations Al<sup>VI</sup>-OH se manifestent à 920 cm<sup>-1</sup>, certains auteurs montrent que le partage du groupement (OH) entre le fer et l'aluminium en position octaédrique peut déplacer ce pic jusqu'à 875 cm<sup>-1</sup> (19). Dans notre cas l'échantillon "T" présente un pic à 914 cm<sup>-1</sup>.

-Région Mg-O, Mg-OH:

Il est difficile de détecter les vibrations Mg-O et Mg-OH qui correspondent respectivement à 535 et 505 cm<sup>-1</sup> (2) car les vibrations (SiO<sub>2</sub>) et Mg-O, Mg-OH s'absorbent de la même manière.

bentonites activées:

Notre souci est d'essayer de mettre en évidence les modifications qui peuvent suivre quant à la structure du sorbant après des traitements thermique et acide (à chaud et à froid).

a) Traitement thermique:

Dans le domaine de température étudié (T<sub>max</sub> = 200), comparativement aux spectres relatifs aux échantillons naturels nous ne constatons aucune modification des bandes d'absorption. En vertu de cette observation, on déduit que la température (jusqu'à 250° C) n'a pas d'influence sur la structure de nos bentonites.

b) Traitement acide (à chaud et à froid):

Les spectres obtenus par traitement acide à chaud et par traitement acide à froid (fig III-14,15,16 et 17) comparés à ceux relatifs aux échantillons naturels (fig III-10,11,12 et 13) montrent quelques modifications. Ainsi concernant les premiers, on note l'élimination de quelques atomes de métal en couche octaédrique tels que l'Al et le Mg. Ceci est très visible dans le cas des échantillons "R" et "M<sub>X</sub>" où on note l'élimination de Al et, dans le cas de l'échantillon "T" où l'on note l'élimination de Mg. Les spectres montrent que le traitement acide à froid n'apporte aucune modification quant à la composition des bentonites considérées.

Remarque:

Ces observations sont en accord avec la théorie où, THOMAS et collaborateurs affirment en se basant sur des faits expérimentaux que le traitement chlorhydrique à chaud élimine les Al, Fe et Mg alors qu'un traitement acide à froid n'élimine pas ces derniers (9).

Nous avons ainsi mis en évidence les différentes liaisons existant dans nos échantillons et l'appartenance de ces derniers à la famille de la montmorillonite. Les spectres d'absorption obtenus après traitement thermique qui restent inchangés comparativement aux spectres d'absorption des échantillons naturels expliquent bien la faible variation d'aire spécifique obtenue par

volumétrie; il en est de même pour les bentonites activées par l'acide, peu de sites actifs sont libérés au cours de ces traitements acide .

La température maximale choisie est-elle insuffisante ? si oui en augmentant la température aurions nous une perturbation structurale ?

C'est à ces questions que nous avons voulu répondre à travers les expériences suivantes relatives à l'analyse thermique.

### III-3-3 L'analyse thermique:

L'analyse thermique a été réalisée à l'aide d'une thermobalance NETZCH GERÄTEBAU GMBH STA 409 équipée d'un four permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 1600° C. La température est repérée à l'aide d'un thermocouple (Pt-Pt/Rh) puis enregistrée en fonction du temps simultanément avec les courbes d'analyse thermique différentielle (A.T.D), d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) et de la dérivée de l'analyse thermogravimétrique par rapport au temps (D.T.G) ou la dérivée de l'analyse thermique différentielle (D.D.T.A).

L'échantillon de bentonite à analyser est broyé (diamètre:  $\hat{0}.1^{\text{mm}}$ ), séché à  $T=50^{\circ}\text{C}$  puis, mis dans une nacelle en alumine. Dans une autre nacelle identique à la précédente, on met l'échantillon témoin d'alumine de même poids que l'échantillon à analyser soit 100 mg. Le domaine de température balayé avec une montée en température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  est (20 - 1000) les courbes enregistrées

sont portées par les figures(III 18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29) .

Discussion:

L'ensemble de nos échantillons ont été étudié par la méthode d'analyse thermique.

1) les bentonites à l'état naturel:

D'une façon générale, les thermogrammes obtenus présentent une série de trois pics endothermiques accompagnés de pertes de masse et un pic exothermique qui n'est pas accompagné d'une perte de masse fig (III-18,19,20 et 21). Ceci est analogue aux résultats obtenus pour les montmorillonites aux mêmes températures (11 et 12). En fait, les échantillons ne présentent pas tous exactement les mêmes phénomènes, néanmoins nous avons pu remarquer une similitude entre ceux provenant du même gisement ("R" et "T") et ("M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>").

Les phénomènes endothermiques et exothermiques distingués lors de l'analyse thermique et illustrés par la présence de pics, sont interprétés de la façon suivante:

-Le premier phénomène illustré par un pic endothermique sur la courbe (A.T.D) accompagné d'une perte de masse sur la courbe (A.T.G) allant de 2 à 6% des masse des échantillons initiales. Il fait apparaître un maximum sur les courbes (A.T.D et D.T.G) entre 130 et 200° C qui traduit le départ de l'eau faiblement liée telles que l'eau hygroscopique et l'eau zéolitique(11,12,

-Le deuxième phénomène est illustré par un pic endothermique sur la courbe (A.T.D) accompagné d'une perte de masse (A.T.G) allant de 1 à 3% <sup>des masses</sup> des échantillons initiales. Il fait apparaître un maximum sur les courbes (A.T.D. et (D.T.G.) entre 530 et 550° C attribué au premier départ d'eau de constitution (2) et la présence du quartz libre (19). Cette observation n'est valable que pour les échantillons "R" et "T" (fig III-18 et 19).

-Le troisième phénomène est illustré par un pic endothermique sur la courbe (A.T.D.) accompagné d'une perte de masse sur la courbe (A.T.G.) allant de 1 à 2% des masses des échantillons initiales. Il fait apparaître un maximum sur les courbes (A.T.D. et D.T.G.) entre 630 et 690° C que l'on attribue au départ de l'eau de constitution liée aux atomes de magnésium en position octaédrique (2)

-Le quatrième phénomène illustré par un pic endothermique sur la courbe (A.T.D.) ne s'accompagnant d'aucune perte de masse, fait apparaître un maximum sur la courbe (A.T.D.) entre 880 et 920° C. Il est attribué à la destruction et au réarrangement ayant lieu dans le réseau cristallin. Ce dernier phénomène accompagne le départ des derniers Hydroxyles (19).

Nous notons également un autre pic exothermique non accompagné de perte de masse, dont le maximum sur la courbe (A.T.D.) s'étale entre 910 et 960° C. Ce pic est peu marqué, cela peut s'expliquer par le fait que nos argiles sont saturées par des

cations monovalents (11).

2) bentonites traitées à l'acide:

a) à froid:

Les courbes (A.T.D) et (A.T.G) (fig III-22,23,24 et 25) présentent l'ensemble des phénomènes observés dans le cas des échantillons naturels avec de plus une particularité présentée par l'échantillon "M<sub>I</sub>" (fig III-24); celui-ci fait apparaître un nouveau pic avec un maximum à 440° C. A ce pic exothermique donné par la courbe (A.T.D.) correspond une faible perte de masse dans la courbe (A.T.G.). Nous expliquons cela par l'association des cations (H<sup>+</sup>) à l'eau de constitution (sous forme d'hydroxyles) pour former des molécules d'eau qui s'évaporent.

