

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie Minier
Laboratoire de Génie Minier



Thèse de Doctorat

En Génie Minier

Présentée par :

Nabil BABAHOUM

Caractérisation, valorisation des bentonites Algériennes pour l'utilisation dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique : cas du gisement de Maghnia , Tlemcen-Algérie

Soutenue le 16 février 2022 devant le jury composé de :

Président	Mr. Mohamed Aguid	BACHAR ASSED	Professeur (ENP)
Rapporteur	Mr. Malek OULD HAMOU		Professeur (ENP)
Examinateur	Mr.Hamid YOUSFI		Professeur (ENP)
Examinatrice	Mme. Nassila SABBA		MCA (USTHB)
Examinateur	Mr. Abdelkrim KHELOUFI	Directeur de recherche	(CRTSE)

ENP 2022

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie Minier
Laboratoire de Génie Minier



Thèse de Doctorat

En Génie Minier

Présentée par :

Nabil BABAHOUM

Caractérisation, valorisation des bentonites Algériennes pour l'utilisation dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique : cas du gisement de Maghnia , Tlemcen-Algérie

Soutenue le 16 février 2022 devant le jury composé de :

Président	Mr. Mohamed Aguid	BACHAR ASSED	Professeur (ENP)
Rapporteur	Mr. Malek OULD HAMOU		Professeur (ENP)
Examinateur	Mr. Hamid YOUSFI		Professeur (ENP)
Examinatrice	Mme. Nassila SABBA		MCA (USTHB)
Examinateur	Mr. Abdelkrim KHELOUFI	Directeur de recherche	(CRTSE)

ENP 2022

ملخص

يهدف هذا البحث إلى دراسة خصائص وتثمين مادة البنتونيت الجزائري المتواجد في منطقة حمام بوغرارة (مغنية، شمال غرب الجزائر)، حيث يتم استغلاله حالياً من قبل المؤسسة الوطنية للمنتجات المنجمية غير الحديدية و المواد النافعة، وهذا من أجل دراسة امكانية استخدامه في الصناعة الصيدلانية و صناعة مستحضرات التجميل

كجزء من دراستنا، تم جمع عدة عينات تمثيلية في الميدان وإرسالها إلى مختبر دائرة هندسة المناجم بالمدرسة الوطنية المتعددة التقنيات بالحراش، حيث تمت دراسات الخصائص المعدنية، الكيميائية، التركيبية، الفيزيائية، الكيميائية، الميكروبيولوجية والصيدلانية. بعد هذه الدراسات، تمت معالجة البانتونيت الخام الطبيعي بطرق مختلفة. الطريقة الأولى تمثلت في المعالجة عن طريق الطرد المركزي (الطريقة الفيزيائية)، حيث تم استعمال سداسي ميثافوسفات الصوديوم كعامل تشتيت أو عامل عزل. الطريقة الثانية هي الطريقة الكيميائية تمت باستخدام كلوريد الصوديوم (Na PO₃).

كما تم استخدام عدة تقنيات بغرض دراسة مختلف الخصائص، بما في ذلك الأشعة السينية، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، ومطياف الامتصاص الذري، والمسح المجهر الإلكتروني، قياس المساحة المحددة وقياس سعة التبادل الكاتيوني.

من الناحية المعدنية، تتكون المادة الخام للبانتونيت أساساً من عنصر المونتموريلونيت؛ مع كميات متغيرة من المعادن غير الطينية مثل الكوارتز والفلسبار (ألبيت وأورثوكلاز) والكالسيت. يوضح التركيب الكيميائي للعناصر الرئيسية أن البنتونيت الخام يتكون أساساً من Fe₂O₃ و Al₂O₃ و SiO₂ مادة.

أظهرت النتائج التجريبية أن المعالجة بالطريقتين تؤدي إلى عدة تعديلات وتغيرات معدنية، كيميائية وفيزيائية - كيميائية. كما تجدر الإشارة إلى أن المعالجة عن طريق كلوريد الصوديوم هي الأكثر كفاءة. من وجهة نظر صيدلانية، أظهرت مادة البانتونيت الجزائرية أنها تتوفر على عدة خصائص تتوافق مع المعايير المطلوبة و الموضحة في الأدبيات العالمية الخاصة بصناعة المواد الصيدلانية.

أيضاً أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها على مستوى المختبر أنها جد مرضية ومشجعة، لأنها تلبى المعايير والمتطلبات العالمية لقطاع الأدوية، وأن مادة البنتونيت لمنطقة مغنية بعد معالجتها تصبح متوافق لتصنيع المستحضرات الصيدلانية والتجميلية في شكل سواغات، كريم ومساحيق ومستحلبات.

الكلمات الدالة : خصائص؛ تثمين؛ بنتونيت مغنية؛ معادن طينية؛ صناعة أدوية؛ مستحضرات تجميل.

ABSTRACT

The objective of this work is to characterize and process the Algerian bentonite clay from the Hammam Boughrara deposit (Maghnia, North-West Algeria), currently being exploited by the Algerian National Company "Bental", ENOF group, for the needs of its use in the pharmaceutical and cosmetic industry sectors.

As part of our study, representative samples were collected in the field and sent to the Mining Engineering research laboratory where mineralogical, chemical, textural, sieving analysis, physico-chemical, microbiological and pharmaceutical studies were carried out. Following these studies, this bentonic clay was purified by various methods. The first method of purification was purification based on centrifugation (physical route), using sodium hexametaphosphate ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) as a dispersing agent or sequestering agent. The second method is chemical purification using sodium chloride NaCl, followed by sedimentation.

At the end of this work, we used different characterizations, in particular, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrometry (AAS), microscopy scanning electronics (SEM), measurement of specific surfaces and measurement of cation exchange capacity. The combination of these analytical techniques has made it possible to specify the nature and the abundance of the various mineral phases of the clay bentonite in the all coming from quarry and purified bentonite obtained in the laboratory.

Mineralogically, the bentonic raw material is mainly composed of smectite (montmorillonite) and illite; it is associated with varying amounts of non-clay minerals such as quartz, feldspars (Albite and Orthoclase) and calcite. The chemical composition of the major elements shows that raw bentonite is mainly composed of the oxides SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 .

The experimental results have shown that the treatment by the two protocols leads to mineralogical, chemical, morphological and physicochemical modifications. However, it is worth mentioning that the NaCl purification procedure is the most efficient.

From a pharmaceutical point of view, Maghnia clays have shown properties that comply with the criteria described in the literature (Grandes Pharmacopées).

The results obtained at the laboratory scale have been found to be satisfactory and encouraging, since they meet the criteria and worldwide requirements of the pharmaceutical sector and the purified bentonite clay of Maghnia is compliant for the manufacture of pharmaceutical and cosmetic products in the form of excipients, as cream, powders and emulsions.

KEYWORDS: Characterization ; Valorisation ; Bentonite ; Maghnia ; Clay minerals ; Pharmaceutical industry ; Cosmetics.

RESUME

Ce travail de thèse a pour objectif la caractérisation et valorisation de l'argile bentonitique algérienne issue du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia, Nord -Ouest de l'Algérie), en cours d'exploitation par l'Entreprise Nationale Algérienne " Bental", ENOF groupe, pour les besoins de son utilisation dans les secteurs de l'industrie pharmaceutique et cosmétique.

Dans le cadre de notre étude, des échantillons représentatifs ont été collectés sur le terrain et acheminés au laboratoire de recherche en Génie Minier où les études minéralogiques, chimique, texturale, granulométrique, physico-chimiques, microbiologique et pharmaceutique ont été réalisées. Suite à ces études, cette argile bentonitique a été purifiée par diverses méthodes. La première méthode de purification a été la purification basée sur la centrifugation (voie physique), utilisant l'hexamétaphosphate de sodium ($\text{Na PO}_3)_6$) comme agent dispersant ou agent séquestrant. La seconde méthode est la purification chimique en utilisant le chlorure de sodium (NaCl), suivie d'une sédimentation.

A l'issue de ce travail, nous avons utilisé différentes caractérisations, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence X (XRF), spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la microscopie électronique à balayage (MEB), la mesure des surfaces spécifiques et la capacité d'échange cationique. L'association de ces techniques analytiques a permis de préciser la nature et l'abondance des différentes phases minérales de la bentonite argileuse dans le tout venant de la carrière et de la bentonite purifiée obtenue au laboratoire.

Du point de vue minéralogique, la matière première bentonitique est composée principalement de smectite (la montmorillonite) et l'illite; elle est associée à des quantités variables de minéraux non-argileux tels que le quartz, les feldspaths (l'albite et l'orthoclase) et de la calcite. La composition chimique des éléments majeurs montrent que la bentonite brute est composée principalement des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 .

Les résultats expérimentaux ont montré que le traitement par les deux protocoles conduit à des modifications minéralogiques, chimiques, morphologiques et physico-chimiques. Cependant, il est utile de mentionner que la procédure de purification par NaCl est la plus efficace.

Sur le plan pharmaceutique, les argiles de Maghnia ont montré des propriétés conformes aux critères décrits dans la littérature (Grandes Pharmacopées).

Les résultats obtenus au niveau du laboratoire se sont révélés satisfaisants et encourageants, puisqu'ils répondent aux critères et aux exigences mondiales du secteur pharmaceutique et que l'argile bentonitique de Maghnia purifiée est conforme pour la fabrication des produits pharmaceutiques et cosmétiques sous forme de excipients, comme crème, poudres et émulsions.

MOTS CLES : Caractérisation ; Valorisation ; Bentonite ; Maghnia ; Minéraux argileux ; Industrie pharmaceutique ; Cosmétique.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Génie Minier à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de **Monsieur le professeur Ould Hamou malek**.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse **Monsieur Ould Hamou malek**, de m'avoir fait confiance pour ce sujet, pour son savoir-faire qu'elle a su me transmettre, pour son encadrement, son soutien et son aide dans les bons et les mauvais moments.

Un grand merci à **Monsieur BACHAR ASSED Mohamed Aguid**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également **Monsieur YOUSFI Hamid**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger d'avoir accepté de juger ce travail .

Je tiens à remercier très sincèrement **Madame SABBA Nassila** , Maître de conférences à l'Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene de Bab Ezzouar pour m'avoir honoré de participation à mon jury de thèse .

Mes plus sincères remerciements vont aussi à **Monsieur KHELOUFI Abdelkrim** , Directeur de Recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi conducteurs (CRTSE) pour l'énergétique, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à remercier **Monsieur Soltani Samir** (Filiale de **BENTAL-** El Harrach) pour sa gentillesse, son intérêt scientifique, ses informations. J'adresse mes plus vifs remerciements à toute **l'équipe de BENTAL-Maghnia**, les administratifs, les ingénieurs, les techniciens, les opérateurs qui ont contribué au travail de cette thèse.

Il y a des personnes de très grande importance dans ma vie, qui me soutiennent tout le temps. Il s'agit de mes parents, mon épouse et ma famille dont je ne pourrai mesurer leur apport dans l'accomplissement de cette formation. Je vous remercie infiniment.

Dédicaces

Je dédie Ce modeste travail à :

Mes très chers parents

Ma chère épouse FATIMA ZOHRA

Mes petites princesses MERIEM et ISRAA

Mon fils l'empereur ADAM AMMAR

Table des matières

Liste des tableaux

Listes des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....	16
-----------------------------------	-----------

Partie 1 Recherche Bibliographique

Chapite 01 Généralités sur les argiles

1.1	Définition des argiles.....	19
1.2	Structure des minéraux argileux	20
1.3	Classification des minéraux argileux.....	21
1.4	Principaux groupes de minéraux argileux.....	23
2	Propriétés des argiles	24
2.1	La capacité d'échange cationique (CEC)	24
2.2	La surface spécifique (SSE).....	25
2.3	Capacité de gonflement	26
2.4	Colloïdalité	27
2.5	La densité de charge spécifique	27
2.6	La capacité de fixation des éléments métalliques.....	27
3	Bentonite	27
3.1	Généralité sur la bentonite	27
3.2	Types de bentonites	28
3.3	Microstructure de la bentonite	28
3.3.1	Le feuillet.....	29
3.3.2	La particule primaire.....	30
3.3.3	L'agrégat.....	32
4	Le système bentonite-eau	33
4.1	Dispersion des feuillets.....	33
4.2	Rôle des cations compensateurs.....	35
4.3	Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite.....	35
4.4	Double couche électrique.....	36
4.5	Bilan des forces d'interactions entre particules.....	38
4.6	Types d'associations des particules	39

5	La bentonite dans le monde.....	43
6	Les principaux usages industriels de la bentonite	46
6.1	La bentonite dans les boues de forage.....	47
6.2	La bentonite dans l'environnement.....	47
6.3	La bentonite en génie civil.....	47
6.4	La bentonite en fonderie.....	47
6.5	Industrie agro-alimentaire	47
6.6	La bentonite dans l'industrie de papier.....	47
6.7	La bentonite dans l'industrie de céramiques	48
6.7	La bentonite dans l'industrie des peintures.....	48
6.8	Autres utilisations de la bentonite	48
7	Les applications pharmaceutiques et cosmétiques	48
7.1	L'argile et la Bentonite dans la Pharmacie : une histoire.....	48
7.2	Utilisations modernes de la bentonite dans l'industrie pharmaceutique et cosmétiques.....	48
7.3	Exigences mondiales pour l'application de bentonite dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique.....	51
7.3.1	Exigences minéralogique.....	51
7.3.2	Exigences chimiques	51
7.3.3	Exigences microbiologiques.....	52
7.3.4	Exigence technologiques	52
Chapitre 2 Contextes géographique et géologique de la zone d'étude		
1	Situation géographique.....	53
2	Topographie, Climat et Réseau hydrographique.....	54
3	Cadre géologique locale de la région	55
4	Carte locale du gisement bentonitique Hammem Boughrara.....	57
5	Production annuelle de bentonite.....	58
6	Géologie de gisement	58
7	Historique des travaux géologiques et miniers	60
8	Méthode d'exploitation du gisement de bentonite de Hammem Boughrara...	61
9	Processus de traitement de la bentonite de Hammam Boughrara - Maghnia	63

Partie 2 Matériels et Méthodes

1	Prélèvement et préparation des échantillons	67
1.1	Prélèvement des échantillons	67
1.2	Préparation mécanique	67
1.2.1	Concassage.....	67
1.2.2	Broyage	67
1.2.3	Homogénéisation et quartage.....	68
1.2.4	Analyse granulométrique.....	69
2	Valorisation des bentonites du gisement de Hammem boughrara – Maghnia.....	71
2.1	Procédés d'enrichissement des argiles bentonitiques - cas de gisement bentonitique de Hammem Boughrara , Maghnia.....	72
2.1.1	Traitement mécanique par centrifugation	72
2.1.2	Traitement chimique par NaCl	75
3	Méthodes de caractérisation	77
3.1	Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)	77
3.2	Caractérisation chimique par spectroscopie de fluorescence X	78
3.3	Analyse Chimiques d'éléments lourds	79
3.4	Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	79
3.5	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	80
3.6	Analyse par granulométrie laser	80
3.7	Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) et Surface spécifique (SSA).....	81
3.8	Détermination des points de la charge nulle pH _{PZC}	82
3.9	Mesures des propriétés rhéologiques des bentonites (mesure de la viscosité apparente et plastique).....	82
3.10	Caractérisation microbiologique.....	84
3.11	Tests pharmaceutiques.....	86

Partie 3 Résultats et Discussions

1	Introduction	88
2	Caractérisation de la bentonite naturelle et de la bentonite purifiée.....	88
2.1	Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite naturelle	88
2.2	Analyse granulométrique	90
2.3	Analyse minéralogique par diffraction aux rayons X et l'effet de purification	93

2.3.1	Analyse minéralogique par diffraction aux rayons X de la bentonite brute (Bnt-brute)	93
2.3.2	Analyse minéralogique par diffraction aux rayons X de la bentonite purifiée par méthode 01 et 02 (Bnt-tr1 et Bnt-tr2).....	94
2.4	Analyse chimique (composition chimique).....	97
2.4.1	Analyses chimiques d'éléments majeurs de la bentonite brute et purifiée ..	97
2.4.2	Analyses chimiques d'éléments en trace de la bentonite et purifiée	99
2.5	Résultats d'analyse par Spectroscopie infra rouge (FTIR).....	99
2.6	Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB) de la bentonite (Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2).....	101
2.7	Résultats d'analyse par granulométrie laser de la bentonite brute et purifiée par méthode 01 et 02 (Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2)	103
2.8	Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	104
2.9	Détermination de la surface spécifique (SSE).....	105
2.10	Résultats de mesure des points de zéro charge pH_{PZC}	106
2.11	Les propriétés rhéologiques des bentonites (la viscosité apparente (cP) et la viscosité plastique (cP)).....	107
2.12	Les analyses microbiologiques.....	108
2.13	Tests pharmaceutiques	108
	Conclusion Générale	110
	Références bibliographiques	114

Liste des tableaux

Tableau 1	Classification des phyllosilicate 2:1.....	24
Tableau 2	Capacités d'échange des cations de quelques argiles.....	25
Tableau 3	Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.....	26
Tableau 4	Production mondial de la bentonite : 2013-2017	44
Tableau 5	Spécifications pharmaceutiques de la bentonite (brute et purifiée) comme indiqué dans les grandes pharmacopées.....	52
Tableau 6	Les oueds de la région avec leurs superficies et leurs altitudes.....	54
Tableau 7	Réserves des gisements bentonitiques de Hammam Boughrara, Maghnia	57
Tableau 8	Evolution de la production de la bentonite de Hammam Boughrara....	58
Tableau 9	Résultats d'analyse granulométrique	90
Tableau 10	Caractéristiques de la courbe granulométrique de l'échantillon.....	91
Tableau 11	Répartition des minéraux contenus dans la bentonite brute par DRX.....	94
Tableau 12	Répartition des minéraux contenus dans la bentonite purifiée par DRX.....	96
Tableau 13	Résultats (en pourcentage) d'analyse par fluorescence X	97
Tableau 14	Résultats des mesures de la Capacité d'Echange Cationique (CEC).....	104
Tableau 15	Résultats des mesures de la surface spécifique (SSE).....	105
Tableau 16	Propriétés rhéologiques (la viscosité apparente (cP) et la viscosité plastique (cP)) des échantillons : Bnt –brute, Bnt-tr1 et Bnt-tr2	107
Tableau 17	Résultats de l'analyse microbiologique des échantillons bruts et purifiés (UFC/g d'échantillon).....	108
Tableau 18	Les résultats de mesure de : pH, capacité de gonflement (SC) et le volume de sédimentation (SV) des échantillons bentonitique et même spécification de la pharmacopée.....	108

Listes des figures

Figure 1	Echantillons d'argile.....	19
Figure 2	Couches tétraédriques et octaédriques.....	20
Figure 3	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....	20
Figure 4	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).....	21
Figure 5	Classification des minéraux argileux T-O	21
Figure 6	Classification des minéraux argileux T-O-T.....	22
Figure 7.a	Capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses.....	26
Figure 7.b	Localisation de l'eau dans les particules argileuses.....	26
Figure 8	Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	29
Figure 9	Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée.....	31
Figure 10	Les différents types d'espaces poreux.....	32
Figure 11	Représentation schématique de l'état gel.....	33
Figure 12	Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite.....	35
Figure 13	Représentation schématique de la chute du potentiel de surface ψ et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique	36
Figure 14	Sémantisation de la structure multicouches de l'interface eau-argile. La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule.....	37
Figure 15	Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord	40
Figure 16	Représentation schématique a) de l'organisation proposée par M'Ewen et Pratt (1957) ; b) en deux dimensions du "modèle de bandes" proposé par Weiss et Frank (1961).....	42
Figure 17	Représentation schématique multi-échelle de la structure fractale des gels de kaolinite, d'après [Pignon et al. (1998)].....	43
Figure 18	Domaines industriels d'utilisation des bentonites.....	46
Figure 19	Situation géographique de la zone d'étude.....	53
Figure 20	Réseau hydrographique du bassin versant de l'Oued Mouilah.....	54

Figure 21	Localisation de la zone d'étude (Hammam boughrara, Maghnia - Tlemcen).....	56
Figure 22	Réserves des gisements d'argiles bentonitiques de Hammam Boughrara, Maghnia.....	57
Figure 23	Evolution de la Production de la bentonite de Hammam Boughrar.....	58
Figure 24	Dépôt Bentonitique de Hammam Boughrara, Maghnia (Algérie)	59
Figure 25	Extraction bentonite et transport de tout-venant (carrière Roussel I).....	63
Figure 26	Schéma de traitement (organigramme).....	64
Figure 27	Concasseur à percussion.....	67
Figure 28	Broyeur à billes de type Retsch - PM 100.....	68
Figure 29	Opération de quartage.....	68
Figure 30	Echantillonneur automatique de type Retsch - PT 100.....	69
Figure 31	Tamiseuse électrique de type Retsch- AS 200.....	70
Figure 32	Flux issus de la séparation minéralurgique d'un minerai.....	71
Figure 33	Appareil centrifugeuse.....	72
Figure 34	Schéma de traitement de bentonite par première méthode ; par centrifugation.....	74
Figure 35	Schéma de traitement de la bentonite brute par NaCl.....	76
Figure 36	Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.....	77
Figure 37	Appareil de mesure X'Pert Pro PANalytical diffractometer.....	78
Figure 38	Analyseur fluorescence model PW2400.....	79
Figure 39	Spectrophotomètre infrarouge IR Modele Perkin Elmer 1760.....	79
Figure 40	Le schéma de principe et l'appareil d'une microélectronique à balayage	80
Figure 41	Test positif et le test négatif	81
Figure 42	Matériel expérimental utilisé pour l'étude microbiologique.....	85
Figure 43	Courbe granulométrique des passants et du refus des échantillons de gisement bentonitique de Hammem Boughrara en fonction des diamètres des tamis.....	91
Figure 44	Histogramme de la distribution en poids du minerai.....	92
Figure 45	Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute (Bnt-brute).....	93

Figure 46	Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite purifiée par méthode 1 (Bnt-tr1).....	95
Figure 47	Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite purifiée par méthode 2 (Bnt-tr2).....	95
Figure 48	Histogramme représentatif de quantité relative des éléments majeurs dans différents échantillons (Bnt-brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2).....	98
Figure 49	Les spectres infra rouges de la bentonite brute Bnt-brute.....	99
Figure 50	Les spectres infra rouges de la bentonite Bnt-tr1.....	99
Figure 51	Les spectres infra rouges de la bentonite Bnt-tr2	100
Figure 52	Microstructure de la bentonite brute et purifiées (Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2).....	102
Figure 53	Courbes de distribution des grains de différents échantillons (Bnt– brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2).....	103
Figure 54	Variation en CEC dans les échantillons ; Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2	104
Figure 55	Variation en SES dans les échantillons ; Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2.....	105
Figure 56	Détermination pH _{PZC} points de charge nulle pour différents échantillons (A ; Bnt –brute) , (B ; Bnt-tr1) (C ; Bnt-tr2).....	106
Figure 57	Propriétés rhéologiques (la viscosité apparente (cP) et la viscosité plastique (cP)) des échantillons : Bnt –brute, Bnt-tr1 et Bnt-tr2.....	107
Figure 58	Capacité de gonflement (SC) des bentonites (Bnt-brute, bnt-tr1 et bnt-tr2).....	109
Figure 59	Volume de sédimentation (SV) des bentonites (Bnt-brute, bnt-tr1 et bnt-tr2).....	109

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
E.N.O.F	Entreprise Nationale Des Produits Miniers Non Ferreux et Substances Utiles
BENTAL	Société Algérienne d'exploitation des bentonites
CRAPC	Centre de recherche des analyses physico-chimiques
DRX	Diffraction des rayons X (DRX)
XRF	Fluorescence des rayons X
FTIR	Infrarouge spectroscopie infrarouge
MEB	Microscope électronique à balayage
Bnt-tr2	Bentonite purifiée par voie chimique (par NaCl)
Bnt-tr1	Bentonite purifiée par voie physique (par centrifugation)
Bnt-brute	Bentonite brute
Mo	Montmorillonite
Al	Albite
Qz	Quartz
Il	Illite
Ca	Calcite
Or	Orthoclase
CEC	La capacité d'échange cationique
SSA	La surface spécifique
pH_{PZC}	Point de charge nulle
SC	Capacité de gonflement
VS	Volumes de sédimentation
USP	United States Pharmacopeia (Pharmacopée des États-Unis)
BP	British Pharmacopoeia (Pharmacopée britannique)
EP	European Pharmacopoeia (Pharmacopée Européenne)

Introduction générale

Les argiles sont reconnues comme ressources naturelles largement disponibles et peu coûteuses, utilisées dans de nombreux domaines, tels la construction, la santé, l'environnement, l'industrie de papier et de céramique...etc. Du point de vue géologique, l'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, aluminosilicates plus ou moins hydratés, eux-mêmes nommés argiles.

L'utilisation des matériaux argileux, remonte à plusieurs siècles et son domaine d'utilisation est très large et varié. De nombreux secteurs de l'industrie font appel à l'usage des argiles, où on peut citer les plus essentiels : La poterie, les habitations, l'agriculture, les cosmétiques et les diverses thérapeutiques. De nos jours, ces utilisations deviennent de plus en plus croissantes au regard de nombreux résultats issus des récentes recherches.

L'argile, objet de cette étude est connue sous le nom de "bentonite". Ce terme a été évoqué pour la première fois en 1898, pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. Il est possible de définir la bentonite comme une poudre minérale, en général gris- blanche, constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites) avec une présence d'illite et de kaolinite. Elle résulte de l'altération des cendres volcaniques. Les impuretés de la bentonite sont le quartz, les feldspaths, la calcite et d'autres minéraux argileux.

La bentonite comme la plupart des minéraux industriels est extraite dans des carrières et utilisée sous de nombreuses formes depuis la simple opération de fragmentation (concassage) jusqu'à son extraction par des méthodes physiques, chimiques ou physico-chimiques. Du fait de ses multiples propriétés intéressantes, en particulier, leur taille et forme des particules, la haute capacité d'échange cationique et la surface spécifique, leur excellente capacité de gonflement avec leur caractéristiques rhéologiques, aujourd'hui la bentonite est largement utilisée dans plusieurs domaines industriels : forage pétrolier, peintures, céramique, terres décolorantes, peinture, génie civil, agriculture, fonderie, agroalimentaire, pharmacie ou encore cosmétique.... etc.

Dans l'industrie pharmaceutique, les argiles et en particulier la bentonite sont utilisés comme excipients (agents désintégrant, supports et libérateurs de principes actifs, liants et diluants, agents émulsifiants, épaississants et antiagglomérants), actifs ingrédients (antiacides, protecteurs gastro-intestinaux, anti-diarrhéiques, protecteurs dermatologiques) et produits cosmétiques (crèmes, poudres et émulsions)

L'Algérie est parmi les principaux pays producteurs de bentonite. Les gisements les plus importants sont localisés dans la région Ouest du pays (Maghnia et Mostaganem). Ces gisements bentoniques sont exploités depuis plus d'un demi-siècle. Chaque année, on extrait plus de 30 000 de tonnes de bentonite, dont une majeure partie est orientée vers l'industrie de la fonderie et aussi pour les boues de forage.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de thèse, qui porte sur la valorisation de ressources naturelles locales, plus particulièrement, explorer les potentialités d'utilisation de la bentonite qui est abondante dans la région de Maghnia (Ouest Algérien), dans le domaine de l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Les résultats obtenus sont intéressants et serviront de jalon pour la valorisation de cette matière première et permettre à l'entreprise ENOF d'élargir son éventail d'utilisation et de répondre aux besoins des consommateurs de différents horizons.

Introduction générale

Ce manuscrit est organisé en trois parties principaux.

Le premier chapitre dans la première partie de ce mémoire est intitulé synthèse bibliographique, consacré à "la recherche bibliographique sur les argiles " qui est une synthèse des connaissances spécifiques sur les minéraux argileux et en particulier sur la bentonite, à savoir : les propriétés, les structures, les types de bentonites, leurs classifications, l'intérêt et les utilisations. Les différents critères fondamentaux et les exigences nécessaires à l'utilisation des argiles dans le domaine de production des matériaux pharmaceutiques sont discutés.

Le second chapitre présente le contexte géologique et géographique de la région d'étude (la région de Maghnia). La genèse de la formation du gisement de bentonite de Hammam Boughrara a été exposée.

La deuxième partie intitulée " Matériel et Méthodes " est divisée en deux grandes volets. Le premier volet concerne la préparation et la purification de la bentonite naturelle avec les différentes méthodes de valorisation nous permettant d'éliminer le maximum d'impuretés. Le deuxième volet est consacré aux travaux de caractérisation minéralogique et chimique des matériaux avant et après les procédés de valorisation, les principales propriétés physico-chimiques (la capacité d'échange cationique, la surface spécifique masse volumique,etc.) et microbiologique ainsi que les différentes analyses granulométriques.

La troisième et dernière partie de ce manuscrit, intitulée " Résultats et Discussions" est consacrée aux résultats expérimentaux de la caractérisation minéralogique, chimique, physico-chimique et microbiologique effectuées au laboratoire sur des échantillons de bentonite brute et traitée. Les résultats obtenus dans cette partie seront ensuite confrontés aux critères décrits dans le premier chapitre (partie 01).

On termine ce mémoire par les conclusions générales qui résument les principaux résultats obtenus, les orientations et les perspectives.

Recherche bibliographique

1 Généralités sur les argiles

1.1 Définition des argiles

Les argiles sont des matériaux naturels répandus sur tous les continents et en particulier dans les pays d'Afrique du Nord [1]. Elles possèdent une large gamme de propriétés et d'applications. Le terme « ARGILE » dérive selon les Grec du mot « ARGOS » qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) susceptibles de donner une pâte en présence d'eau [2].



Figure 1 : Echantillons d'argile

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverses telles que la silice (quartz et cristobalite), les carbonates (calcite et dolomie), les oxydes et les hydroxydes de fer et d'aluminium et les matières organiques [3]. Sa formation est liée à l'altération et à la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température et surtout altération chimique au contact de l'eau qui conduit à la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [4].

Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grâce à divers propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines : la fabrication de matériaux de construction, le forages des puits pétroliers, la cosmétique, l'industrie des papiers, la dépollution des eaux et le stockage des déchets [5].

1.2 Structure des minéraux argileux

Les argiles sont des phyllosilicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [6]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques (Figure 2) et octaédriques (figure 3).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [4]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

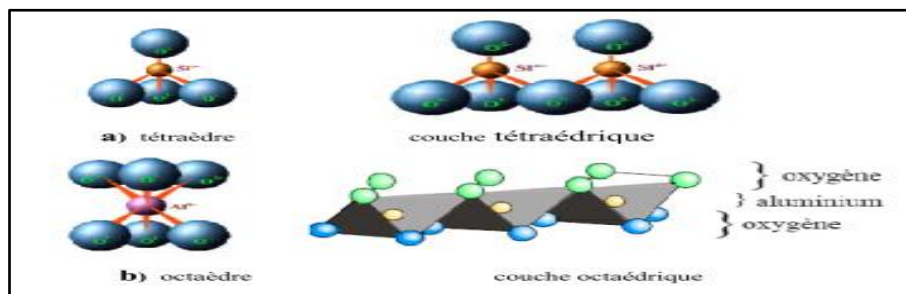


Figure 2 : Couches tétraédriques et octaédriques

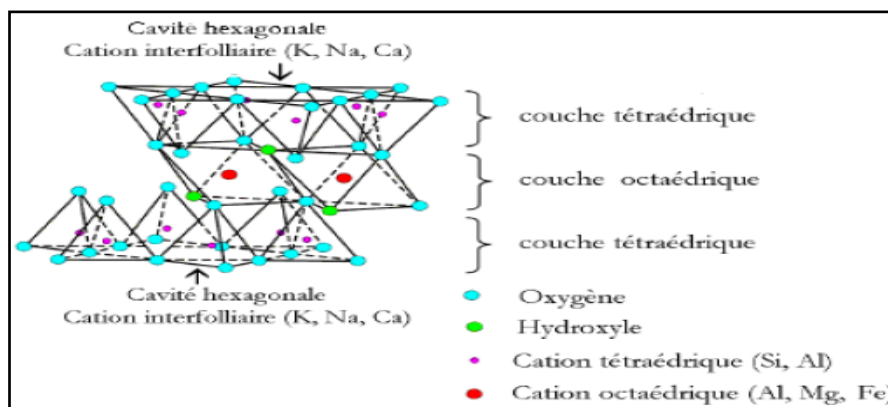


Figure 3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

1.3 Classification des minéraux argileux

Selon l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), ainsi que d'autres auteurs internationaux, les phyllosilicates ont été classés selon des critères bien définis [7] :

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1.
- Charge globale du feuillet.
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la Structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes : [7]

1) Minéraux à 7 Å :

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (Figure 4) [8].

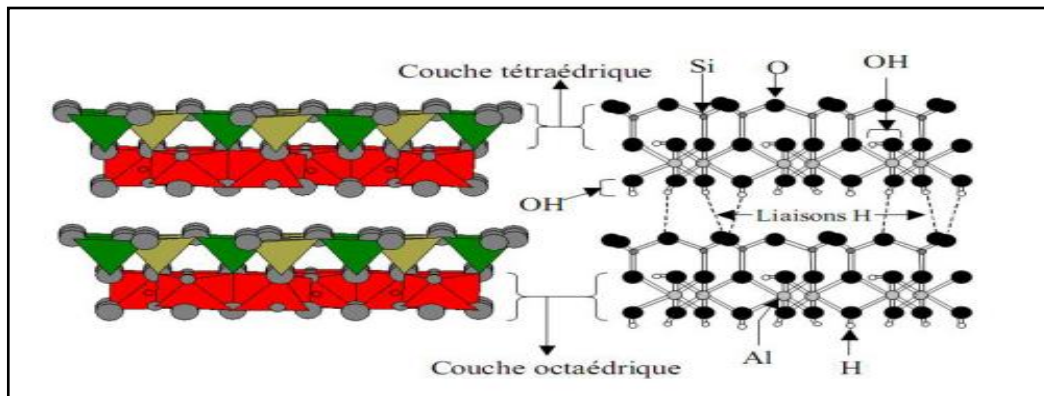


Figure 4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).

La Figure 5 regroupe les minéraux argileux T-O selon la structure des feuillets élémentaires.

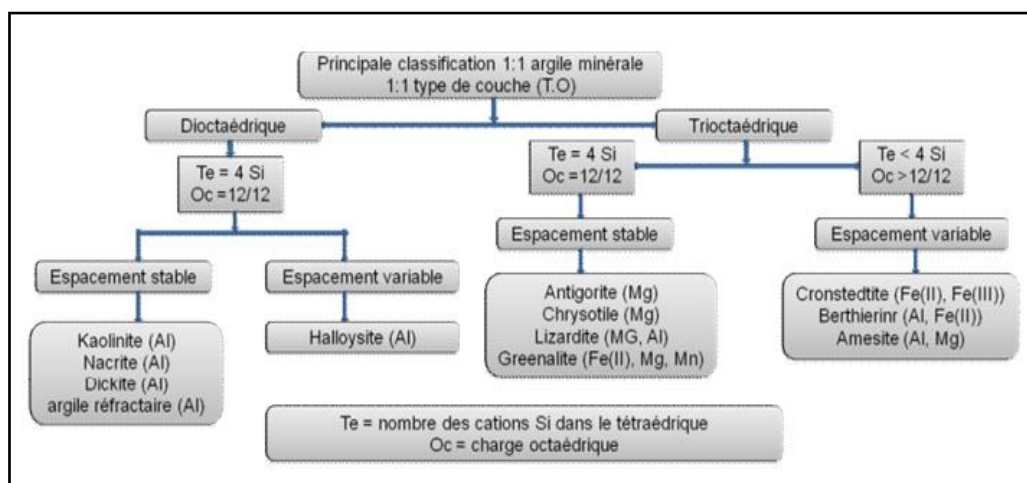
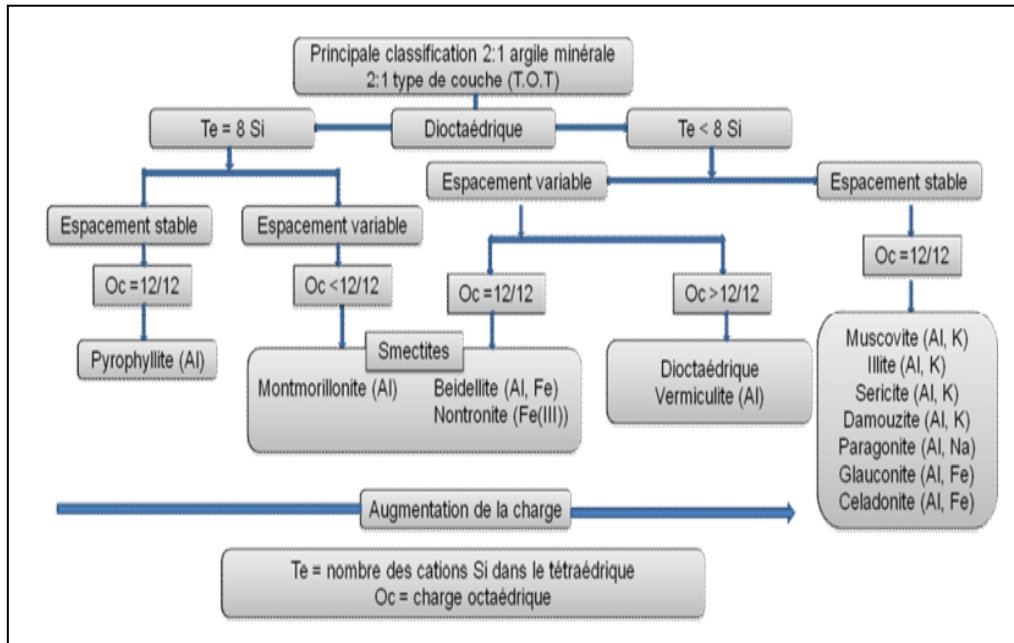


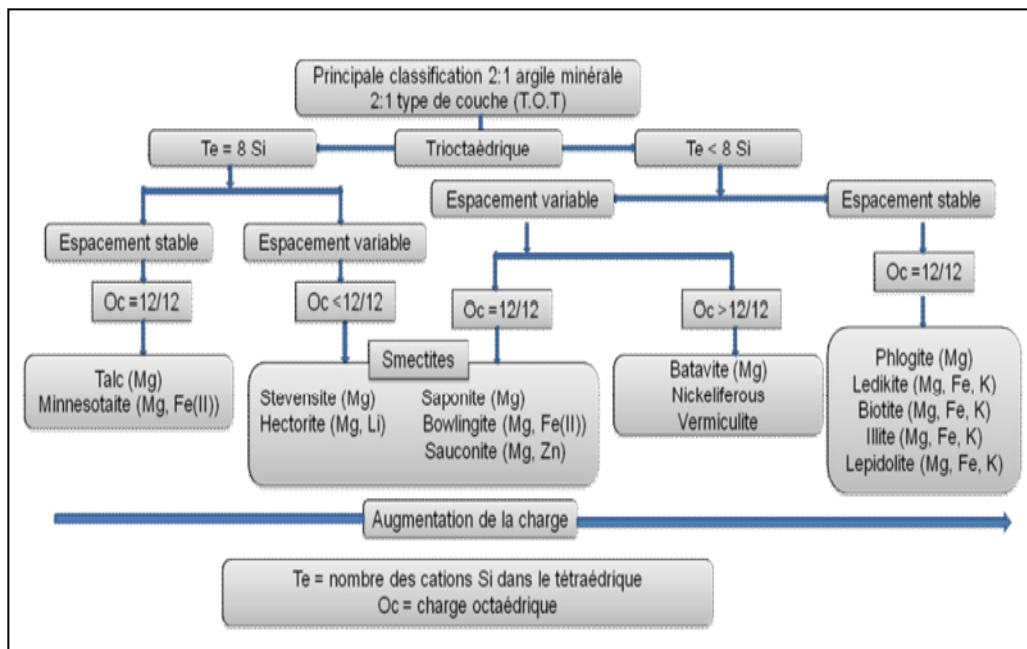
Figure 5 : Classification des minéraux argileux T-O [9]

2) Minéraux à 10 Å :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Les différentes argiles classifiées selon la structure élémentaires T-O-T sont présentées aux figures 6a et 6b.



