

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département: Génie Chimique

Laboratoire : Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

Thème

Activation des argiles: modes et modifications structurales

Abir AZARA

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI Pr (ENP)

Mme Fayrouz KIES MCB (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2016).

Composition du jury :

Mr E.H .BENYOUSSEF	Pr (ENP)	Président
Mme F. MOHELLEBI	Pr (ENP)	Promotrice
Melle F. KIES	MCB (ENP)	Promotrice
Mr R.BOUARAB	Pr (ENP)	Examinateur
Mme S. HADDOUM	MCB (ENP)	Examinatrice

ENP (2016)

ملخص: تفعيل الطين : أساليب و تغييرات البنية

الهدف من هذا العمل هو جمع المعلومات المتوفرة حول طرق و أساليب تفعيل الطين. في الواقع تفعيل الطين يمكن أن يتم بعدة طرق، والأكثر شيوعا هي : التفعيل الحراري، التفعيل الكيميائي، التفعيل بواسطة كلوريد الصوديوم، التفعيل من خلال إقحام جزيئات في بنية الطين و التفعيل بواسطة الموجات فوق الصوتية. هذا التفعيل يحدث تغييرات في البنية البلورية للطين.

كلمات مفتاحية: الطين, تفعيل, تغييرات بنيوية.

Abstract: Clay activation: methods and structural modifications.

The objective of this work is to present a synthesis of different clay activation methods that are mentioned in the literature. Indeed, activation of clays can be done in several ways, the most commonly used are: the thermal activation, the chemical activation, the activation with sodium chloride, the activation by intercalation of other molecules and the activation by ultrasound. These activations induce modifications in the crystalline structure of the clay.

Keywords: Clay, activation, structural modification.

Résumé : Activation des argiles: modes et modifications structurales

Le présent travail a comme objectif la synthèse des différents modes et méthodes d'activation des argiles qui existent dans la littérature. En effet, l'activation des argiles peut se faire de plusieurs façons, les plus couramment utilisées sont: l'activation thermique, l'activation chimique, l'activation par le chlorure de sodium, l'activation par intercalation d'autres molécules et l'activation par ultrasons. Ces modifications de l'argile naturelle permettent d'apporter des changements dans sa structure cristalline.

Mots clés : Argile, mode d'activation, modification structurale.

Dédicaces

À MES CHERS PARENTS,

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagnera toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

À MON CHER FRERE ET SA FEMME,

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et de ma reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

À LA MEMOIRE DE MA SŒUR ET DE MES GRANDS PARENTS,

J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.

À MES CHERS ONCLES, TANTES, LEURS EPOUX ET EPOUSES, A MES CHERS COUSINS ET COUSINES

Veillez trouver, dans ce travail, l'expression de mon respect le plus profond et de mon affection la plus sincère.

À MON CAMARADE KAMEL

Qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance.

À TOUS MES AMIS,

À TOUS MES ENSEIGNANTS,

**À TOUS CEUX QUI SONT PROCHES DE MON COEUR ET DONT JE N'AI PAS
CITE LE NOM.**

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donnée la foi, le courage et la volonté de réaliser ce modeste travail et qui a mis sur mon chemin les bonnes personnes pour une bonne prise en charge.

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce Master ont été réalisés au laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction du Professeur El-Hadi Benyoussef.

Mesdames F. Mohellebi et F. Kies ont dirigé mon travail et je tiens à les remercier chaleureusement, non seulement pour leur degré d'implication dans ces travaux, pour la qualité de leur encadrement et la pertinence de leurs remarques mais également pour leur disponibilité et leurs bonnes humeurs quotidiennes. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mes plus vifs remerciements.

Je remercie chaque membre du jury qui a pris la peine d'examiner mon travail. Que Monsieur E.H. Benyoussef, enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique soit remercié pour avoir accepté d'être le président du jury. J'exprime aussi toute ma gratitude à Monsieur R. Bouarab et à Madame S. Haddoum, enseignants à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à tous les enseignants du Génie des Procédés qui ont contribué à ma formation avec beaucoup de compétence et de dévouement, ainsi qu'à tout le personnel du département Génie Chimique.

Un merci à tous mes camarades de la promotion Génie Chimique 2015/2016 qui ont rendu l'ambiance des études plus détendue et des plus agréable.

Mon plus grand merci revient naturellement à ma famille, et plus particulièrement à mes parents pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de mon cursus universitaire.