Nous remarquons que le dernier pic exothermique apparaissant à 900° C présente une intensité très marquée, cela est dû à la présence des cations (H<sup>+</sup>) qui remplacent par échange ionique les cations monovalents existant (12). En effet, le traitement acide (HCl) à froid élimine les cations Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> qui peuvent exister dans les échantillons étudiés comme nous le verrons par photométrie de flamme

Remarque:

Nous observons un décalage des températures relatives aux phénomènes exo et endothermiques, de même pour les pertes de masse comparativement aux échantillons naturels. Ceci peut s'expliquer

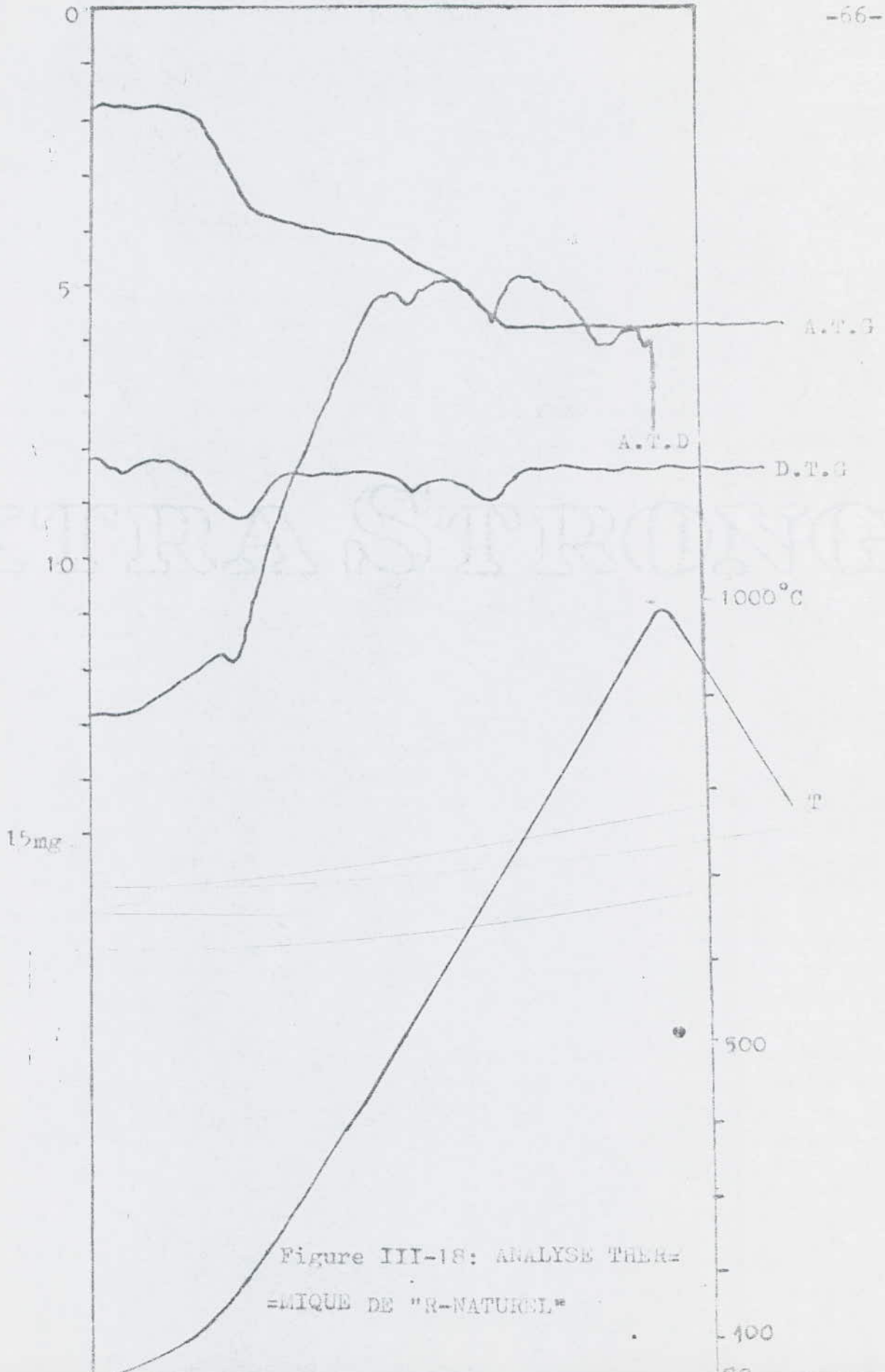


Figure III-18: ANALYSE THERMIQUE DE "R-NATURAL"



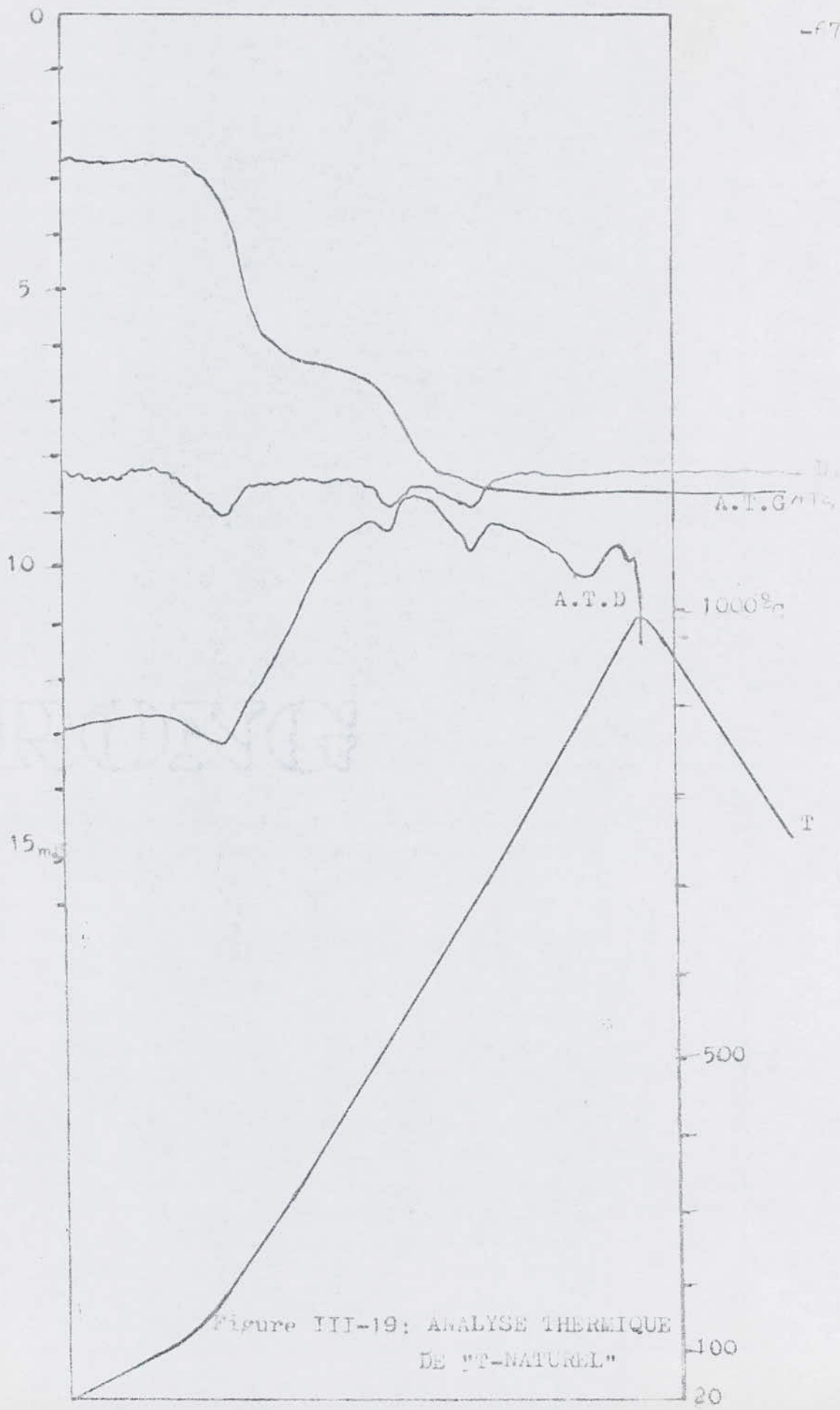


Figure III-19: ANALYSE THERMIQUE DE "T-NATUREL"