(a) Minéraux argileux T-O-T dioctaédriques



(b) Minéraux argileux T-O-T trioctaédriques

Figure 6 : Classification des minéraux argileux T-O-T [9]

3) Minéraux à 14 Å :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, Son épaisseur est d'environ 14 Å.

4) Minéraux interstratifiés :

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

1.4 Principaux groupes de minéraux argileux

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau 1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites [7] :

i) Kaolinite : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par une demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères [7].

ii) Smectites : Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH.

Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace inter-foliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative.

Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes. D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

A titre d'exemple, la *montmorillonite* est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut, d'autre part, remplacer jusqu'à 15 % du silicium dans la couche tétraédrique [7].

iii) Illite : Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [7].

Tableau 1 : Classification des phyllosilicate 2:1 [7]

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2: 1		SMECTITES	
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺
		Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K _{x+y} ⁺	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K _{x-y} ⁺
		MICAS	
	2	Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺
4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	

2 Propriétés des argiles

2.1 La capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon échangeable des cations contenus dans les solutions environnantes.

La capacité d'échange de cation (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100 g d'argile (meq/100g). Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu [10].

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg²⁺ et Fe³⁺ et de la substitution de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [11].

Il existe différentes méthodes de mesure de CEC. En général, on sature une argile naturelle avec une solution contenant un excès de cations, ensuite on réalise une analyse

Élémentaire afin d'évaluer la quantité des cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec des cations NH_4^+ ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile substitution permet de déterminer la CEC [12].

Tableau 2 : Capacités d'échange des cations de quelques argiles [13]

Argiles	CEC meq/100g
Montmorillonite Ca^{2+}	80
Montmorillonite Ca^{2+}	150
Illite	30-40
Kaolinite	3-15

2.2 La surface spécifique (SSE)

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en m^2/g . On peut distinguer [14] :

- ✓ Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes.
- ✓ Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces inter-foliaires, appelées surfaces internes.
- ✓ Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

La mesure de la surface spécifique est basée sur la formation d'une monocouche de la substance adsorbée, connaissant les dimensions des molécules et leurs possibilités d'arrangements, en déterminant alors la quantité fixée, on peut évaluer la surface qui leur sert de support. Les corps adsorbables qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants sont : les gaz inertes (N_2), hydrocarbures aliphatiques ou des polyalcools simples comme le glycol ou glycérol.).

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau (3) [15] :

Tableau 3 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux

Argiles	Surfaces spécifiques (m ² /g)
Montmorillonite	80
Illite	150
Kaolinite	30-40
Eléments non argileux	3-15

2.3 Capacité de gonflement

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (figures 7. a et 1.7. b). Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflants. On distingue deux types de gonflement [16]

- a- **Gonflement inter-foliaire** : L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires.
- b- **Gonflement inter-particulaire** : L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut sécher ou gonfler à nouveau en gardant ces propriétés.

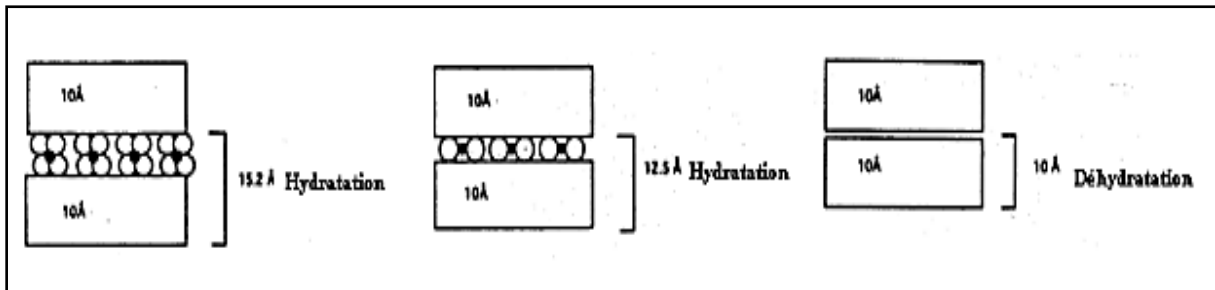


Figure 7.a : Capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses [17]

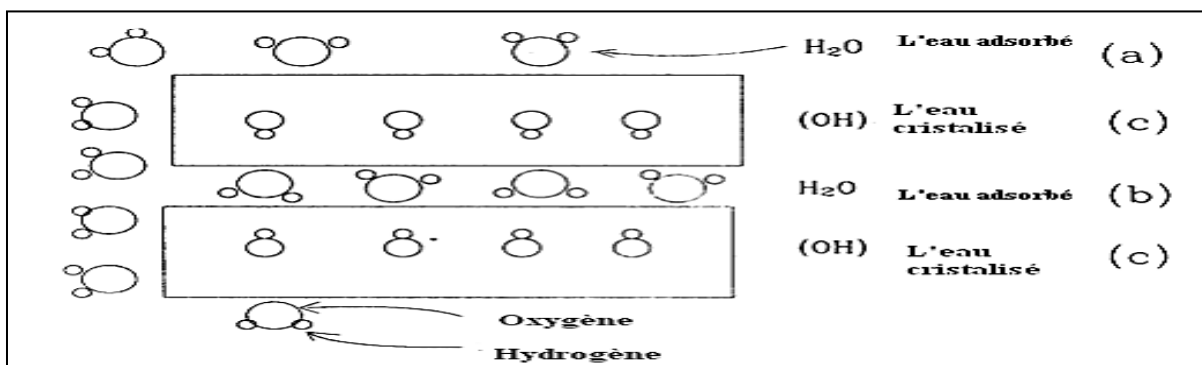


Figure 7. b : Localisation de l'eau dans les particules argileuses [17]

Les smectites, vermiculites et minéraux inter stratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau. Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10Å. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 2.5 ou 5.2 Å d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95%.

Notons qu'il existe des minéraux comprenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement (groupe des argiles fibreuses). Contrairement au gonflement interfoliaire ou intra particulaire, il y a le gonflement interparticulaire, c'est-à-dire que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles. Ce gonflement a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [18].

2.4 Colloïdalité

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

2.5 La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique S de la particule argileuse. Deux types de charge existent dans les milieux argileux [19] :

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique).
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer donc une diminution de son épaisseur.

2.6 La capacité de fixation des éléments métalliques

Dans certaines conditions (Ph, ...), les argiles ont la capacité de fixer une molécule ou un ion grâce à la présence de sites réactionnels (Si-OH ou Al-OH) à leur surface, et plus particulièrement en bordure des feuillets [20].

3 Bentonite

3.1 Généralité sur la bentonite

Le terme "bentonite" a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. Ce terme a ensuite été étendu aux matériaux naturels dont la composition et les propriétés sont dominées par les smectites (la montmorillonite

faisant partie du groupe des smectites) [21], Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes; ils sont constitués de smectites mélangées ou inter stratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [22].

Du point de vue géologique, les principaux gisements des bentonites sont généralement issus de la transformation en place de cendres volcaniques vitreuses, en milieu aqueux, ou proviennent de l'altération hydrothermale des roches volcaniques. Certaines couches d'argiles sédimentaires, suffisamment riches en smectite, peuvent également constituer des gisements de bentonite [23]. Les bentonites sont utilisées sous de nombreuses formes depuis le simple concassage du matériau jusqu'à son extraction et son traitement approfondi .

La bentonite se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). De ce fait, elle est considérée comme l'un des minerais industriels les plus utiles et s'applique actuellement de façon courante à des domaines très diversifiés, telles que le forage, la fonderie, la céramique, la peinture, la pharmacie, les terres décolorantes,..., etc. [24].

Les bentonites peuvent être classées en deux groupes selon le fait qu'elles sont *sodiques* (gonflables et conviennent pour les boues de forage) ou *calciques* (avec un indice de gonflement très faible et une forte capacité d'adsorption)

3.2 Types de bentonites

L'une des caractéristiques essentielles des montmorillonites est de posséder des cations échangeables avec le milieu. Dans la nature, les cations les plus fréquemment rencontrés sont le **calcium** et le **sodium**. On distingue donc deux types de bentonites [25] :

- la bentonite à base de **sodium** appelée aussi bentonite de Wyoming ou bentonite de l'ouest. Sa teneur en $\text{Na}_2\text{O} > 2\%$ lui confère un indice de gonflement élevé entre 15 et 20 et cette bonne propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement des matières polluantes dans les sols et pour la fabrication des boues de forage.
- La bentonite à base de **calcium** ou bentonite du sud qui est la plus courante et qui ne possède pas de propriétés de gonflement, mais sa teneur élevée en ion échangeable en particulier Mg^{2+} , lui confère une capacité d'adsorption très élevée, d'où son utilisation dans la production de terres décolorantes.

Ces termes ne doivent pas prêter à confusion : une bentonite naturelle n'est jamais totalement calcique ou totalement sodique. Seul le cation dominant est ainsi désigné.

3.3 Microstructure de la bentonite

Pour comprendre la microstructure de la bentonite, nous présentons dans ce paragraphe une revue bibliographique sur la microstructure de la montmorillonite en prenant en considération les différents types de minerais et d'empilements de particules constituant l'argile en question. Cette démarche est motivée par :

- (i) la forte présence de la montmorillonite dans la littérature [27, 28] .

- (ii) le fait que les phyllosilicates présentent des similitudes de structures et de propriétés [26].
- (iii) la bentonite, particulièrement celle utilisée pour les besoins de notre étude, constitue en général une grande partie de ce type de minerai.

Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante parmi tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. La description de leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX) [29].

La Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris dans la figure 1.8 la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Le Pluart [30]. Nous présentons les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites.

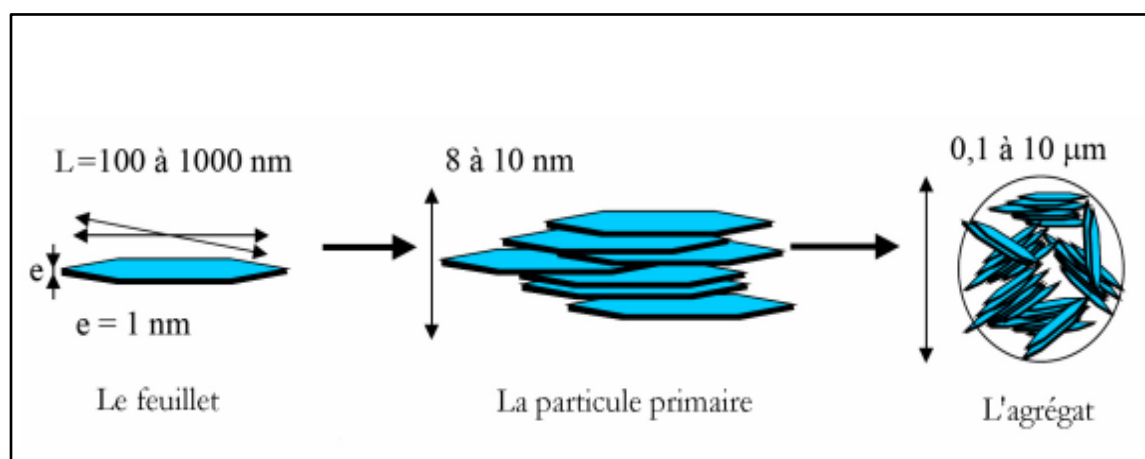


Figure 8 : Structure multi-échelle de la montmorillonite

3.3.1 Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [26]. Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

3.3.2 La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements :

(i) Empilement ordonné où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites ou illites).

(ii) Empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations "semi-définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.

(iii) Empilement désordonné (ou désordre turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [31].

Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules. Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin (1971), particule primaire [32]. La particule plus grossière, obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association de plusieurs particules primaires, a été désignée par les mêmes auteurs par le terme de "particule libre". La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale est particulièrement importante [33-34-35].

Si nous nous limitons à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique aux Rayons X Des réflexions 001, à une dizaine de feuillets maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur (fig. 1.8). La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [36] [26] [7].

D'autre part, la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique [37]. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan latéral mais sont tous perpendiculaires à la direction z [38].

Cela a été bien confirmé dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées en utilisant l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission [33-39]. Ces auteurs ont défini la particule comme étant un empilement

parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Comme nous le verrons plus loin, ces particules constituent les "parois" du réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

Dans la littérature, on trouve souvent des travaux sur des bentonites constituées par des minéraux non homogènes dites "interstratifiées" [40-41]. Ces particules d'argile sont constituées par la superposition de feuillets qui sont :

- (i) soit de nature différente (illite-smectite, vermiculite-smectite, etc..), (ii) soit de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires comme le cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau .
- (ii) (iii) ou par la nature et le remplissage interfoliaire à la fois, comme le cas de l'illite - smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables [7- 42] . Parmi ces minéraux, les interstratifiés illite/smectite sont les plus étudiés. On les trouve dans des bentonites couramment utilisées dans les boues de forage [7-41-43].

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan. Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés :

(i) ségrégués : une particule donnée présente des séquences AAABBB (figure 9 a). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants.

(ii) Réguliers : une particule donnée comporte des séquences ABABAB...AB (figure 9 b). Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît ($dT = dA + dB$). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à dT .

(iii) Aléatoires : tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (figure 9.c). Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions (001) irrationnelles et leur interprétation est très délicate.

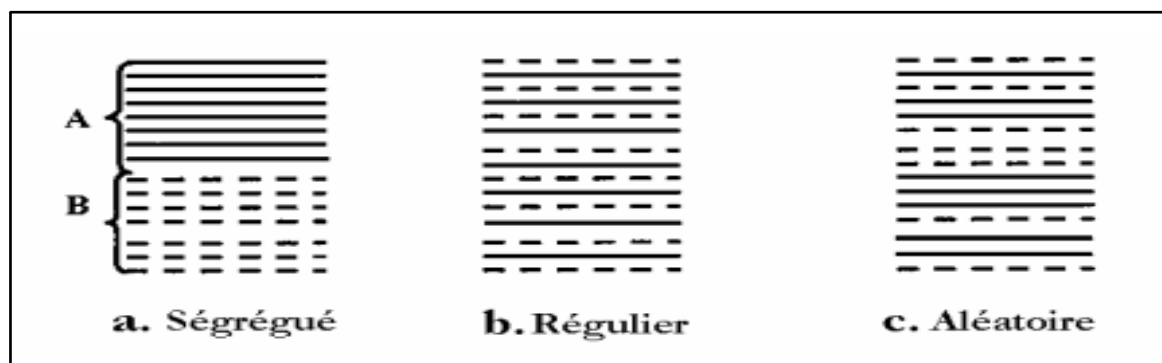


Figure 9 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

3.3.3 L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure 8 [6]. Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction).

En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée.

Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [37].

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise [44]. On distingue trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure. 1.10) :

- (i) **L'espace interfoliaire** : qui sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.
- (ii) **L'espace interparticulaire** : qui séparent les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [45] Dans ce type d'espace, la double couche, qui sera traitée en détail plus loin, peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.
- (iii) **L'espace interagrégat** : correspond à une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche (figure 1.10).

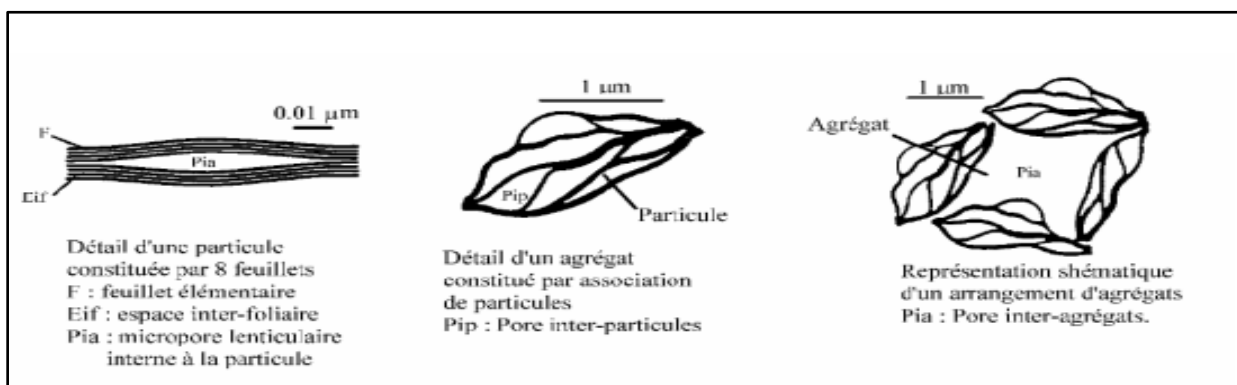


Figure 10 : Les différents types d'espaces poraux

4 Le système bentonite-eau

Les particules de la bentonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets vont contribuer à accentuer les interactions bentonite-eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å [46].

Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite.

Les particules sont séparées les unes des autres par une quantité d'eau, relativement importante, mais elles ne sont cependant pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuille, il se forme des connections entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction entre feuillets [37].

Les particules ainsi connectées forment des agrégats ou des super-agrégats suivant la densité des suspensions. Cette organisation est caractéristique de ce qu'on appelle "milieu granulaire". Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la bentonite hydratée sous le terme de "gel". Ces types de gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Angström (figure 11). L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie [30].

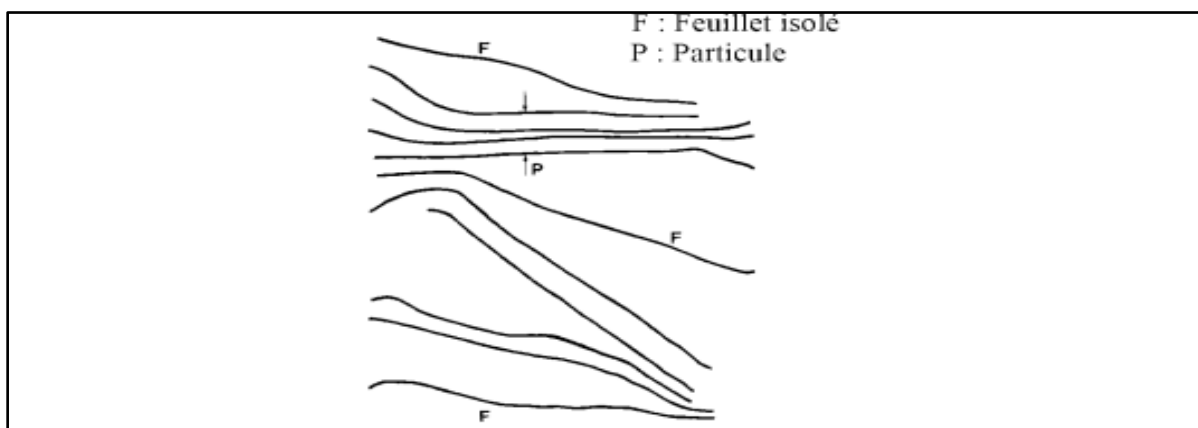


Figure 11 : Représentation schématique de l'état gel

4.1 Dispersion des feuillets

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce comportement est traité en détail par différents auteurs Norrish (1954) [47] ; Swartzen-Allen et Matijevic (1974) [48] ; Van Olphen (1977) [49] ; Luckham et Rossi (1999) [37].

Dans le phénomène de gonflement, on peut distinguer deux échelles différentes : **(i)** une dispersion interparticulaire où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires ; **(ii)** une hydratation interfeuillet où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule [29] [50].

Le phénomène d'hydratation interfeuillelet augmente la distance entre les feuillets (distance basale) comme le montre la figure 1.12. Auparavant, des études par diffraction des rayons X réalisées sur des phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes [51].

En outre, d'autres auteurs ont étudié la montmorillonite et ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6 ; 15,6 ; 18,6 ; 21,6 Å respectivement [42-52-53].

A ce stade et à des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minerai de montmorillonite reste dans un état qu'on qualifie de solide hydraté [34-54]. Lorsque l'insertion de l'eau se poursuit, dans un système de montmorillonite hydratée, au-delà de 4 couches, on parle dans la littérature du processus "de gonflement". Il est principalement dû à la formation, entre feuillets adjacents, de ce qu'on appelle "double couche diffuse" [37-47].

Les distances interfoliaires passent brusquement de 21,6 Å (hydrate à 4 couches d'eau) à 30 Å et au-delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprises entre ces deux valeurs [39-55]. Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite [6].

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Par conséquent, lorsque la cohésion reste élevée, l'hydratation devrait être limitée à quelques couches d'eau. Le cas typique est la montmorillonite-Ca, pour laquelle l'énergie attractive est inférieure à l'énergie cohésive dès l'adsorption de la deuxième couche d'eau. Par contre, dans les systèmes où la cohésion interfeuillet devient très faible devant l'énergie attractive, le nombre de couches d'eau insérées peut devenir très élevé, conduisant, comme dans le cas de la montmorillonite-Na, à la dispersion des feuillets [34-54].

Dans la littérature, on trouve une nomenclature bien spécifique à ces deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit de :

(i) Le gonflement cristallin de la montmorillonite ou, également, du gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs. Dans le cas d'une montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce type de mécanisme. [22-23].

(ii) Le Gonflement osmotique, appelé également gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre". Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre.

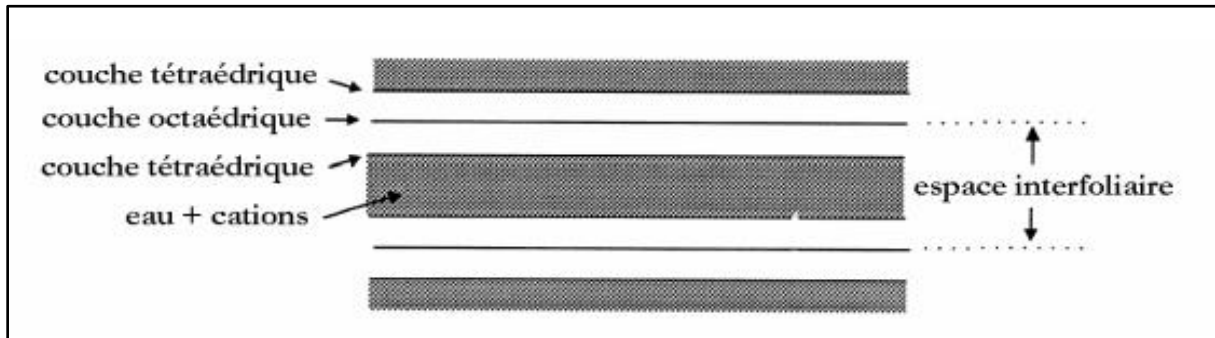


Figure 12 : Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite

4.2 Rôle des cations compensateurs

Le gonflement dépendant du couple matériau-cations compensateurs. Des études ont montré l'existence de deux groupes de cations compensateurs [47-54-42-46] :

- (i) les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont : Na^+ , Li^+ , K^+ et Ag^+ .
- (ii) Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) : Cs^+ , Ca^{++} , Mg^{++} et Ba^{++} .

Norrish (1954) [47] a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant : Na^+ , Li^+ , Ca^{++} , K^+ et Cs^+ . Ce classement est bien logique. Ce n'est que le K^+ qui pose un problème, tantôt il se comporte comme Na^+ et tantôt comme Ca^{++} . Bien après ce travail, Faisandier (1997) [56] a montré que le potassium provoque la formation d'un système hétérogène où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 10 \AA).

4.3 Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite

Il est intéressant d'étudier de près les interactions entre les feuillets et les différents paramètres influant la stabilité colloïdale du système bentonite-eau.

Dans la littérature, le terme colloïde désigne tout système dispersé dont les dimensions varient de 1 à 100 nm. L'utilisation de ce terme n'est cependant pas aussi restrictive ; elle est appliquée pour des structures plus "grossières" résultant d'assemblages d'éléments colloïdaux comme les suspensions argileuses de bentonite qui peuvent avoir une distribution granulométrique de l'ordre du micron [57-58-59].

La stabilité des dispersions des suspensions colloïdales dépend fortement de la charge électrique existant à l'interface entre la particule et le milieu liquide. Les particules

argileuses présentant une charge négative sur leurs surfaces extérieures [60], le scénario "idéal", où les particules argileuses sont dispersées dans l'eau, semble évident. Dans ce cas, les particules se repoussent entre elles à cause des forces électrostatiques. Elles n'ont donc aucune tendance à s'agglomérer et, par conséquent, la suspension demeure stable. Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe, le caractère stable ou instable des suspensions aqueuses de bentonite étant lié à la nature des cations compensateurs et aux dimensions et interactions entre les "doubles couches électriques" existant autour de chaque particule.

4.4 Double couche électrique

La théorie de Gouy - Chapman prévoit une décroissance exponentielle du potentiel électrique ψ en fonction de la distance x (figure 13) suivant l'équation 1.1 :

$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x)$ (I.1)
 et :

$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 RT}{F^2 \sum_{i=1}^n c_i z_i^2}}$ (I.2)

avec ψ_0 : le potentiel à la surface, κ^{-1} : l'épaisseur de la couche électrique, F : constante de Faraday, c_i : la concentration en électrolyte, z_i : la valence des ions, ϵ_0 : la constante diélectrique du milieu, R : la constante des gaz [1atm/mole K] et T : la température absolue [K].

On note que l'expression (I.1) est valable uniquement pour une certaine distance de la surface chargée. Dans ce cas, le potentiel est relativement faible et diminue exponentiellement.

On remarque, à partir de l'expression (I.2), que l'épaisseur de la couche électrique est régie principalement par la concentration en électrolyte de la solution et par la valence des ions présents. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche sera comprimée. Ce phénomène est schématisé sur la figure 13 [37].

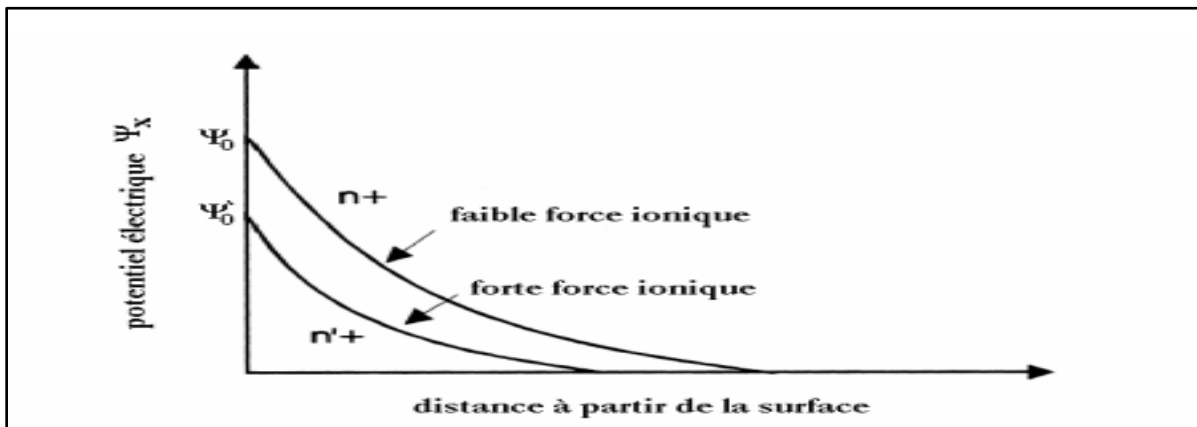


Figure 13 : Représentation schématique de la chute du potentiel de surface ψ_x et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique

Les études qui ont succédé les travaux de Stern (1924) [61] et Grahame (1947) [62] n'ont que peu modifié la modélisation de la couche électronique. La figure I.13 représente une schématisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. Il s'agit d'une reproduction du diagramme proposé par Li et al. (2003) [63] qui a été modifié en tenant compte de la description proposée par Güven et Pollastro (1992) [64].

C'est une représentation de synthèse de la double couche électronique décrite en termes de plans de molécules d'eau et de contre-ions.

On remarque aussi sur la figure 14, la présence des charges négatives à la surface d'une particule argileuse affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et l'eau. Il en résulte une augmentation de la concentration en contre-ion près de la surface ainsi que l'apparition d'une double couche électrique autour de chaque particule.

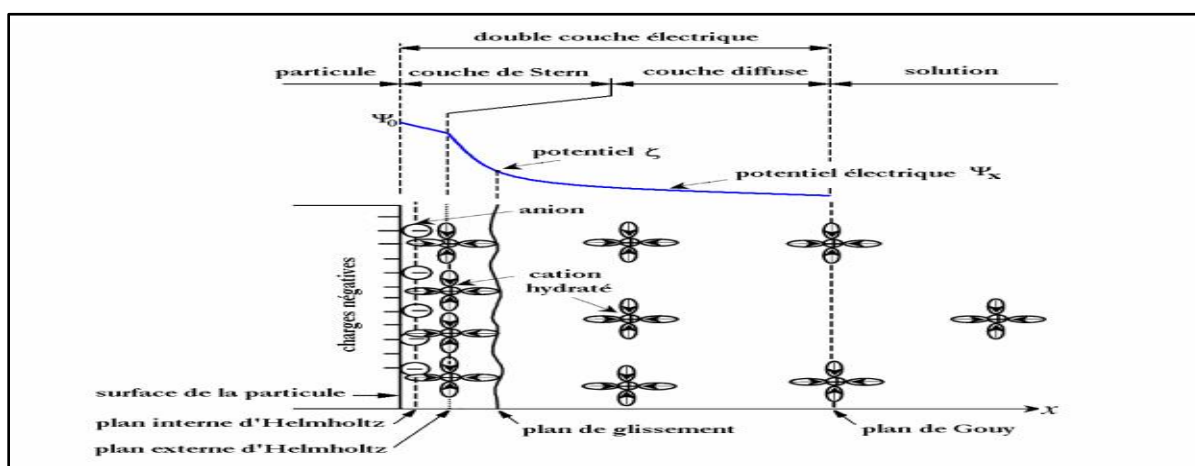


Figure 14 : Sémantisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule.

La couche de liquide qui entoure la particule peut donc être modélisée sous la forme de deux couches :

(i) La première couche correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des ions solidement liés à cette dernière. Cette couche de cations immobiles liés à la surface est appelée couche de Stern.

(ii) La seconde est plus mobile et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires (couche diffuse) [37-64].

La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan externe de Helmholtz. Le plan qui suit est le plan de cisaillement ou encore plan de glissement [64-65].

L'ensemble de la couche de Stern et la couche diffuse constitue la double couche électrique de la particule en suspension. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule.

Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations va créer un potentiel électrique. Nous avons représenté schématiquement l'évolution de la concentration en ions, et celle du potentiel électrique, en fonction de la distance à la surface de la particule sur la figure 14 [64-63].

Le potentiel électrique vaut ψ_0 à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan de glissement est appelée "potentiel Zêta". C'est la seule valeur accessible expérimentalement (zêtamètre). Dans la pratique, on confond souvent le potentiel ζ (localisé au niveau du plan de glissement) avec le potentiel de Stern (ψ_s) qu'on localise au plan externe de Helmholtz (figure 14) [26-37-66].

Au-delà du plan de Helmholtz, le potentiel électrique décroît exponentiellement selon la théorie de Gouy (1910)-Chapman (1913) [67-68]. A une distance infinie du feuillet, le potentiel électrique peut s'annuler pour que l'électroneutralité soit respectée dans la solution.

Du point de vue pratique, c'est au potentiel zêta qu'on s'intéresse le plus (coulomb/m²). À l'inverse d'autres caractéristiques physiques (forme, taille, surface spécifique) ou chimiques (formule, ...), le potentiel zêta n'est pas figé. Il présente la particularité de varier en fonction de l'environnement de la particule. Dans la littérature [37], ce potentiel électrique est lié au plan de glissement (figure 14).

Lorsque la particule bouge dans le milieu (sous l'influence d'un flux provoqué ou du mouvement Brownien), on considère que la structure de la couche de Stern restera stable. C'est au niveau du plan de glissement que les particules interagissent réellement entre elles et c'est à ce niveau que l'on mesure le potentiel zêta. En fait, la littérature propose des articles très divergents concernant la position du plan de glissement (plan du potentiel zêta) dans la couche diffuse du colloïde.

Le point de vue général est que la position du potentiel zêta est limitée dans la double couche diffuse et est très près du plan externe de Helmholtz (appelé aussi plan de Stern) [63]. Récemment, Li et al. (2003) [63] ont mis en cause cette définition en se basant toujours sur la théorie de Gouy - Chapman mais également sur des résultats expérimentaux de la littérature. D'après ces auteurs, la position réelle du potentiel zêta est limitée dans la couche diffuse sur le plan de Gouy (figure 14).

4.5 Bilan des forces d'interactions entre particules

Les forces d'attraction, de répulsion et de friction interparticulaires en milieu aqueux sont les composantes de base du comportement mécanique, macroscopique, des suspensions colloïdales. Nous reprenons ici l'inventaire réalisé par Güven et Pollastro (1992) [64] et résumé par Besq (2000) [65] et Leyama (2001) [69] dans le cadre de la compréhension des différents types d'interactions entre les feuillets de smectites :

- Mouvement Brownien et diffusion: ce type de mouvement est caractéristique de l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide. Ce phénomène est issu de l'agitation thermique des molécules du fluide qui entrent en collision avec les particules solides.
- Forces de répulsion de Born : elles apparaissent lorsque les particules sont séparées par de courtes distances (de l'ordre de 0.1 nm). Elles résultent de l'impossibilité

de recouvrement des nuages électroniques et ont pour rôle d'empêcher un contact trop étroit entre les particules et, de ce fait, génèrent un potentiel d'interaction assez important.

- Forces de van der Waals: ces forces attractives résultent des fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique à l'intérieur et autour des particules. Elles sont liées aux interactions entre dipôles fluctuants. Même les atomes ou les molécules non polaires possèdent un dipôle instantané créé par le mouvement des électrons. Ce dipôle génère un champ électrique qui polarise n'importe quel atome environnant devenant alors un dipôle induit. L'interaction entre ces deux dipôles crée une force attractive instantanée dont la moyenne temporelle n'est pas nulle.
- Forces osmotiques (répulsion de la double couche): ce sont les forces de répulsion provenant du rapprochement de deux surfaces chargées de même signe (leur double couche est de même signe également). Les principaux paramètres de cette force sont le potentiel de surface (ψ_0), la concentration en électrolyte et la valence des ions. L'énergie répulsive définie par ces paramètres conduit à une barrière d'énergie limitant l'agrégation des particules.
- Forces de solvatation et d'interactions stériques : puisque les modèles classiques utilisés pour décrire les forces de van der Waals et les forces osmotiques ne tiennent pas compte de la taille des molécules du solvant et donc, de la nature discrète du milieu de séparation des particules aux courtes distances, le solvant (par exemple l'eau dans notre étude) ne peut être considéré simplement comme une phase continue. Par sa structure spécifique et ses propriétés, l'eau interagit spécifiquement avec la surface et les ions (effet stériques et physicochimiques) [64] .

La courbe force-distance entre deux particules résulte de la combinaison de toutes les forces précitées. Elle permet de connaître les conditions de stabilité ou d'agrégation irréversible.

4.6 Types d'associations des particules

A la différence d'autres particules en suspension qui adoptent soit un état aggloméré soit un état dispersé, les particules de bentonite présentent un comportement plus complexe et aucune théorie reliant les interactions inter-particulaires à la structure de la suspension ne fait l'unanimité [6].

Dans la littérature, on considère deux paramètres décisifs pour définir le type et la force d'association et, par conséquent, la formation du gel. Ces paramètres sont la concentration des particules argileuses et la salinité du milieu [37].

En terme de concentration d'argile et lorsque cette dernière est faible (suspension très diluée), les particules de bentonite ne se présentent pas associées. Cet état stable est expliqué par l'absence d'interaction entre les particules car les doubles couches électroniques des feuillets se repoussent mutuellement. La dispersion stable, correspondant à un minimum d'énergie libre, se présente sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires [70]. Pour de plus fortes concentrations en argile, trois différentes formes d'association des particules peuvent prendre place lors de la floculation de la suspension. Ces différents modes d'organisation ont été décrits par Van Olphen (1964) [71] . Ils sont reproduits schématiquement sur la figure 15.