Enfin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Table des matières

Table des matières

Table des matières :

Table des matières :	6
Liste des figures :	8
Liste des tableaux :	8
Introduction	10
Chapitre 1 : Généralité sur les argiles	12
1.1 Introduction	13
1.2 Origine et historique des argiles	13
1.3 Structure et classification	14
1.3.1 Eléments structuraux	14
1.3.2 Classification des minéraux argileux	16
1.3.3 Familles des argiles	18
1.4 Propriétés des argiles	21
1.5 Propriétés physicochimiques des argiles et phénomène d'adsorption	27
1.6 Utilisations des argiles	29
Chapitre 2 : Activation des argiles	31
2.1 Activation thermique	31
2.2 Activation acide	32
2.2.1 Identification des paramètres d'attaque acide	32
2.2.2 Quelques exemples de procédés industriels	33
a. Procédé d'activation à l'acide chlorhydrique en Allemagne (Haute-Bavière)	33
b. Procédé d'activation à l'acide sulfurique en Angleterre	34
2.2.3 Effet de l'activation acide sur la structure des argiles	34
2.3 Activation par le chlorure de sodium	35
2.4 Argiles pontées	36
2.4.1 Préparation des argiles pontées	36
2.4.2 Familles des argiles pontées	37
a. Famille des complexes organo-argileux (COA)	37
a.1. Substances organiques utilisées pour modifier l'argile	38
a.2. Propriétés des complexes organo-argileux	38
b. Famille des complexes inorgano-argileux (CIA)	39
b.1. Substances inorganiques utilisées pour modifier l'argile	40
c. Famille des Complexes Inorgano-Organo-Argileux (CIOA)	41

Table des matières

2.4.3. Facteurs influençant la modification des argiles pontées	41
2.5 Activation par ultrasons	43
2.5.1. Principe des ondes ultrasonores	44
2.5.2. Propriétés physico-chimiques des argiles activées au moyen des ondes ultrasonores	45
Conclusion générale	48
Références bibliographiques	50

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures :

Figure 1. 1 : Structure générale des phyllosilicates.....	14
Figure 1. 2 : Constituants élémentaires du feuillet d'argile.	15
Figure 1. 3 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 (Kaolinite).....	16
Figure 1. 4 : Classification des minéraux argileux.....	17
Figure 1. 5 : Structure de la Kaolinite.	18
Figure 1. 6 : Structure des Smectites.....	19
Figure 1. 7 : Structure des Chlorites.....	20
Figure 1. 8 : Structure des Illites.	20
Figure 1. 9: surface des particules argileuses: interne et externe (Fagel, 2005).	22
Figure 1.10 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses ,(a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par deshydroxylation forme des molécules d'eau.	23
Figure 1. 11 : L'influence de pH du milieu sur la capacité d'échange des minéraux argileux.24	
Figure 1. 12 : Charge de surface de l'argile.	24
Figure 1.13 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.	25
Figure I. 14 : Substitutions isomorphiques dans les argiles.....	26
Figure I. 15 : Les différents types d'adsorption des argiles.	28
Figure 2. 1 : Procédé d'activation à l'acide chlorhydrique (Grim, 1968).	34
Figure 2. 2 : Représentation de l'effet de l'activation acide (Wypych, 2004).	35
Figure 2. 3 : Méthode de préparation des argiles pontées.....	37
Figure 2. 4: Evolution des bulles de cavitation en fonction de la pression exercée par l'onde acoustique.	45
Figure 2.6: Evolution de la bulle de cavitation à proximité d'une surface solide.....	45

Liste des tableaux :

Tableau 1. 1 : Comparaison entre les différentes familles d'argiles.	21
Tableau 1. 2 : Surface spécifique des différents minéraux argileux.	22
Tableau 1. 3 : CEC des différentes familles d'argile.	26

Introduction

Introduction

Introduction :

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. L'abondance naturelle et la disponibilité immédiate des argiles expliquent leurs grandes utilisations à travers le temps. Au début du 18^{ème} siècle, le concept d'argile a été évalué à partir des premières analyses chimiques réalisées sur le Kaolin ; ce n'est qu'au 20^{ème} siècle et grâce aux travaux effectués en diffraction X et en granulométrie que les chercheurs ont pu donner la définition correcte de l'argile.