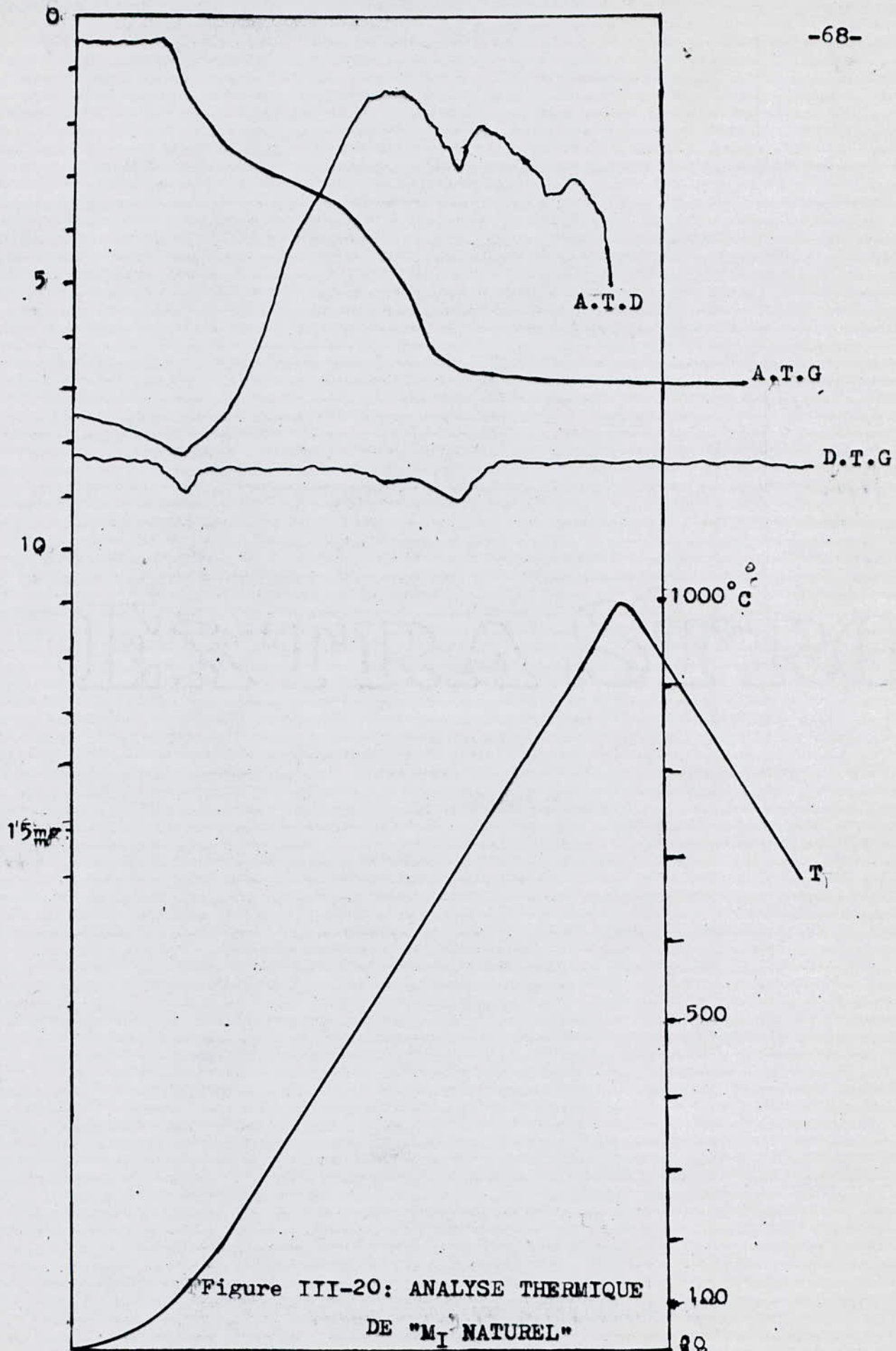
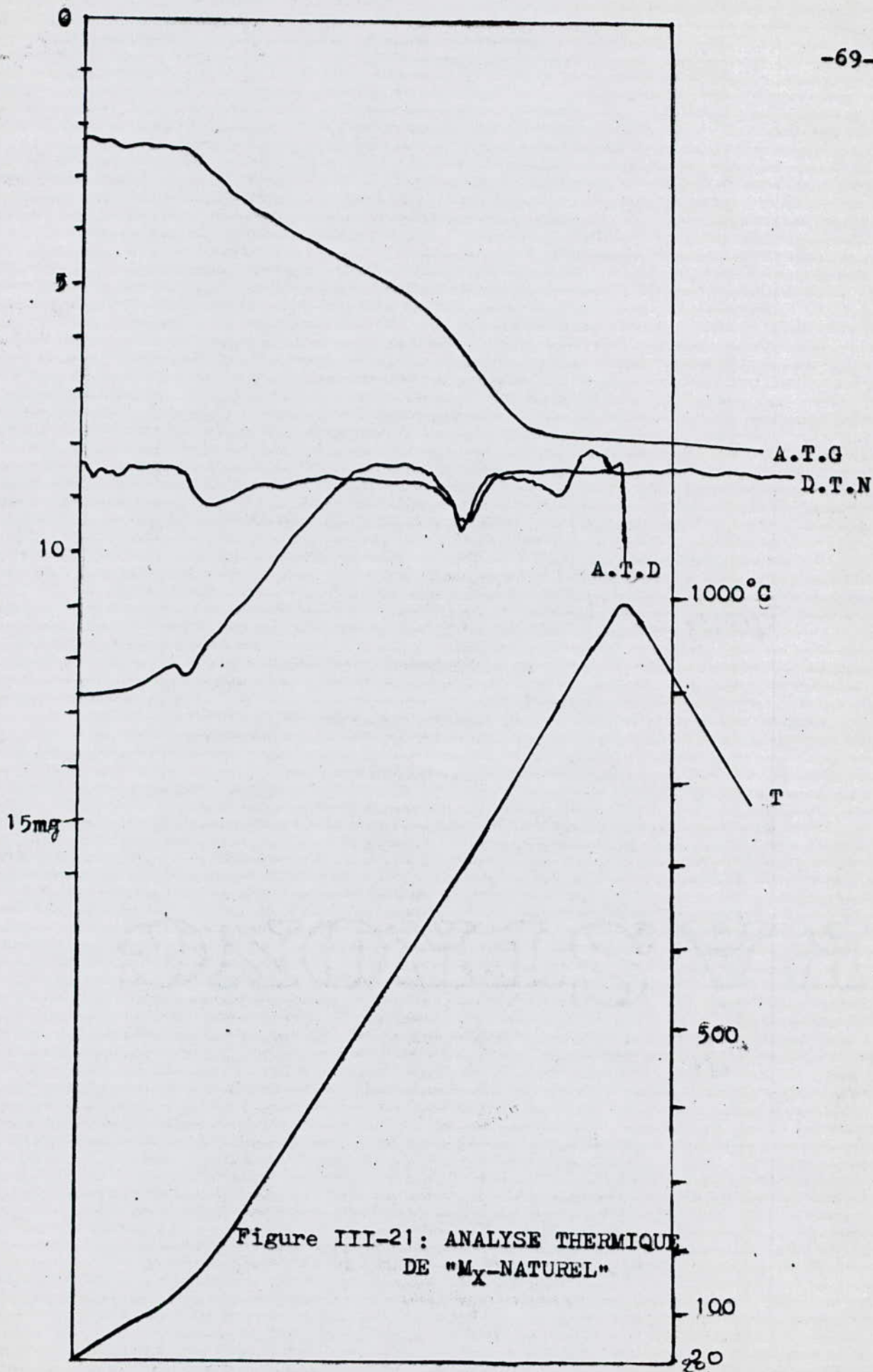


Figure III-20: ANALYSE THERMIQUE  
DE "M<sub>I</sub> NATUREL"