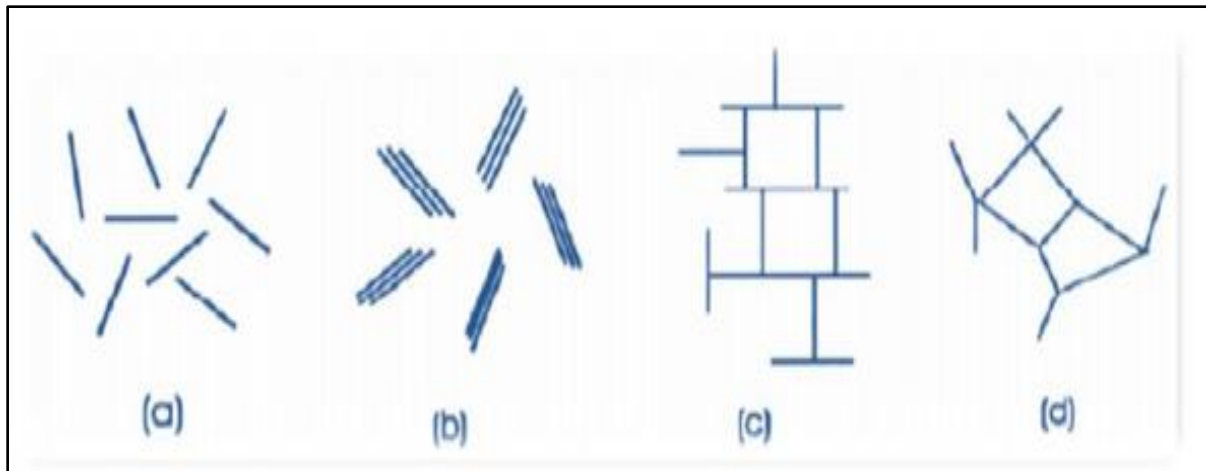


Figure 15 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord [Van Olphen (1964)]

Pour avoir un ordre de grandeur en termes de concentration où une suspension de bentonite peut former un gel, on cite le travail de Darley et Gray (1988) [72]. Ces auteurs ont montré qu'à des concentrations de montmorillonite sodiques supérieures à 3%, la floculation des feuillets et des particules primaires peut entraîner la formation d'un gel tridimensionnel. De nombreux auteurs se sont intéressés alors à ce phénomène pour la nature des interactions entre particules et la structure de la suspension lors du gel. Cependant, aucune théorie ne semble encore unanimement acceptée [6].

Sur la figure I.15, Van Olphen (1964) [71] a distingué quatre différents modes d'association de particules argileuses :

a) Etat dispersé : c'est le cas d'une argile très diluée.

b) Organisation face à face : elle est due aux interactions des doubles couches électriques de deux feuillets. Elle peut entraîner l'agrégation des feuillets lorsque les deux doubles couches coalescent et que les feuillets ne sont plus séparés que par une couche médiane de cations positifs. Ce type d'association peut conduire à l'obtention d'agrégats de feuillets parallèles distants de moins de 20 Å [73]. Dans ce cas, les unités structurales pouvant s'associer pour former un gel sont moins nombreuses du fait que la surface d'interaction entre l'argile et la solution diminue [37].

c) Organisations bord-face .

d) bord-bord : les bords des feuillets de montmorillonite sont des liaisons rompues de silice et d'alumine. Ils présentent un caractère amphotère, c'est à dire que selon le pH de la solution, ils peuvent être chargés positivement ou négativement. Sous certaines conditions de pH, les bords des feuillets et les faces présentent des polarités opposées et développent des forces électrostatiques attractives. Elles permettraient la construction d'organisations de type "château de cartes". Cette organisation permet de piéger beaucoup plus d'eau que l'agrégation face-face et conduit à une structure continue similaire à un gel [37-49].

Dans la littérature, l'organisation en "château de cartes", avancée pour expliquer le gel des suspensions de smectite, ne fait pas l'unanimité [37]. D'autres théories sur les modes d'association des particules conduisant au gel ont été développées. La théorie du château de cartes présente deux principales limites, liées à l'existence controversée des interactions bord-face. La première de ces limites est la faible probabilité de la prédominance d'une interaction bord-face sur la répulsion face-face étant donné la faible surface des bords par rapport aux faces dans le cas de la montmorillonite [74].

L'autre limite de cette théorie est liée au fait qu'elle décrit le gel à des valeurs élevées de pH, valeurs pour lesquelles les charges portées par les bords et les faces des feuillets sont négatives. Pour expliquer la structure conduisant au gel sans se baser sur le modèle château de carte, Callaghan et Ottewill (1974) [74] attribuent la formation du gel à des interactions répulsives à grandes distances entre les doubles couches électriques. Ces propos ont été renforcés par le travail de Rand et al. (1980) [75] qui n'ont pas observé d'association bord-face pour des gels formés de montmorillonite à des valeurs de pH supérieures à 4, ce qui écarte l'hypothèse d'association en château de carte. Par contre, ces auteurs ne remettent pas en question l'existence des interactions bord-bord.

Selon Norrish (1954) [47], ces bords de feuillets sont des zones qui présentent un potentiel électrostatique minimal, ce qui favorise la floculation. M'Ewen et Pratt (1957) [76] utilisent cette explication pour proposer une structure en trois dimensions où les feuillets sont liés par les bords et où les faces se repoussent. Cette structure, présentée sur la figure I.16 (a) permet, selon ces auteurs, de retenir une grande quantité d'eau (à base d'interactions bord-bord) et de valider les résultats expérimentaux observés en gonflement.

A côté de cela, d'autres auteurs, tels Vali et Bachmann (1988) [77] défendent le modèle de bandes initialement proposé par Weiss et Frank (1961) [78]. A partir d'observations en microscopie électronique et de caractérisations rhéologiques, l'existence d'un réseau tridimensionnel d'agrégats en forme de feuillets a été mise en évidence.

Ces agrégats seraient composés de feuillets agglomérés par des interactions face-face mais avec un recouvrement partiel de leurs surfaces respectives. La flexibilité des feuillets permet dans ce cas d'obtenir un réseau tridimensionnel. Ce type d'organisation est représenté schématiquement sur la figure 16 (b).

En même temps, Brandenburg et Lagaly (1988) [79] ont confirmé la probabilité de l'existence d'une telle structure pour des pH alcalins, mais ils n'ont pas remis en cause l'existence de la structure en château de cartes pour des valeurs de pH acides.

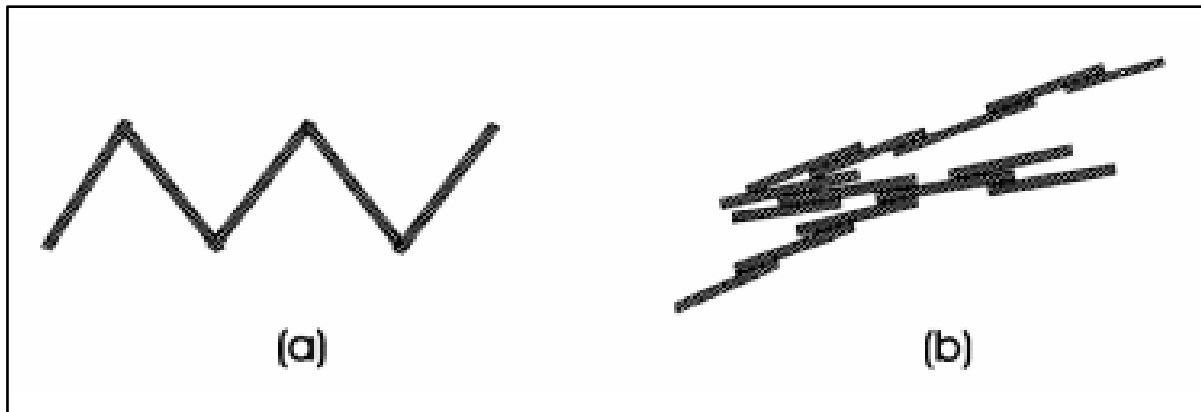


Figure 16 : Représentation schématique a) de l'organisation proposée par M'Ewen et Pratt (1957) ; b) en deux dimensions du "modèle de bandes" proposé par Weiss et Frank (1961)

Keren et al. (1988) [80] proposent encore une autre structure basée sur des interactions face-face pour représenter les gels à des pH qui ne permettant pas les interactions bord-face. Tout comme dans le modèle de bandes, la flexibilité des feuillets y joue un rôle important. Au lieu de proposer un recouvrement partiel des feuillets, ils proposent, à partir de l'hétérogénéité de répartition des charges à la surface des feuillets, un modèle postulant l'existence de zones ponctuelles non chargées à la surface du feuillet où les forces de répulsion entre feuillets ne s'exerceraient pas.

Keren et al. (1988) [80] ont également déterminé les valeurs critiques de floculation de 0,1% de Na-montmorillonite en suspension aqueuse à différentes valeurs de pH. Ils ont trouvé pour 10, 13, 31 et 44 mol/l de NaCl, les valeurs de pH de 5, 7,5, 8,5 et 9,8, respectivement. Les auteurs ont détecté un volume de gel relativement important pour une suspension de Na-montmorillonite diluée (0,1%) à un pH~9,8.

D'après ces auteurs, cela indique l'existence d'une structure tridimensionnelle ouverte, où l'association de type face-face est prédominante. Dans ce cas, la capacité pour emprisonner plus d'eau entre les couches de montmorillonite est plus importante que pour des faibles valeurs de pH où les associations bord-bord et bord - face règnent.

Concernant la structuration des suspensions de montmorillonite, De Kretser et al. (1998) [81] concluent à une orientation aléatoire des feuillets en association bord-bord lors de la floculation et en association face-face lors de l'agrégation. Selon eux, l'association bord-face ne se produit pas.

Pignon et al. (1998) [82] ont caractérisé, en combinant différentes techniques d'analyse, la structure de gel de kaolinite à différentes échelles. Ils ont montré l'existence de zones organisées de quelques dizaines de nanomètres qui se combinent pour former des agrégats denses de tailles microniques. A plus grande échelle, ces agrégats microniques sont liés et forment une structure tridimensionnelle continue, qui présente un comportement fractal et qui donne à ces gels leur structure.

L'approche fractale de cette structure multi échelle est représentée schématiquement sur la figure 17. Ces auteurs ont montré qu'aux alentours de la transition sol-gel, c'est-à-dire entre un taux volumique de 0,35 et 0,56 % pour la kaolinite, le gel adopte une structure fibreuse et, pour des concentrations supérieures, au-dessus de 1,2 % en volume, la

structure du gel est hétérogène et comporte des zones denses et des zones moins denses en agglomérats.

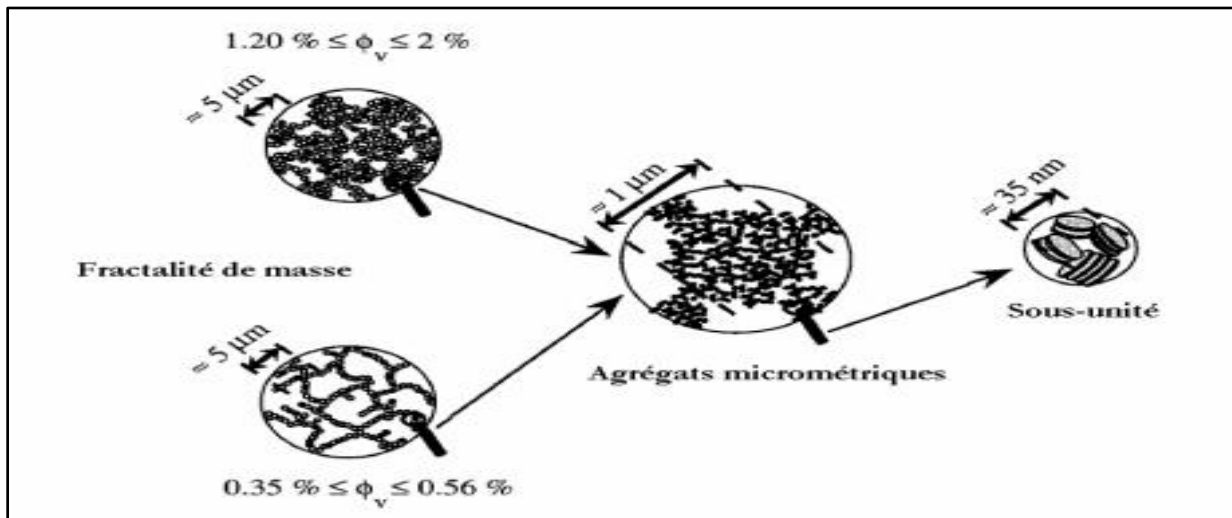


Figure 17 : Représentation schématique multi-échelle de la structure fractale des gels de kaolinite, d'après [Pignon et al. (1998)]

En faisant référence à des travaux récents [83-84-85-86-87-88-89-90] et pour des pH élevés, on peut adopter l'hypothèse de la formation d'une structure tri-dimensionnelle ouverte, où les liaisons face-face sont favorisées.

5 La bentonite dans le monde

Les réserves mondiales de la bentonite sont de millions de tonnes et les plus grandes réserves sont situées aux USA avec une réserve de 13 million de tonnes. Environ 90% de la production mondiale de bentonite est concentrée dans 22 pays: Arménie, Australie, Azerbaïdjan, Biélorussie, Bulgarie, République tchèque, Allemagne, Grèce, Italie, Japon, Kazakhstan, Kirghizistan, Mexique, Moldavie, Russie, Afrique du Sud, Tadjikistan, Turquie, Turkménistan, Ukraine, États-Unis et Ouzbékistan [91]

Le tableau 4 représente les principaux pays producteurs des bentonite dans le monde, pour la période 2013 – 2017 [92].

Tableau 4 : Production mondiale de la bentonite : 2013-2017 [92]

Pays	2013	2014	2015	2016	2017
Armenia					
Bentonite	15 387	798	1 592	5 543	11 724
Azerbaijan					
Bentonite	91 958	76 512	56 825	49 328	225 288
Bosnia & Herzegovina					
Bentonite (a)	18 808	80 952	67 261	102 858	92 344
Bulgaria					
Bentonite	—	41 100	61 600	37 100	54 100
Cyprus					
Bentonite	158 386	140 174	127 036	117 184	95 593
Czech Republic					
Bentonite	226 000	301 000	369 000	374 000	254 000
Denmark					
Bentonite	56 355	66 388	54 272	66 278	69 594
France					
Bentonite	23 111	11 607	36 403	42 567	24 497
Germany					
Bentonite	358 844	394 657	393 000	393 000	416 000
Greece					
Bentonite	1 000 000	1 011 480	1 123 320	883 220	1 087 800
Attapulgite	32 400	45 000	108 000	44 500	54 280
Hungary					
Bentonite	7 397	10 463	11 290	16 006	* 16 000
Italy					
Bentonite	20 129	20 658	12 840	45 978	72 756
Macedonia					
Bentonite	18 520	11 691	9 012	1 968	912
Poland					
Bentonite	1 050	1 000	450	1 000	—
Romania					
Bentonite	24 127	18 583	19 355	26 758	33 777
Russia					
Bentonite	* 460 000	* 460 000	497 900	589 000	* 590 000
Slovakia					
Bentonite	184 000	205 000	205 000	158 000	226 082
Slovenia					
Bentonite	143	199	232	182	147
Spain					
Bentonite	102 726	105 627	100 604	155 038	177 565
Attapulgite	26 764	26 798	26 188	28 809	58 952
Sepiolite	599 352	555 581	524 915	518 699	482 550
Turkey					
Bentonite	622 872	1 088 444	3 134 911	1 744 912	1 481 617
Sepiolite	59 426	53 110	28 804	56 038	15 624
Ukraine					
Bentonite	* 219 000	* 219 000	* 219 000	* 219 000	* 219 000
Algeria					
Bentonite	27 670	31 510	34 100	37 200	* 37 000
Angola					
Fuller's earth	98 084	* 98 000	* 98 000	* 98 000	* 98 000
Egypt					
Bentonite (b)	2 523	3 615	* 4 500	* 3 600	* 2 000
Kenya					
Bentonite	80	110	* 110	* 110	* 110
Morocco					
Bentonite	105 240	98 757	92 290	103 266	174 546
Fuller's earth (c)	59 000	73 500	* 84 570	* 80 000	* 80 000
Mozambique					
Bentonite	93	739	350	322	285
Senegal					
Attapulgite	234 600	191 400	188 400	172 300	165 900
South Africa					
Bentonite	177 187	169 591	163 696	148 742	165 141
Attapulgite	21 233	18 376	18 280	16 374	18 333

Pays	2013	2014	2015	2016	2017
Canada					
Bentonite (d)	3 451	2 083	583	468	* —
Cuba					
Bentonite	335	700	500	389	589
Guatemala					
Bentonite	18 377	38 368	31 582	18 081	20 562
Mexico					
Bentonite	826 887	519 625	294 236	109 176	148 475
Fuller's earth	306 507	245 147	108 215	111 713	110 860
USA					
Bentonite (e)	4 350 000	4 800 000	4 010 000	* 3 600 000	* 3 700 000
Fuller's earth (e)	1 990 000	1 990 000	1 930 000	1 680 000	* 1 700 000
Argentina					
Bentonite	262 895	* 225 000	* 200 000	193 619	* 200 000
Bolivia					
Bentonite	182	886	1 023	525	* 800
Brazil					
Bentonite	403 351	405 169	517 607	* 500 000	* 500 000
Chile					
Bentonite	3 313	1 083	1 434	1 288	1 584
Colombia					
Bentonite	9 056	* 9 000	* 9 000	* 9 000	* 9 000
Peru					
Bentonite	47 743	37 375	21 341	19 410	756
Uruguay					
Bentonite	8 974	7 800	4 250	6 650	6 640
Burma					
Bentonite (f)	* 1 000	—	700	600	600
China					
Bentonite	* 4 500 000	* 5 000 000	* 5 600 000	* 5 600 000	* 5 600 000
India					
Bentonite (f)	* 1 305 000	* 1 371 000	* 1 457 000	* 1 745 000	* 1 700 000
Fuller's earth (f)	* 5 600	* 5 600	* 5 600	* 5 600	* 5 600
Indonesia					
Bentonite	* 6 000	* 6 000	* 6 000	* 6 000	* 6 000
Iran					
Bentonite (g)	502 155	403 008	418 840	842 421	* 800 000
Iraq					
Bentonite	6 288	* 6 300	* 6 300	* 6 300	* 6 300
Japan					
Bentonite	* 420 000	* 420 000	* 420 000	* 420 000	* 420 000
Korea (Rep. of)					
Bentonite	80 188	71 850	78 439	63 834	47 306
Fuller's earth	51 309	54 001	87 094	81 688	115 568

Fuller's earth (b)	4 259	6 397	8 005	13 740	18 185
Philippines					
Bentonite	3 329	3 369	3 477	3 361	2 620
Thailand					
Bentonite	150 000	—	—	—	—
Uzbekistan					
Bentonite	* 40 000	* 40 000	* 40 000	* 40 000	* 40 000
Australia					
Bentonite (b)	* 105 900	* 66 300	* 70 600	* 91 500	* 117 000
Fuller's earth	10 543	10 176	16 216	12 200	11 871
New Zealand					
Bentonite	762	* 750	* 750	* 750	* 750
World total bentonite	17 000 000	18 000 000	20 000 000	18 600 000	18 900 000
World total fuller's earth (a)	3 500 000	3 400 000	3 200 000	2 900 000	2 900 000

6 Les principaux usages industriels de la bentonite

La bentonite est l'un des minerais industriels les plus utiles et employée intensivement pour beaucoup d'applications (Figure 18) [93]. Le vaste d'application technologique des bentonites est dû à plusieurs facteurs comprenant la composition minéralogique, chimique, les propriétés physiques et chimiques de l'ensemble et la distribution granulométrique (capacité d'échange cationique (CEC), la surface spécifique, les dimensions et les formes des particules, la cristallinité) [94].

Leur utilisation est alors soumise à des règles et chaque domaine a ses propres exigences au niveau des capacités d'adsorption, des propriétés mécaniques (viscosité, seuil, thixotropie) et des critères minéralogiques (présence de minéraux non argileux, polymères, surfactants). Les propriétés souhaitées et les niveaux d'exigence varient d'une industrie à une autre. Le cadre de cette thèse, nous ne donnerons que quelques - unes des applications des minéraux argileux de types « *smectites* ».

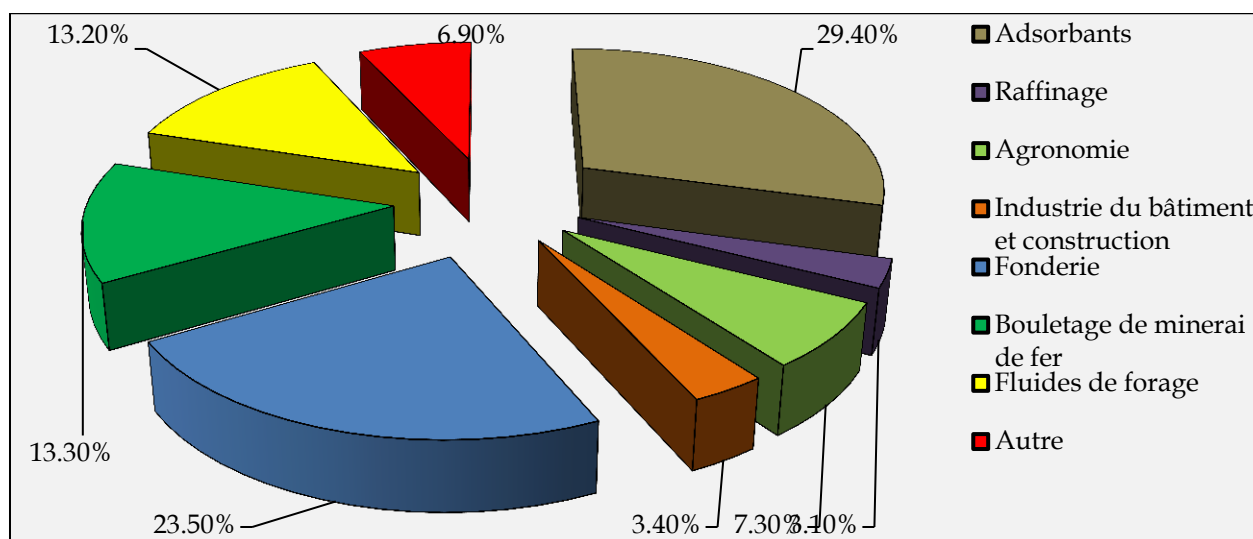


Figure 18 : Domaines industriels d'utilisation des bentonites [93]

6.1 La bentonite dans les boues de forage

Le plus grand utilisateur de la bentonite est l'industrie pétrolière, où il est employé comme composant "viscosifiant" dans les boues de forage. Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences des puits pétroliers, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) et l'évacuation des déblais .

Lors d'un forage, la boue bentonitique est injectée sous pression à l'intérieur de la tige de forage puis remonte le long des parois du forage. Sur son passage, la boue va tout d'abord lubrifier la tête de forage puis englober les cuttings afin de faciliter leur extraction et enfin déposer une pellicule stabilisatrice sur les parois. Lors d'un arrêt temporaire des travaux, la boue se gélifie et les cuttings sont maintenus en suspension, évitant ainsi leur sédimentation. Lors de la reprise, la boue se fluidifie et les travaux reprennent. Si les pertes en circulation ne sont pas trop importantes, la boue utilisée est recyclée puis éventuellement ré-injectée dans le forage. L'ajustement des propriétés de la boue peut, dans certaines conditions, permettre de colmater les pertes.

6.2 La bentonite dans l'environnement

La forte capacité d'échange cationique (CEC) et leur pouvoir d'adsorption font que les bentonites sont utilisées comme matière de dépollution pour traiter des milieux contaminés par divers composés organiques, des hydrocarbures ou des huiles, ainsi que des eaux contaminées par des métaux lourds (mercure, nickel, zinc, cadmium, argent, plomb, cobalt ou chrome). Elles sont aussi employées pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers, les déchets toxiques et radioactifs .

6.3 La bentonite en génie civil

La bentonite est également utilisée dans les techniques de génie civil, particulièrement dans l'étanchéité des édifices, la construction de digues, la pose de canalisations, l'édification de tunnels, l'injection de vides souterrains.

6.4 La bentonite en fonderie

La bentonite de fonderie sert à la préparation des moules en fonderie. Cette application est liée à l'arrivée des sables qualifiés de synthétiques sur le marché. Ce sont essentiellement des sables de silice auxquels on mêle une argile sodique dans une proportion de 4 à 6 %. Cette proportion peut varier considérablement et peut atteindre 10 à 15 % pour les moulages à pression. La pénétration de ce secteur par les bentonites est un développement qui s'accroît. Aux États-Unis, le sable de fonderie est le premier marché pour les bentonites non-gonflantes et le troisième en importance pour la bentonite du type Wyoming .

6.5 La bentonite dans l'industrie agro-alimentaire

Les bentonites sont utilisées dans le domaine agro-alimentaire comme agent de texture dans la fabrication de divers aliments pour animaux. Elles servent aussi pour la filtration des bières, la clarification des boissons (eaux, vins) ainsi que celle des huiles alimentaires d'origine végétales et minérales.

6.6 La bentonite dans l'industrie de papier

La bentonite est utilisée pour améliorer l'efficacité de la conversion de la pâte en papier, ainsi que pour l'amélioration de la qualité du papier en empêchant l'agglomération des particules de caoutchouc. En raison de sa propriété absorbante, la bentonite offre également des propriétés de désencollage utiles pour le recyclage du papier.

6.7 La bentonite dans l'industrie de céramiques

La connaissance des propriétés rhéologiques des céramiques (mélanges d'argile, de quartz et de feldspath) est indispensable pour permettre l'écoulement et la conservation de la forme acquise. La bentonite permet également de maintenir des mélanges de particules assez grossiers en suspension dans les émaux.

6.8 La bentonite dans l'industrie des peintures

Dans l'industrie de la peinture, la bentonite est utilisée pour épaissir les liquides. L'écoulement de la peinture doit être suffisant pour permettre une bonne couverture et doit pouvoir se structurer en gel dès l'arrêt du cisaillement. En effet la durée de séchage des peintures (liée à la thixotropie) doit être ni trop courte sous peine de conserver les marques de pinceau, ni trop longue, puisqu'elle entraînerait des coulures.

6.9 Autres utilisations

Plusieurs autres applications sont ouvertes aux bentonites, comme charge minérale dans les engrais, les insecticides et pesticides, les aliments de bétails laques, les polymères, en agriculture, et comme décoloration des huiles...etc.

7 Les applications pharmaceutiques et cosmétiques

7.1 L'argile et la bentonite dans la pharmacie : une histoire [95]

L'argile a été employé dans le domaine médical, pharmaceutique et cosmétiques depuis longtemps. D'après la littérature, les humains utilisaient des argiles à des fins thérapeutiques, en tant que matériau pour soigner les plaies, soulager les irritations, comme méthode de nettoyage de la peau, ainsi que leur utilisation pour l'inhibition de l'hémorragie.....etc.

Dans l'Égypte ancienne, les docteurs du pharaon utilisaient la terre de Nubie (Nord du Soudan) comme agent anti-inflammatoire pour guérir les plaies cutanées et les maladies internes et pour préserver la momification.

De plus, Cléopâtre (reine d'Égypte) utilisait la boue de la mer Morte à des fins esthétiques.

À l'époque grecque antique, les matériaux à base de boue étaient utilisés comme cataplasmes antiseptiques pour soigner les affections cutanées, pour les cicatrises et pour soigner les morsures de serpents.

7.2 Utilisations modernes de la bentonite dans l'industrie pharmaceutique et cosmétiques [96- 97 - 98 - 99 - 100 – 101 – 102 - 103 – 104 -105 – 106 – 107 – 108]

L'utilisation de minéraux argileux dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques a été décrite par beaucoup d'auteurs (Bolger, 1995; Carretero, 2002; Cerri et al., 2004; López Galindo and Viseras, 2004; Love, 2004; Carretero et al., 2006; Droy-Lefaix and Tateo, 2006; Carretero and Pozo, 2007, 2009, 2010)

En effet, grâce à leurs propriétés fondamentales pour lesquelles sont leur surface spécifique élevée (SSA), leur adsorption capacité (vis-à-vis des ions ou des molécules), capacité d'échange de cations (CEC), caractéristiques rhéologiques favorables, thixotropie et propriétés colloïdales, capacité de gonflement, dispersivité, plasticité, inertie chimique, toxicité faible ou nulle pour le patient, et à faible coût, les minéraux argileux et les bentonites particulièrement sont utilisés dans les produits pharmaceutiques sous forme :

7.2.1 Excipients

Les excipients pharmaceutiques, nommés également "véhicules" ou "adjuvants", sont des substances inactives par elles-mêmes, mais qui facilitent l'administration et la conservation du principe médicamenteux.

Une des qualités principales recherchées pour un excipient est son inertie; en effet, il doit être dans la mesure du possible, inerte vis-à-vis des principes actifs, des

matériaux de conditionnement et de l'organisme.

Néanmoins, il est primordial de noter qu'un tel adjuvant peut modifier de façon importante l'activité d'un principe actif; d'où, très souvent, la nécessité de refaire des essais cliniques après un changement d'excipient.

Les argiles bentonitiques sont considérées comme des matériaux essentiellement non toxiques et non irritants aux niveaux utilisés dans les excipients pharmaceutiques et sont incluses dans le « **Guide des ingrédients inactifs** » publié par la Food and Drug Administration (FDA). Ce guide contient tous les ingrédients inactifs présents dans les produits pharmaceutiques approuvés (ou approuvés sous condition) commercialisés pour un usage humain.

7.2.2 Utilisation des argiles en tant que substances actives [96- 97 - 98 - 99 - 100 – 101 – 102 - 103 – 104 -105 – 106 – 107 – 108]

- **Antidiarrhéiques**

Les antidiarrhéiques sont généralement classés en quatre groupes; antipéristaltiques adsorbants, antisécrétoires et enzymes digestives .

Les minéraux argileux sont également utilisés en pharmacie en raison de leur activité biologique, à la fois dans le traitement des maladies gastro-intestinales et topiques. De plus, ils sont utilisés dans le traitement de certaines maladies beaucoup plus spécifiques.

En particulier; la bentonite est également efficace dans le traitement de la diarrhée infectieuse car elle réduit la durée et la fréquence des selles liquides par des mécanismes tels que l'absorption d'eau et d'électrolytes dans l'intestin, la diminution de la mucolyse causée par les bactéries et protection de la surface luminale contre les bactéries pathogènes .

De plus, certains auteurs ont décrit l'utilisation de la smectite dans le traitement de la diarrhée aiguë, bien que cette argile n'est actuellement pas recommandée à cet effet [96-98]. Au contraire, Carretero [6] a récemment illustré l'utilisation de la smectite Na⁺ comme laxatif osmotique, bien qu'aucune preuve expérimentale ne soutienne cette affirmation.

- **Anti-inflammatoire et antiseptique**

L'argile bentonitique est utilisée dans des poudres à épousseter pour calmer l'irritation et empêcher la rugosité, ainsi utilisée pour des symptômes mal de la gorge, notamment une amygdalite, une pharyngite et une stomatite, et est responsable de l'adsorption des déchets.

Les mélanges de kaolin - bentonite – palygorskite ont été proposés pour être utilisés comme pansement pour le traitement des blessures à la peau, en particulier les brûlures [109].

La kaolinite est appliquée topiquement sous la forme d'un paoutcipe de kaolin pour réduire l'inflammation [110]. Enfin, pâtes de kaolin et salicylique les acides sont appliqués comme anti-inflammatoires percutanés dans le traitement de la douleur et de la tendinite musculaires.

es argiles fibreuses (benonite , kaolinite,,,)etc) sont également utilisées dans le traitement des inflammations aqueuses, adsorbant la fraction aqueuse et conservent probablement également la fraction protéique de l'inflammation. Ils sont probablement capables de conserver efficacement des toxines et des bactéries comme ce produit dans le tractus gastro-intestinal.

- **Certaines applications topiques**

L'utilisation de minéraux argileux en tant qu'activités de formes posologiques topiques (crèmes, lait et poudres) a été proposée sur la base de la capacité d'adsorber efficacement d'une variété de substances indésirables, notamment des graisses, des exsudations cutanées et des agents externes tels que les toxines bactériennes [114]. Cependant, les minéraux d'argile dans de telles formulations sont normalement utilisés comme excipients, c'est-à-dire que des substances auxiliaires destinées à maintenir la dose du principe actif dans la zone à traiter en augmentant la viscosité du système. De plus, ils ont la capacité de promouvoir l'adhésivité de la peau et maintenir une concentration élevée de médicament à proximité de la peau traitée.

7.2.3 Utilisation comme formes posologiques liquides et semi-solides

Les argiles sont utilisées comme un agent de suspension dans des mélanges complexes de composants pour empêcher la sédimentation et la séparation de certains médicaments liquides et pour maintenir les composés en suspension et uniformément répartis.

Les systèmes dispersés ont une variété d'applications à la fois dans les domaines pharmaceutiques et cosmétiques, y compris les produits liquides (suspensions et émulsions) et semi-solides (pommades, pâtes, crèmes, gels et mousses rigides).

Dans ces systèmes, une phase discontinue ou interne est dispersée dans un milieu appelé véhicule ou phase externe (Russel et al., 1995), et les deux phases peuvent être solides, liquides ou gazeuses. Les systèmes de dispersion solide dans liquide (suspensions grossières et dispersions colloïdales) et liquide dans liquide (émulsions) sont thermodynamiquement instables et les phases ont tendance à se séparer avec le temps, ce qui nécessite une rhéologie précise et les contrôles de stabilité.

7.2.4 Interactions médicamenteuses

L'absorption de nombreux médicaments oraux est réduite par la co-administration d'agents gastro-intestinaux à base d'argile (antidiarrhéiques, antiacides) ou par la présence de stabilisants à base d'argile dans les formulations liquides, de sorte que l'intervalle d'administration entre ces préparations et d'autres substances actives doit être aussi long que possible. En particulier, l'absorption de la promazine diminuait lorsque le médicament était administré en association avec des mélanges antidiarrhéiques contenant de la palygorskite . Depuis ces études, de nombreux auteurs ont rapporté une diminution de la biodisponibilité de plusieurs médicaments due à la co-administration avec le trisilicate de magnésium et la palygorskite

7.2.5 Utilisation en cosmétique [96- 97 - 98 - 99 - 100 – 101 – 102 - 103 – 104 -105 – 106 – 107 – 108]

Les soins cosmétiques et thérapeutiques par les argiles bentonitiques sont connus depuis longtemps. Car elles ont l'avantage d'être très absorbantes, et sont abondantes sous plusieurs formes : poudre, pâte, morceaux, gélules, les bentonites sont utilisées dans les produits cosmétiques comme :

- **Crèmes**

La bentonite est un composé complexe de minéraux tels que le silicium, le magnésium, le zinc, le calcium, le cuivre et le sélénium. Elle peut être utilisée comme crèmes et absorbe l'excès de sébum et les impuretés de la peau grasse, tandis qu'elle rééquilibre et illumine la peau sèche.

- **Poudres**

D'autant que ses qualités absorbantes, cicatrisantes et antiseptiques sont plus puissantes. La bentonite peut être saupoudrée directement pour nettoyer et stopper le saignement des écorchures superficielles, des blessures ou des coupures profondes, ou sur tout le corps pour calmer les démangeaisons d'eczéma ou de la varicelle. Elle désinfecte et favorise la régénération cellulaire pour accélérer la cicatrisation.

- **Emulsions**

L'argile en général et la bentonite en particulier assure une réduction de la dilatation des pores, contribue à l'hydratation et assainit la peau par un drainage des impuretés organiques et minérales. Ainsi, un masque purifiant à l'argile aura des vertus purifiantes incomparables, tout en étant moins agressif qu'un savon.

7.3 Exigences mondiales pour l'application de bentonite dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique

Avant d'envisager son utilisation dans le secteur pharmaceutique et cosmétique, La bentonite doit confirmer les critères principaux et les lignes directrices énoncées par les principales pharmacopées (*major and international Pharmacopoeia ; US Pharmacopoeia, 2007, British Pharmacopoeia, 2010, European Pharmacopoeia*). Plusieurs exigences des dispositions réglementaires doivent être prises en compte comprenant la composition minéralogique, chimique, les différentes propriétés physiques-chimiques, microbiologiques et toxicologiques. Le tableau 5 présente les (normes) grandes lignes de ces réglementations [109-110-111-112-113-114-115-116].

7.3.1 Exigences minéralogique

Selon les recommandations de la **CIRC 1997** (le **Centre international de recherche sur le cancer 1997**), la silice cristalline (le quartz et la cristobalite) devrait être contrôlée et évitée autant que possible dans les minéraux destinés à être utilisés comme matériaux pharmaceutiques, tandis que sa présence **au-dessus de 2%** est considérée comme un grand risque sur la santé humaine. Cette dernière provoque des effets négatifs peuvent attendre jusque aux maladies dangereuse comme les maladies cancérogéniques [117-118-119].

7.3.2 Exigences chimiques

Un matériau à utiliser comme un produit pharmaceutiques doit avoir une toxicité faible ou nulle. La présence de certains éléments, même en trace des quantités, peuvent représenter une menace potentielle trop négative sur la santé d'être humaine.

Dans le cas de la bentonite et d'après les recommandations de la pharmacopée, une attention particulière a été portée à la quantité des métaux lourds de type *plomb et Arsenic* (**Pb** et **As**) qui ne doit pas dépasser les limites maximale acceptable de pharmacopée pour la bentonite naturelle et la bentonite purifiée de 40 et 15 ppm pour Pb et 5 et 3 ppm pour As respectivement. [132-133-134] [117-118-119]

7.3.3 Exigences microbiologiques

Avant d'être utilisées dans le domaine de pharmaceutique, les argiles doivent subir des tests de qualification exigés par les normes microbiologiques de la pharmacopée. En évaluant la présence ou l'absence de différents types de microorganismes pathogènes: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Salmonella* selon un protocole expérimental suivi a été adapté conformément aux exigences et aux instructions (United States Pharmacopoeia (2007)). Les exigences microbiologiques sont données dans le tableau 5.