Les roches argileuses présentent une grande diversité de compositions, de propriétés, de nomenclature et d'applications industrielles. Les argiles peuvent être regroupées selon leur composition chimique et leur structure cristalline en familles dont les plus importantes sont la Kaolinite, l'Illite et la Smectite. Parmi ces trois groupes, les Smectites possèdent la plus haute capacité d'adsorption. Les propriétés physiques et chimiques naturelles des argiles comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la porosité et l'acidité de surface sont liées étroitement à leur structure atomique, leur texture intercristalline et leur composition chimique.

Les recherches fondamentales sur les argiles ne cessent d'élargir l'éventail de leurs emplois dans les domaines de l'industrie chimique. Les minéraux argileux et les argiles sont étudiés dans de nombreux domaines tels que : la céramique, l'agriculture, la médecine et la cosmétique....Pour les géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse ...). Les ingénieurs pétroliers, utilisent les argiles comme boues de forages, les ingénieurs en génie civil, s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matière industrielle (réfractaires, matériaux de construction), tandis que les agronomes, analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants. Quelque soit la discipline, la structure cristalline des argiles est importante, car elle est responsable des propriétés spécifiques du minéral.

Les argiles smectitiques (bentonites) sont les plus recherchées et les plus utilisées. Elles sont utilisées brutes ou modifiées : soit par l'activation acide pour la préparation des terres décolorantes, soit par pontage pour préparer des argiles pontées, soit encore par échange cationique pour préparer des bentones. Ces argiles modifiées sont utilisées dans plusieurs domaines tels que le raffinage des huiles végétales et minérales (comme agent décolorant et agent adsorbant), la catalyse (comme catalyseurs ou supports de catalyseur), les fonderies

Introduction

(comme moules) et les boues de forage. Elles sont aussi utilisées comme agents de suspension dans les enduits, les lubrifiants et les inhibiteurs de corrosion.

Le présent travail consiste à faire une synthèse bibliographique des différents travaux qui se sont intéressés aux différentes méthodes d'activation des argiles.

Le premier chapitre, comporte une présentation exhaustive des matériaux argileux avec une description de leur structure, leurs différentes familles, leurs différentes propriétés ainsi que leurs multiples utilisations.

Le second chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques d'activation des argiles, à la caractérisation de ces argiles activées en appuyant sur les modifications apportées par l'activation au niveau de la structure de ces argiles (surface spécifique, espace interfoliaire.....).

Chapitre 1 :
Généralités sur les argiles

Chapitre 1 : Généralités sur les argiles

1.1. Introduction

Eslinger et Peaver (1988) définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine (inférieure à deux microns) des roches et des sols.

Il y a plusieurs concepts pour définir les argiles, selon le producteur, selon l'utilisateur et selon la discipline considérée de l'ingénieur et du chercheur. La définition des argiles dépend donc de l'intérêt qui est porté à une de ses catégories spécifiques (Talc, Kaolins, Bentonites, etc.).

Selon la JNC « the Joint Nomenclature Committees » de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et la CMS «Clay Minerals Society », l'argile est un matériau en occurrence naturel, composé principalement de particules minérales très fines, qui est généralement gonflant en contact avec de l'eau et qui devient dure après déshydratation. Cette définition se base sur les termes « gonflement et durcissement des argiles ».

Les minéraux argileux sont fondamentalement constitués de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'ions hydroxyles. Ce sont des phyllosilicates d'alumine hydratées, le préfixe « phyllo » désignant des minéraux qui prennent des formes de feuillets.

1.2. Origine et historique des argiles

Généralement, une argile naît majoritairement par altération des roches, puis est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales en fonction de l'environnement. L'argile, abondante à la surface de la terre, est aussi présente dans certaines météorites (Bergaya et al., 2006).

Pauling (1930) a pu étudier les structures des argiles suite à plusieurs recherches. Trois grands groupes de phyllite ont été identifiés en fonction de leur structure lamellaire. Les travaux de Caillère et al. (1982) ont permis une classification logique de ces matériaux selon des critères chimiques et macroscopiques. C'est ce qui a permis simultanément d'étudier d'autres caractéristiques essentielles telles que le gonflement et la capacité d'échange cationique.

A l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples et qui en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'homme.

1.3. Structure et classification

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. La figure I.1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates (White, 1999). On distingue quatre niveaux d'organisation:

- les plans sont constitués par les atomes ;
- les couches, tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans ;
- les feuillets correspondent à des combinaisons de couches ;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs feuillets.