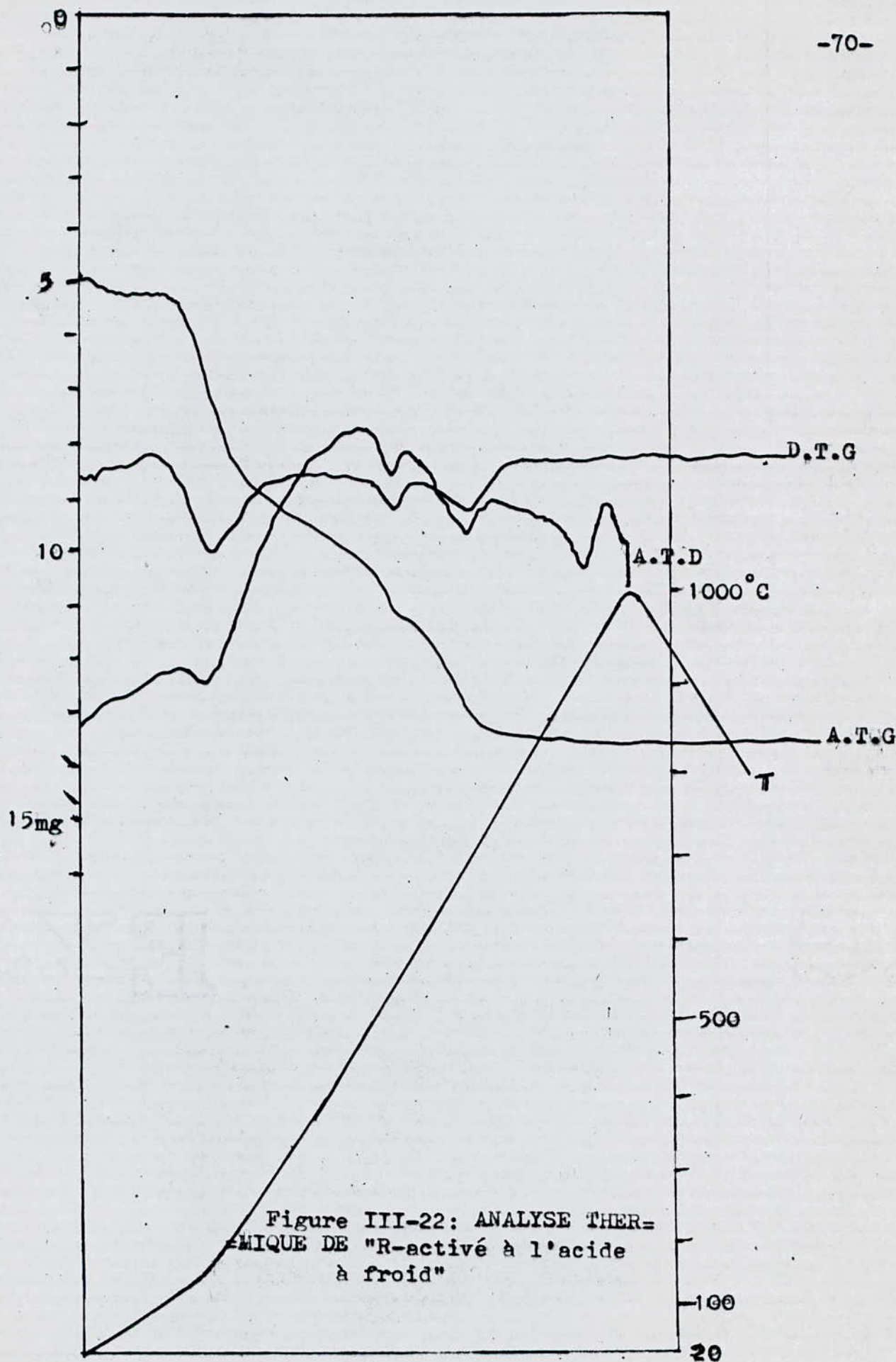


Figure III-22: ANALYSE THERMIQUE DE "R-activé à l'acide à froid"

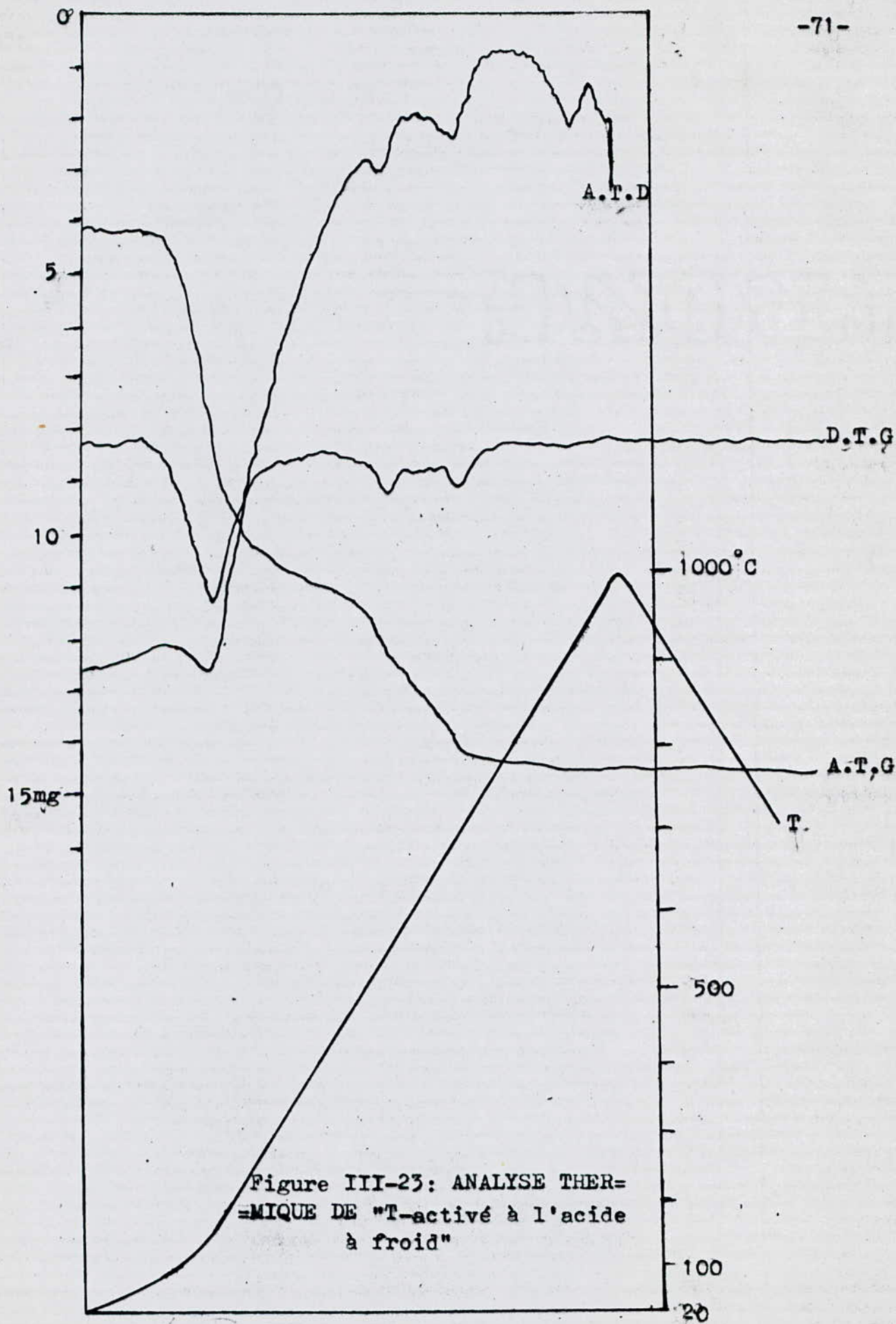
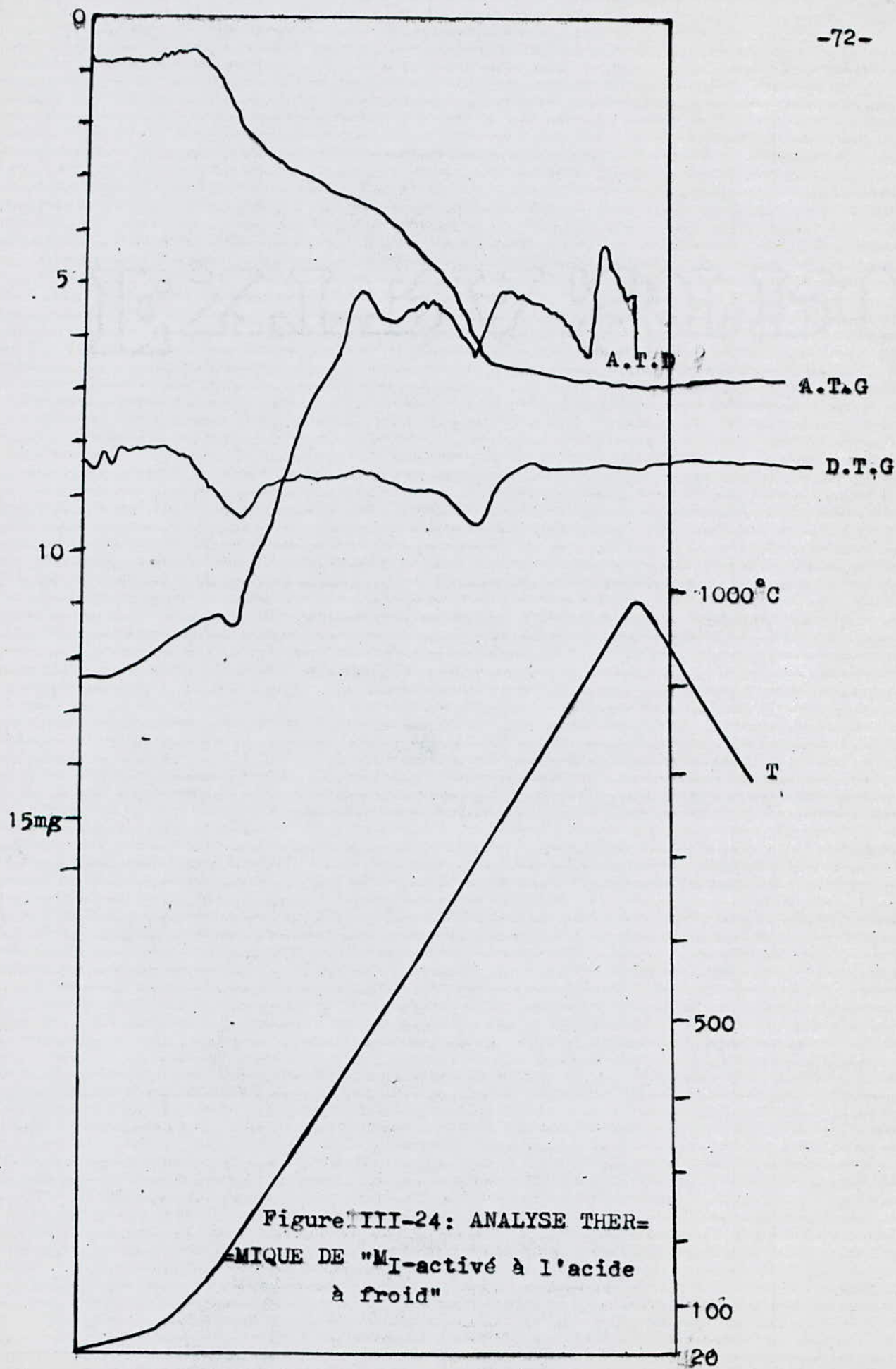