7.3.4 Exigence technologiques

Ces sont d'ensemble de paramètres technologiques importants imposées et exigées par la littérature fondamentale de pharmacopées comprenant : **le pH, la capacité de gonflement et le volume de sédimentation [117-118-119]**. Dans ce cadre, le tableau 1.5 présente les spécifications pharmaceutiques vis-à-vis à l'utilisation de la bentonite dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique.

Tableau 5 : Spécifications pharmaceutiques de la bentonite (brute et purifiée) comme indiqué dans les grandes pharmacopées

Spécification de pharmacopée		Limitation			Limitation		
		Bentonite brute			Bentonite purifiée		
		USP *	EP *	BP *	USP	EP	BP
Limites Chimique	Plomb (Pb)	≤ 40	-----	-----	≤ 15	-----	-----
	Arsenic (As)	≤ 5	----	-----	≤ 3	-----	-----
Exigence technologiques	pH	9.5-10.5	-----	-----	9.0-10	-----	-----
	capacité de gonflement	≥ 22 mL	≥ 22 mL	≥ 22 mL	≥ 22 mL	≥ 22 mL	≥ 22 mL
	gel Formation	≤ 2mL	≤ 2mL	≤ 2mL	≤ 2 mL	≤ 2mL	≤ 2mL
Exigences microbiologiques	Total microbial-count	≤1000	≤1000	≤1000	≤1000	≤1000	≤1000

* USP : United States Pharmacopeia (Pharmacopée des États-Unis)

BP : British Pharmacopoeia (Pharmacopée britannique)

EP : European Pharmacopoeia (Pharmacopée Européenne)

Chapitre 2 : Contextes géographique et géologique de la zone d'étude

1 Situation géographique

Notre secteur d'étude est située au Nord-Ouest de la République Algérienne, entre 1°36' et 1°42' de longitude Ouest, 34°52' et 34°55' de latitude Nord, à environ 30 km de la ville de Tlemcen et à 14 km de la frontière Algéro-Marocaine. D'une superficie de 500 Km², elle est limitée au Nord et à l'Ouest par la chaîne de Fillaoussène, et au Sud par la plaine de Maghnia et les monts de Tlemcen (Figure 19) [120].

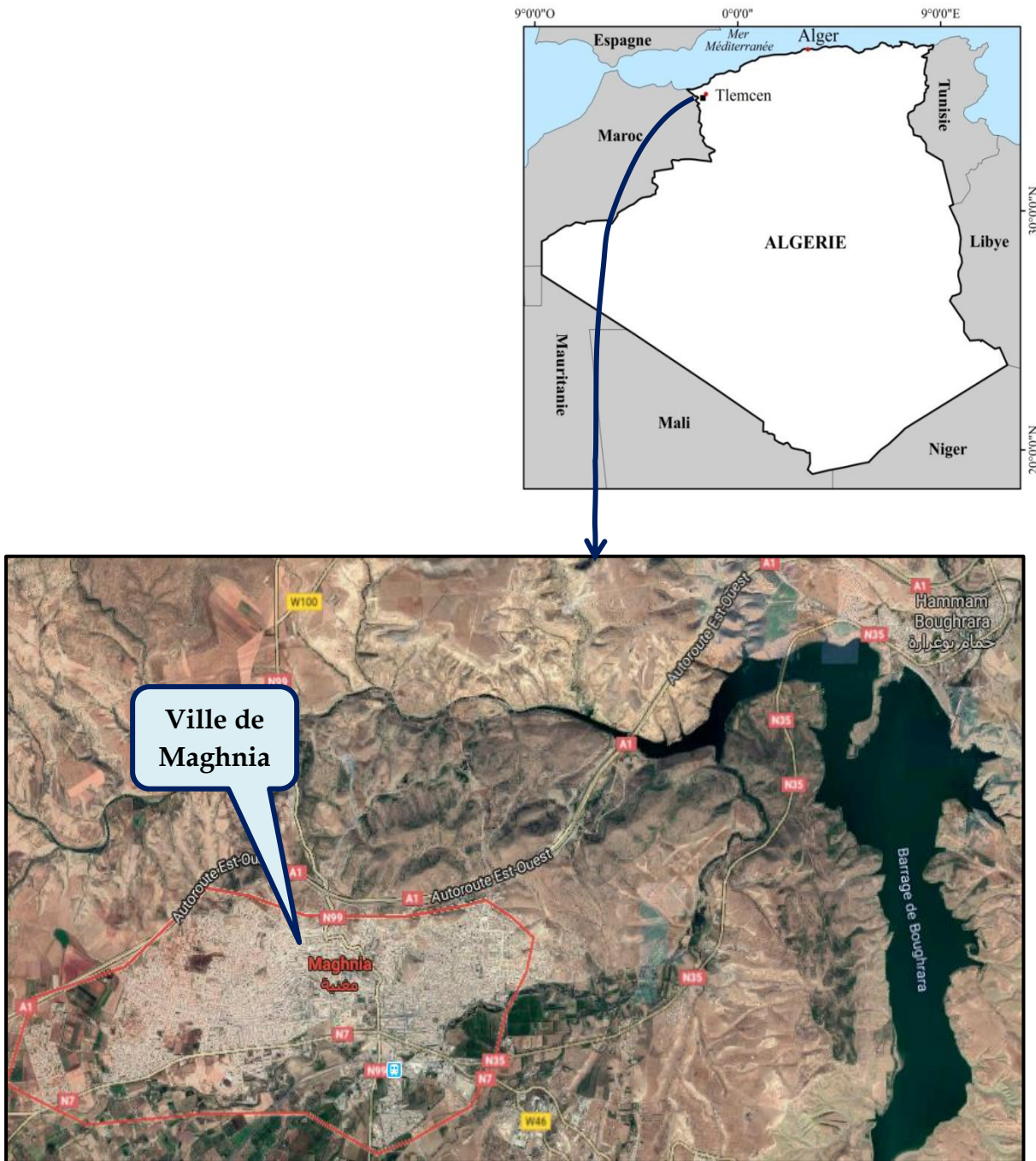


Figure 19 : Situation géographique de la zone d'étude.

2 Topographie, Climat et Réseau hydrographique

La plaine de Maghnia se situe entre deux massifs atlasiques ; le massif hercynien des Traras avec son prolongement méridional, la chaîne du Fillaoussène au nord et les monts de Tlemcen au sud (l'altitude de ces massifs montagneux dépasse souvent 1000 m). Elle s'allonge sur la bordure Nord du domaine des hauts plateaux avec une altitude qui n'excède pas les 500 m au-dessus du niveau de la mer [120].

Le réseau hydrographique est très développé et suit le découpage tectonostructural de la région. Il est dense et profond avec des vallées souvent courtes et étroites.

Deux Oueds principaux traversent la plaine de Maghnia (Figure 20) [121] :

- L'Oued Mouilah, important affluent rive gauche de la Tafna, prend naissance dans la région d'El Abed, en Algérie, à 1250 m d'altitude, puis pénètre au Maroc sous le nom d'oued Isly qui suit un cours intermittent. Il redevient permanent en aval de la ville d'Oujda (Maroc) 490 m d'altitude, sous l'appellation d'oued Bou Naïm, et enfin pénètre en Algérie, aux environs de Maghnia, et prend le nom d'oued Mouilah.
- L'Oued Ouardefou qui draine les Oueds El Abbès , Fouina et Mehaguène.

Ces deux Oueds définissent deux zones de drainage dont l'une (Oued Mouilah) s'étend au Nord de la ville de Maghnia et comprend la plaine des Angads au sens large et dont l'autre (Ouardefou) correspond à la plaine de Maghnia proprement dite. Entre les deux, le bombement des Béni- Ouassine constitue un seuil peu élevé qui interdit toute communication naturelle.

Tableau 6 : Les oueds de la région avec leurs superficies et leurs altitudes

Oueds	Mouilah	Ouardefou
Superficie du bassin versant (Km ²)	1827	612
altitude moyenne (m)	854	676

L'Oued Mouilah et l'Oued Ouardefou confluent en aval de Maghnia et constituent l'exutoire superficiel du bassin fermé, de la plaine d'effondrement de Maghnia.

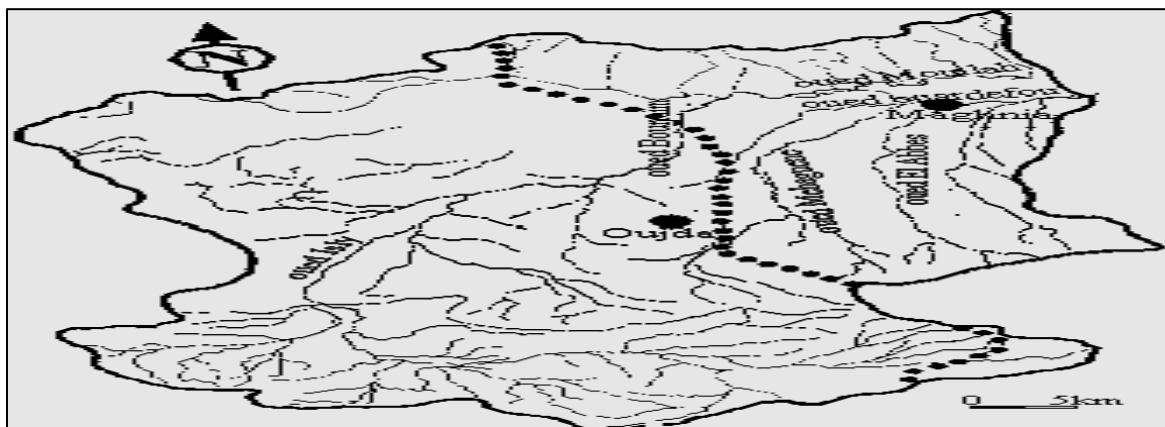


Figure 20 : Réseau hydrographique du bassin versant de l'Oued Mouilah

La région d'étude est caractérisée par un climat méditerranéen, avec des étés chauds et secs et des hivers doux et pluvieux. Il s'agit d'une des zones les plus humides d'Algérie, avec des précipitations annuelles variant entre 400 et 1000 mm d'eau. Les températures moyennes estivales et hivernales sont respectivement de 25 °C et de 11 °C. En été, le sirocco, un vent sec et très chaud (appelé localement le Chehili), souffle depuis le Sahara en direction du nord [136].

3 Cadre géologique locale de la région [120]

Le cadre géologique de la zone d'étude se trouve au nord-ouest de l'Algérie, là où les terrains néogènes constituent de grandes unités géologiques avec deux bassins principaux qui sont le bassin du Chélif et celui de la Tafna. Ce dernier fait partie de l'Oranie, il s'allonge sur la bordure Nord du domaine des hauts plateaux ; les différents auteurs qui ont travaillé sur ce bassin s'accordent sur une subdivision en 3 bassins : la haute, la moyenne et la basse Tafna. Le secteur d'étude fait partie du bassin de la moyenne Tafna. Ce bassin correspond à une dépression Tertiaire qui présente un aspect de fossé intramontagneux, encadré par deux chaînes Atlasiques, les monts de Tlemcen au Sud ; les Traras, le Fillaoussene (1136 m) et la moitié occidentale de la chaîne de Tessala au Nord.

3.1 Stratigraphie [120]

Dans cette région, les principaux affleurements sont d'âge Miocène et Pliocène. Ces formations dessinent un pli synclinal, dont les flancs laissent apparaître les grès du Jurassique supérieur (Lusitanien).

3.1.1 Le Miocène

Les formations du Miocène affleurent le long de l'Oued Tafna et reposent en discordance sur les formations du Jurassique supérieur. La série du Miocène débute par des roches sédimentaires représentées par des calcaires massifs, des marnes finement litées de couleur grise, des lentilles et passées de tufs basaltiques et de Basalte. Cet ensemble est surmonté par des calcaires et des filons carbonatés de couleur grise avec des lits de grés bruns puis par des marnes grises à fines passées gréseuses. Des argiles carbonatées de couleur grise à verdâtre apparaissent à ce niveau. L'allure des dépôts décrits est presque horizontale. La coupe se termine par une assise volcano-détritique constituée par des Rhyolites, des Perlites et des Obsidiennes, des tufs pyroclastiques consolidé par endroits et des niveaux conglomératiques. Ces roches volcaniques sont localement transformées en argile bentonitique.

3.1.2 Le Pliocène

Il est représenté par des formations continentales qui se développent sur une large surface et qui sont composées par des limons, des limons sableux, sables meubles, silstones, grés et argiles sableuses avec des lentilles de calcaires. Ces formations recouvrent en discordance les terrains volcano-sédimentaires du Miocène supérieur. L'épaisseur totale des dépôts pliocènes varie (de 40 à 100 m).

3.1.3 Le Quaternaire

Il est constitué par des formations alluviales qui englobent des dépôts à gros galets et blocs provenant d'anciennes terrasses de l'oued Tafna avec quelques niveaux basaltiques qui apparaissent par endroits.

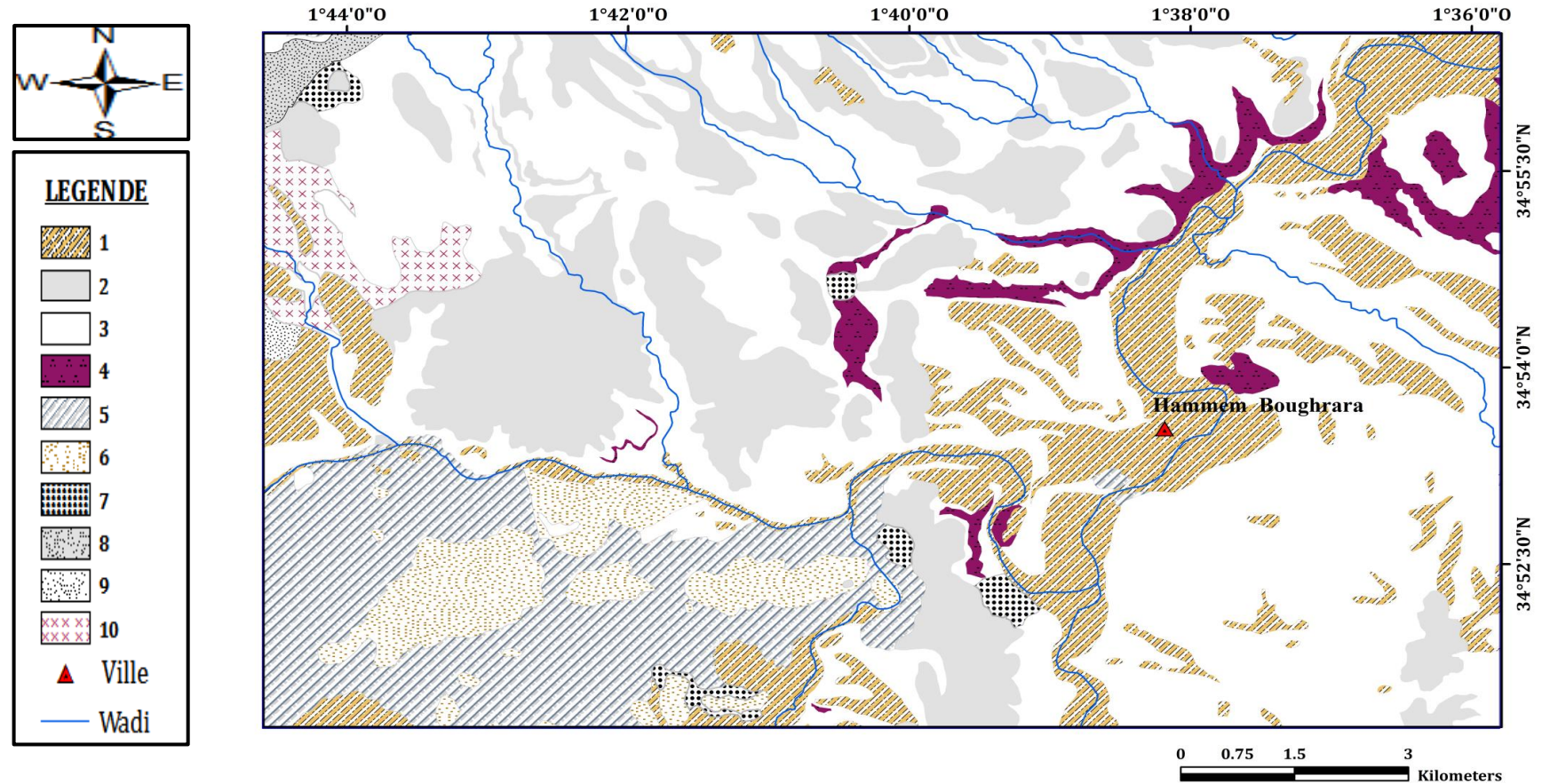


Figure 21 : Localisation de la zone d'étude (Hammam bouhrara, Maghnia - Tlemcen).

Légende : 1. Quaternaire 2. Pliocène 3. Miocène 4. Miocène supérieur 5. Oxfordien supérieur 6. Kimméridgien 7.Éboulis
8. Dolomite 9. Jurassique 10. Colluvion.

4 Carte locale du gisement bentonitique Hammem Boughrara

Les gisements d'argiles bentonitiques brutes de Hammam Boughrara sont situés à 15 Km de la ville de Maghnia. Les argiles bentonitiques se développent autour d'un dôme hypovolcanique de rhyolite de direction NO-SE et mis en place au Miocène. Les réserves géologiques de Hammam Boughrara sont estimées à 10.903 (en 10^6 Tonnes) [122].

Tableau 07 : Réserves des gisements bentonitiques de Hammam Boughrara, Maghnia [122]

Gisements	Probable (en 10^3 Tonnes)	Possible (en 10^3 Tonnes)	Total (en 10^3 Tonnes)
Dar Embarek I	1860	2860	4720
Dar Embarek II	----	663	663
* Roussel I	1635	1510	3140
Roussel II	1640	740	2380
Total des reserves géologiques			10903

* Gisement en exploitation

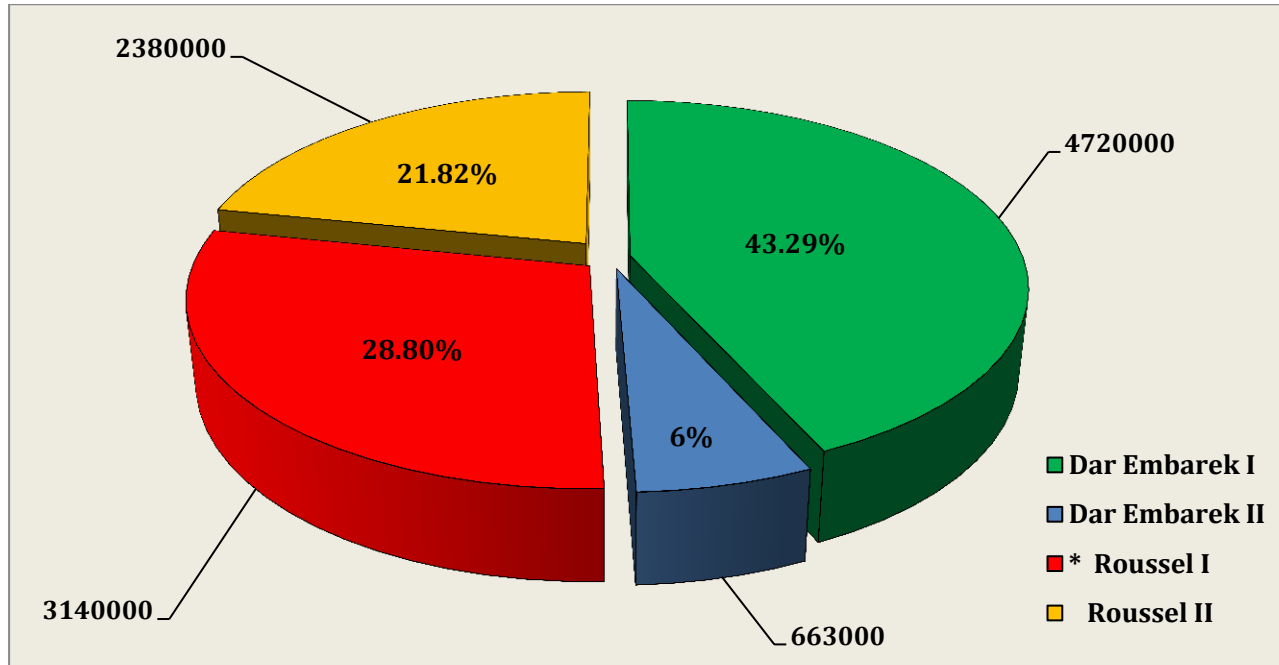


Figure 22 : Réserves des gisements d'argiles bentonitiques de Hammam Boughrara, Maghnia

5 Production annuelle de bentonite

L'évolution de la production nationale annuelle de la bentonite au cours de ces dernières années est comme suit (tableau 8) [122] :

Tableau 08 : Evolution de la production de la bentonite de Hammam Boughrara

Année	2008	2009	2010	2011	2012
Production m ³	30595	31612	34126	29000	26000

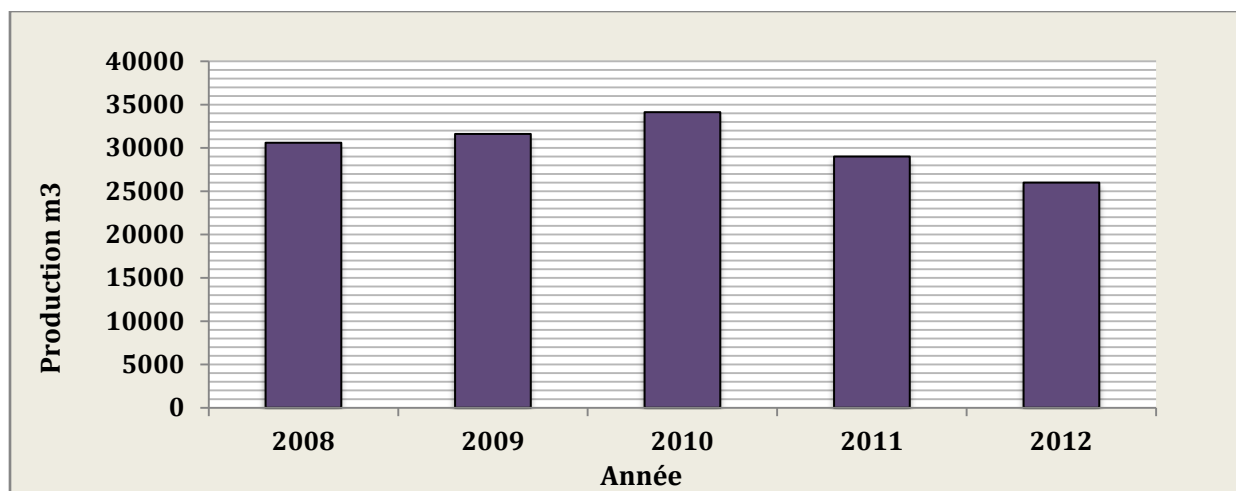


Figure 23 : Evolution de la Production de la bentonite de Hammam Boughrara.

6 Géologie de gisement

Les minéraux argileux résultent soit de la désagrégation (altération physique) d'une roche argileuse préexistante appelée roche primaire (minéraux hérités) soit de l'altération chimique par transformation d'un minéral (minéraux secondaires) soit de la précipitation à partir d'une solution (minéraux néoformés) [123].

Chacun de ces modes de formation donne des informations sur :

- Les conditions d'altération au niveau de la région source
- Les conditions de transport
- Les conditions géochimiques environnementales

De nombreuses bentonites dérivent de l'altération in situ des cendres volcaniques. Les premières définitions du terme bentonite se rapportent à ce mode d'origine. Des études ultérieures ont montré que des argiles désignées comme bentonite sur la base de leur composition et leurs propriétés peuvent avoir d'autres origines.

Les argiles bentonitiques sont connues dans la région de Hammam Boughrara depuis le début de 20^{ème} siècle [123]. Sadran (1958) mentionnait que les bentonites de Maghnia provient de l'altération hydrothermale de la rhyolite survenue au cours de la séquence marine tertiaire [123].



Figure 24 : Dépôt Bentonitique de Hammam Bouhrara, Maghnia (Algérie).

7 Historique des travaux géologiques et miniers [124]

Les premiers renseignements sur la présence des argiles bentonitiques dans la région de Maghnia avaient été fournis par L. Gentil en 1903. Plus tard ce sont Millot (1958), Bouiface (1959) et Sadran (1964) qui se sont penchés sur l'étude de la géologie de cette région.

- En **1971** une estimation économique des bentonites de Hammam Boughrara a été faite, les travaux réalisés dans le cadre de cette opération ont permis d'étudier 4 gisements de bentonite (Rousel I, Rousel II, Dar Embarak I et Dar Embarak II), il faut seulement noter que ces bentonites ont été étudiées pour être utilisées comme boue de forage ainsi que matière première pour le raffinage des huiles végétales et minérales.

- En **1979**, SIDAM (société industrielle canadienne) réévalua les réserves de bentonite de la région de Maghnia. Les principales conclusions de l'étude de SIDAM (1979,1981) furent les suivantes :

- Les propriétés physiques et chimiques de la bentonite de la région de Maghnia ne permettent pas son utilisation dans les boues de forage.

- La bentonite de la carrière Roussel est de bonne qualité pour le bouletage du minerai de fer, les moules de fonderie et la décoloration des huiles (minérales et végétales).

- La bentonite de la carrière Dar El Hamra est de bonne qualité comme terres décolorantes.

- La bentonite de la carrière Dar Embarek est de qualité médiocre, et son exploitation n'est pas recommandée, puisqu'elle ne peut être commercialisée sans un traitement préalable qui peut s'avérer coûteux.

- SIDAM (**1979**) avait établie cinq catégories de bentonite (Q1 à Q5) au niveau de gisement de Maghnia, en se basant sur différents paramètres chimiques et physiques. Ces paramètres déterminent les applications industrielles de chaque catégorie de bentonite.

- **1991-1992** : EREM (ALGERIE) évaluation des réserves de Dar Embarek 1 pour une utilisation en fonderie

- **1991-1992** : EREM (ALGERIE) évaluation des réserves de Dar Embarek 1 pour une utilisation en fonderie.

- **1994** : SIDAM (Expert conseils) réévalue les réserves de Roussel 1 dans le cadre d'une étude de faisabilité préliminaire et a réalisé des cartes de distribution des paramètres chimique et physique des bentonites de la région de Meghnia.

- **2000-2001** : réalisation d'une carte qualité pour la partie en exploitation de la carrière Roussel 1. Cette carte est l'outil principal de la gestion des réserves qui permet d'orienter les tout venants pour la terre décolorante ou pour la bentonite de forage.

- **Janvier 2005** : BENTAL a réalisé le projet de forage par tarière de la carrière Roussel 1.

- **2005** : BENTAL a réalisé Projet de découverte de carrière Roussel 1.

8 Méthode d'exploitation du gisement de bentonite de Hammem Boughrara

8.1 Généralités

L'exploitation minière est une opération technologique qui consiste à extraire une substance utile du sol et des sous-sols provenant de l'écorce terrestre et même en mer en quantité industrielle dans un objectif de commercialisation. Selon la profondeur du gisement et du prix de revient d'extraction du minerai ce secteur se subdivise en 2 types : exploitation à ciel ouvert et exploitation souterraine.

On appelle mine à ciel ouvert c'est l'ensemble des ouvrages réalisés pour l'exploitation des minéraux utiles à ciel ouvert. L'extraction se fait à l'air libre, soit à flanc de colline, soit dans une fosse qui va en s'approfondissant et en s'élargissant. Ici, cette exploitation se fait sur des gradins à front vertical. On met en place une mine à ciel ouvert lorsque le minerai se trouve relativement proche de la surface.

Lors de l'exploitation des gisements à ciel ouvert on distingue les processus principaux suivants :

- Préparation des roches.
- Travaux d'extraction et de chargement.
- Transport des minéraux utiles et des roches stériles.
- Déchargement ou bien stockage des minéraux utiles.

Dans les principaux processus on inclut aussi l'enrichissement ou le traitement primaire du minerai.

Selon les propriétés physiques des matériaux bruts (dureté, densité, consolidation...) et les contraintes imposées par la nature du site, il existe différents modes d'extraction :

- **Extraction à sec** : substance dure ou tendre.

Si le matériau est trop dur pour pouvoir être excavé directement, il doit d'abord être abattu à l'explosif. Il est ensuite chargé mécaniquement et transporté vers les ateliers de préparation mécanique (traitement). Pour les roches tendres, elles sont directement chargées dans les engins de transport.

- **Extraction à l'eau** :

Ce sont généralement des gisements alluvionnaires, extraits par dragage où les matériaux non consolidés sont récupérés par voie mécanique ou hydraulique puis transportés vers les postes de préparation mécanique.

Le choix de l'implantation d'une mine à ciel ouvert dépend de plusieurs critères :

- Critères géologiques :
 - La structure du massif ;
 - La profondeur, la puissance et le pendage du gisement ;
 - L'importance et la qualité des réserves ;
 - Tectonique locale et régionale (failles, plis...)
 - Hydrogéologie locale et régionale.

➤ Critères techniques :

Cela concerne principalement :

- Le choix du personnel d'exploitation ;
- Le choix du matériel d'exploitation ;

- Le mode d'attaque du gisement ;
- Les stades successifs de l'exploitation ;
- L'aménagement des pistes et infrastructures d'exhaure de la mine ;
- L'emplacement de l'aire de stockage du minerai et des terrils ;

➤ Critères économiques :

Telles quelles seront les considérations économiques, elles doivent s'appuyer sur les conditions naturelles données et sur les moyens techniques choisis.

En général, on distingue les méthodes d'exploitation suivantes :

➤ **Méthode d'exploitation sans transport** : cette méthode est divisée en deux types :

a) **Simple** : les déblais sont rejetés dans des terrils intérieurs directement par les excavateurs.

b) **Avec remaniement des déblais au terril** : les déblais peuvent être ensuite remaniés dans les terrains.

➤ **Méthode avec emploi d'engins de transfert** : les déblais sont rejetés dans des terrils intérieurs au moyen d'engins de transfert mobiles (ponts de transfert).

➤ **Méthode spéciale** : les déblais sont évacués au moyen des engins suivants : excavateurs à tourelle, scrapers à roues, appareils hydromécaniques, grues.

➤ **Méthode avec transport des déblais** : les déblais sont transportés par locomotives et wagons ou par des camions vers des terrils externes ou internes.

➤ **Méthodes mixtes** : les déblais provenant des gradins supérieurs sont transportés jusqu'au terril intérieurs ou extérieurs sont rejetés dans des terrils intérieurs au moyen d'excavateurs ou d'engins de transferts; autres combinaisons entre les quatre premières méthodes.

- La mine de Roussel 1 se présente sous forme d'une fosse en cuvette. L'exploitation est faite par gradins de hauteur atteignant parfois 10 m ou plus, avec un angle de talus d'environ 40° à 60°. l'accès à ces dernières est rendu possible par des pistes dirigées directement vers le fond de la mine .
- L'extraction de la bentonite se fait simplement par excavation à l'aide d'une pelle chargeuse, le conducteur d'engin procède à l'extraction du minerai en raclant le front de taille de bas en haut ou de haut vers le bas avec le godet de la pelle.
- Le transport vers l'usine est assuré par trois camions dont la charge utile est de 12 tonnes, et 19 tonnes, ils effectuent trois (03) rotations par poste de travail, et par camion.



Figure 25 : Extraction bentonite et transport de tout-venant (carrière Roussel I).

9 Processus de traitement de la bentonite de Hammam Boughrara - Maghnia

Le traitement de la bentonite de Hammam Boughrara est un procédé de traitement conventionnel classique par voie sèche comprenant le concassage, l'activation, le séchage, le broyage et enfin l'ensachage du produit marchand (Figure 26).

Le protocole utilisé est décrit sur la figure suivante :

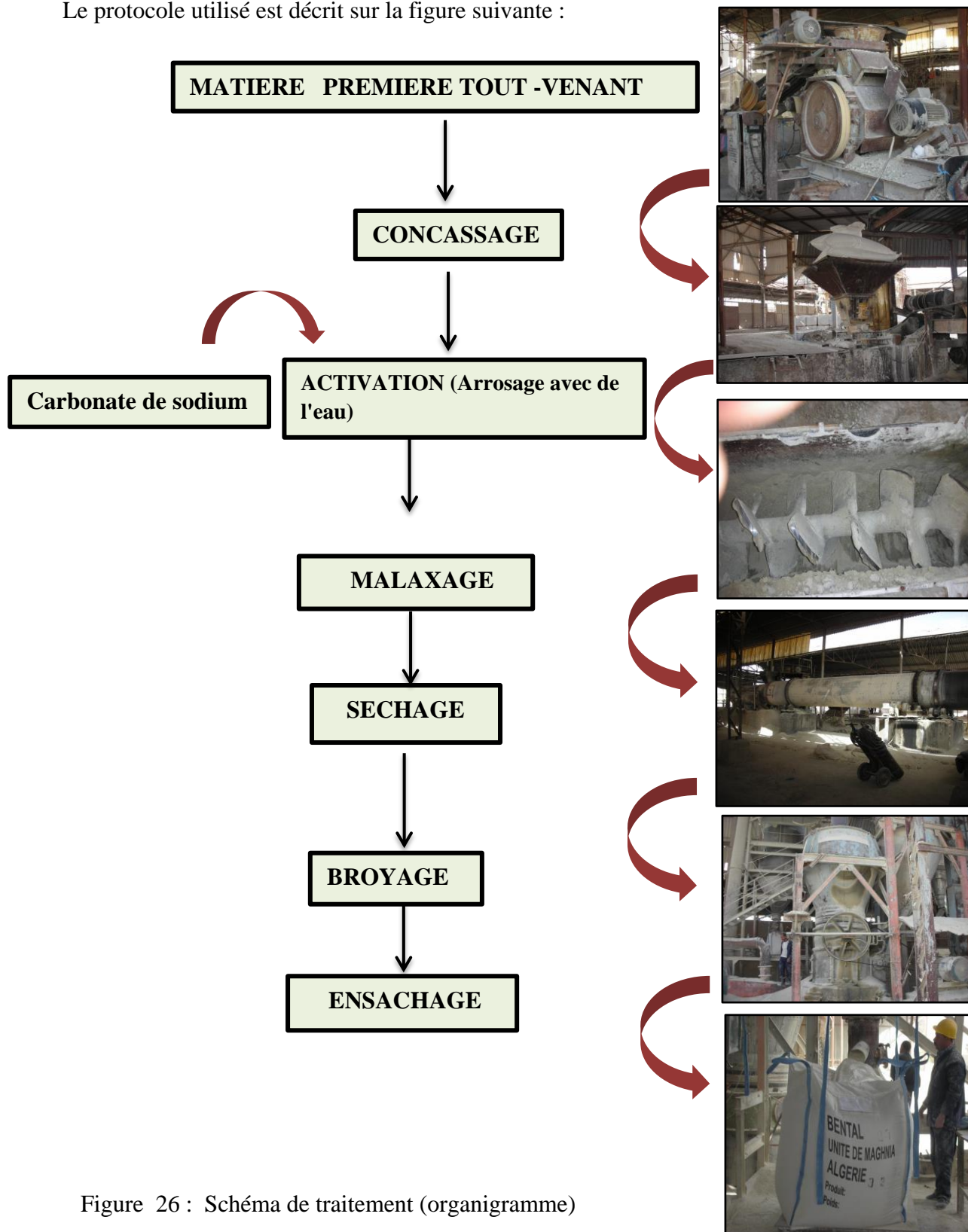


Figure 26 : Schéma de traitement (organigramme)

La fabrication de la bentonite au sein de carrière de Hammam Boughrara est le résultat d'un processus de traitement qui comporte plusieurs stades [125]

9.1 Etape 1 : Alimentation et concassage

La première opération de traitement après le transport c'est le concassage, ce dernier qui a pour rôle de réduire les dimensions des particules à une granulométrie moins de 50mm.

9.2 Etape 2 : Activation

Il est composé d'un doseur de carbonate de soude avec vibreur pour faciliter l'écoulement deréactif. Le mélange de TV bentonite et carbonate de soude (2 à 3%) se fait par une vis sans fin en présence d'eau pour faciliter la dissolution de carbonate et augmenter la réactivité (accélérer l'activation). A la sortie de la vis sans fin la bentonite activée est déversée dans un Transporteur à bande qui alimente le séchoir.

9.3 Etape 3 : Séchage

Il s'effectue dans un four sécheur rotatif à écoulement parallèle (le TV et l'air chaud ont même sens d'écoulement).Le séchoir est composé de trois parties : La chambre de combustion, virole et décharge de TV séché. Un ventilateur aspirant est installé à la sortie de séchoir pour aspirer les gaz chauds ensuite créer une dépression dans la virole (réaliser un séchage plus ou moins homogène). Les poussières sont captés par un cyclone et dirigés vers la trémie d'alimentation de broyeur par l'intermédiaire d'un élévateur à godets.

9.4 Etape 4 : Broyage

Le broyeur à pendules est composé d'un broyeur de marque SOUDRON SACRE type BP10 à trois pendules, cyclone et silo de récupération des particules fines. Le broyage a pour rôle de réduire les particules de bentonite selon la granulométrie désirée.

9.5 Etape 5 : Ensachage

La bentonite broyée est stockée dans un silo de stockage de produit fini. L'écoulement de la poudre se fait par injection d'air (compresseur gonfleur) L'ensachage se fait dans des sacs de 50

Matériels et Méthodes

1 Prélèvement et préparation des échantillons

1.1 Prélèvement des échantillons

L'échantillonnage est l'étape nécessaire dans le processus de caractérisation d'un gisement. Son objectif est de prélever une partie représentative d'un ensemble ou d'un lot de minerai pour déterminer avec la plus grande précision possible toutes les caractéristiques physiques et chimiques de l'ensemble du site étudié.