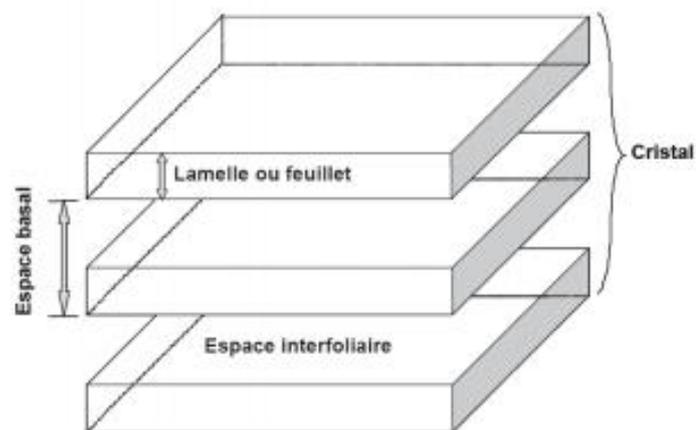


Figure 1.1 : Structure générale des phyllosilicates.

1.3.1. Éléments structuraux

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles constituent le réseau cristallin fondamental. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre (parfois l'aluminium occupe le centre d'un tétraèdre). L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante (figure 1.2).

Généralités sur les argiles.

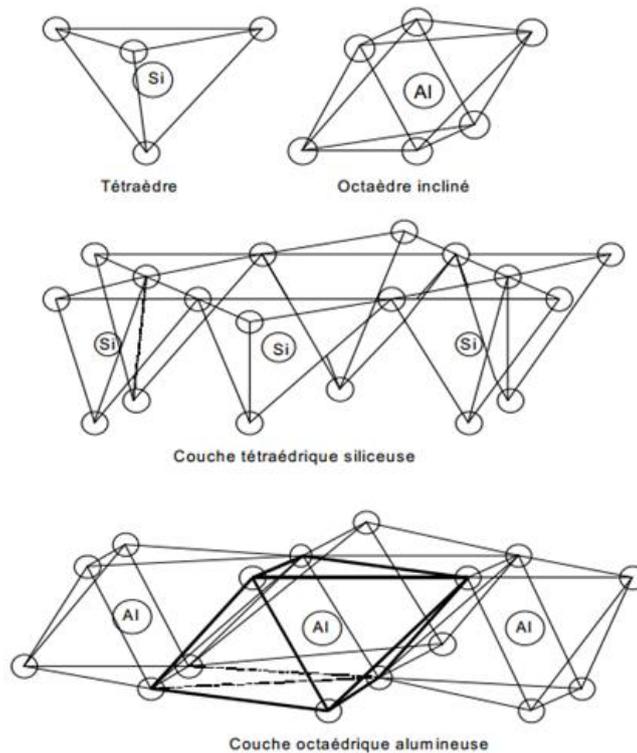


Figure 1.1 : Constituants élémentaires du feuillet d'argile.

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches, et l'empilement de deux ou plusieurs couches constituent les feuillets (figure 1.3). Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Cette charge négative résulte de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} . L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations encore appelés cations de compensation qui se logent dans l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques (Elsinger et al., 1988).