Figure III-23: ANALYSE THERMIQUE DE "T-activé à l'acide à froid"



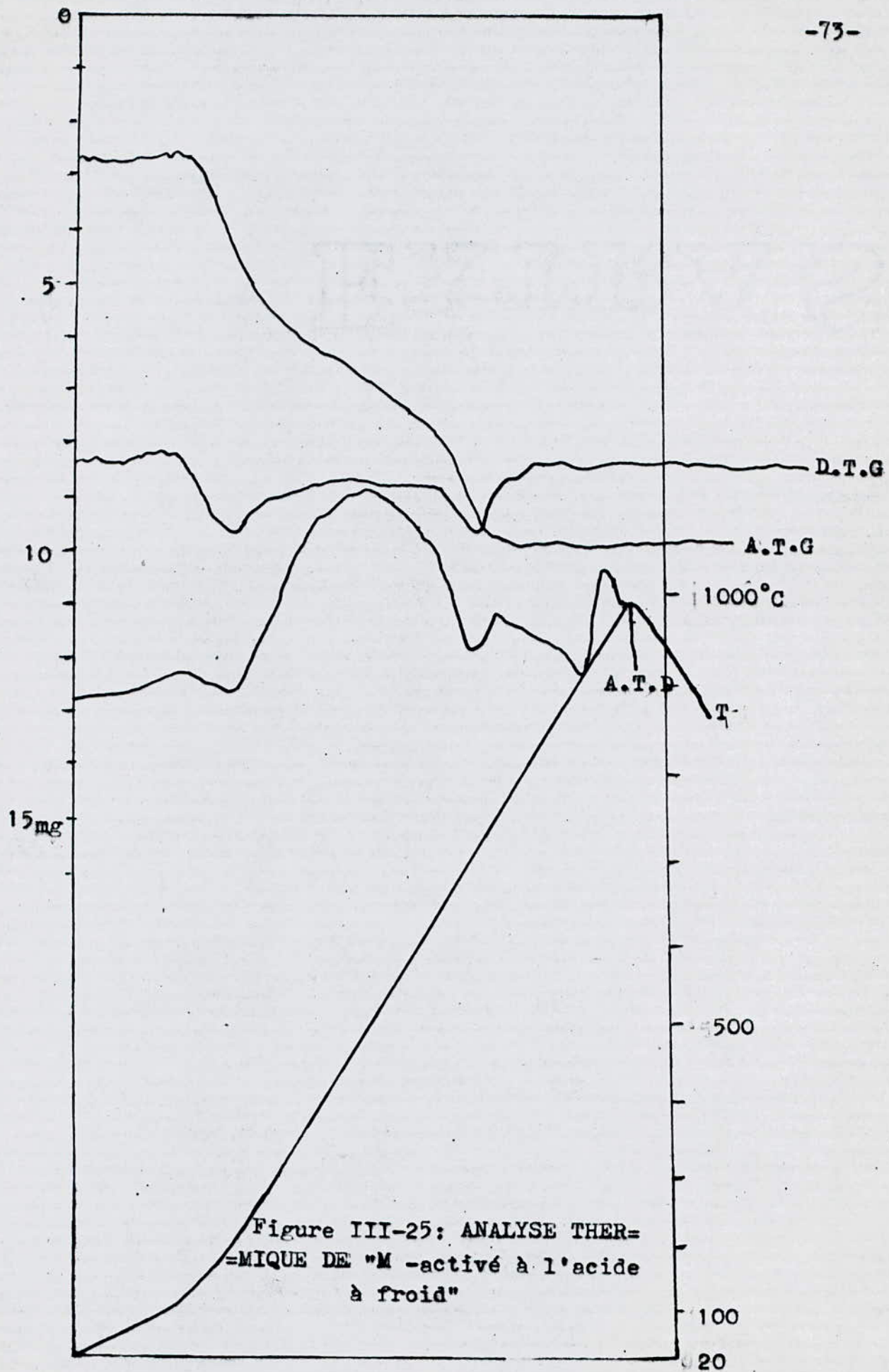


Figure III-25: ANALYSE THERMIQUE DE "M-activé à l'acide à froid"