Des prélèvements (cinq échantillons) ont également été effectués en différents points éloignés au niveau du gisement de bentonite de Hammam Boughrara (carrière de Roussel). Avant l'entame des essais de traitement, les échantillons prélevés qui est le tout-venant, a subi une préparation mécanique : le concassage, le broyage, l'homogénéisation, le quartage et enfin le tamisage.

1.2 Préparation mécanique

1.2.1 Concassage

Le concassage est l'opération de réduction du tout-venant provenant de la carrière de bentonite jusqu'à une dimension de l'ordre de quelques centimètres.

L'opération de concassage a été effectuée à l'aide d'un concasseur à percussion au niveau de laboratoire de Génie Minier à l'Ecole Nationale Polytechnique. Ce concasseur permet de réduire le tout venant de 0 - 40 mm jusqu'à 0-3 mm.



Figure 27 : Conasseur à percussion

1.2.2 Broyage

Le broyage c'est un stade de préparation mécanique est une opération consistant à diviser un solide, pour augmenter sa surface spécifique (surface développée de la poudre par unité de masse) et donc sa réactivité. Le broyage se fait jusqu'à la maille de libération.

La maille de libération d'un minéral est la taille au-dessous de laquelle une particule de minerai est parfaitement libérée, c'est-à-dire constituée uniquement de l'espèce minérale à valoriser.

le broyage a été effectué (assuré) à l'aide d'un broyeur à billes de type Retsch PM-100 (Figure 28) du laboratoire de minéralogie « département génie minier » de l'Ecole Nationale Polytechnique. Ce dernier permet d' avoir des granulométries allant jusqu'à moins de 40 μm . Le produit obtenu subit un quartage et une homogénéisation.



Figure 28 : Broyeur à billes de type Retsch - PM 100

1.2.3 Homogénéisation et quartage

C'est une opération très importante pour obtenir une meilleure représentativité de l'échantillon du minerai étudié, et qu'il sera l'objet d'une série des analyses et de caractérisation et ainsi autres tests de traitements. Cette étape est réalisée à partir divers techniques de partage, on distingue :

- Quartage manuel

Il s'agit d'une méthode manuelle, consiste à mélanger l'échantillon et constituer une forme circulaire régulière de faible épaisseur à l'aide d'une petite pelle. Cette échantillon est ensuite séparée en quatre (04) quarts égaux par deux axes perpendiculaires. Après avoir mélangé la 1^{ère} partie avec la 3^{ème} partie (les deux quarts opposés), on répète la même opération jusqu'à l'obtention de la quantité voulue. Alors que les quarts 2 et 4 serviront comme témoins.

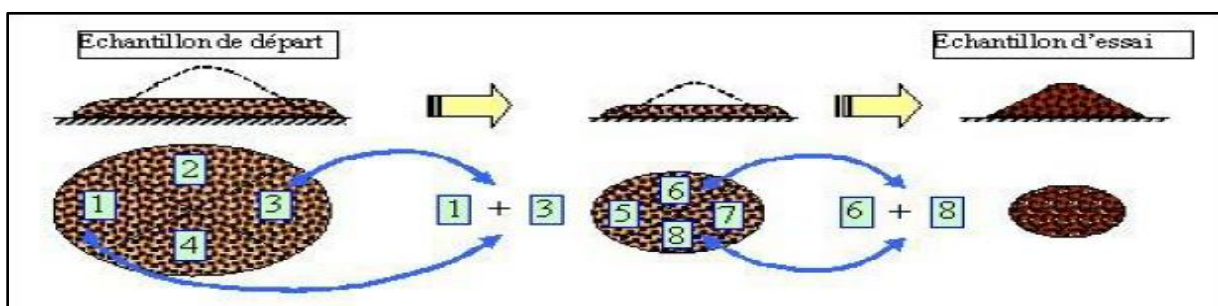


Figure 29 : Opération de quartage

- Diviseur rotatif

Cette opération consiste à diviser une quantité de minerai donnée en plusieurs classes homogènes et représentatives. Le minerai est déposé sur une goulotte d'alimentation de vitesse réglable qui permet de transporter le minerai vers la couronne dont la vitesse de rotation est réglable à son tour. Cette dernière est responsable de la répartition de l'échantillon sur les récipients. A la fin de l'opération, tous les récipients sont homogènes et représentatifs et peuvent faire l'objet d'analyses et de diverses manipulations nécessaires.



Figure 30 : Echantillonneur automatique de type Retsch - PT 100.

1.2.4 Analyse granulométrique

Après les différents stades de fragmentations du minerai, on procède à l'analyse granulométrique. L'analyse granulométrique a pour but de mesurer quantitativement la distribution des particules constituant d'un échantillon et de les classer par le diamètre des mailles des tamis. Ces classes sont appelées « fractions granulométriques ».

La composition granulométrique influence de façon primordiale sur nombreuses des propriétés physiques et mécaniques du matériau (plasticité, perméabilité, force de pénétration, capacité de rétention,.....).

- Principe de l'essai

Le principe de l'essai consiste à classer les différents grains d'un minerai en utilisant une série de tamis, emboîtés les uns sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas. Le minerai étudié est placé en partie supérieure des tamis et les classements des grains s'obtiennent par le mouvement vibratoire horizontal, ainsi que des secousses verticales de la colonne de tamis grâce à un appareil de tamisage.

- Description de l'essai

L'analyse granulométrique est effectuée à l'aide d'une tamiseuse électrique de type Retsch-AS200 (figure 31) par voie sèche et avec une série de tamis de dimensions comprises entre 3,15 mm et 40 μm . Le choix des tamis s'est fait à partir de la formule $D_{\text{inf}} = D_{\text{sup}}/1,189$ représentant la série normalisée américains de tamis Tyler Où :

D_{sup} : est l'ouverture du premier tamis de la colonne

D_{inf} : est l'ouverture du tamis suivant.

Avant l'opération de tamisage il est nécessaire de sécher les échantillons dans l'étuve à une température de 105 °C pendant 24h ; afin d'éviter le colmatage du matériau (eau d'humidité) sur les tamis utilisés.

L'échantillon sec étudié pesant 1000 g est versé en haut de la colonne de tamis. Cette dernière est soumise à un mouvement de secousses verticales et horizontales grâce à l'appareil de tamisage .

La vibration fait descendre les particules au travers les tamis jusqu'à ce qu'ils soient bloqués par le tamis de la maille correspondante au diamètre du grain . Le tamisât correspond au le poids du matériau passant à travers un tamis donné , et le refus c'est le poids de matériau retenu par ce même tamis.

Le temps de tamisage varie avec le type de machine utilisé mais dépend également de la charge de matériau présente sur le tamis et son ouverture ($t= 20 \text{ min}$).

La masse des refus cumulés mesurés sur les différents tamis et du tamisât sur le fond doit coïncider avec le poids de l'échantillon de minerai introduit en haut de colonne.

L'analyse granulométrique s'effectue au niveau du département Génie Minier à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Les résultats de l'analyse granulométrique sont représentés dans le chapitre suivant .



Figure 31 : Tamiseuse électrique de type Retsch- AS 200

2 Valorisation des bentonites du gisement de Hammem boughrara - Maghnia

La minéralurgie, ou traitement des minerais est un ensemble des opérations, elle regroupe des techniques de traitement physiques et physico-chimiques qui permettent l'élaboration de matières premières ayant une valeur marchande à partir de substances minérales naturelles.

Le traitement minéralurgique consiste donc essentiellement à séparer une ou plusieurs fractions riches en éléments utiles, appelées concentrés, du rejet sans valeur commerciale immédiate, appelé stérile.

L'enrichissement du minerai suit un schéma de procédé (« flow sheet » en anglais) bien défini et spécifique pour chaque type de minerai.

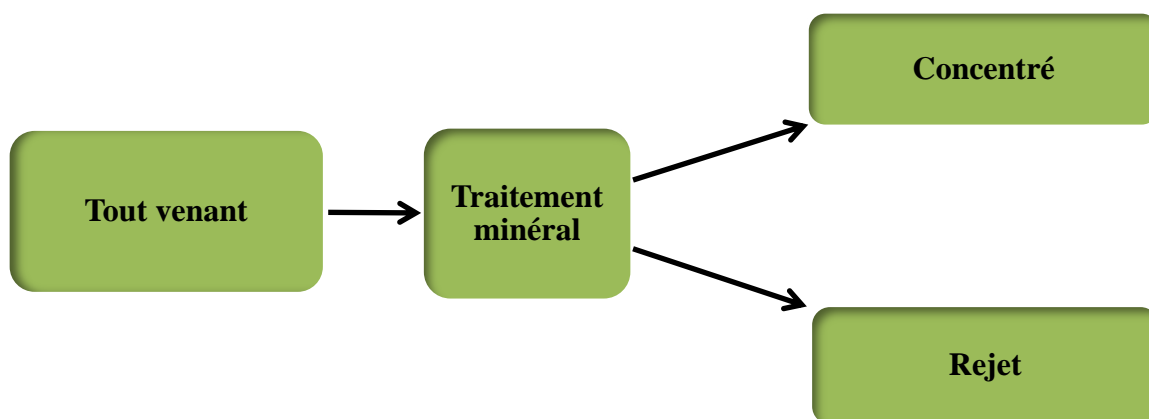


Figure 32 : Flux issus de la séparation minéralurgique d'un minerai

Le choix d'un procédé de traitement est lié aux caractéristiques et aux propriétés physiques et chimiques des éléments minéraux du minerai sorti de l'usine de préparation mécanique. Ce choix est surtout fonction de :

- Nature du gisement : minéralogie, pétrographie
- Type de gisement : primaire ou secondaire
- Granulométrie du produit traité : la taille des grains sortis
- Le coût actuel de la substance utile

2.1 Procédés d'enrichissement des argiles bentonitiques - cas de gisement bentonitique de Hammem Boughrara , Maghnia

2.1.1 Traitement mécanique par centrifugation

La centrifugation est une technique de séparation mécanique d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge . Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide . L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelée « centrifugeuse », cette dernière est constituée d'un axe de rotation enfermé dans une chambre de centrifugation.

La centrifugation permet de séparer des constituants de taille et de masse très différentes contenus dans un liquide, ou la séparation est réalisable sous l'action de la force centrifuge (cette force centrifuge augmente avec la vitesse de rotation).

Au cours de cette opération de séparation, les constituants contenus dans un échantillon sont soumis à différentes forces :

- La gravité : C'est la force qui s'exerce du haut vers le bas.
- La poussée d'Archimède : C'est la force qui s'exerce du bas vers le haut.

Pour une vitesse de rotation donnée, chaque rotor a une force relative de centrifugation (force de gravité relative ou accélération) qui peut être exprimée en vitesse de rotation en rotations par minute selon la formule mathématique de conversion :

$$g = 1.119 * 10^{-5} * r * N^2$$

où ; g est la force relative de centrifugation,

r est le rayon de rotation du rotor (en cm) et N (rotations par minute: **rpm**) exprime la vitesse de rotation.



Figure 33 : Appareil centrifugeuse

a. Paramètres opératoires

Durée : est un paramètre jouant un rôle majeur sur l'efficacité du procédé d'attrition.

Vitesse de rotation : est un paramètre opératoire très important. C'est en grande partie ce dernier qui contrôle l'hydrodynamique des particules et les conditions de turbulence. Cependant, ce procédé est généralement inefficace pour éliminer les minéraux lourds.

Le but de traitement des Argiles en particule les argiles bentoniques par technique de « centrifugation » est de les enrichir en smectite (Montmorillonite) et d'éliminer au maximum le pourcentage de la gangue et les impuretés associés ou liées au Tout venant comme la silice cristalline (le quartz et la cristobalite), Feldspaths, matière organique, calcite) et certains éléments nuisibles tels que les métaux lourds (pb , Zn, Cr.....)

Différentes équipes de recherche ont été remarqué que l'utilisation de la force de "centrifugation" pour l'enrichissement des argiles est avérée efficace dans la production des argiles de qualités à l'échelle industrielle.

Thuc et al. (2010) [126] ont réalisé un travail de recherche sur la possibilité de traitement des argiles bentoniques par centrifugation. Les résultats obtenus sont significatifs ; l'analyse minéralogique a montré que la teneur en smectite est élevée (passée) de 60% à 95 %

avec une diminution (réduction significative) d'une quantité importante d'impuretés (de) Quartz et feldspaths, (impuretés) contenues dans l'argile brute .

En outre, Zhijin Gong et al 2016 [127], ont été remarqué que l'enrichissement de la bentonite par centrifugation est plus efficace sur le plan minéralogique, chimique, physico-chimique et morphologique.

b. Protocole expérimental et mode de traitement (Bentonite de Maghnia)

Pour la purification de la bentonite par centrifugation, 05 g de la bentonite brute de granulométrie inférieure à 40 µm sont dispersés dans un bécher de contenant 1 L d'eau distillée . On ajoute ensuite 0.25 g de hexametaphosphate de sodium (NaPO₃)₆ comme agent de dispersion (dispersant).

Après 30 minutes d'agitation, le mélange est centrifugé dans une centrifugeuse SIGMA-10244, à 3000 tr/min durant 120 minutes. le temps de centrifugation est estimé selon la loi de stockes : [130]

$$t = [\eta \log_{10} (R/ S)] / [3.81 N^2 r^2 \Delta S]$$

t : Temps de centrifugation (seconde)

R : Distance entre la surface de dépôt et l'axe du rotor (14 cm)

S : Distance de la surface de la suspension à l'axe du rotor (4.2 cm)

N : Vitesse de rotation = (3000 tr / min)

r : Rayon maximum en cm des particules désirées (cm) = (2,10⁻⁵ cm)

ΔS : Différence de gravité spécifique entre les particules et le suspension liquide (0,00528 g cm⁻³)

η : Viscosité du fluide (0,00748 poises à 25 ° C)

Le culot de bentonite purifié est lavé deux fois par l'eau distillée pour éliminer les traces de dispersion. L'échantillon recueillie est séché à 100° C à l'étuve pendant 02 jours, puis stocké pour usage ultérieur.

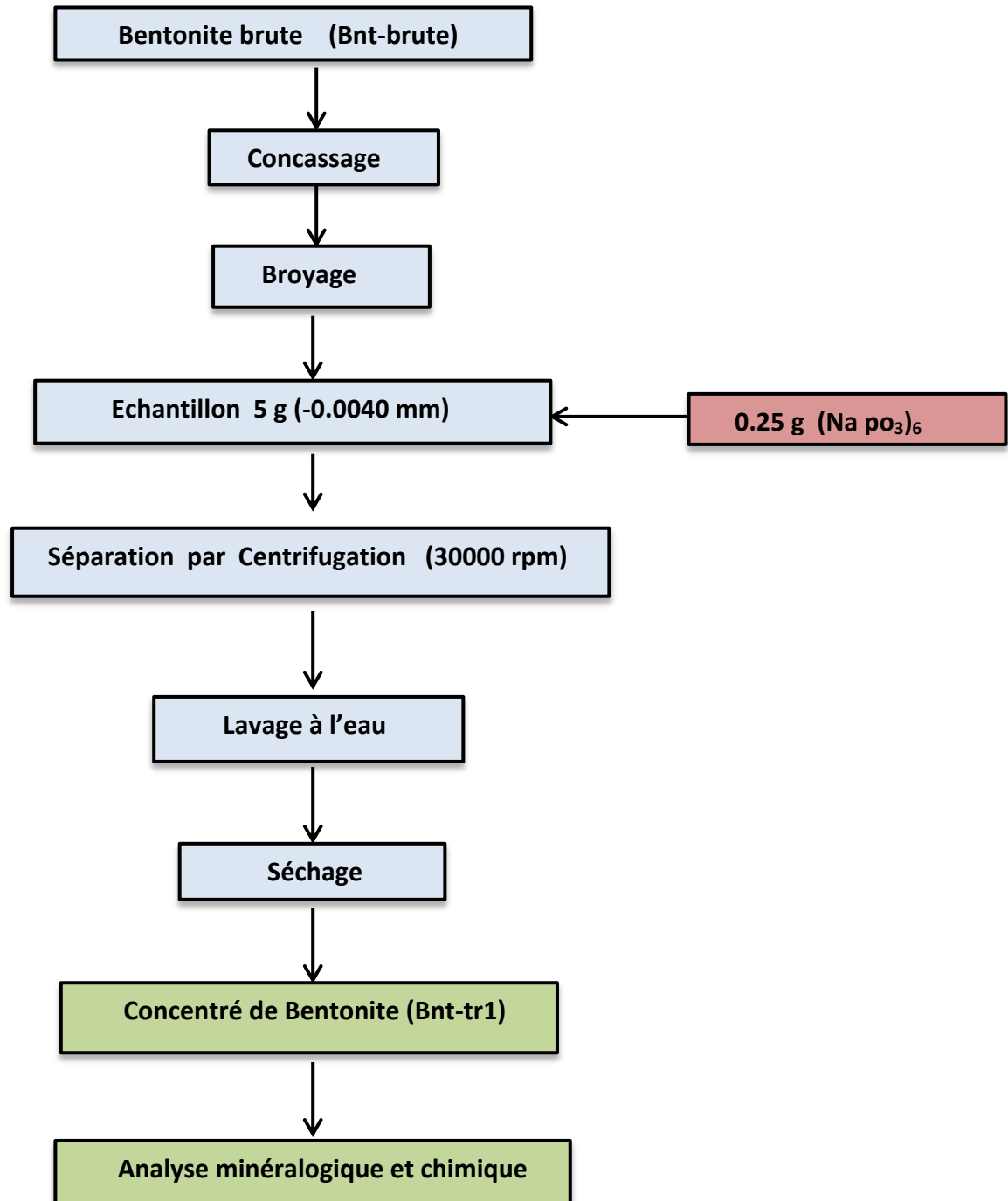


Figure 34 : Schéma de traitement de bentonite par première méthode (centrifugation)

2.1.2 Traitement chimique par NaCl

a. Introduction

Un autre procédé de purification chimique est proposé a été récemment développé et appliqué à récemment pour (le) traitement des argiles. Dans ce processus, en utilisant les sels organique tel que : NaCl pour enrichir la bentonite naturelle.

F. Bergaya et G. Lagaly [128] ont présenté un procédé de traitement des argiles par le chlorure de sodium (NaCl). Cette méthode de traitement repose sur le remplacement des cations échangeables Ca^+ par des ions Na^+ . Les résultats de ce traitement ont montré une amélioration significative des propriétés minéralogique, chimique et physico-chimique : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, gel formation capacité de gonflement et le ph.

b. Protocole expérimental et mode de traitement (Bentonite de Hammem Boughrara , Maghnia) par NaCl :

D'abord peser 25 g d'argile séchée à l'air et finement broyée dans un bêcher contenant 400 ml de Chlorure de sodium NaCl (1M). Le tout est maintenu sous agitation magnétiquement pendant une nuit. La suspension a été centrifugée, dans une centrifugeuse SIGMA-10244, à 3000 tr/min durant 120 minutes. Ensuite, le liquide surnageant a été ajouté dans le même volume de NaCl 1M. Ce même processus (centrifugation sous agitation) a été répété plusieurs fois pour trouver une bentonite saturée de sodium (Na-bentonite).

Enfinement, le résidu a été lavé avec de l'eau désionisée pour éliminer les traces d'ions NaCl, et à nouveau centrifugé à 4000 tr / min pendant 03h. Le lavage est répété jusqu'à disparition complète du chlore (comme confirmé par le test au nitrate d'argent).

Les particules de taille inférieure à **2 μm** (particules **de montmorillonite**) ont été recueillies par technique de sédimentation (Van Olphen, 1963) [129] et séchée à l'étuve à 80°C, Elles sont ultérieurement (puis) broyées dans un broyeur jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène, et ensuite été stocké dans un dessiccateur pour des expériences ultérieures

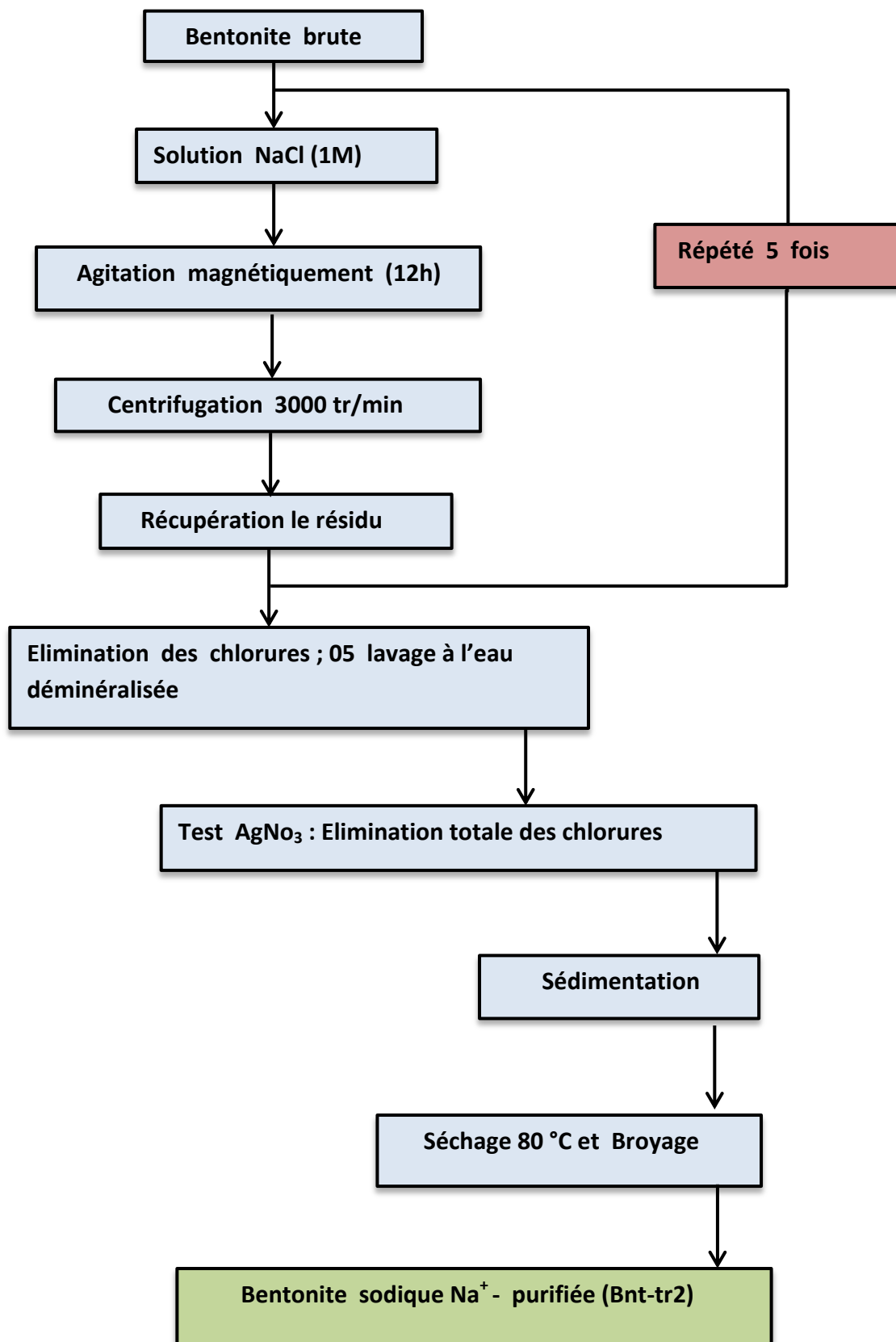


Figure 35 : Schéma de traitement de la bentonite par deuxième méthode (par NaCl)

3 Méthodes de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des argiles à savoir :

La diffraction des rayons (DRX) pour déterminer la minéralogie des argiles, la spectrométrie de fluorescence (XRF) pour estimer leur composition chimique, la spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les groupements structuraux présents .

3.1 Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X est probablement la technique la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. Elle permet d'identifier les phases minérales cristallisées constituant l'échantillon.

Cette technique consiste à irradier un échantillon solide réduit en poudre très fine à l'aide d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) donnée sous un angle d'incidence (θ).

Lors de l'irradiation du matériau, le faisceau de rayons X se verra diffracté, selon un angle θ spécifique à la distance interréticulaire d (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et à la longueur d'onde λ faisceau incident.

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

θ : Angle de diffraction (°).

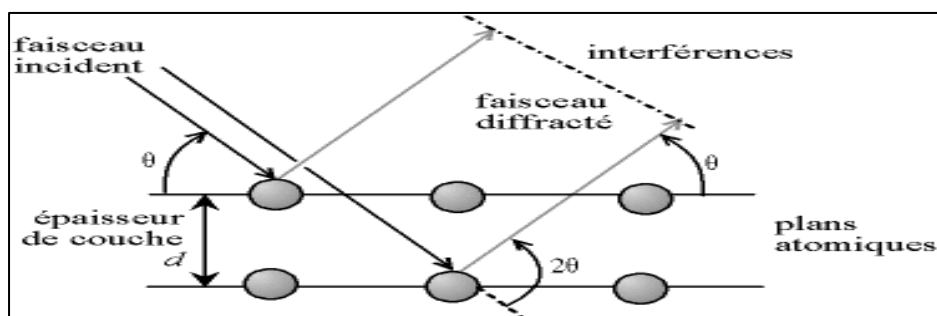


Figure 36 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

L'analyse des faisceaux diffractés se traduit sous la forme d'une figure de diffraction propre à la matrice. Ce diffractogramme exprime l'intensité des rayons X diffractés émis par l'échantillon en fonction de l'angle du détecteur et du canon à rayon X car les deux bougent simultanément. Celui-ci constitue « l'empreinte » des phases cristallines présentes dans l'échantillon. L'identification des minéraux est alors possible en comparant le diffractogramme obtenu avec ceux de toutes les phases cristallines connues.

Les analyses diffractométriques ont été effectuées sur un diffractomètre X'Pert Pro PANalytical avec un rayonnement $K\alpha$ du cobalt (40 KV et 20 mA) et au moyen d'un compteur proportionnel. Le diagramme est enregistré entre 2 et $30^\circ /2\theta$ avec un pas de $0.017^\circ /2\theta$ et un temps de comptage de 2 secondes.



Figure 37 : Appareil de mesure X'Pert Pro PANalytical diffractometer

3.2 Caractérisation chimique par spectroscopie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément. La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux, les métaux, les huiles . Dans le cadre de ce travail, on a utilisé cette technique pour déterminer la composition chimique des argiles. Cette analyse a été effectuée à l'aide de l'appareil Philips, model PW2400



Figure 38 : Analyseur fluorescence model PW2400

3.3 Analyse Chimiques d'éléments lourds

Les analyses chimiques des éléments lourds (Pb, As, etc.) dans la matière brute naturelle et purifiée ont été réalisées au centre de recherche et de développement CRAPEC Bousmail. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme (Model PW2400).

3.4 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie IR est une technique d'une grande simplicité et facile à mettre en œuvre qui nécessite une quantité très faible de matériau. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels. Divers spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 1760. La résolution spectrale était de 4 cm^{-1} et la gamme de balayage était entre 400 et 4000 cm^{-1} .

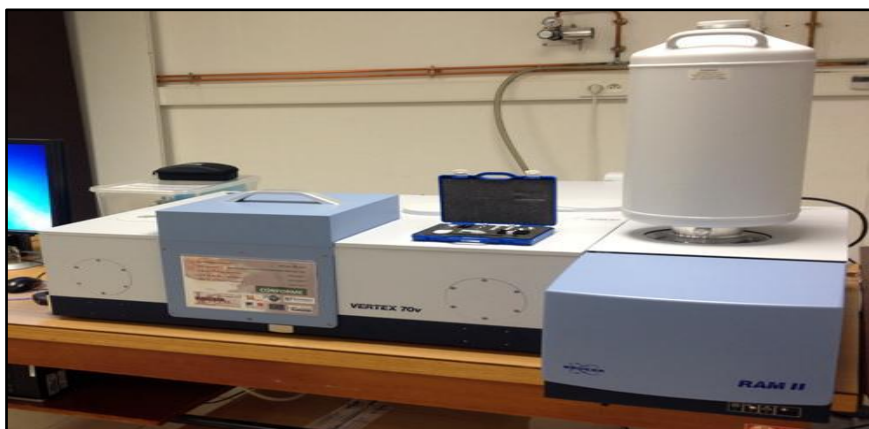


Figure 39 : Spectrophotomètre infrarouge IR Modele Perkin Elmer 1760

3.5 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage MEB est une technique d'analyse microstructurale. Elle permet l'étude de la microstructure ainsi que la surface des matériaux à l'échelle de quelques nanomètres. Le MEB est généralement couplé à un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometry) permettant la constitution du spectre d'émission des rayons X de l'échantillon et la détermination de sa composition chimique. Bien que la détermination de la composition chimique ne soit pas très précise par le MEB (technique semi-quantitative) il permet néanmoins d'identifier la nature des phases.

Le principe de fonctionnement de cette technique repose sur l'émission d'un faisceau électronique très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon sous vide. Le signal reçu par le détecteur est synchronisé avec celui du faisceau incident. Lorsque le matériau est bombardé par le faisceau incident, il y a une réémission par le matériau d'un certain nombre de signaux.

L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est X'Pert Pro PANalytical diffractometer (rayonnement $\text{CuK}\alpha$, tension d'accélération de 40 kV, intensité de 20 mA). Le balayage a été enregistré dans la plage angulaire de 2° – 30° (2θ) avec un pas de $0,017^\circ$ (2θ) et une vitesse de scanne de 2° par minute.



Figure 40 : Le schéma de principe et l'appareil d'une microélectronique à balayage

3.6 Analyse par granulométrie laser

L'analyse granulométrique permet de déterminer la répartition dimensionnelle en poids des éléments d'une roche meuble, autrement dit, elle permet la séparation des différentes classes d'éléments. La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments selon leur taille, dans le cas d'un matériau.

Le principe de la méthode est le suivant :

- L'unité optique du granulomètre enregistre l'image de la diffusion (diffraction, réflexion, réfraction) d'un rayonnement monochromatique par une suspension de particules.

- Les images de diffusion sont calculées à partir d'un modèle de diffusion, en fonction de distributions granulométriques théoriques .
- Les images calculées et l'image mesurée sont ajustées par la méthode des moindres carrés.

Le calcul de l'image de diffusion dépendra dans ce cas non seulement de la distribution granulométrique théorique considérée, mais également de la nature du matériau diffusant , par l'intermédiaire de ses propriétés optique . L'appareille utilisée dans cette étude est de type laser granu

3.7 Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) et Surface spécifique (SSA)

Nous avons utilisé le teste du bleu de méthylène pour déterminer la capacité d'échange cationique, pour cela nous avons utilisé le mode opératoire suivant [130, 131]:

Peser 09 g de chaque échantillon bentonitique (brute et purifiée) qui est passée au tamis 40 μ m. Ajouter 30 mL d'eau distillée en agitant pendant 2h ensuite laisser reposer 3h. Ajouter 0.5 mL du bleu de méthylène à partir du dispositif de dosage (le bleu de méthylène a été préparé par mélange 01 g de poudre sèche de MB avec 200 mL d'eau distillée).En agitant pendant 01 minute puis à l'aide d'une baguette, déposer une goutte de la suspension sur le papier filtre (test de la tache), deux cas sont possibles :

- **Test positif** : On dira que le test est positif si la tache déposée sur le papier filtre forme une auréole (Figure.III.14). Dans ce cas, procéder au test de vérification après 01 minute d'agitation sans introduire 0.5 mL du bleu de méthylène ; si les auréoles disparaissent ajouter à nouveau 0.5 mL ; par contre si les auréoles persistent après 01 minutes, laisser agiter la suspension pendant 15 minutes de plus et répéter le test de la tache ; si les auréoles disparaissent, ajouter prudemment quelques gouttes et procéder au test de la tâche, si les auréoles persistent après 20 minutes, l'essai est terminé.
- **Test négatif** : On dira que le test de la tâche est négatif si la tache déposée sur le papier filtre est sans auréole (Figure.III.14). Dans ce cas, ajouter 0.5 ml de bleu et laisser agiter pendant 01 minute puis refaire l'essai de la tâche. Cette opération sera répétée autant de fois qu'il sera nécessaire.

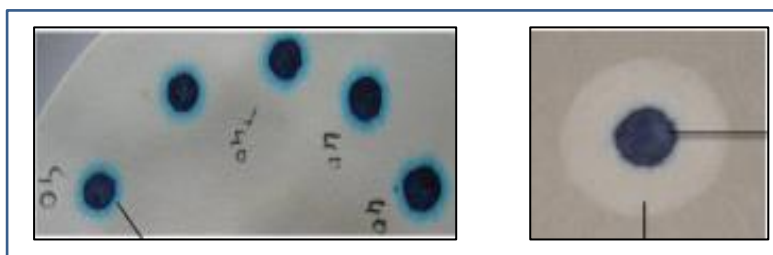


Figure 41 : Test positif (à gauche) et le test négatif (à droite) .

La valeur de CEC est calculée à partir de la relation suivante [132]:

$$CEC = (100 \cdot V_{cc} \cdot N_{mb}) / m_s$$

Où :

m_s est la masse de l'échantillon (g), V_{cc} est le volume du titrant bleu de méthylène (mL) et N_{mb} est la normalité de la substance bleu de méthylène (meq / mL).

D'autre part, la Surface spécifique (SSA) de tous échantillons est calculée par formule de Santamarina et al. 2002 [135]

$$SSA = \frac{1}{319.8} \frac{1}{200} (0.5N) A_v A_{MB} \frac{1}{10}$$

Où :

N est le nombre d'incrément de MB ajoutés à la solution de suspension de sol, A_v est le nombre d'Avogadro et A_{MB} est la zone couverte par une molécule de MB.

3.8 Détermination des points de la charge nulle pH_{ZPC}

Le point de charge nulle est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Il est le point auquel la surface du solide présente une charge nulle [133]. Le pH ZPC a été déterminé en utilisant la méthode de titrage sel-pH de Mular-Robert [134].

Plusieurs suspensions avec une concentration en NaCl de 0,001 M ont été préparées à différents niveaux de pH. Ensuite, le NaCl solide a été ajouté à chaque suspension jusqu'à ce qu'une concentration de 0,1 M soit atteinte. Le pH final de la suspension a été mesuré. La différence entre le pH d'équilibre à 0,001 M de NaCl et le pH final à 0,1 M de NaCl, pH, a été déterminée en fonction du pH final.

3.9 Mesures des propriétés rhéologiques des bentonites (mesure de la viscosité apparente et plastique)

3.9.1 Définition

La viscosité c'est une propriété physique des fluides, elle exprime par l'effet de retard entre deux couches adjacentes d'un même fluide pendant son écoulement, la viscosité représente donc la résistance à l'écoulement d'un système soumis à une contrainte tangentielle. La connaissance de cette grandeur physique est une chose primordiale dans l'étude rhéologique d'un fluide [135].

Il existe différents types de viscosité, parmi lesquelles on sites : la viscosité apparente et la viscosité plastique.

3.9.2 Viscosité dynamique (apparente) (η) : Elle est donnée par la relation suivante (cas des fluides Newtoniens) [135].

Unité de (η) dans le :

- Système international Pa·s ou Poiseuille (Symbole ; Pl), où $1\text{Pa}\cdot\text{s} = 1\text{Pl}$.
- Système CGS Poise (Symbole ; Po), c'est l'unité usuelle, où $1\text{Po} = 10^{-1}\text{Pl}$.

Remarque : La viscosité apparente pour les fluides non-newtoniens, ils ne sont pas caractérisés par une seule viscosité pour n'importe quelle vitesse de cisaillement. C'est pourquoi on fait appel à la viscosité apparente, qui est défini comme étant la viscosité du fluide à un point de cisaillement donné.

3.9.3 Viscosité plastique [135]

La « viscosité plastique » ou « viscosité de Bingham », Pour les liquides du type Bingham autrement dit, liquides plastiques idéal, la tension de cisaillement varie linéairement avec la vitesse de cisaillement mais, à la différence des fluides newtoniens, il est nécessaire d'appliquer une force minimale pour mettre le fluide en mouvement, cette force correspond à la tension limite (critique) de cisaillement (τ_c).

L'équation rhéologique d'état de ce modèle est caractérisée par deux constantes (τ_c , η_p)

$$\tau = \tau_c + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$$

Avec :

τ_c : Contrainte critique.

η_p : Viscosité plastique déduite à partir de la pente de la courbe représentant (τ) en fonction de ($\dot{\gamma}$) .

Ce type de modèle suit un modèle linéaire c'est-à-dire que le fluide s'écoule au-delà d'une

Contrainte seuil (τ_c), en suite il suit l'allure de Newton.

3.9.2 Mode opératoire : [136]

- Préparer une suspension de $22,5 \pm 0,1$ g de bentonite dans 350 ± 5 mL d'eau distillée. Après agitation de $5 \pm 0,5$ min, enlever le récipient de l'agitateur et gratter les grains de bentonite adhérente à la paroi du récipient.
- Remettre en agitation et répéter la même opération que précédemment après 5 et 10 min d'agitation, le temps total est de 20 min.
- Après avoir prélevé une petite quantité pour mesurer la viscosité immédiate, on laisse la suspension de bentonite en repos dans un broc pendant 16 heures à Température ambiante.
- Après vieillissement de 16 h, versez la suspension dans le récipient de l'agitateur et agiter pendant 5 min.
- Verser la suspension dans le broc du viscosimètre.
- La lecture du viscosimètre à 600 rpm est prise comme la viscosité apparente (A.V), tandis que la différence entre les lectures prises à 600 et 300 rpm représente la viscosité plastique (P.V).

Remarque :

- Tous les équipements utilisés dans ce mode opératoire doivent être en accord avec les exigences de la norme API
- Viscosimètre FANN 35 a été utilisé a fin de réaliser cette expérience

3.10 Caractérisation microbiologique

Cette partie de l'étude a été menée afin d'obtenir des données sur la qualité hygiénique et microbiologique des échantillons bentonitique. Cette dernière était assurée par un test standard appelé « *le test limite microbien* ». Ce test implique à déterminer du nombre total de microorganismes aérobies viables présents dans les échantillons des échantillons de bentonite et permet d'évaluer la présence ou l'absence de différents types de micro-organismes pathogènes : *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*.