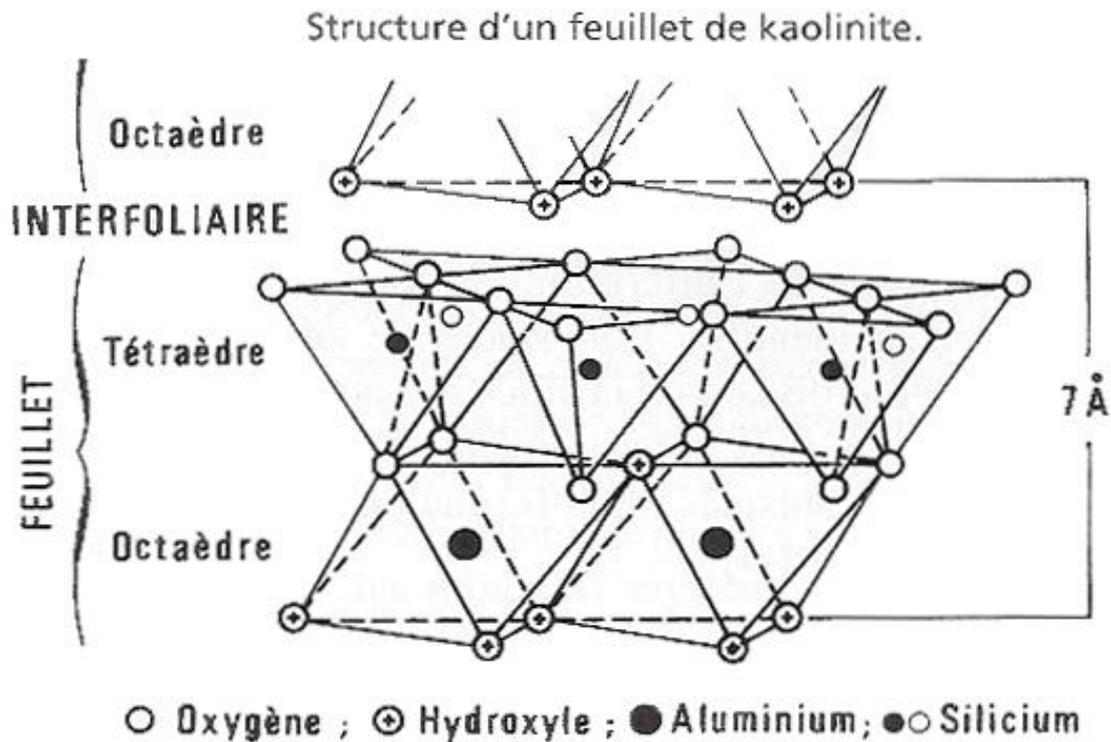


Figure 1.2 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 (Kaolinite).

1.3.2. Classification des minéraux argileux

Les principaux critères de classification sont basés sur la combinaison de feuillets, le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...). Quelques critères secondaires sont le polytypisme, la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés (Eslinger et Peaver, 1988 ; Bergaya et al., 2006).

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet issue des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996). On distingue ainsi quatre groupes :

- **minéraux 1/1 à une épaisseur de 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la kaolinite.
- **minéraux 2/1 à une épaisseur de 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T/O/T ou 2/1). Le minéral représentatif de ce

Généralités sur les argiles.

groupe est la muscovite. Ce minéral s'apparente à la phlogopite mais présente des substitutions tétraédriques ; un atome de silicium est remplacé par un atome d'aluminium et le déficit de charge est compensé par l'introduction de K^+ dans l'espace interfoliaire.

- **minéraux 2/1 à une épaisseur de 14 Å à 17 Å**: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T. Les minéraux représentatifs de ce groupe sont les smectites.

- **minéraux 2/1/1 à une épaisseur de 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'hydroxyle ou d'oxygène. Les minéraux représentatifs de ce groupe sont les chlorites.

- **minéraux interstratifiés** : L'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 .

La figure 1.4 donne la classification des différents types des minéraux argileux :