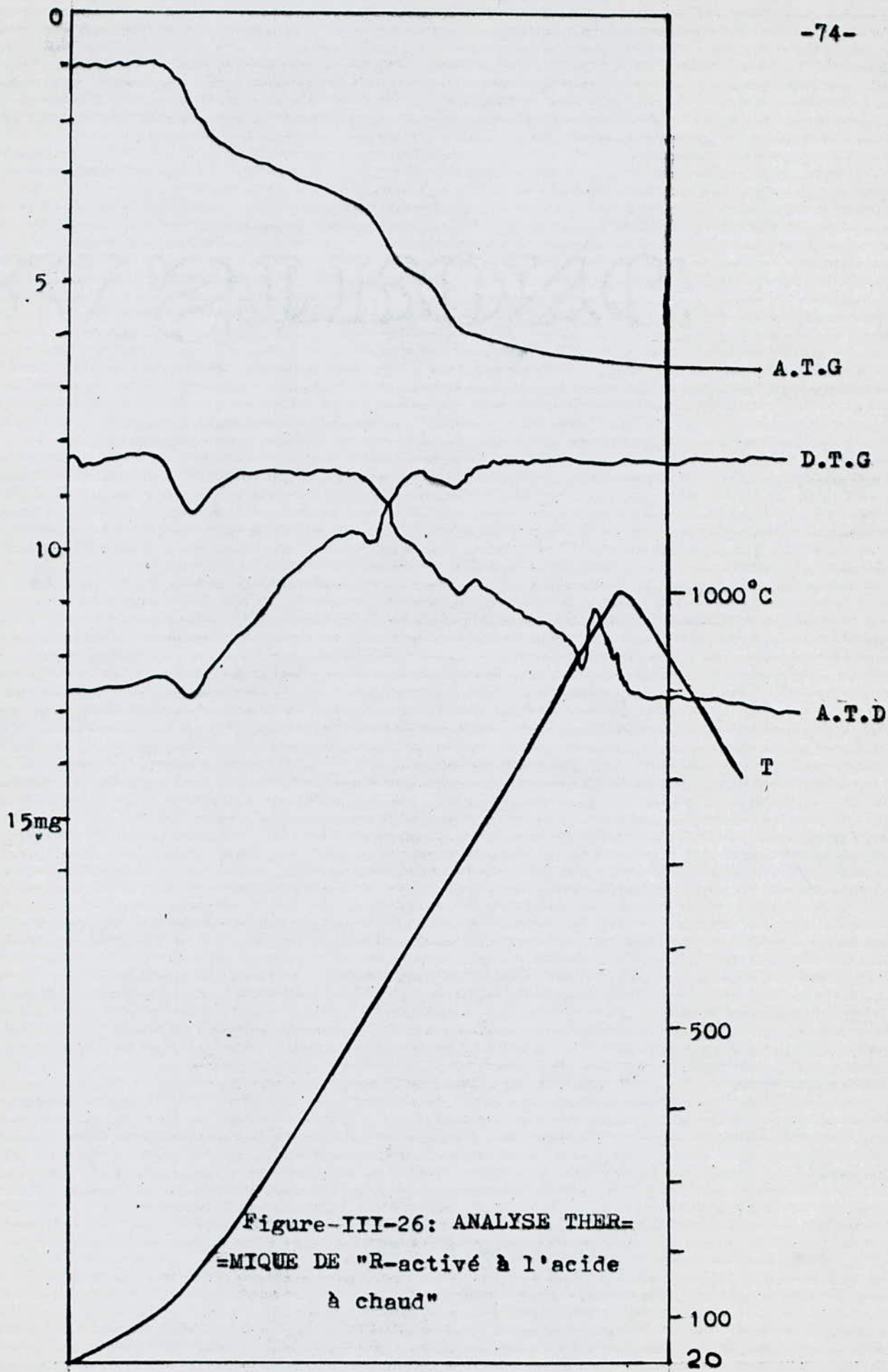


Figure-III-26: ANALYSE THERMIQUE DE "R-activé à l'acide à chaud"



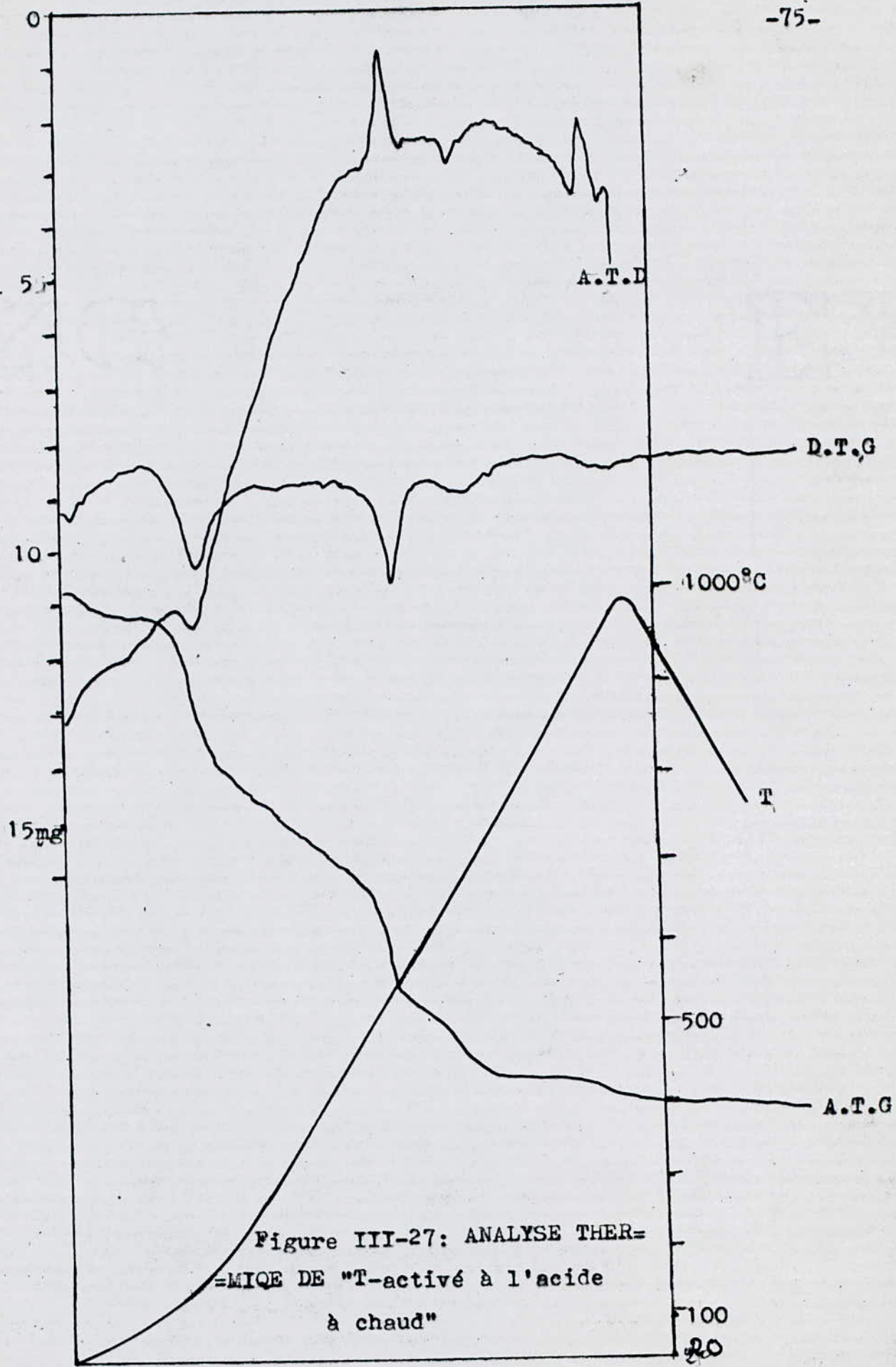


Figure III-27: ANALYSE THERMIQUE DE "T-activé à l'acide à chaud"