La procédure expérimentale a été adaptée conformément aux exigences et aux instructions de la Pharmacopée des États - Unis- 2007 (US Pharmacopoeia, 2007). Les analyses couvraient les échantillons non traités et traités [117, 118, 119]

3.10.1 Nombre total de microbes aérobies

Pour appliquer ce test, une portion de dix grammes (10 g) de chaque échantillon de bentonite a été pesée et homogénéisée avec un volume de 100 ml de tampon phosphate de (pH 7,2). Des dilutions en série de dix fois de l'homogénat ont également été préparées. Le milieu gélose de digestion soja-caséine (Oxoid) a été stérilisé, refroidi à une température égale à 45 °C et utilisé comme milieu de culture. Ensuite, un mL de chaque dilution a été transféré dans des boîtes de Pétri stérilisées. Par la suite, 15 ml d'un milieu de culture ont été ajoutés à chaque plaque. Ensuite, les plaques ont été vibrées pour assurer un bon mélange avec le milieu et les échantillons. Après une incubation à l'état inversé pendant une période allant de 48 à 72 h à une température de 37°C, le nombre de colonies microbiennes (exprimé en unités formant colonie par gramme (ufc/g)) a été calculé uniquement à partir de plaques produisant 30 à 300 colonies, tandis que les autres plaques ont été refusées.

3.10.2 Test des espèces *Escherichia coli* et *Salmonella*

La détection des espèces totales d'*Escherichia coli* et de *Salmonella* a été réalisée après ajout d'un volume d'un milieu Fluid Lactose à l'échantillon pour atteindre 100 mL, suivi d'une incubation à une température de 37°C, le milieu a été testé pour la croissance microbienne. Ensuite, des portions d'un millilitre ont été pipetées dans des récipients contenant 10 ml de milieu fluide sélénite-cystine et tétrathionate fluide, mélangés et suivis d'une incubation (37 °C, 12 à 24 h).

3.10.3 Tester *Escherichia coli*

Une monture du milieu Fluid Lactose restant a été striée sur la surface des plaques de milieu d'agar MacConkey. Après incubation à 37°C, les plaques ont ensuite été testées pour la présence des colonies caractéristiques d'*Escherichia coli*.

3.10.4 Test pour les espèces de *Salmonella*

Des milieux sélénite-cystine et tétrathionate ont été placés à la surface d'un milieu gélose au sulfite de bismuth et d'un milieu gélose Xylose-lysine-désoxycholate. Après incubation à 37°C, les boîtes de Pétri ont été examinées pour la présence des colonies caractéristiques des espèces de *Salmonella*.

3.10.5 Recherche de *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*

Initialement, un volume d'un milieu de digestion fluide soja-caséine (oxoïde) a été ajouté à chaque échantillon pour obtenir 100 ml, puis à nouveau mélangé et incubé à 37 °C. Ensuite, le contenu a été testé pour la croissance, une anse d'inoculation a été utilisée pour étaler une partie du milieu sur la surface d'un milieu gélose Mannitol-Sel et d'un milieu gélose Cetrimide chacun étalé sur des boîtes de Pétri. Après une autre incubation à 37°C, les plaques préparées ont été analysées pour la présence de colonies de *S. aureus* sur milieu gélose Mannitol-Sel et *P. aeruginosa* sur milieu gélose Cetrimide.

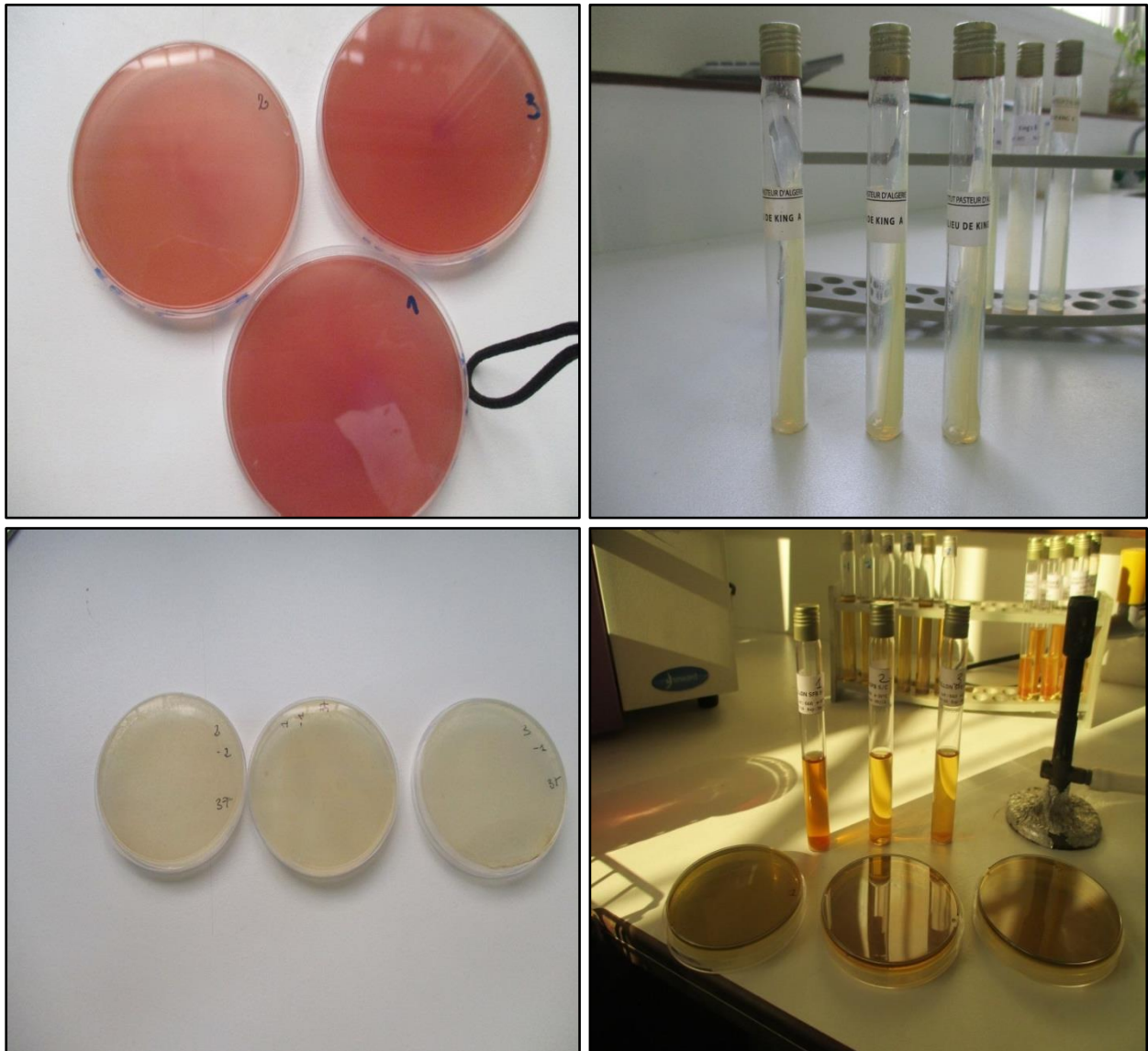


Figure 42 : Matériel expérimental utilisé pour l'étude microbiologique

3.11 Tests pharmaceutiques

Avant d'être utilisées dans le domaine de pharmacie et cosmétique, la bentonite doivent subir des tests de qualification exigés par les normes de grandes pharmacopées (*fundamentals of major pharmacopoeias*) comprenant le : pH, la capacité de gonflement et le volume de sédimentation. [109 -110 -111 - 112- 113-114 -115 -115 -116 -117 -118 - 119] .

- **Volumes de sédimentation (VS)**

La détermination expérimentale des volumes de sédimentation a été réalisée selon la méthode décrite dans la Pharmacopée des États-Unis (2007). Brièvement, six grammes de chaque bentonite ont d'abord été mélangés avec 0,3 g d'oxyde de magnésium dans 200 ml d'eau déminéralisée. Après 5 minutes de mélange, 100 ml de chaque mélange ont été versés dans des tubes cylindriques gradués de 100 ml et laissés au repos pendant 24 heures avant de mesurer les volumes de sédimentation.

- **Capacité de gonflement (SC)**

La capacité de gonflement (SC) a été mesurée selon la méthode rapportée par la Pharmacopée des États-Unis (2007). Des échantillons (2 g) ont été dispersés dans 100 mL d'eau distillée. Les dispersions ont ensuite été laissées au repos pendant 2 h avant que les valeurs de capacité de gonflement ne soient calculées.

- **pH**

Les mesures du pH ont été effectuées comme décrit dans les directives Pharmacopée des États-Unis (2007). Quatre grammes (4,0 g) de chaque échantillon de bentonite ont été dispersés dans 200 ml d'eau distillée. Ensuite, les dispersions obtenues ont été mélangées pendant 2 min avant que les résultats ne soient enregistrés.

Résultats et Discussions

1 Introduction

Ce chapitre dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Nous nous sommes intéressés à l'étude du Bentonite de Maghnia (Tlemcen) et son utilisation, pour la première fois, comme produit pharmaceutique, ceci nous a amené à entreprendre une étude de caractérisation détaillée sur cette type d' argile avant et après le traitement . Plusieurs méthodes d'investigations ont été utilisées pour la caractérisation .

L'observation pour l'identification et la quantification des phases minérales ainsi l'effet de purification a été estimé à l'aide des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). Une analyse par fluorescence X a été réalisée pour identifier et quantifier les éléments majeurs. Un spectromètre d'absorption atomique (Model: Varian, AA 240FS) a été utilisé pour l'analyse des éléments en traces (Pb and Zn) . L'analyse morphologique et microstructurale a été évaluée à partir de la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le test d'adsorption du bleu de méthylène a été utilisée pour mesurer CEC et SES. Les propriétés de suspension de la pharmacopée (c'est-à-dire le volume de sédimentation, le pouvoir de gonflement et le pH) ont été quantifiées à partir des résultats obtenus en utilisant les méthodes citées par pharmacopées mondiales. La méthode de dilution sur plaque a été utilisée pour l'analyse microbiologique.

2 Caractérisation de la bentonite naturelle et de la bentonite purifiée

2.1 Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite naturelle

La connaissance des propriétés physiques de l'argile naturelle utilisée dans ce travail est importante, ces dernières nous serviront par la suite à expliquer certains de leurs comportements. Les principales caractéristiques physiques déterminées à partir des essais de laboratoire sont :

2.1.1 Détermination de la masse volumique

La masse volumique d'un matériau correspond à la masse contenue dans un volume égal à l'unité, Il a été déterminé par la méthode pycnométrique qui consiste à combler les interstices de l'échantillon par de l'eau.

Mode opératoire

Peser un pycnomètre vide (masse : m_1), verser 20 g du sol préalablement séchée dans le pycnomètre ensuite peser à nouveau (masse m_2), remplir le pycnomètre à moitié avec de l'eau distillée, placer le tout sur la plaque chauffante et laisser chauffer pour dégager les bulles d'air. Arrêter le chauffage quand l'eau est portée à ébullition et laisser refroidir. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à la graduation 250 cm³ et peser de nouveau le pycnomètre (masse m_3). Remplir et peser un autre pycnomètre contenant 250 ml d'eau distillée (masse : m_4)

• Calcul

La masse volumique des particules de la bentonite est donnée par la formule :

$$d = \frac{\rho_s}{\rho_w} = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_1 - m_3 + m_2}$$

La valeur obtenue est :

$$d=2.25 \text{ g /cm}^3$$

2.1.2 Humidité

L'humidité résiduelle est définie comme la masse perdue après un séchage à l'étuve à 105°C d'un échantillon dont la masse est constante. Sa mesure permet de déterminer la masse sèche d'un échantillon du sol.

L'humidité résiduelle H est exprimée en pourcentage massique et elle est calculée par la relation suivante:

$$H (\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} * 100$$

m_0 : la masse initiale d'échantillon séché à 40°C ;

m_1 : la masse finale, après séchage à 105°C pendant 24 heures et refroidissement.

- **Mode opératoire**

Sécher **10g** de bentonite (m_0) dans une étuve jusqu'à poids constant (24h à 100°C). Peser l'échantillon séché (m_1). L'humidité (en % massique) est donnée par la formule:

- **Calcul**

$$H (\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} * 100$$

$$H (\%) = 15.20 \%$$

2.1.3 La colloïdalité

- **Mode opératoire**

4g de bentonite sèche est mise en suspension dans 100 ml d'eau avec 0,2 g d'oxyde de magnésium (MgO). Une agitation de 10 minutes la suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 heures. La colloïdalité est donnée par l'expression suivante :

$$Co = 100 - V$$

Avec

Co : Colloïdalité en %.

V : Volume de l'eau surnageant en ml.

100 : Volume d'eau en ml.

Le résultat obtenu est :

$$Co = 54\%$$

2.2 Analyse granulométrique

Les pourcentages des refus cumulés, ou ceux des tamisât cumulés, sont représentés sous la forme d'une courbe granulométrique en portant les ouvertures des tamis en abscisse et les pourcentages en ordonnée.

Les résultats de l'analyse granulométrique de différentes classes granulaires sont présentés dans le tableau 09.

Tableau 09 : Résultats d'analyse granulométrique

Classe granulométrique (mm)	Refus (g)	Rendement pondéral (%)	Refus cumulé (g)	Passants (g)	Proportions des refus cumulés (%)	Proportions des passants cumulés (%)
+3.15	77	7.72	77	923	7.7	92.30
-3.15+2.5	61	6.11	138	862	13.8	86.20
-2.5+2	75	7.52	213	787	21.3	78.70
-2+1.6	76	7.62	289	711	28.9	71.10
-1.6+1.25	75	7.52	364	636	36.4	63.60
-1.25+1	73	7.31	437	563	43.7	56.30
-1+0.8	63	6.31	500	500	50	50.00
-0.8+0.63	73	7.31	573	427	57.3	42.70
-0.63+0.5	60	6.01	633	367	63.3	36.70
-0.5+0.315	102	10.22	735	265	73.5	26.50
-0.315+0.2	86	8.62	821	179	82.1	17.90
-0.2+0.125	69	6.91	890	110	89	11.00
-0.125+0.1	19	1.90	909	91	90.9	9.10
-0.1+0.08	22	2.20	931	69	93.1	6.90
-0.08+0.05	32	3.21	963	37	96.3	3.70
-0.05+0.04	16	1.60	979	21	97.9	2.10
-0.04	19	1.90	998	2	99.8	0.20

D'après les résultats obtenus (Tableau 09), l'échantillon de bentonite de Hammem Boughrara est caractérisé par une granulométrie étalée régulièrement avec un coefficient d'uniformité Cu de **9.33** et un coefficient de courbure Cc de **1.07** ce qui implique un sol bien gradué.

La courbe granulométrique montre que le minerai présentant contient plus de 90% de particules de dimensions supérieure à 80 μm .

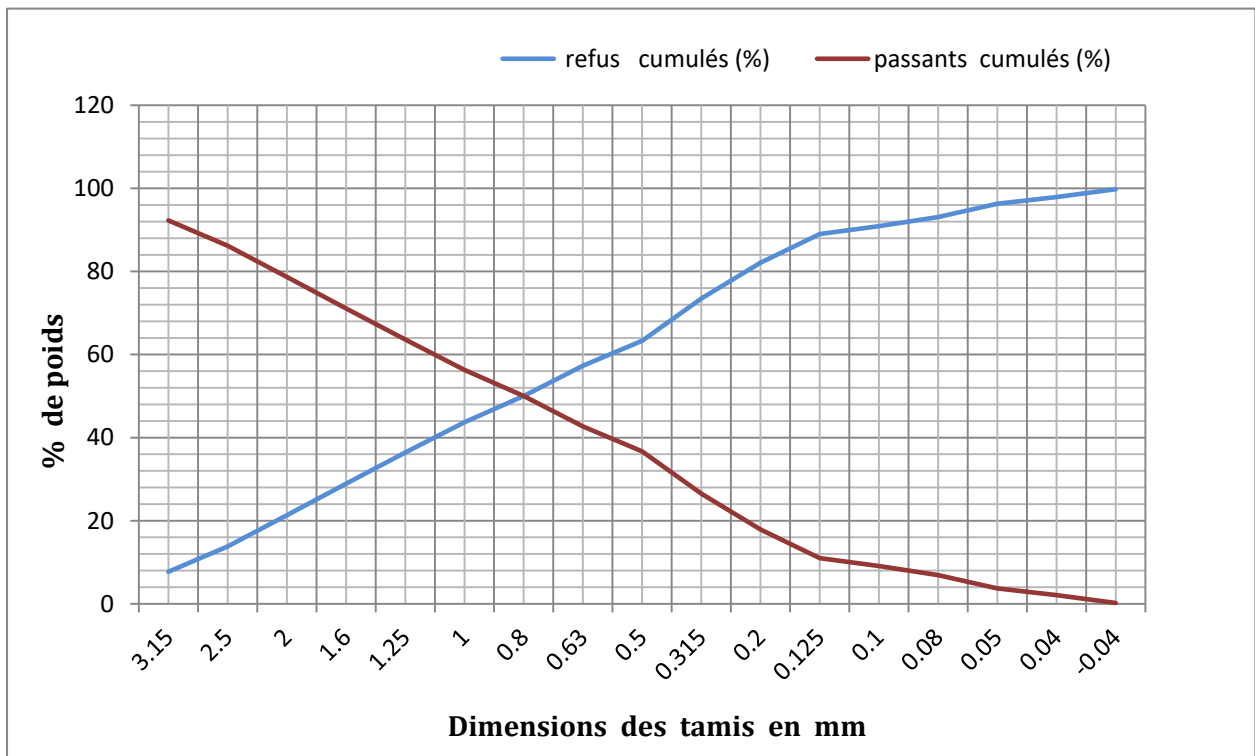


Figure 43 : Courbe granulométrique des passants et du refus des échantillons de gisement bentonitique de Hammem Boughrara en fonction des diamètres des tamis.

Pour notre échantillon les caractéristiques de la courbe granulométrique sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Caractéristiques de la courbe granulométrique de l'échantillon

Matériau	D_{10}	D_{30}	D_{60}	Coefficient de courbure C_c	Coefficient d'uniformité (Hazen) C_u
Bentonite naturelle	0.12	0.38	1.12	1.07	9.33

Avec :

Le coefficient d'uniformité d'Hazen C_u

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}}$$

D'après la valeur de C_u , on peut classer les matériaux en 5 classes :

- $Cu \leq 2$: granulométrie très serrée.
- $2 < Cu \leq 5$: granulométrie serrée.
- $5 < Cu \leq 20$: granulométrie semi étalée.
- $20 < Cu \leq 200$: granulométrie étalée.
- $200 < Cu$: granulométrie très étalée.

Le coefficient de courbure C_c

$$C_c = \frac{(D_{30})^2}{D_{60} \cdot D_{10}}$$

Tel que :

D10, D30 et D60 : diamètre des particules pour lesquelles, on a un pourcentage de passant cumulé égal à **10 % , 30% et 60%** respectivement.

Si $1 < C_c < 3$: Le sol bien gradué

Si $C_c < 1$ ou $C_c > 3$: Le sol mal gradué.

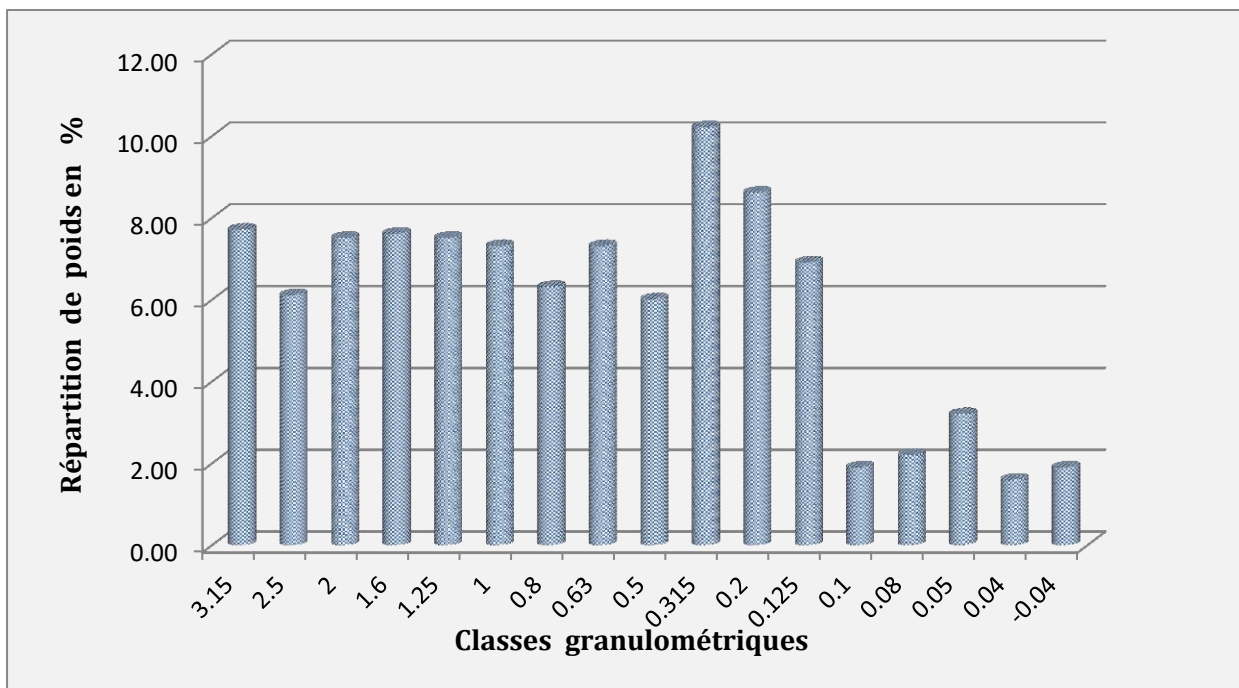


Figure 44 : Histogramme de la distribution en poids du minerai

L'histogramme de la distribution en poids de l'échantillon brute selon les classes granulométriques donne une représentation claire du classement des grains, le grain le plus fréquent en poids correspond au maximum de l'histogramme.

D'après l'histogramme, On note que la répartition en poids dominante est correspondant aux classes (0,315mm ; 0,2 mm ; 0,125 mm et 3,15 mm). On remarque que le rendement poids diminue avec la finesse des grains.

2.3 Analyse minéralogique par diffraction aux rayons X et l'effet de purification

L'étude minéralogique entamée dans le cadre de ce travail avait pour but de déterminer la composition minéralogique des argiles étudiées. Elle permet une analyse qualitative, quantitative de nos matériaux, avant et après purification, et aussi de suivre l'influence de chaque méthode de purification sur la qualité de bentonite.

2.3.1 Analyse minéralogique par diffraction aux rayons X de la bentonite brute (Bnt-brute)

Le résultat de l'analyse par DRX des phases minérales de l'échantillon de la bentonite brute, est un d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ (figure IV. 3).

Les phases responsables des pics présents sur ces diagrammes ont été identifiées en utilisant les normes ASTM.

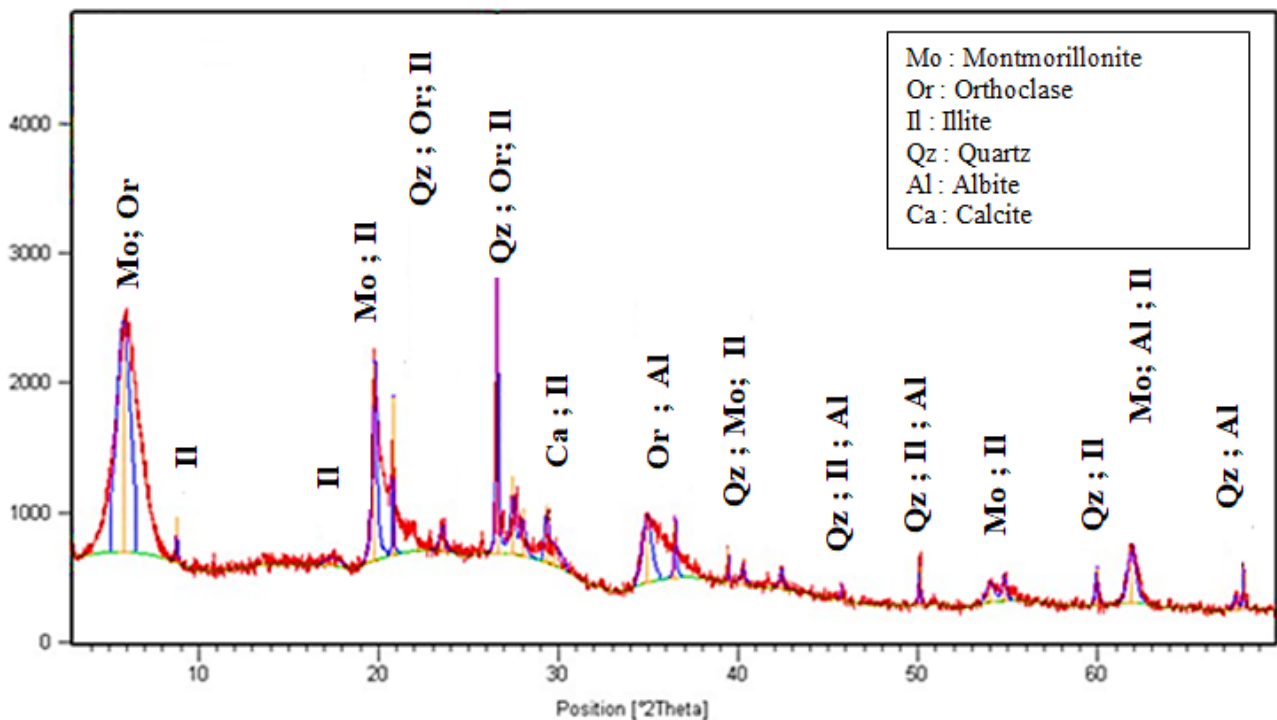


Figure 45 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute (Bnt-brute)

La caractérisation sur l'échantillon à l'état brut a montré clairement l'existence de deux familles d'argile : smectite (montmorillonite) qui est dominante et illite, l'albite qui est en quantité importante, avec présence d'une quantité mineure des minéraux associés (minéraux non argileux) dont le quartz et orthoclase. L'analyse quantitative du composite est portée dans le tableau 11.

Tableau 11 : Répartition des minéraux contenus dans la bentonite brute par DRX

Echantillon	Composition minéralogique (%)					
	Montmorillonite (Mo)	Illite (Il)	Calcite (Ca)	Albite (Al)	Orthoclase(Or)	Quartz(Qz)
Bentonite brute	59	05	05	14	06	11

L'analyse des résultats concernant d'Argile bentonite naturelle conduit aux conclusions suivantes :

- La diversité de la minéralogie au sein des échantillons bruts prélevés.
- La montmorillonite était identifiée comme étant le prédominant minéral argileux présent dans l'échantillon brute analysés (56 %), ce conforme que l'argile utilisée dans ce travail est une bentonite appartenant à la famille de smectite.
- Les minéraux non argileux dans l'argile brute sont représentés par du quartz et des feldspaths. Le quartz est présent en quantité significative.

En outre, la présence de silice cristalline (quartz) en proportion non négligeable, qui a été estimée de l'ordre de 11 % est très nuisible à la qualité de la bentonite (même à des faibles concentration), ce qui fournit des propriétés défavorables aux argiles pour une utilisation en secteur pharmaceutique et cosmétique. Rappelons que la présence du quartz plus de 02% cause une cancérogénicité sur la santé humaine (Chapitre I). Pour cette raison la purification de cette argile est une étape nécessaire afin d'utiliser ce matériau en toute sécurité dans divers applications pharmaceutique.

2.3.2 Analyse minéralogique par diffraction aux rayons X de la bentonite purifiée par méthode 01 et 02 (Bnt-tr1 et Bnt-tr2)

Avant son utilisation sûre dans le secteur pharmaceutique, et en raison de la présence d'une teneur élevée en silice cristalline (quartz) dans l'argile bentonitique Algérienne, l'étape de purification était considérée comme inévitable.

Rappelons que La bentonite brute a été purifié par différentes méthodes ; par une simple centrifugation, en utilisant de l'hexamétaphosphate de sodium comme agent de dispersion (la méthode 1), et aussi par un traitement au chlorure de sodium suivi d'une sédimentation pour obtenir de la bentonite de sodium pure dans la (méthode 2). Ici, nous voulons étudier la différence entre les deux méthodes et l'effet du traitement sur la pureté des échantillons purifiés.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) acquis sur les échantillons purifiés par la méthode 2 et 3 sont présentés respectivement dans les Figures 46 et 47. Nous avons comparé ces résultats avec les résultats de la bentonite avant et après le traitement afin de déterminer les conditions optimales de traitement nécessaire pour éliminer le maximum d'impuretés.

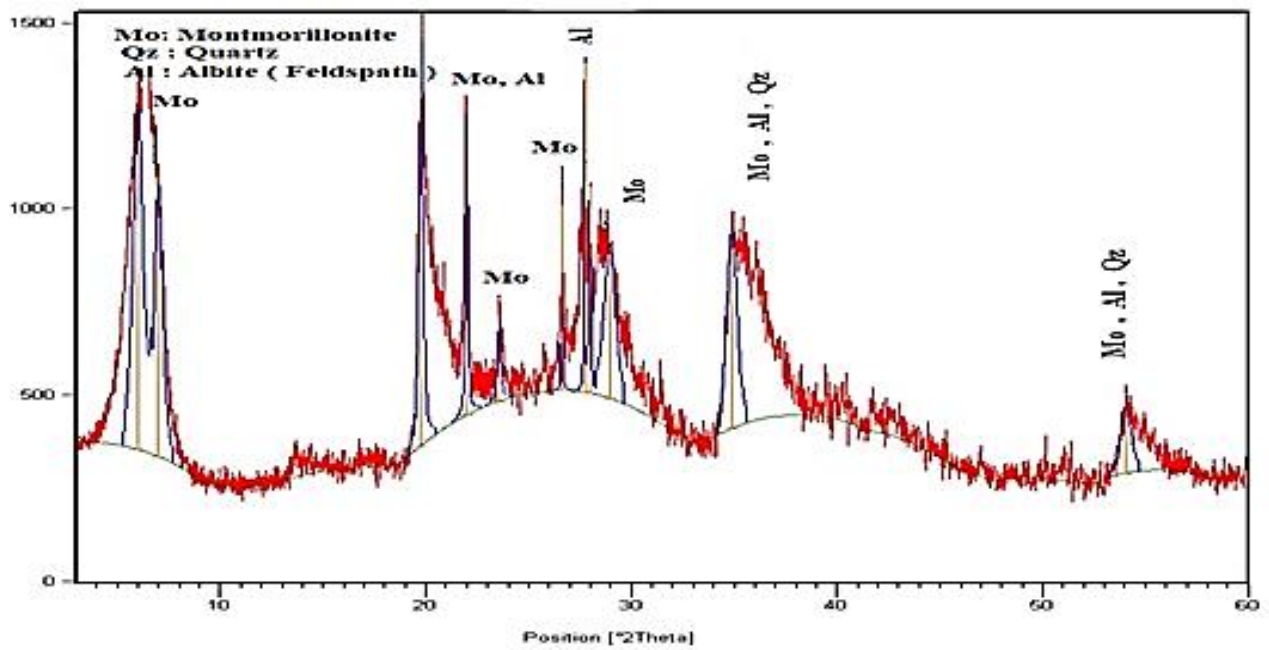


Figure 46 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite purifiée par méthode 1 (Bnt-tr1)

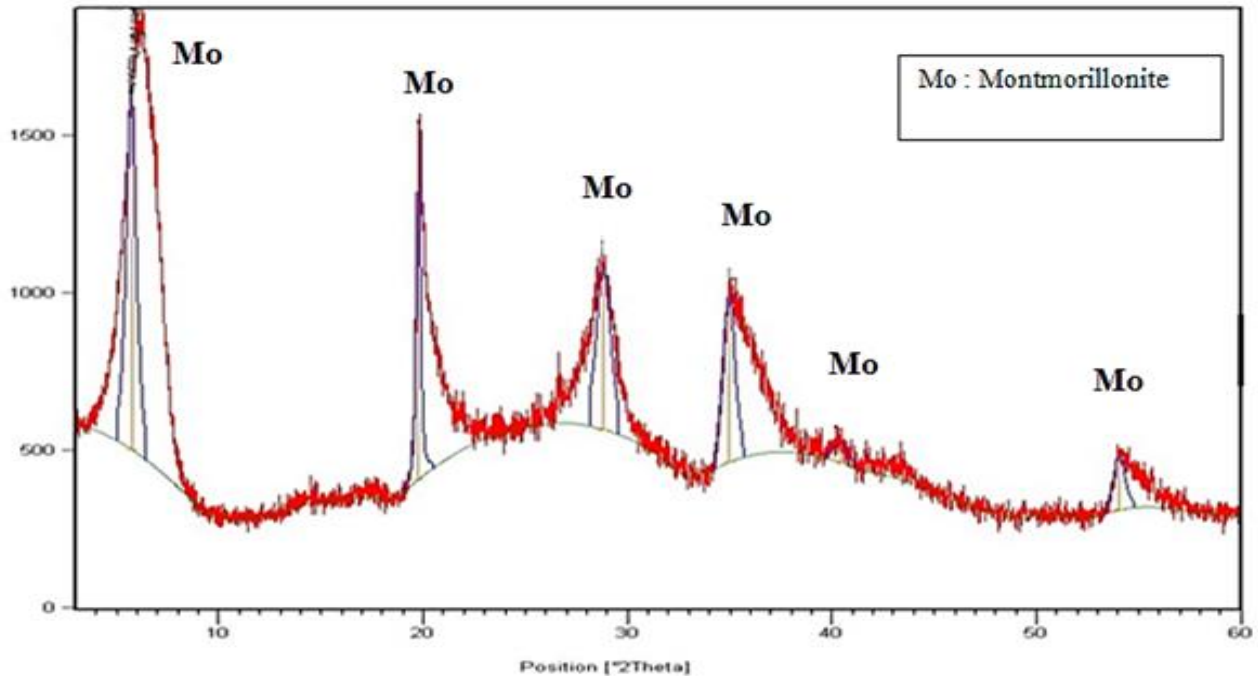


Figure 47 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite purifiée par méthode 2 (Bnt-tr2)

L'estimation quantitative des phases minéralogiques totales et des minéraux argileux de ces échantillons est exposée dans le tableau IV.3. On se trouve quelque modification significative observable dans les signatures minéralogiques des échantillons traités par rapport à la bentonite brute.

Tableau 12 : Répartition des minéraux contenus dans la bentonite purifiée par DRX

Echantillon	Composition minéralogique (%)					
	Montmorillonite (Mo)	Illite (Il)	Calcite (Ca)	Albite (Al)	Orthoclase (Or)	Quartz (Qz)
(Bnt-tr1)	85	0	0	5	0	10
(Bnt-tr2)	100	0	0	0	0	0
Benonite naturel de Wyoming ^a	85	0	0	5	0	10
Benonite purifiée de Wyoming ^a	100	0	0	0	0	0

✓ **Par la méthode 01 :**

Comparé au matériau brute, L'examen des diffractogrammes enregistrés sur l'échantillon Bnt-tr1 est clairement mis en évidence la diminution de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz et du feldspath (albite + orthoclase) avec une disparition totale de l'intensité correspondant à celle de l'Illite, Calcite et Orthoclase (figure 46).

✓ **Par la méthode 02 :**

L'analyse des spectres DRX de la bentonite Bnt-tr2 (figure 74) montrent une prédominance des pics caractérisés de la montmorillonite (smectite) avec une disparition des raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement du feldspath (Albite et Orthoclase) et du Calcite.

• **Synthèse des résultats**

A titre de comparaison, les résultats concernant l'analyse d'Argile bentonite naturelle et purifiées conduit aux conclusions suivantes :

- ✓ On remarque que les teneurs de montmorillonite pour l'échantillon Bnt-tr2 est légèrement supérieure à celles des autres échantillons. En effet, Nous avons pu estimer une augmentation en moyenne de 40% dans la pureté de la montmorillonite qui est relativement fort par rapport à la moyenne de l'augmentation de dans la pureté de la montmorillonite dans Bnt-tr1.

- ✓ De plus, on constate une disparition totale de quartz lorsque le traitement a été fait par la procédure n°02 (chimiquement par NaCl), par contre nous remarquons que le quartz se trouve en quantités assez proches à celle de la bentonite brute, c'est dans le cas de l'échantillon bénéficiée Bnt-tr2 par la procédure n°1 (par centrifugation).
- ✓ Il faut mentionner que les résultats obtenus à partir de la bentonite purifiée Bnt-tr2 était très similaires à ceux de la bentonite du Wyoming dans l'Amérique, qui est considérée comme une bentonite idéale en raison de ses propriétés minérales et physico-chimiques, et de son aptitude à diverses applications industrielles (Tableau IV. 3). Ceci confirme que la procédure de purification telle que nous l'avons réalisée par méthode 2 (par NaCl) est plus efficace, et qui se traduit par une bentonite purifiée répondre aux exigences minéralogiques de la pharmacopée mondiale.

2.4 Analyse chimique (composition chimique)

Cette section présente l'analyse chimique des matériaux argileux avant et après la purification. Les analyses chimiques sont divisées en deux sous-sections appelées analyse élémentaire majeure et analyse élémentaire en trace.

2.4.1 Analyses chimiques d'éléments majeurs de la bentonite brute et purifiée

Les résultats d'analyse chimique par fluorescence X des matériaux argileux bruts et purifiées sont rassemblées dans le Tableau 13 et la Figure 50.