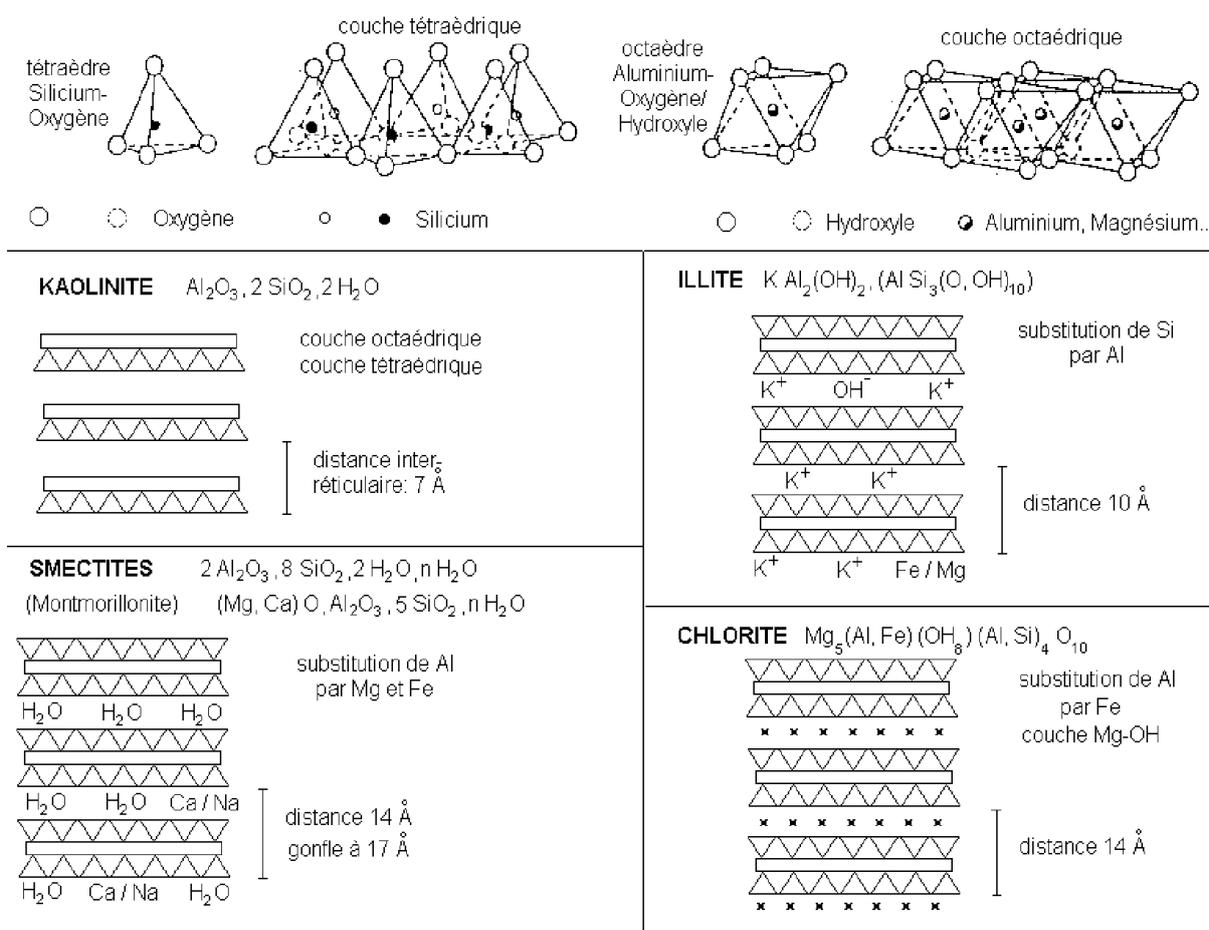


Figure 1.3 : Classification des minéraux argileux.

1.3.3. Familles des argiles

La structure des feuillets permet de classer les familles ou séries d'argiles en quatre principales familles :

- **Famille de la Kaolinite ou série 1/1 (Te.Oc)**

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets (figure 1.5). La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères (Gridi-Bennadji, 2007).

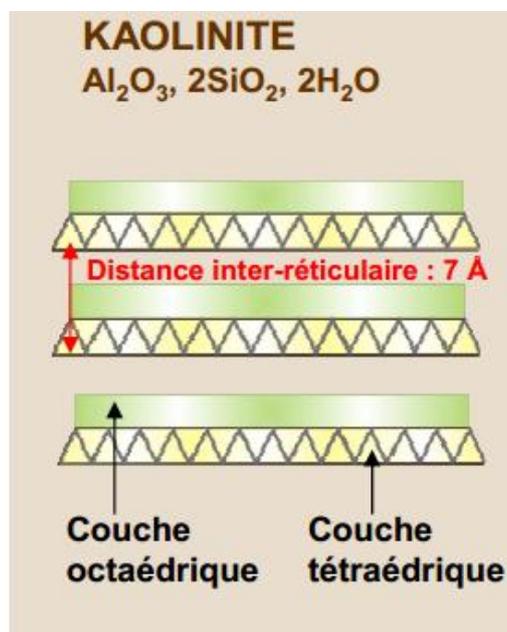


Figure 1.4 : Structure de la Kaolinite.

- **Famille des Smectites et Micas où série 2/1 (Te.Oc.Te)**

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2/1) et qui présentent des propriétés de gonflement (figure 1.6). 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 interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des

Généralités sur les argiles.

molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation 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 (Pedro, 1995).



Figure I.5 : Structure des Smectites.

- **Famille des Chlorites ou série 2/1/1 (Te.Oc.Te.Oc)**

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes de magnésium ou d'aluminium chargé positivement (figure 1.7). L'épaisseur du feuillet atteint 14 \AA .

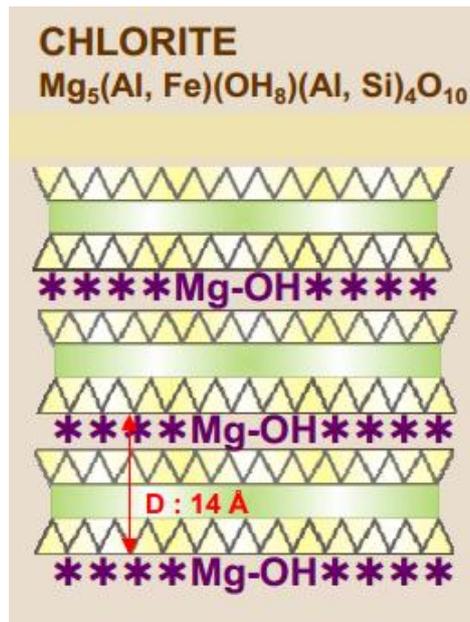


Figure 1.6 : Structure des Chlorites.