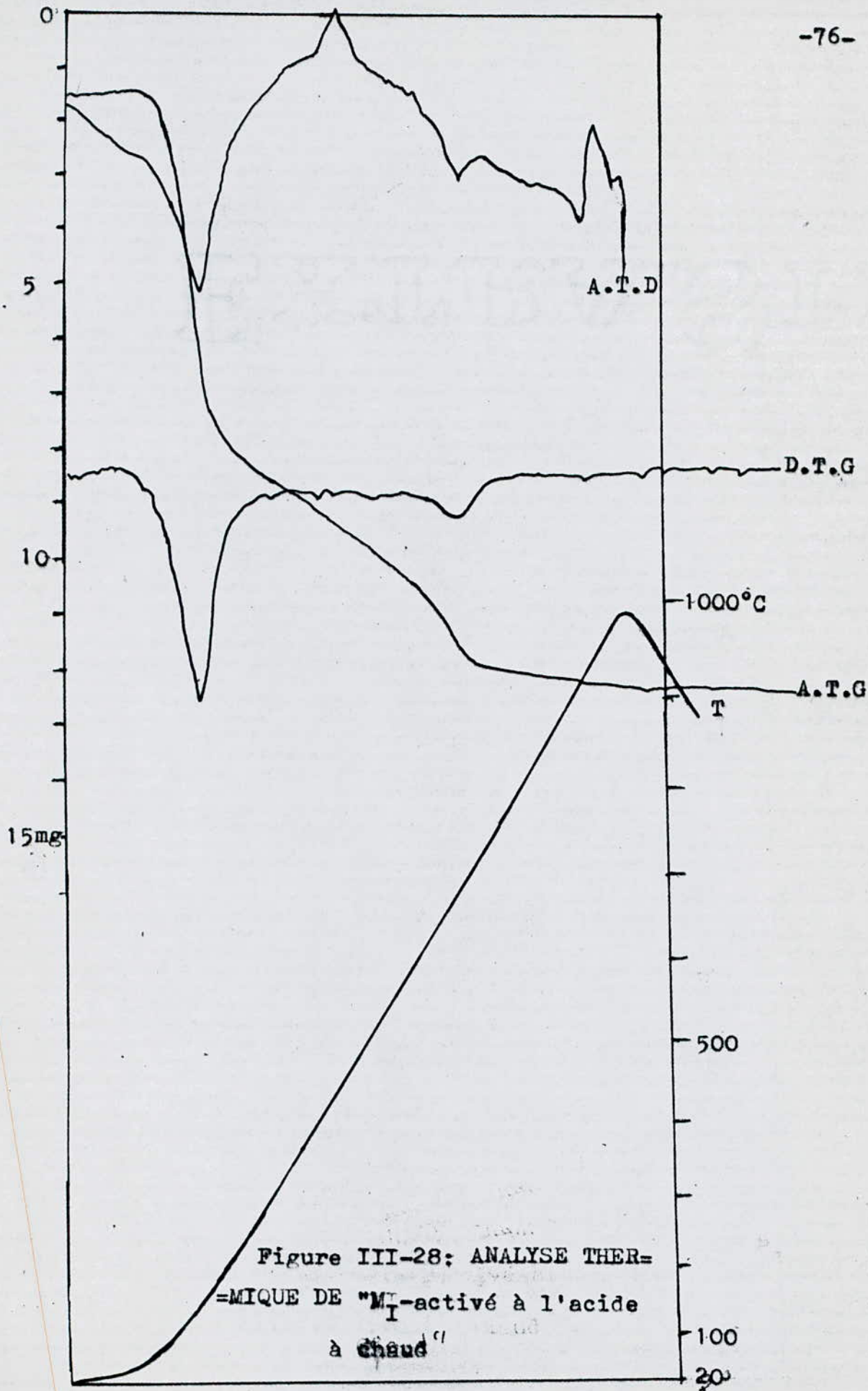


Figure III-28: ANALYSE THERMIQUE DE "MI-activé à l'acide à chaud"

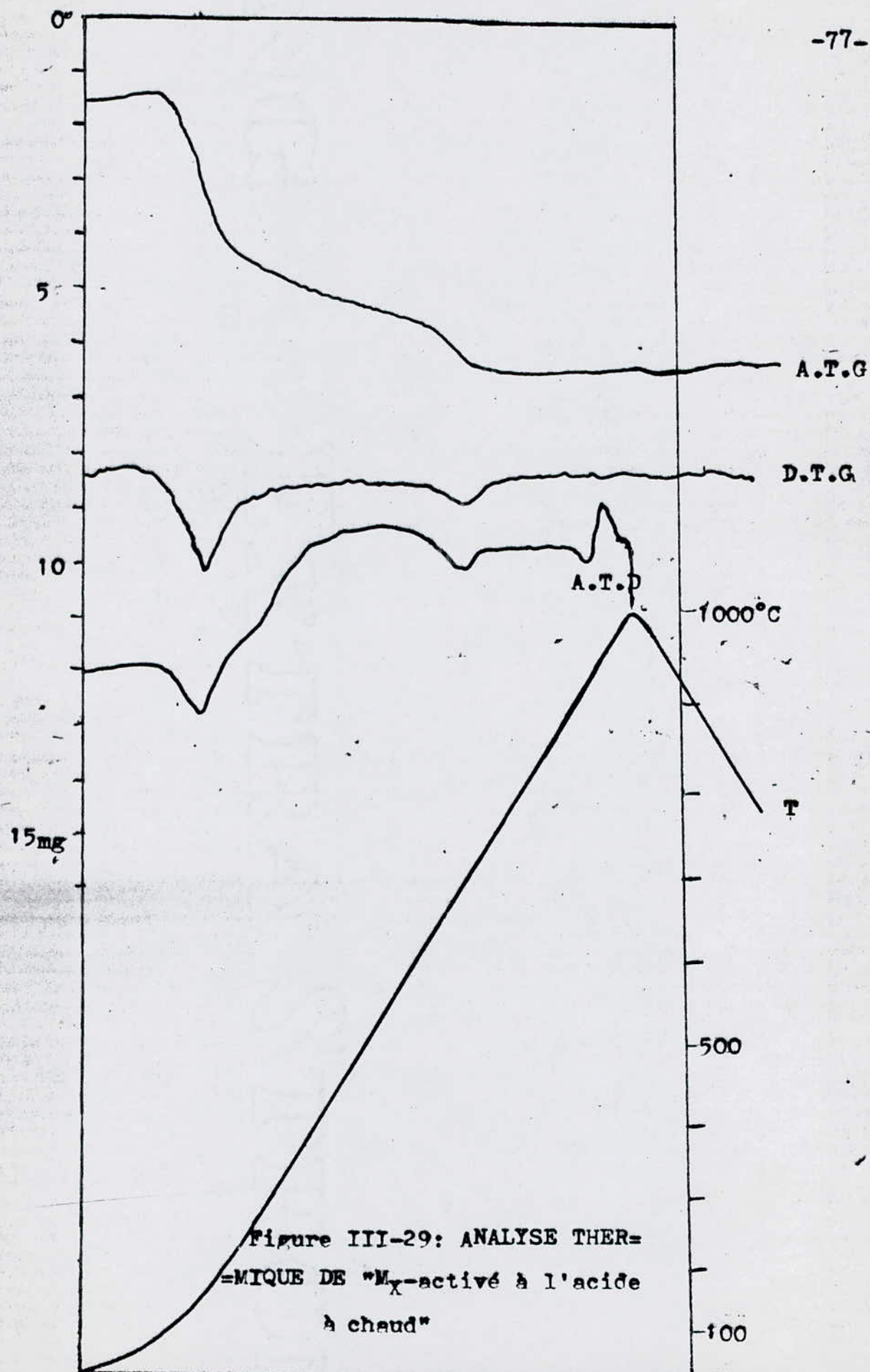


Figure III-29: ANALYSE THERMIQUE DE "M<sub>X</sub>-activé à l'acide à chaud"

par des changements de composition.

b) à chaud:

De même que le cas précédent, nous observons les mêmes phénomènes que pour les échantillons naturels avec un léger décalage de température et des pertes de masses différentes (fig III-26, 27, 28 et 29). Pour les mêmes raisons que dans le cas de l'activation à froid, nous remarquons l'intensification du pic exothermique apparaissant à 950° C.