Tableau 13 : Résultats (en pourcentage) d'analyse par fluorescence X

Oxydes (%)	Bnt-brute	Bnt-tr1	Bnt-tr2
SiO ₂	51,47	53,80	56,40
Al ₂ O ₃	18,50	19,10	19,22
Fe ₂ O ₃	2,66	1,8	2
CaO	2,86	1,5	1,56
MgO	6,16	5	3,11
SO ₃	0,34	0,2	0,56
K ₂ O	1,14	1	1
Na ₂ O	1,72	1,65	3,12
TiO ₂	0,25	0,35	0,45
Perte au feu	17,19	15,60	12,58
Pb (ppm)	< 0.04	< 0.04	< 0.04
As (ppm)	< 0.01	< 0.01	< 0.01

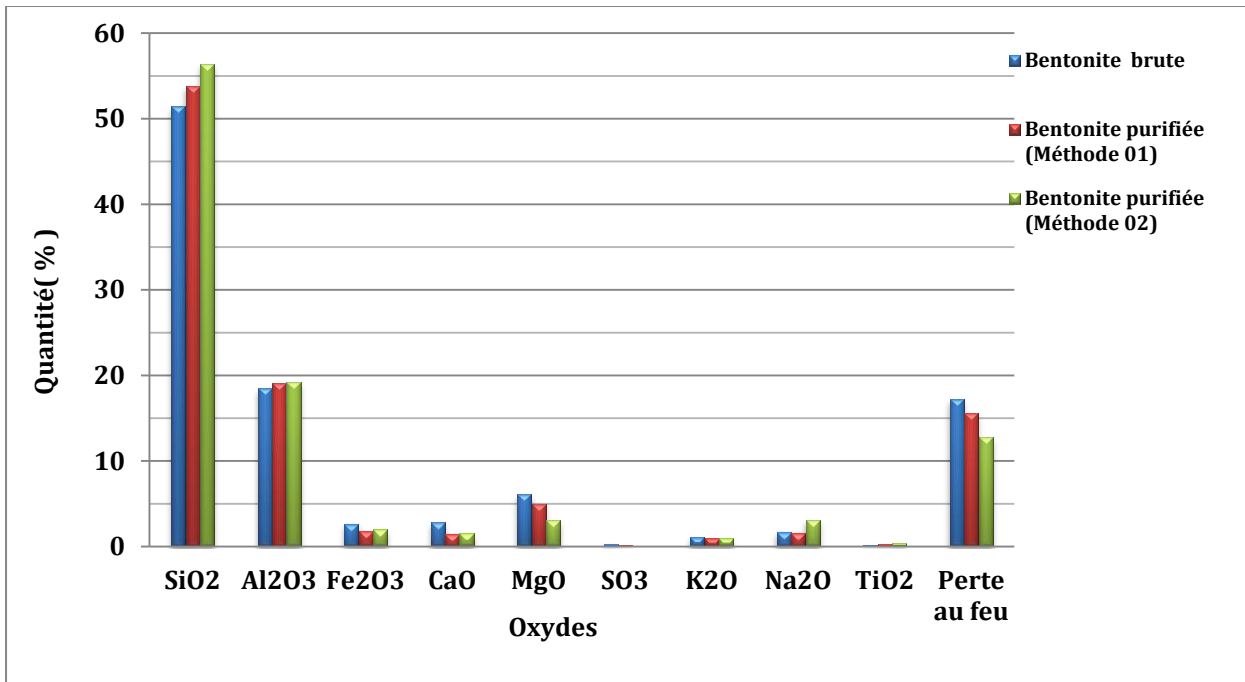


Figure 48 : Histogramme représentatif de quantité relative des éléments majeurs dans différentes échantillons (Bnt-brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2)

De l'examen des pourcentages en éléments majeurs donnés dans ce tableau, il se dégage des observations suivantes :

- ✓ Les principaux éléments oxydes trouvés dans tous les échantillons bentoniques brutes et purifiés étaient SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 , avec de petites quantités d'autres composés tels que CaO , MgO , Na_2O , TiO_2 et SO_3 .
- ✓ L'augmentation des teneurs en silice (SiO_2 %) et en alumine (Al_2O_3 %) dans la bentonite Bnt-tr1 et Bnt-tr2 était probablement associée aux faibles pourcentages de minéraux de quartz et de feldspath, ce qui est en accord avec les données XRD [112].
- ✓ Dans le cas de bentonite Bnt-tr2, la teneur en Na_2O augmente et celle de CaO diminue comparativement à la bentonite de départ, Cela est attribuable à l'échange cationique.
- ✓ du calcium par le sodium (cette différence était due à la transformation de la bentonite Ca^{2+} en bentonite Na^+) [115].
- ✓ Les teneurs en CaO et MgO étaient faibles pour la bentonite Bnt-tr1 et Bnt-tr2, ce qui est lié à l'absence de carbonates. Le processus de purification a augmenté la teneur en TiO_2 .
- ✓ Les échantillons de « Hammam Boughrara » contiennent une quantité significativement faible de K_2O , même après la purification, Ceci peut-être dû à la présence d'une phase d'illite détectée par DRX.

2.4.2 Analyses Chimiques d'éléments en trace de la bentonite et purifiée

Tous les échantillons (Bnt-brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2) étaient exempts des éléments traces Pb et As. Les concentrations des deux éléments toxiques dans toutes les échantillons étaient respectivement de 0,04 ppm (Pb) et 0,01 ppm (As) (Tableau IV.5), ce qui est considérablement inférieur aux limites admissibles proposées par la pharmacopée pour la bentonite et la bentonite purifiée, qui sont limitées à des maxima de 40 et 15 ppm pour Pb et 5 et 3 ppm pour As .

2.5 Résultats d'analyse par Spectroscopie infra rouge (FTIR)

Les spectres infra rouges de la bentonite brute et purifiées sont donnés sur les figures, 49 ,50 et 51.

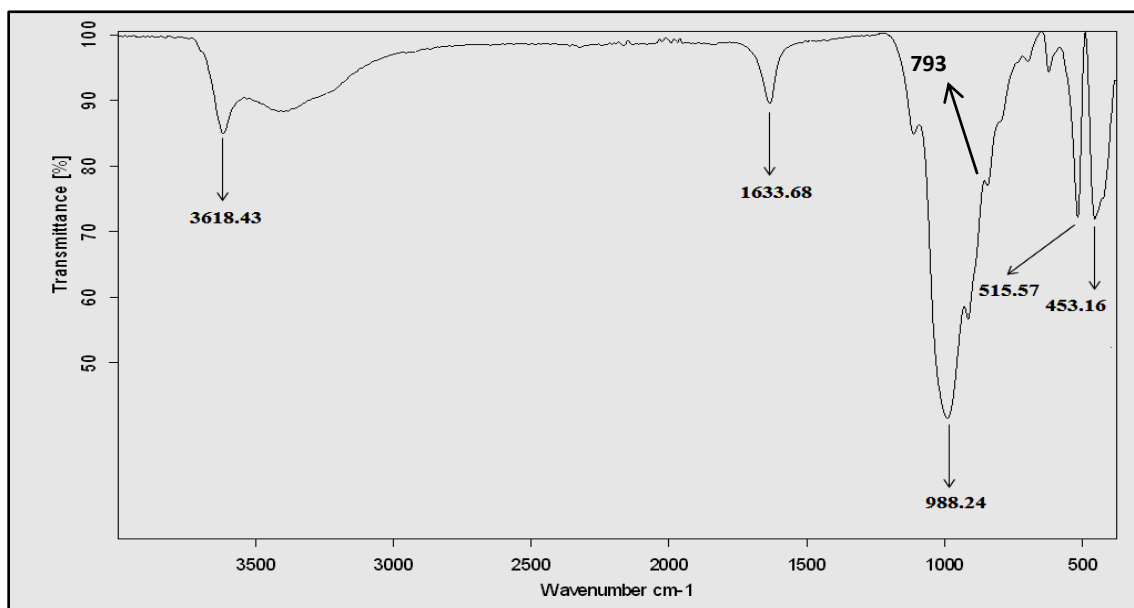


Figure 49 : Les spectres infra rouges de la bentonite brute (Bnt-brute)

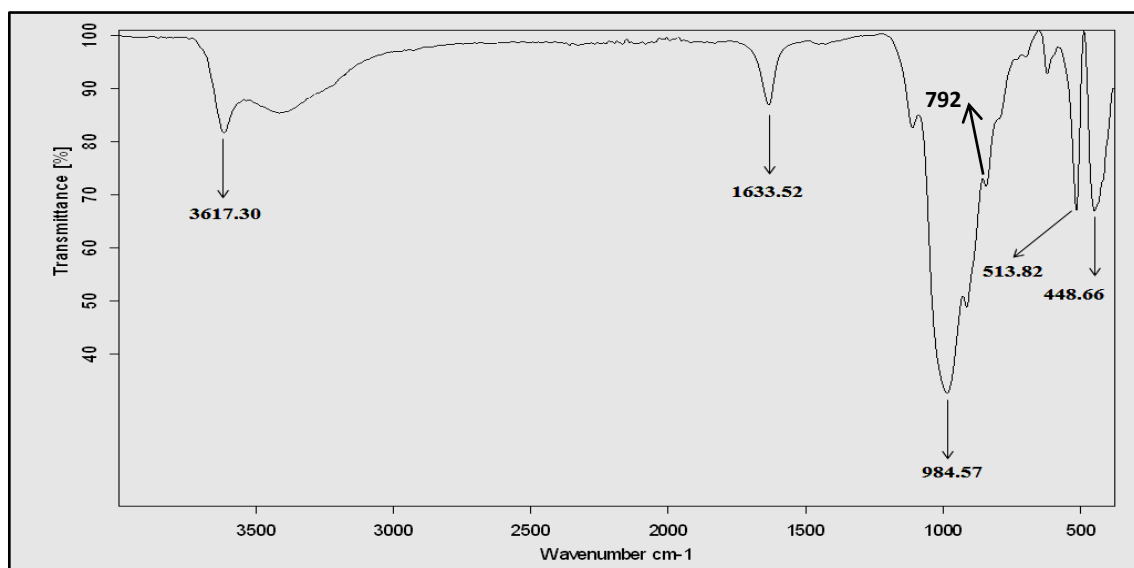


Figure 50 : Les spectres infra rouges de la bentonite purifiée (Bnt-tr1)

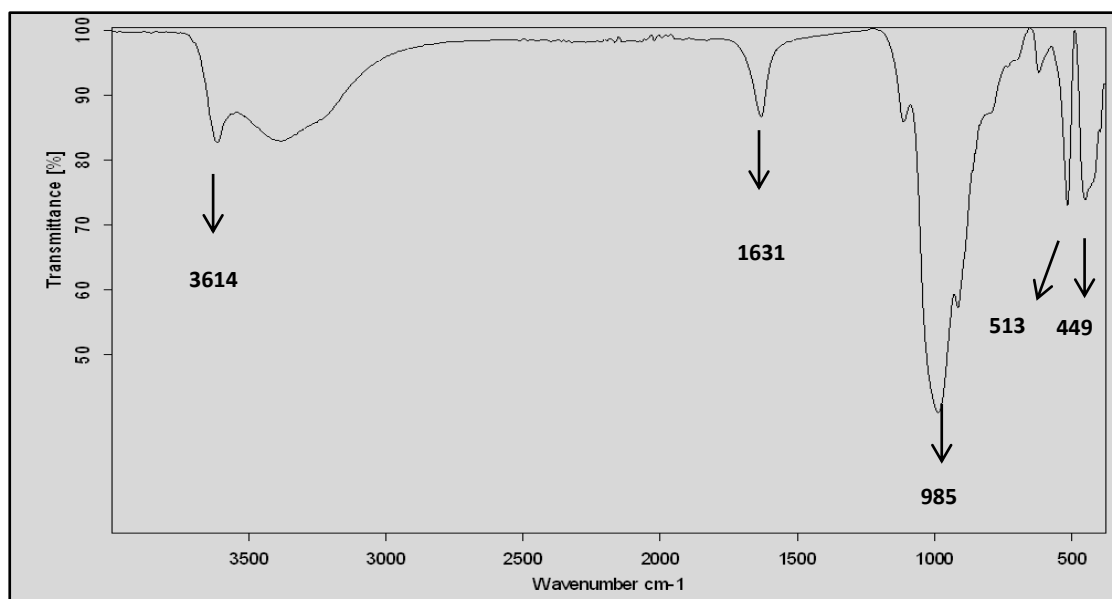


Figure 51 : Les spectres infra rouges de la bentonite purifiée (Bnt-tr2)

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

- Les bandes situées vers (3618 , 3617 et 3614 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations des groupements OH structuraux de minéraux argileux présents dans les échantillons (i.e. illite, smectite, minéraux argileux interstratifiés, kaolinite et chlorite) [137]
- Les bandes centrées vers 1633 et 1631 cm^{-1} pour la bentonite brute et pour la bentonite sodique est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H-O-H adsorbées entre les feuillets. [138,139].
- Les bandes de vibrations de déformations vers 988 , 985 et 894 cm^{-1} correspondants aux vibrations de valence de la liaison Si-O [140]
- Les bandes situées à 514 et 513 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al [141,142]
- Les bandes centrées à 453, 449 et 448 cm^{-1} sont attribuées uniquement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si [143,144] .
- ❖ Pour les bandes situées vers (792 et 793 cm^{-1}) dans le cas de bentonite Bnt-brute et Bnt-tr1 sont attribuées aux quartz [145] . L'absence de ces bandes dans le cas de la bentonite Bnt-tr2 confirme que le quartz a été déjà éliminé par la deuxième procédure de purification (par NaCl), et ce qui correspond aux résultats minéralogiques par DRX .

2.6 Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB) de la bentonite (Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2)

Les études au SEM ont été menées pour étudier le changement des caractéristiques morphologiques des échantillons naturels et purifiés. Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de la bentonite brute et purifiée, avec des agrandissements différents, sont présentées sur les figures Figure IV. 10 (A , B , C , D, E et F) .

La figure IV. 10 ; A , B montre que la bentonite brute présente d'agrégats pseudo-sphériques de smectite (Montmorillonite) allant approximativement d'un diamètre de 5 à 100 μm , ou la plupart d'entre eux sont déconnectés les uns des autres. La structure des échantillons bruts était un peu plus grossière à cause de la présence d'impuretés de quartz et feldspaths. Cela peut s'expliquer les résultats trouvés par DRX. On remarque aussi, la que la bentonite brute présente une morphologie compacte et lisse ou légèrement concaves, comme observée dans l'image obtenue avec un agrandissement de 6000.

Dans le cas la bentonite purifiée Bnt-tr1 on observe un excès d'argile bentonite sous forme angulaires irrégulières et présence d'une proportion plus importante des particules sphériques , et association de petites particules circulaires généralement dimensionnés de 5 μm à 100 μm (Figure IV. 10 (C , D). Elle révèle aussi que la morphologie de surface était presque compacts comme la même que celle d'origine. Cette nature compacte montre que les pores interarticulaires sont relativement plus petits dans les échantillon purifié Bnt-tr1.

Après purification par NaCl, la morphologie de surface a été modifiée de manière significative. Il ressort clairement de la Figure IV. 10 (E , F) que l'échantillon purifié par la méthode - 2 a une morphologie a complètement changé en une structure . qui est relativement différente comparativement à ce qui est observé dans le cas des échantillons Bnt –brute et Bnt-tr1. Lorsqu'on regarde à plus fort grandissement , On peut observer une présence importante de macros pores disposées sous forme de feuillets pour la bentonite sodique (traité) et que nous n'avons pas observés sur le matériau non traité . Cela est dû probablement aux divers étapes de traitement qu'a subit la matière première de l'argile (sodification par NaCl + sédimentation et élimination totale des impuretés) au niveau des surfaces latérales des particules .

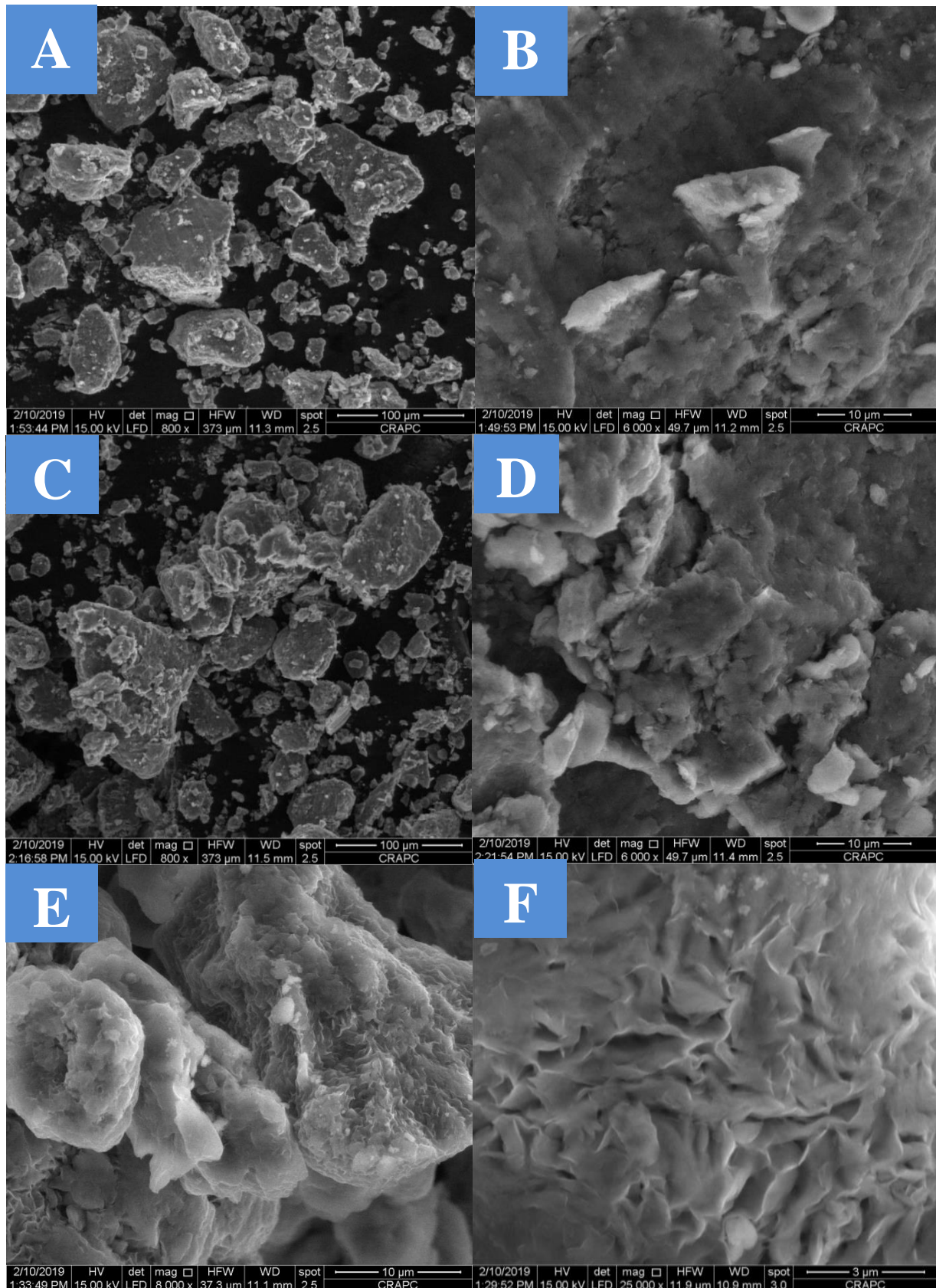


Figure 52 : Microstructure de la bentonite brute et purifiées (Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2)

2.7 Résultats d'analyse par granulométrie Laser de la bentonite brute et purifiée par méthode 01 et 02 (Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2)

Les courbes granulométriques Laser totales des échantillons étudiés (brute et purifiées) sont présentées graphiquement sur la figure 55.

De l'analyse de ces histogrammes, il ressort que l'échantillon bentonitique sous forme brute Bnt-brute a montré une très large distribution bimodale présentant deux points maximum, qui sont centrés à environ 5 et 20 μm , qui ont été attribués aux particules minérales non argileuses telles que le quartz et le feldspath. Tandis que les particules inférieure à 2 μm sont devenues négligeables (Figure 55).

Le tracé de la distribution de particules d'échantillon purifié par Method-1 (Bnt-tr1) se déplace également vers des particules de taille plus petite montrant du bimodal avec un pourcentage de volume centrée à 1 μm montre une agglomération des particules minérales argileuses.

En outre et après l'enrichissement par NaCl suivi de la sédimentation (deuxième processus), la situation était très différente, montrant que le pourcentage en volume de la taille des particules fines a considérablement augmenté par rapport autres échantillons obtenus par méthode - 1 et même que brute.

La courbe de distribution granulométrique de l'argile purifiée Bnt-tr2 a donné une distribution granulométrique avec avec 3 maxima (Figure 55), l'un avec un pourcentage volumique plus élevé centré à 0,3 μm et l'autre avec un pourcentage inférieur à 0,5 μm et 1,5 μm . Cela est certainement attribués à la pureté de la montmorillonite dans Bnt-tr 2.

l'affect des échanges d'ions qui réduisent la taille des particules à la plage de particules d'argile colloïdale et fournissent également les avantages de la suspension très dispensée que l'argile de la bentonite Bnt-tr 2 pour utiliser ces bentonites en pharmacie. On note que cette petite granulométrie suggère l'application d'argiles purifiées en cosmétique [139].

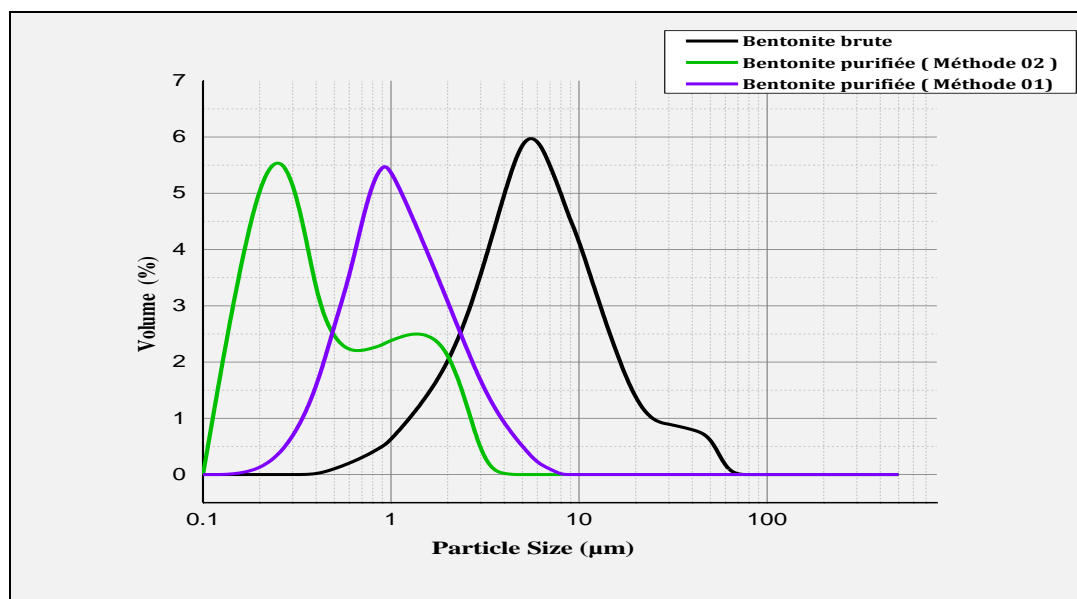


Figure 53 : Courbes de distribution des grains de différents échantillons (Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2)

2.8 Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) est l'une des propriétés les plus importantes de la bentonite pour son utilisation dans le secteur pharmaceutique et cosmétique. Les résultats de mesure de CEC de chaque échantillon sont consignés dans le tableau 14 et repris graphiquement sur la figure IV. 12 ;

- On constate d'après cette figure une légère augmentation de 61,76 (meq/100g) à 70.36 (meq/100g) dans la valeur de capacité d'échange cationique (CEC) dans l'échantillon Bnt-tr1.
- lorsque le traitement a été fait par méthode-2 on remarque une forte augmentation du capacité d'échange cationique (CEC) de 61,76 (meq/100g) à 88.20 (meq/100g) (presque de 20 %)

Cette augmentation observé de la CEC est causée par de la conversion complète de la bentonite de naturelle en Na^+ bentonite et donc un remplacement des cations inter-couches préexistants par des cations de sodium se produit et donne la valeur maximale de CEC de 88,20 meq/100g.

Tableau 14. Résultats des mesures de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

Echantillons	Bnt –brute	Bnt-tr1	Bnt-tr2
CEC (meq/100g)	61.76	70.36	88.20

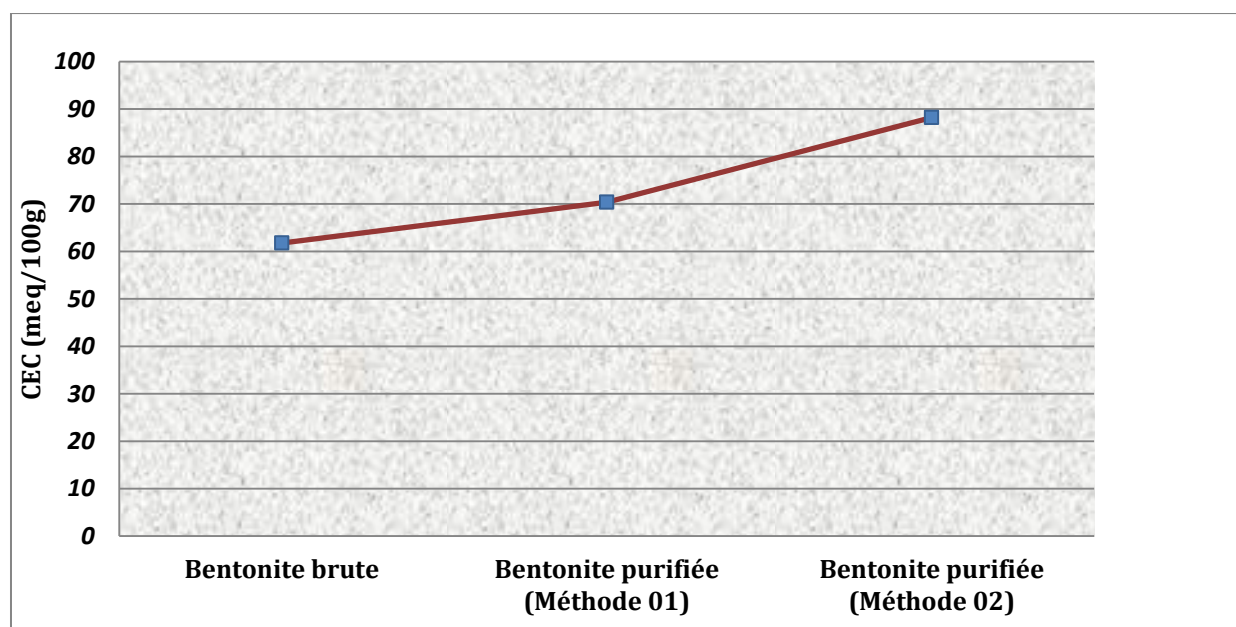


Figure 54 : Variation en CEC dans les échantillons ; Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2

2.9 Détermination de la de la surface spécifique (SSE)

La Figure 57 et le tableau 15 présentent les résultats de de mesure de la SSE des échantillons bentoniques brute et traités. Pour la bentonite purifiée par méthode 1 ; On voit clairement que SES augmente légèrement de (474,64 m²/g) à (540,70 m²/g)

La bentonite purifiée Bnt-tr2 présente une surface spécifique (677,71 m²/g) plus importante que celle de la bentonite brute (474,64 m²/g) et Bnt-tr1 .

Cette augmentation significative dû à l'élimination totale des impuretés et la haute pureté et la teneur élevée en montmorillonite obtenue par purification par deuxième méthode

Tableau 15. Résultats des mesures de la surface spécifique (SSE)

Echantillons	Bnt-brut	Bnt-tr1	Bnt-tr2
SSA (m ² /g)	474.64	540.70	677.71

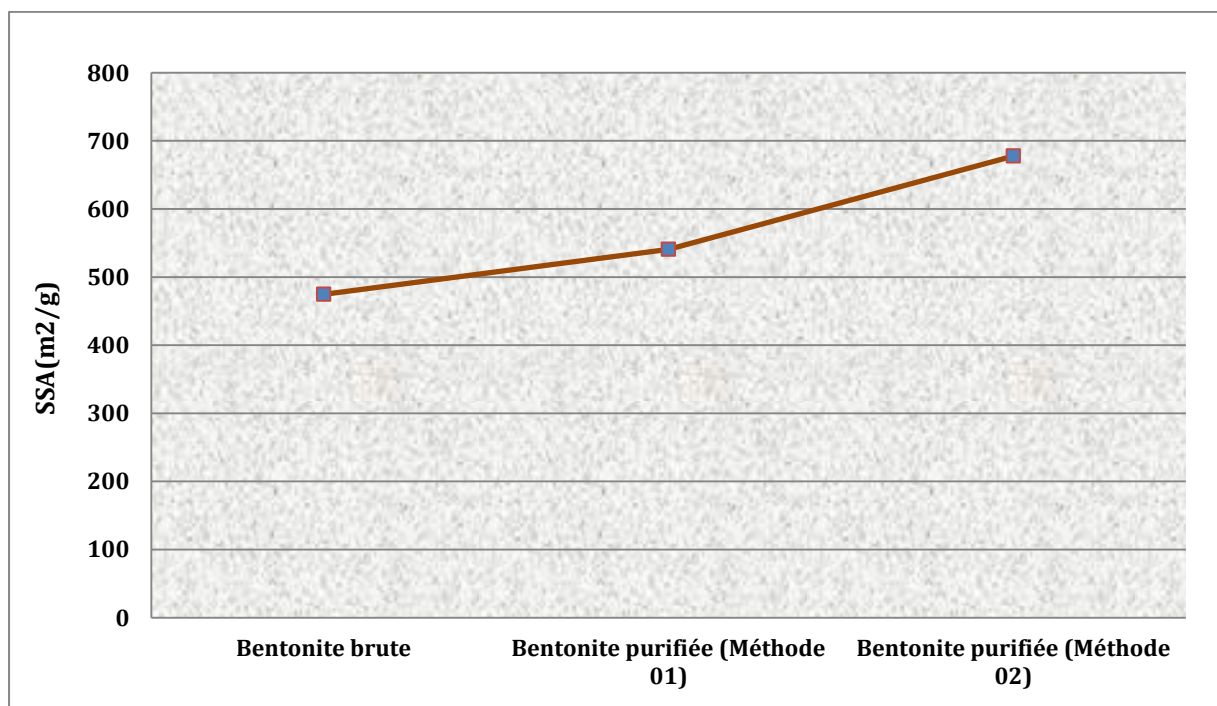


Figure 55 : Variation en SES dans les échantillons ; Bnt –brute , Bnt-tr1 et Bnt-tr2

2. 10 Résultats des Points de zéro charge pH_{PZC}

Le tracé graphique du ΔpH en fonction pH initial ajusté, est représenté sur la figure 58 pour les argiles brute et purifiée . Le pH_{PZC} est déterminé à l'intersection de la bissectrice avec la courbe.

Pour le cas de l'argile brute Bnt-brute, le pH_{PZC} est d'environ 7,69. Cette valeur s'indexe avec le PZC des argiles de type smectique comprise entre 6 et 8,4 , obtenues par les auteurs (Zhuang et Gui-Rui) [146] dans des conditions expérimentales équivalentes (figure 58, A)

Selon la Figure 58, B et C , le calcul de pH_{PZC} pour les bentonites (Bnt-tr1 et Bnt-tr2) est respectivement égaux à 7.1, et 6,8. Ce qui indique que le traitement de la bentonite a déplacé les pH_{PZC} vers les pH plus acides , favorisant ainsi une meilleure adsorption du bentonite purifiée Bnt-tr1 et Bnt-tr2 par les deux méthodes , cet effet est probablement lié à la modification chimique des groupements à la surface de ces solides.

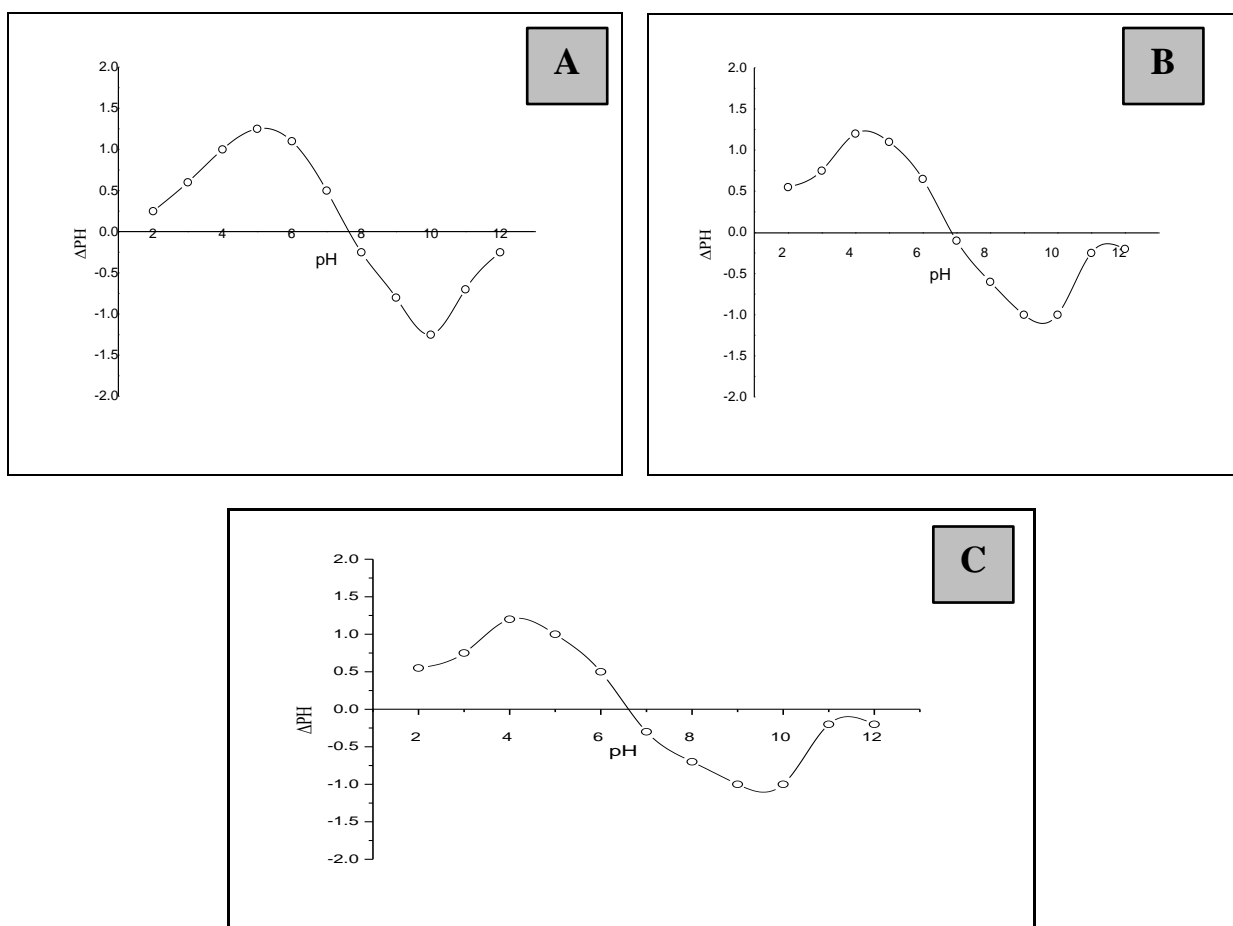


Figure 56 : Détermination pH_{PZC} points de charge nulle pour différents échantillons (A ; Bnt-brute), (B ; Bnt-tr1) (C ; Bnt-tr2)

2.11 Les propriétés rhéologiques des bentonites (la viscosité apparente (cP) et la viscosité plastique (cP))

Les mesures des différentes de la viscosité apparente et la viscosité plastique pour les les échantillons bentonitiques brutes et purifiées sont montrées sur le tableau 16 et la figure 59, A et B .

On observe, dans le graphe de la figure 59 , A ; clairement l'augmentation de la viscosité apparente jusqu'à atteindre à 20 cp et 36 cp dans le cas la bentonite Bnt-tr1 et Bnt-tr2 respectivement, ce qui est en accord avec la norme API.

Selon les exigences de Petrobras ; la viscosité plastique et la viscosité apparente ne doivent inférieure a 4.0 cP and 15 cP, respectivement. [147, 148] .

De même pour la viscosité plastique, une augmentation considérable est constatée avec les deux déférentes processus, on remarque que la bentonite purifiée par la méthode 1 présente les plus grand mesures de viscosité plastique (15 cP), et aussi que la bentonite brute présente la plus faible mesure de viscosité (5).

- L'ajout de chlorure de sodium produit un échange cationique entre les Ca^{2+} de tout venant et les Na^+ de carbonate, Ca^{2+} a une affinité d'adsorber l'eau qui se trouve dans la solution et par suite une augmentation de la viscosité, et lorsque la solution sera saturée par Ca^{2+} il aura un excès de Na^+ et par suite il y a réaction entre OH^- et Na^+ avec libération d'une quantité de H_2O ce qui provoque une diminution de la viscosité [144] On peut donc conclure que la purification porte un effet positif sur les propriétés rhéologiques de la bentonite , et donne un comportement idéal tout à fait en accord avec la norme API

Tableau 16 : Propriétés rhéologiques (la viscosité apparente (cP) et la viscosité plastique (cP)) des échantillons : Bnt –brute, Bnt-tr1 et Bnt-tr2

Type d'échantillon	Viscosité apparente (cP)	Viscosité plastique (cP)
Bnt –brute	11	7
Bnt-tr1	20	12
Bnt-tr2	36	15.5

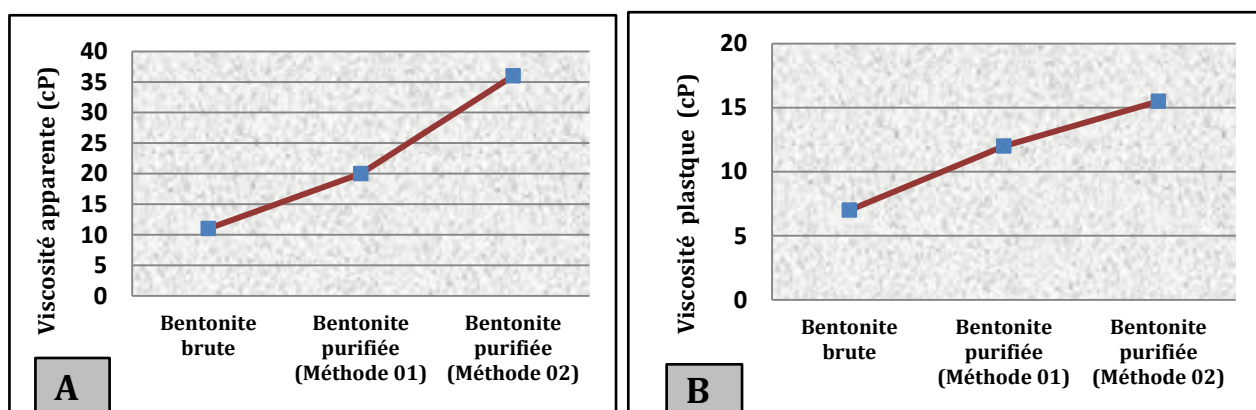


Figure 57 : Propriétés rhéologiques (la viscosité apparente (cP) et la viscosité plastique (cP)) des échantillons : Bnt –brute, Bnt-tr1 et Bnt-tr2.