- **Famille des Illites**

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2/1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium (figure 1.8). La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium K^+) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible (Velde, 1995).

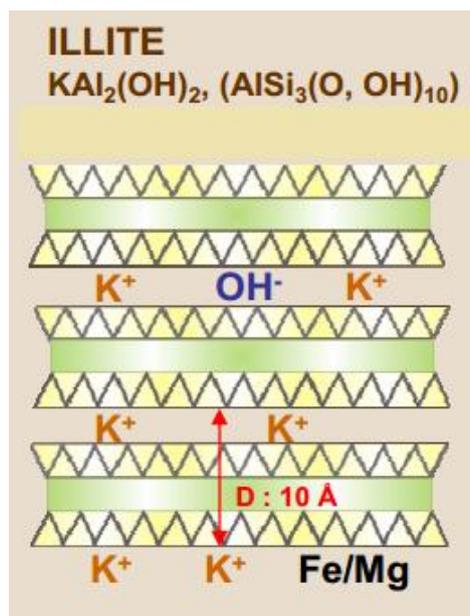


Figure 1.7 : Structure des Illites.

Généralités sur les argiles.

Le tableau 1.1 présente une comparaison entre les différentes familles d'argiles.

Tableau 1.1 : Comparaison entre les différentes familles d'argiles.

Minéral	Feuillet	Epaisseur du feuillet (Å)	Cations adsorbés en compensation	Capacité d'échange cationique (centimole/kg)	Expansion à l'humidité	Surface spécifique (m ² /g)	Charge des couches par formule
Kaolinite	TO	7	sans	3-15	faible	5-20	Neutre
Smectite	TOT	10-21	Ca ²⁺ , Na ⁺ hydratés entre feuillets et externe	80-150	élevée	700-800	Négative, faible charge (0,2 à 0,6)
Illite	TOT	10	K ⁺ non hydratés entre feuillets et externe	10-40	faible	100-200	Négative, forte charge (0,8 à 0,9)
Chlorite	TOT	14	Mg ²⁺ externe	10-40	faible	5-20	Positive

1.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés : leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau, leur charge de surface, leur micro structuration, leur possibilité d'échanges ioniques, leur gonflement dans des milieux aqueux.

1.4.1. Surface spécifique

La taille fine des particules d'argiles leur confère une surface importante par rapport à leur volume. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente (Elsinger et al., 1988). Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire. Selon Elsinger et al.

Généralités sur les argiles.

(1988) les smectites ont les surfaces totales maximales supérieures aux vermiculites, kaolinites et chlorites.

Tableau 1.2 : Surface spécifique des différents minéraux argileux.

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectite	600-700	80	700-800
Chlorite	-----	100-175	100-175
Vermiculite	700	10-70	760