Pour les échantillons "R" et "T" (fig III-26 et 27), une particularité est à noter: le pic endothermique apparaissant à 530° C dans les échantillons naturels, apparaît également dans le cas présent à 530° C mais il est exothermique et accompagné d'une importante perte de masse. Nous l'expliquons par l'association des cations ( $H^+$ ) à l'eau de constitution (sous forme d'hydroxyles) en formant des molécules d'eau qui s'évaporent.

En outre, pour les mêmes raisons dans le cas de l'activation acide à froid, nous notons pour l'échantillon "M<sub>I</sub>" (fig III-28) l'apparition d'un nouveau pic à 430° C exothermique mais plus intense.

L'analyse thermique de nos échantillons naturels et activés montre:

-que nos échantillons appartiennent à la famille des argiles montmorillonitiques du fait qu'ils présentent les mêmes phénomènes aux mêmes températures,

-que nos échantillons contiennent une quantité considérable

de cations monovalents tels que Na, K ou les deux,

-l'existence des différentes eaux de nos échantillons,  
-que la deshydroxylation pour les échantillons "R" et "T" s'est effectuée en deux étapes ce qui explique la variété des minéraux constituant nos échantillons auxquels les hydroxyles sont liés,

-que les échantillons "R" et "T" contiennent du quartz,  
-les températures au delà desquelles nous assistons à un réarrangement de la structure du substrat se situe après  $800^{\circ}\text{C}$ .

Ceci nous incite à faire une analyse des constituants par photométrie de flamme.

#### III-3-4 la photométrie de flamme

Le photomètre de flamme utilisé est du type EPENDORF, il permet l'analyse des éléments: K, Na, Ca, Li et Ba. Au cours de l'analyse, ces derniers sont excités à l'aide d'une flamme de butane. Le principe de la méthode consiste à mettre en suspension 1g d'argile sèche dans 1 litre d'eau distillée, on agite fortement la solution afin de l'homogénéiser, on analyse ensuite un prélèvement de la solution.

Le tableau(III-14) resume l'ensemble de nos résultats

La photométrie de flamme est limitée à la détection de 5 éléments; une autre méthode nous aurait certainement apportée

plus d'informations il s'agit de la torche à plasma. Des tentatives d'essais d'analyse ont été effectuées sans grand résultat en raison d'un problème technique. Néanmoins, il ya lieu de retenir ce type d'analyse dans un travail ultérieur.

Echantillons →	R	T	M <sub>I</sub>	M <sub>X</sub>
Eléments ↓				
Na%	0.86	0.72	2.46	2.35
K%	0.07	0.06	0.12	0.14
Ca%	2.10	3.10	1.30	1.85

### Discussion

La photométrie de flamme rappelle est une méthode qui permet l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons donnés. L'analyse qualitative nous a permis de mettre en évidence les éléments alcalins tels que Na, Ca et K existant dans nos échantillons, et l'analyse quantitative nous a permis de classer nos échantillons par ordre croissant concernant les quantités de Na, Ca et K; nous avons les ordres suivants:

"M<sub>I</sub>" > "M<sub>X</sub>" > "R" > "T" pour le Na

"M<sub>X</sub>" > "M<sub>I</sub>" > "R" > "T" pour le K

et "T" > "R" > "M<sub>X</sub>" > "M<sub>I</sub>" pour le Ca

Ceci dans le cas d'échantillons naturels. Cependant, l'analyse des échantillons traités chimiquement par l'acide chlorhydrique (à froid et à chaud) n'a révélé aucune trace relative aux éléments Na, K, Ca ce qui va dans le sens de la théorie (9).

CONCLUSION



De cette étude se dégagent un certains nombres d'informations relatives aux bentonites issues de Maghnia et de Mostaganem.

Concernant les propriétés physiques, nous remarquons une similitude entre les échantillons provenant du même gisement soient ("R" et "T") et ("M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>") : le PH des argiles ("R" et "T") est légèrement acide, celui des argiles ("M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>") est basique; de même la colloïdalité et la densité structurale sont plus élevées pour les échantillons ("M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>").

L'interprétation des isothermes d'adsorption montre que les surfaces spécifiques sont importantes dans le cas des argiles ("M<sub>I</sub>", "M<sub>X</sub>" et "R") ce qui conforte l'importance de la capacité adsorptionnelle de l'échantillon "Mostaganem" et Maghnia

L'analyse infra rouge, nous a permis de mettre en évidence les différentes liaisons constituant nos argiles et d'affirmer l'appartenance de celles-ci à la famille des montmorillonites; cette dernière affirmation a été confirmée par l'analyse thermique qui, de plus, révèle l'existence de cations monovalents, du quartz libre et les différents types d'eau entrant dans la constitution de nos argiles dont le départ se situe entre 100 et 800° C. Par photométrie de flamme nous avons révélé la présence des éléments Na, K et Ca.

A travers ces résultats, il ressort à notre sens que les échantillons "M<sub>I</sub>" et "M<sub>X</sub>" et "R" sont à retenir pour une éventuelle application telle que le traitement des huiles usagées par adsorption ou dans des opérations de reforming en catalyse d'autant que nous avons la quasicertitude que jusque 500° C nous ne détruisons pas la structure de nos bentonites. Cependant, il est à noter que des analyses complémentaires d'informations sont nécessaires pour mieux comprendre notamment la texture de nos bentonites; nous citons la diffraction de rayons X, la microscopie électronique et la torche à plasma pour déterminer les différents constitutifs.

- (1). M.DERIBERE, A. ESME  
" La bentonite "- "Les argiles colloïdales et leurs emplois"  
Ed. DUNOD (1941).
- (2). A. BENDJEMAA  
These magister-Alger (1982)
- (3). G. EDELMANN , J. C. L. FAVEJEE  
"On the cristal structure of montmorillonite and hallosite"  
Ed. Kriste 102(1940)417
- (4). Z. BENDJAMAA  
These magister-Alger (1982)
- (5). C. A. JOUENNE  
"Céramique générale-notions de physicochimie"  
Ed. GAUTHIER-VILLARS 2(1960)(paris)
- (6). S. E. CHITOUR  
"Chimie des surfaces-introduction   la catalyse"  
O.P.U (1981)(Alger)
- (7). S. J. GREGG , K. S. W. SING  
"Adsorption Area and porosity"  
Académie press (1967)
- (8). D. DEMRI  
These magister-setif (1986)

- (9). J.F.DEMARCO  
"Raffinage des huiles minérales par traitement à la terre"  
I.F.P (1958)
- (10). H.A.<sup>R</sup>STOBEL  
"Les méthodes physiques en chimie"  
Ed MASSON (1962)
- (11). S.CAILLIERE , S.HENIN  
"Mineralogie des argiles"  
Ed.MASSON (1963)
- (12). A.P.ROLLET , R.BOUAZIZ  
"L'analyse thermique"  
Ed GAUTHIER-VILLARS 2(1972)
- (13). MC GRAW-HILL  
"Structure des molécules"  
Ed UNIVERSITAIRE 1(1973)
- (14). J.BARRAUD  
"Principe de radiocristallographie"  
Ed.MASSON(1960)
- (15). J.P.EBERHAT  
"Méthode physiques d'études des minéraux et des matériaux  
solide"  
Ed.DOIN (1976)
- (16). J.W.POPIEL  
"Propriété physique de la matiere"  
E.N.P (1970)

"La technologie des produits céramiques réfractaires"

Ed. GAUTHIER VILLARS (1966)

( 3). H. DUMOULIN

"Chimie minérale industrielle-II"

E.N.P (1979)

(19). F. MOHELLEBI

These de magister (1983)

(20). J.F. DELON

"Silicates Industriels"  
COLLOQUE OCT (1970)89

(21). G.A. JOUENNE

"Traité de ceramique et materiaux minéraux"

Ed. Sept (1975) paris

(22). D. CHALLAL-MESSAD

These (1977) Alger