2.12 Les analyses microbiologiques

Les études microbiologiques de tous les échantillons bentonitiques bruts et purifiées ont été réalisées à l'aide d'une technique décrite dans le chapitre 1. Les résultats des études microbiologiques pour tous les produits bruts et les bentonites purifiées sont indiquées dans le tableau 17.

Tableau 17 : Résultats de l'analyse microbiologique des échantillons bruts et purifiés (UFC/g d'échantillon). **A : Absente**

Echantillons	Microbien aérobie total	Escherichia coli	Salmonella	Staphylococcus aureus	Pseudomonas aeruginosa
Bnt –brute	A	A	A	A	A
Bnt-tr1	A	A	A	A	A
Bnt-tr2	A	A	A	A	A

Sur la base de ces résultats de test, aucun des échantillons n'a été contaminé. Les micro-organismes pathogènes, tels que *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Salmonella* étaient complètement absents dans tous les échantillons (tableau 17).

D'où l'absence microbiens totale a été considéré en accord avec les spécifications de la pharmacopée. Sachant que La limite maximale acceptable pour le nombre total de bactéries est de 10^3 UFC/g dans les argiles utilisé à des fins pharmaceutiques [149].

Ces résultats ont confirmé la qualité hygiénique acceptable de ces échantillons de bentonite sous forme brute et purifiée et garanti leur sécurité microbiologique et ses utilisation sûre dans la préparation de produits pharmaceutiques et cosmétiques [149].

2.13 Tests pharmaceutiques

Avant d'être utilisées dans le domaine de pharmacie et cosmétique, la bentonite doivent subir des tests de qualification exigés par les normes de françaises NF P13-304 comprenant le : pH, la capacité de gonflement et le volume de sédimentation.

Tableau 18 : Les résultats de mesure de : pH, capacité de gonflement (SC) et le volume de sédimentation (SV) des échantillons bentonitique et même spécification de la pharmacopée

	Bnt –brute	Bnt-tr1	Bnt-tr2	Pharmacopoeia specification
pH (2 g/100 mL)	9.12	9.30	9.30	9.0–10.5
SC (2 g/100 mL)	5 mL	12 mL	25 mL	≥ 22 mL
SV (6 g/200 ml)	< 2 mL	< 2 mL	< 2 mL	≤ 2 mL

Le tableau 18 présente des données sur le pouvoir de gonflement, le gel formation et les mesures de pH des échantillons de bentonite ; Bnt –brute, Bnt-tr1 et Bnt-tr2 . Il est évident que les valeurs de pH, les volumes de sédimentation et les mesures de capacité de gonflement pour tous les échantillons étudiés étaient conformes aux prérequis de la pharmacopée.

Les valeurs de pH obtenues variaient entre 8 et 10, ce qui rendait l'argile étudiée éligible pour une utilisation topique [153]. Les volumes de sédimentation étaient inférieurs à 2 ml pour chaque échantillon (Figure 61) . Concernant la capacité volumique de gonflement, la valeur maximale (25 mL) a été atteinte après traitement par NaCl et était supérieure à la valeur minimale imposée par la pharmacopée (22 mL) (Figure IV.17) .

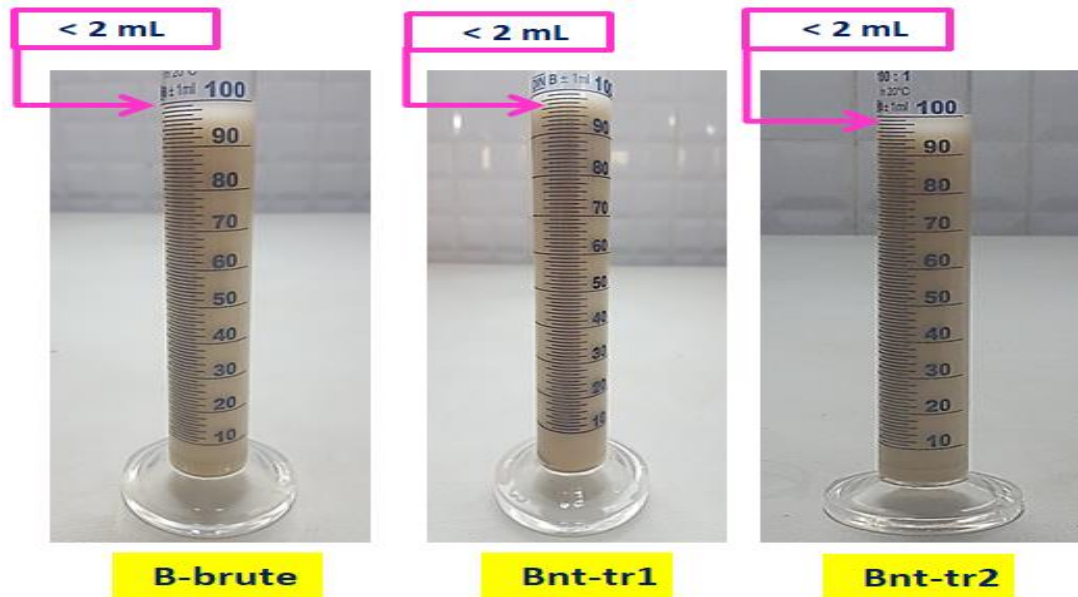


Figure 58 : Capacité de gonflement (SC) des bentonites (Bnt-brute, bnt-tr1 et bnt-tr2)

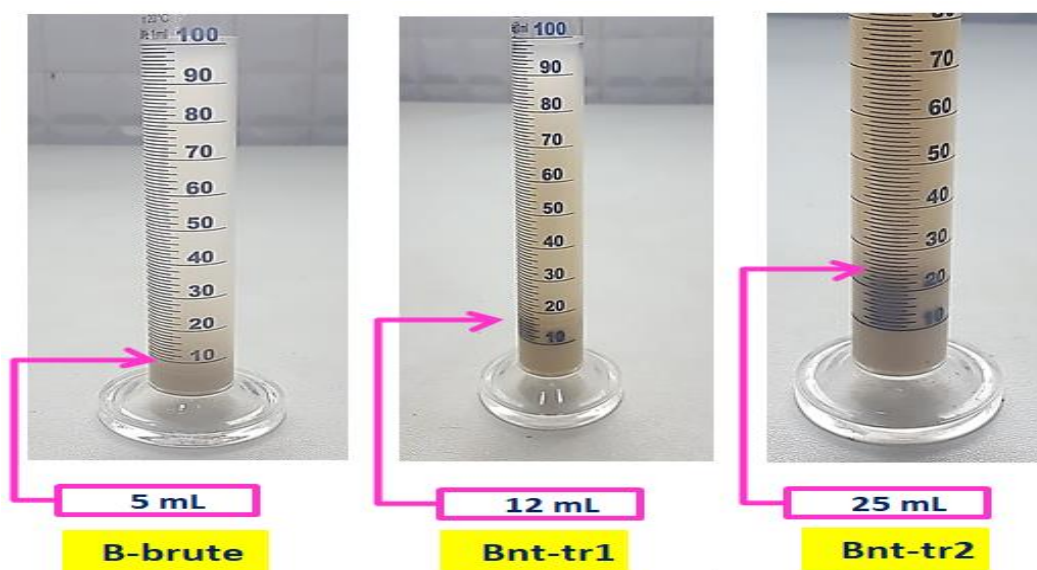


Figure 59 : Volume de sédimentation (SV) des bentonites (Bnt-brute, bnt-tr1 et bnt-tr2)

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Cette thèse avait pour objectif d'étudier en détail de l'aptitude des échantillons de quelques argiles bentoniques naturelles prélevés sur le site pilote de Hammam Bouhrara (Tlemcen) en vue de leur valorisation dans le secteur de fabrication de produits pharmaceutiques et cosmétiques.

Elle présente donc un double intérêt, scientifique et industriel, et contribue à la mise à la promotion et au développement des matériaux locaux de cette région.

Pour ce faire, nos travaux se sont appuyés sur une enquête très approfondie qui se basant sur la littérature scientifique mondiale consternant l'utilisation des argiles dans la pharmacie.

La démarche globale a été entamée par une caractérisation chimique, minéralogique morphologie et physicochimique du gisement bentonitique de Hammam Bouhrara. Pour cela, diverses techniques : DRX, XRF, FTIR et MEB ont été employées conjointement. Le but était de mieux comprendre leurs propriétés et d'enrichir l'état de la connaissance sur ce matériau avant de lancer d'une série d'expériences ainsi des essais qu'on a réalisé au niveau de laboratoire génie minier à l'école nationale polytechnique d'Alger.

En outre, ce projet devrait s'atteler aussi à l'analyse des propriétés microbiologique. Cette partie est nécessaire et très importante pour connaître l'adéquation de notre bentonite et pour assurer son qualité hygiénique avant de son utilisation en son pharmacie.

En effet, les échantillons bentonitiques brutes et purifiées ont été testés par une famille de différentes espèces pathogènes tels que : Escherichia coli , Salmonella , Staphylococcus aureus et Pseudomonas aeruginosa ont été choisis ces espèces , surtout qu'ils sont souvent utilisés dans en laboratoire dans les 'étude des domaines médical ou alimentaire.

Les résultats obtenus ont montré que tous les échantillons étaient exempts de bactéries pathogènes , ainsi que la quantité totale de micro-organismes aérobies observés était inférieur à $< 10^3$ CFU/g , ce qui était conforme aux exigences de différents pharmacopées à l'usage pharmaceutique et cosmétique

Les résultats des analyses chimiques obtenus sur l'argile Hammem Bouhrara montrent que la composition chimique est : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , etc

L'étude minéralogique sur l'argile naturelle extraite du site de Hammam Bouhrara a montré une présence majoritaire de smectite (montmorillonite). Il a été indiqué également une présence des impuretés minérales telles que le quartz, le feldspath et la calcite .

Le quartz est le minéral associé le plus important dans l'étude minéralogique. D'autre part, sa présence peut entraîner des problèmes sur la qualité et causer une composition minéralogique initiale défavorable sur notre bentonite .

A partir de ces résultats négatifs des analyses minéralogiques et qui ont été mauvaises décourageantes et insatisfaisants pour l'utilisation de notre argile en état brute dans l'industrie pharmaceutique et pour avoir des bentonites de bonne qualité à partir des argiles naturelles , nous avons cherché d'élaborer d'un flow sheet pouvant avoir des effets sur notre bentonite en brute .

En effet, dans l'intention de préparer de nouveau matériau bentonitique satisfait aux exigences industrielles pharmaceutiques et cosmétiques, nous avons élaboré deux protocoles expérimental qui s'avère pas coûteuse et faciles à mettre en place en pratique : Il s'agit de : (i) traitement par centrifugation (voie physique) et (ii) traitement par NaCl (voie chimique). L'idée principale est d'éliminer et/ ou de réduire le maximum des impuretés spécialement quartz et feldspaths, et trouver des applications qui marchent avec les propriétés de ces bentonites.

L'effet de benification sur les nos échantillons bentonitique a ensuite été évalué.

En ce qui concerne les résultats minéralogiques ; nous avons pu montrer un changement important dans la composition minéralogique des matériaux bruts et traités et l'efficacité de benification par deuxième procédure (voie chimique) est clairement observée, car il permet une meilleure augmentation de la teneur de smectite (montmorillonite). De plus, cette méthode conduit à une disparition totale des impuretés et spécialement du quartz et feldspaths. Contrairement à ce qui est indiqué dans la bentonite purifiée centrifugation, nous observons une faible augmentation du montmorillonite et une présence du quartz et feldspaths en petite quantité.

L'étude structurale de ces argiles par la spectroscopie infrarouge FTIR a révélé une cohérence avec les résultats révélés par les analyses de DRX. La présence de quartz a été bien confirmée dans la Bnt-brute et Bnt-tr1. Alors que la teneur en quartz dans la Bnt-tr2 est pratiquement nulle vu l'absence des bandes IR relatives aux groupements des liaisons Si-O-Al.

L'observation au microscope électronique à balayage montre que les particules l'échantillon bentonitique sodique (Bnt-tr2) a une structure particulière puisqu'elle est composée principalement de macros pores disposés sous forme de feuillets superposés (épaisseur de l'ordre du nm) ce qui leur donne une porosité intra granulaire très élevée, que nous n'avons pas dans le cas de la bentonite brute et purifiée 1. Cette géométrie est due au processus de traitement. Cette structure poreuse leur donne une nature absorbante qui influence la qualité de la bentonite. Cela peut s'expliquer les résultats trouvés par DRX.

La caractérisation minéralogique et chimique a été complétée dans une deuxième phase par l'étude physico-chimique. L'étude expérimentale des propriétés physico-chimique réalisée au laboratoire a consisté à déterminer les valeurs la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, gel de formation, volume de sédimentation et même les propriétés rhéologiques ont été étudiées.

En ce qui concerne les mesures de la capacité d'échange cationique (CEC), nous avons pu montrer des différences de valeurs selon la nature de la bentonite purifiée. En effet, le traitement par deuxième méthode conduit à une augmentation importante de CEC de la bentonite que celle de la bentonite naturelle et même que la bentonite purifiée par première méthode, là – où on a observé également une faible augmentation de CEC.

La surface spécifique (SSE) déterminé par bleu méthylène de la bentonite purifiée et aussi supérieur à celui de la bentonite brute et ce lui purifiée par première méthode. Ceci traduit une meilleure capacité d'adsorption de l'échantillon purifiée chimiquement par NaCl.

Le volume de sédimentation et l'indice de gonflement ce sont des paramètres et facteurs déterminants qui affectent aussi bien sur la qualité des échantillons bentonitiques , sachant que l'étude de l'effet du traitement sur : le gel de formation et le volume de sédimentation a montré que :

- Le volume de sédimentation de tous échantillons étudiés est inférieur à 2 mL.
- Le gel de formation varie de 5 mL pour l'échantillon bentonitique brute à 12 mL pour la bentonite purifiée 1, ce qu'il indique une faible augmentation après la purification par centrifugation. Par ailleurs , le gel de formation est relativement élevé après la purification par NaCl , et c'est une augmentation significative qui est observée .

Si nous regardons les résultats obtenus sur les propriétés physico-chimiques, nous pouvons raisonnablement dresser un classement du le volume de sédimentation et gel de formation indice de gonflement pouvoir selon l'ordre suivant :

Bentonie purifiée par méthode 2 > Bentonite purifiée par méthode 1 > Argile brute

Au travers de l'analyse de distributions granulaires (Granulométrie Lazer) nous avons pu montrer le lien cohérente entre la dimension des particules et les grandeurs physico-chimiques observées : plus les particules sont fines (qu' elles tendent au voisinage de 0.2, 0.3 et 0.5 μm), plus les propriétés physico-chimiques analysées sont détériorées élevées (notamment la CEC et SES).

A côté de ces avantages, où nous avons noté au niveau des propriétés rhéologiques une augmentation la viscosité apparente et la viscosité plastique dans les cas de la bentonite purifié 2

En tenant compte les exigences des pharmacopées principales, on souligne que l'argile purifiée chimiquement par NaCl est très prometteur en comparaison avec les données de la littérature. Ce matériau pourra donc bien être exploité dans le domaine pharmaceutique et cosmétique .

Dans ce projet nous avons essayé avec succès de sortir un produit finis qui répond à plusieurs exigences avant d'être commercialisé . La bentonite Algerienne purifiée et plus particulièrement par NaCl possède des bonnes propriétés physiques et chimiques très satisfaisantes vis-à-vis des exigences données dans les normes existantes ce qui permet l'utilisation de cette argile bentonitique sous-produit de l'industrie de l'industrie pharmaceutique et cosmétique sous forme de excipients , comme crème, poudres et émulsions ,, etc.

Références bibliographiques

- [1] OUSLIMANI, N. (2012) Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Thèse de doctorat. Université de Boumerdes.
- [2] CHOUMANE, F. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen
- [3] BELARBI, A. (2012) Etude de L'activité catalytique de la sépiolite dans les réactions de polymérisation du styrène et du tétrahydrofurane . mémoire de magistère. Université d'ORAN .page 03
- [4] AZZPOUZ, F.Z. (2005). Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen. Mémoire de magistère. Université de Tlemcen
- [5] BENTAHAR , Yassine . Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse . mémoire de doctorat. Université de Nice-Sophia Antipolis - ufr Sciences ; page : 32
- [6] Le Pluart, L., "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [7] Jozja N. (2003), Etude de matériaux argileux Albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.
- [8] Deng, Y. White, G.N. Dixon, J.B. "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite". Journal of Colloid and Interface Science. 250 (2002) 379-393
- [9] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, (1982) 184 et 189.
- [10] Koneshloo , Mohammad. Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes . page : 18
- [11] Ruellan, A., Deletang, J. (1997) Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstorm, Paris
- [12] Meriam El Ouahabi, Valorisation industrielle et artisanale des argiles du maroc ;Thèse présentée à l'Université de Liège ; page 15
- [13] R.K Gupta and S.N. Bhattacharya, « Polymer-clay Nanocomposites : Current Status and Challenges ». Indian chemical engineer copyright .Vol.50,N°.3,2008,P.242-267
- [14] Jad Wakim, (2005) Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat de l'Université de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- [15] R. D Holtz et W. D. Kovacs, (1991) Introduction à la géotechnique. Edition de l'école polytechnique de Montréal.
- [16] B. Frédéric, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris (2001)

- [17] BLIEFERT. C, PERRAUD.R, « Chimie de l'environnement », (traduit de l'allemand), De Boeck, Paris, 2001.
- [18] Chérifa Hakima MEMOU ; Thèse de doctorat ,université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen ; Préparation et Caractérisation de Nouveaux Matériaux Composites B-CD-P4VP-Bentonite.Application à la Rétention des Polluants Organiques. page : 56
- [19] Fatima Zohra CHOUMANE ; Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses ; UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM ; THESE DE DOCTORAT ; page 07
- [20] CHEBLAOUI Rachida ; Mémoire de Magister ; Fixation du chrome sur une bentonite Algérienne ; Ecole Nationale Polytechnique ; page : 25
- [21] Christidis, G., Huff, D.H., 2009. Geologic aspects and genesis of bentonites. *Elements* 5 (2), 93–98
- [22] Laribi S, Fleureau J-M, Grossiord J-L, Kbir-Ariguib N. Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. *RheolActa* 2005, (44):P : 262–269
- [23] Karakaya, M.Ç., Karakaya, N., Bakır, S., 2011. Some properties and potential applications of the Na- and Ca-bentonites of ordu (N.E. Turkey). *Appl. Clay Sci.* 54
- [24] Modabberi, S., Namayandeh, A., López-Galindo, A., Viseras, C., Setti, M.,Ranjbaran, M., 2015. Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials . *Appl. Clay Sci.* 116–117, 193–201
- [25] Mohamed TOBBAL SEGHIR ; Utilisation d'un SIG pour la prospection et la hiérarchisation de de la Bentonite dans le Bas-Chélif ; diplôme de MAGISTER ; universite des sciences et de la technologie "houari boumediene" page :12
- [26] Le Pluart L., Nanocomposites Epoxy de / amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [27] Durán J.D.G., Ramos–Tejada M.M., Arroyo F.J., Gonzalez-Caballero F., Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 229, 107–117 (2000).
- [28] Tombácz E., Szekeres M., Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.* 27, 75–94 (2004).
- [29] Pons C.H., Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau–smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (1980).
- [30] Le Pluart L., Duchet J., S autereau H., Halley P., Gerard J.F., Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Appl. Clay Sci.* 25, 207–219 (2004).
- [31] Pons C.H., Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau–smectites par diffusion aux petits angles du rayonnementsynchrotron. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (1980).

- [32] Mering J., Oberlin A., The smectites in *The Electron-Optical Investigation of Clays*. J. A. Gard Eds., Mineralogical Society, London p.195 (1971).
- [33] Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; II, Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température" *Clay Minerals* 17, 327-338 (1982).
- [34] Ben Rhaiem, H., D. Tessier and C. H. Pons, "Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques" *Clay Minerals* 21, 9-29 (1986)
- [35] Tessier, D., "Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation," Thèse de doctorat de l'Université de Paris VII (1984)
- [36] Mathieu-Sicaud, A. and J. Mering, "Etude au microscope de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations" *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* 74, 439-455 (1951)
- [37] Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92 (1999)
- [38] Didier, G., "Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision," Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon (1972)
- [39] Pons, C. H., H. Ben Rhaiem, D. Tessier and C. Clinard, "Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux" dans "Micromorphologie des sols, Proc. VII Int. Meet. Micromorphology", 37-42 (1987).
- [40] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p (1982)
- [41] Ben Rhaiem, H., D. Tessier and C. H. Pons, "Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques" *Clay Minerals* 21, 9-29 (1986)
- [42] Ben Rhaiem, H., D. Tessier and C. H. Pons, "Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques" *Clay Minerals* 21, 9-29 (1986).
- [43] M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan" *J. Colloid Interface Sci.* 273, 675-684 (2004)
- [44] Touret O., Pons C.H., Tessier D., Tardy Y., Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals* 25, 217-233 (1990)
- [45] Pusch, R., "Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite" *Can. Geotech. J.* 19, 381-387 (1982)
- [46] Touret, O., C. H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy, "Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau" *Clay Minerals* 25, 217-233 (1990)

- [47] Norrish, K., "The swelling of montmorillonite" *Disc. Faraday Soc.* 18, 120-134 (1954).
- [48] Swartzen-Allen, S. L. and E. Matijevic, "Surface and colloid chemistry of clays" *Chem. Rev.* 74, 385- 400 (1974)
- [49] Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Willey, New York (1977)
- [50] Hendricks, S. B., R. A. Nelson and L. T. Alexander, "Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations" *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1457-1464 (1940)
- [51] Ben Brahim, J., "Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na," Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (1985)
- [52] Brindley, G. W., " Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates." *Clays and Clay Minerals* 14, 27-34. (1966)
- [53] Mering, J., "L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée." *Acta Cryst.* 2, 371-377 (1949)
- [54] Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; I, Etude du système eau- montmorillonite-Na en fonction de la température" *Clay Minerals* 16, 23-42 (1981)
- [55] Bérend, I., "Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95," Thèse d'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine) (1991).
- [56] Faisandier, K., "Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement," Thèse de l'Université de d'Orléans (1997)
- [57] Bonifas, J. L., "Contribution à l'étude de la viscosité de suspensions de bentonite," Thèse de doctorat de l'ULP (1998)
- [58] Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil," Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (2000)
- [59] Corvisier, P., "Ecoulement de fluides thixotropes dans des conduites droites ou présentant des singularités," Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré (2001)
- [60] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p (1982)
- [61] Stern, O., "Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht" *Zeit. Elektrochem.* 30, 508-16 (1924)
- [62] Grahame, D. C., "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity" *Chem. Rev.* 41, 441- 501 (1947)
- [63] Li, H., S. Wei, C. Qing and J. Yang, "Discussion on the position of the shear plane" *J. Colloid and Interface Science* 258, 40-44 (2003)

- [64] Güven, N. and R. M. Pollastro. Clay-water interface and its rheological implications, vol. 4. CMS Workshop Lectures. The Clay Minerals Society. Boulder, Colorado, USA 1992
- [65] Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil," Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (2000).
- [66] Grahame, D. C., "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity" Chem. Rev. 41, 441- 501 (1947).
- [67] Gouy, M. G., "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte" J. Phys. Radium (Paris) 9, 457-468 (1910).
- [68] Chapman, D. L., "A contribution to the theory of electrocapillarity" Philos. Mag. 6, 475-481 (1913)
- [69] Leyama, M., "Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite," Thèse de doctorat de l'ULP (2001)
- [70] Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill, "Interparticle forces in montmorillonite gels" Faraday Discussions of the Chemical Society 57, 110 -118 (1974)
- [71] Van Olphen, H., "Internal mutual flocculation in clay suspension" J. Colloid Interf. Sci. 19, 313-322 (1964)
- [72] Darley, H. C. H. and G. R. Gray, "Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids" 5th edn., Gulf Publ. Co., TX, USA, 643pp (1988).
- [73] Mering, J., "On the hydration of montmorillonite" Trans. Faraday Soc. 42B, 205-219 (1946)
- [74] Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill, "Interparticle forces in montmorillonite gels" Faraday Discussions of the Chemical Society 57, 110 -118 (1974)
- [75] Rand, B., E. Pekenc, J. W. Goodwin and R. Smith, "Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 76, 225-235 (1980)
- [76] M'Ewen, M. B. and M. I. Pratt, "The gelation of montmorillonite" Trans. Faraday Soc. 53, 535-547 (1957)
- [77] Vali, H. and L. Bachmann, "Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions" J. Colloid Interf. Sci. 126, 278-291 (1988)
- [78] Weiss, A. and R. Frank, "Über den Bau der Gerüste in thixotropen Gelen" Z. Naturforsch 16b, 141- 142 (1961)
- [79] Brandenburg, U. and G. Lagaly, "Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions" Appl. Clay Sci. 3, 263-279 (1988)
- [80] Keren, R., I. Shainberg and E. Klein, "Settling and flocculation value of Na-montmorillonite particles in aqueous media" Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 76-80 (1988)
- [81] De Kretser, R. G., P. J. Scales and D. V. Boger, "Surface chemistry-rheology interrelationships in clay suspensions" Colloids Surf. A 137, 307-318 (1998)
- [82] Pignon, F., A. Magnin and J.-M. Piau, "Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques" J. Rheol. 42, 1349-1373 (1998)
- [83] Brandenburg, U. and G. Lagaly, "Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions" Appl. Clay Sci. 3, 263-279 (1988)
- [84] Khandal, R. K. and T. F. Tadros, "Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions" J. Colloid Interf. Sci. 125, 122-128 (1988)

- [86] Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* 229, 107-117 (2000)
- [86] Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* 229, 107-117 (2000)
- [87] Ramos-Tejada, M. M., F. J. Arroyo, R. Perea and J. D. G. Durán, "Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation" *J. Colloid Interface Sci.* 235, 251-259 (2001).
- [88] Tombácz, E. and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes" *Appl. Clay Sci.* 27, 75-94 (2004)
- [89] Bekkour, K., M. Leyama, A. Benchabane and O. Scrivener, "Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study" *J. Rheol.* 49, 1329-1345 (2005).
- [90] Benchabane, A. and K. Bekkour, "Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions" *Rheol. Acta* 45, 425-434 (2006).
- [91] J. Nones, H.G. Riella, A.G. Trentin, J. Nones, Effects of bentonite on different cell types: a brief review, *Appl. Clay Sci.* 105–106 (2015) 225–230
- [92] Brown, T.J., Idoine, N.E., Raycraft, E.R., Hobbs, S.F., Shaw, R.A., Everett, P., Kresse, C., Deady, E.A., Bide, T. *World Mineral Production 2013–17*. British Geological Survey, pp. 8
- [93] Harvey, C.C., Lagaly, G., 2013. Industrial applications. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science Techniques and Applications 5B*. Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam, pp. 458
- [94] Murray, H.H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Appl. Clay Sci.* 17, 207–221
- [95] Carretero, M.I., Gomes, F., Tateo, F., 2013. Clays, drugs, and human health. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, L. (Eds.), *Developments in Clay Science*, vol. 5. Elsevier, The Netherlands, pp. 711–764 (Chapter 5.5).
- [96] Galan, E., Liso, M.J., Forteza, M., 1985. Minerales utilizados en la industria farmacéutica. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* 8, 369–378
- [97] Veniale, F., 1992. Clay science: facts and perspectives. In: *Proceedings of the Mediterranean Clay Meeting, Lipari 27–30 September 1992* *Mineralogica et Petrographica Acta*, vol. XXXV-A, pp. 13–44.
- [98] Veniale, F., 1997. Applicazioni e utilizzazioni medico-sanitarie di materiali argillosi (naturalie modificati). In: Morandi, N., Dondi, M. (Eds.), *Argille e Minerali delle Argille. Guida alla Definizione di Caratteristiche e Proprietà per gli Usi Industriali*. Corso di Formazione, Gruppo Italiano AIPEA, Rimini, Italy, pp. 205–239
- [99] Bolger, R., 1995. Industrial minerals in pharmaceuticals. *Ind. Miner.* 335, August, 52–63.
- [100] Carretero, M.I., 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Appl. Clay Sci.* 21, 155–163

- [101] Cerri, G., de Gennaro, M., Bonferoni, M.C., Caramella, C., 2004. Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy. *Appl. Clay Sci.* 27, 141–150
- [102] Lopez Galindo, A., Viseras, C., 2004. Pharmaceutical and cosmetic applications of clays. In: Wypych, F., Satyanarayana, K.G. (Eds.), *Clay Surfaces. Fundamentals and Applications*. Elsevier, Amsterdam, pp. 267–289
- [103] Love, P., 2004. Mineral makeover. *Ind. Miner.* 9, 56–57
- [104] Carretero, M.I., Gomes, C., Tateo, F., 2006. Clays and human health. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook Of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 717–741
- [105] Droy-Lefaix, M.T., Tateo, F., 2006. Clays and clay minerals as drugs. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 743–752
- [106] Carretero, M.I., Pozo, M., 2007. *Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente*. Thompson, Madrid, 406 pp
- [107] Carretero, M.I., Pozo, M., 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Appl. Clay Sci.* 46, 73–80
- [108] Carretero, M.I., Pozo, M., 2010. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. *Appl. Clay Sci.* 47, 171–181.
- [109] Viseras, C., Cultrone, G., Cerezo, P., Aguzzi, P., Baschini, M.T., Valles, J., López-Galindo, A., 2006. Characterisation of northern Patagonian bentonite for pharmaceutical uses. *Appl. Clay Sci.* 31, 272–281.
- [110] Shah, L.A., Valenzuela, M.D.G.d.S., Ehsan, A.M., Valenzuela-Díaz, F.R., Khattak, N.S., 2013. Characterization of Pakistani purified bentonite suitable for possible pharmaceutical application. *Appl. Clay Sci.* 83-84, 50–55
- [111] Abdel-Motelib, A., Abdel Kader, Z., Ragab, Y.A., Mosalamy, M., 2011. Suitability of a Mio-cene bentonite from North Western desert of Egypt for pharmaceutical use. *Appl. Clay Sci.* 52, 140–144
- [112] Gamoudi, S., Srasra, E., 2017. Characterization of Tunisian clay suitable for pharmaceutical and cosmetic applications. *Appl. Clay Sci.* 146, 162–166
- [113] Dardir, F.M., Mohamed, A.S., Abukhadra, M.R., Ahmed, E.A., Soliman, M.F., 2018. Cosmetic and pharmaceutical qualifications of Egyptian bentonite and its suitability as drug carrier for Praziquantel drug. *Eur. J. Pharm. Sci.* 115, 320–329
- [114] Valenzuela, M., Peralta, M., Sayeg, I., Machado de Souza Carvalho, F., Wang, H., Díaz, F (2018) Enrichment of clay from Vitoria da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics. *Applied Clay Science* 155 : 111–119
- [115] Abdelhamid Elshater., Abdelaziz Elhaddad1., Attef Elattaar., Magdy Abugharbia., Waffa Solima., 2018., Characterisation of the Egyptian Pliocene bentonite from the Sohag region for pharmaceutical use., *Arabian Journal of Geosciences* (2018) 11:385
- [116] López-Galindo, A., Viseras, C., Cerezo, P., 2007. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Appl. Clay Sci.* 36, 51–63
- [117] US Pharmacopoeia 30-NF 25, 2007. US Pharmacopoeial Convention, Rockville, MD. 83 ((a) Bentonite, 1066; (b) purified bentonite, 1067; (c) microbial limit test)
- [118] British Pharmacopoeia, 2010. British Pharmacopoeia Commission Secretariat (UK)
- [119] European Pharmacopoeia, 2005. Bentonite, 5th Ed. European Pharmacopoeia Convention, Strasbourg, France 1068

- [120] Boukhedimi, M.,L., 2009. Origine du processus de bentonitisation des terrains volcanogenes rhyolitiques de Hammam Boughrara (Maghnia; Algerie nord occidentale). Thèse de doctorat université Tlemcen p. 24
- [121] Kamila Baba Hamed. (2006). Hydrodynamique et modélisation d'une nappe alluviale, validation par l'approche géostatistique. Application a la nappe de la plaine de Maghnia (N-W Algérien), Thèse de doctorat université Tlemcen
- [122] Kouloughli salim., (2007), Etude expérimentale des mélanges sable bentonite. Thèse Doctorat Université Constantine. page 72
- [123] Sadran, G., Millot, G., Bonifas, M. ,1955. The origine of bentonite at Lalla Maghnia . Algeria Bull, pp. 213–234
- [124] Cheblaoui Rachida., (2012)., Fixation du chrome sur une bentonite Algérienne., Mémoire de magister de l'Ecole Nationale Polytechnique
- [125] Belghoul Mohamed Amine.,(2015)., Etude du vieillissement de la bentonite de meghnia, Tlemcen. ENP. page 110
- [126] Thuc et al. (2010) , Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites, Applied Clay Science 49 (2010) 294–300
- [127] Zhijin Gong et al 2016, A simple method for physical purification of bentonite , Applied Clay Science 119 (2016) 229–238
- [128] F. Bergaya et G. Lagaly , Bergaya F, Lagaly G. Purification of natural clays. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (eds.) Handbook of Clay Science, 2nd edn. Elsevier, Amsterdam; 2013.
- [129] (Van Olphen, 1963) Van Olphen H. Clay colloid chemistry. New York: Interscience Publishing; 1963. p. 16–29.
- [130] Yukselen Y, Kaya A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. Eng Geol. 2008;102:38–45.
- [131] Santamarina JC, Klein KA, Wang YH, Prencke E. Specific surface: determination and relevance. Can Geotech J. 2002;39:233–41.
- [132] Cokca E, Birand A. Determination of cation exchange capacity of clayey soils by the methylene blue test. Geotech Test J. 1993;16(4):518–24
- [133] Derafa, G. (2014). Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifié : Application à l'adsorption des colorants cationiques. Thèse de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie
- [134] Huang, W., Leong, Y.-K., Chen, T., Au, P.-I., Liu, X., Qiu, Z., 2016. Surface chemistry and rheological properties of API bentonite drilling fluid: pH effect, yield stress, zeta potential and ageing behaviour. J. Pet. Sci. Eng. 146, 561–569
- [135] BOUTARFA Mustapha ; Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF ; 2012 ; page 34
- [136] M. Benamar MAKHOUKHI , Thèse de Doctorat ; Modification de la bentonite par divers sels organiques – Applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. 2008 ; UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID–TLEMEN , page 219

- [137] Almeida Azzi A, Osacký M, Uhlík P, Čaplovičová M, Zanardo A, Madejová J (2016) Characterization of clays from the Corumbataí formation used as raw material for ceramic industry in the Santa Gertrudes district, São Paulo, Brazil. *Appl Clay Sci* 132–133:232–242.
- [138] Madejova J, Komadel P (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clay Clay Miner* 49:410–432
- [139] Toor M, Jin B, Dai S, Vimonses V (2015) Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. *J Ind Eng Chem* 21:653–661
- [140] Parolo ME, Avena MJ, Pettinari G, Zajonkovsky I, Valles JM, Baschini MT (2010) Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites. *Appl Clay Sci* 49(3):194–199
- [141] Pentrák M, Hronský V, Pálková H, Uhlík P, Komadel P, Madejová J (2018) Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: a combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study. *Appl Clay Sci.* 163 (April), 204–213
- [142] Ndzana GM, Huang L, Wang J B, Zhang ZY (2018) Characteristics of clay minerals in soil particles from an argillic horizon of Alfisol in central China. *Appl Clay Sci.* 151, 148–156
- [143] Zhirong L, Uddin MA, Zhanxue S (2011) FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochim Acta A* 79:1013–1016
- [144] Kooli F, Yan L (2013) Chemical and thermal properties of organoclays derived from highly stable bentonite in sulfuric acids. *Appl Clay Sci* 83–84:349–356
- [145] M. Hayati-Ashtiani ; Use of FTIR Spectroscopy in the Characterization of Natural and Treated Nanostructured Bentonites (Montmorillonites) , *Particulate Science and Technology*, 30: 553–564, 2012. Page 553
- [146] Gouttal Khadidja ; Conception de nouveaux coagulants à base d’argiles modifiées par des polymères de Fe-Al-Mn , *Utilisation dans le traitement organique des eaux usées ; These de doctorat , Université Djillali Liabes Faculte des Sciences Exactes Sidi Bel Abbes.* Page 105
- [147] Silva-Valenzuela G, Chambi-peralta, M M, Jamil I, Machado F, Carvalho D.S, Hui, S, Valenzuela-díaz F.R, 2018. Enrichment of clay from Vitoria da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics. *Appl. Clay Sci.* 155, 111–119
- [148] Petrobras, 1998. Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo-Método N-2605
- [149] Modabberi S, Namayandeh S, López-Galindo A, Viseras C, Setti M, Ranjbaran M (2015) Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials. *Appl Clay Sci* 116-117:193–201