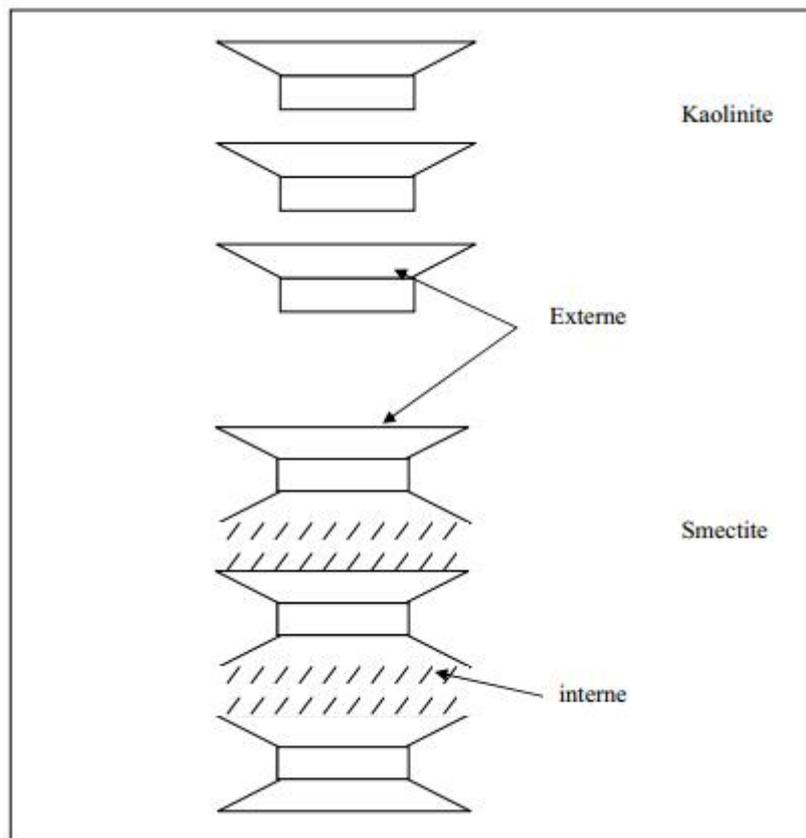


Figure 1.8: surface des particules argileuses: interne et externe (Fagel, 2005).

I.4.2. Degré d'hydratation

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 (Velde, 1995). Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes « swelling clays ». Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés 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 en feuillets à 1nm. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 0,25 ou 0,52 nm d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95%.

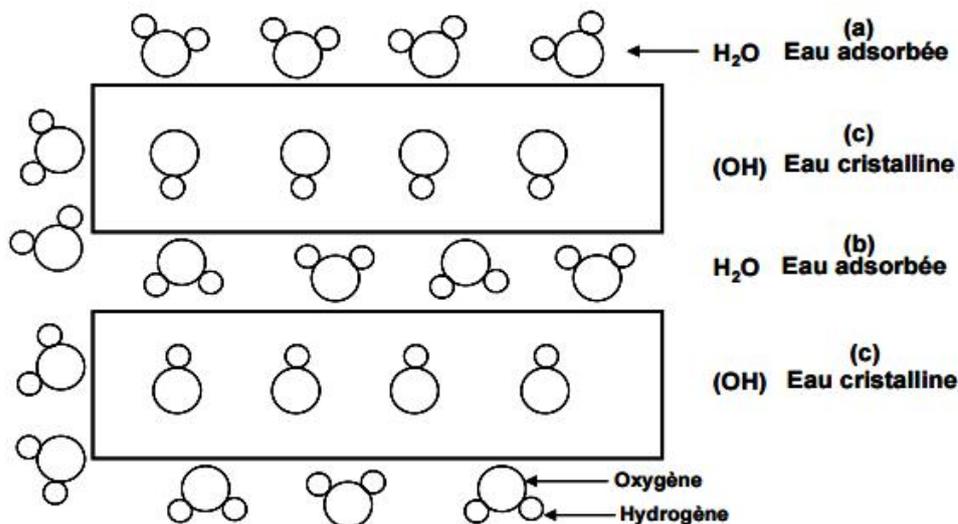


Figure 1.9 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses, (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par deshydroxylation forme des molécules d'eau.

I.4.3. Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre), de signe négatif ;
- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif.

Généralités sur les argiles.

D'après Cailliere et al. (1982), la charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-O le long des surfaces (en bordure de feuillet) (figure 11.1). A faible valeur de pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique car une charge positive se développe. A pH élevé, une capacité d'échange cationique se développe car une charge négative apparaît. A l'équilibre ou au point de charge zéro, il n'existe pas de capacité d'échange. L'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche. Les modèles expliquent les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes.

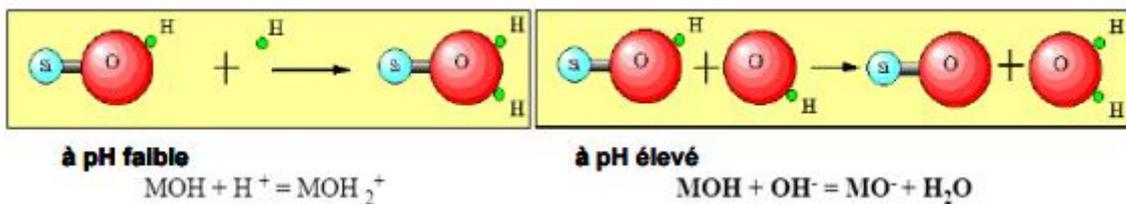


Figure 1.10 : L'influence de pH du milieu sur la capacité d'échange des minéraux argileux.

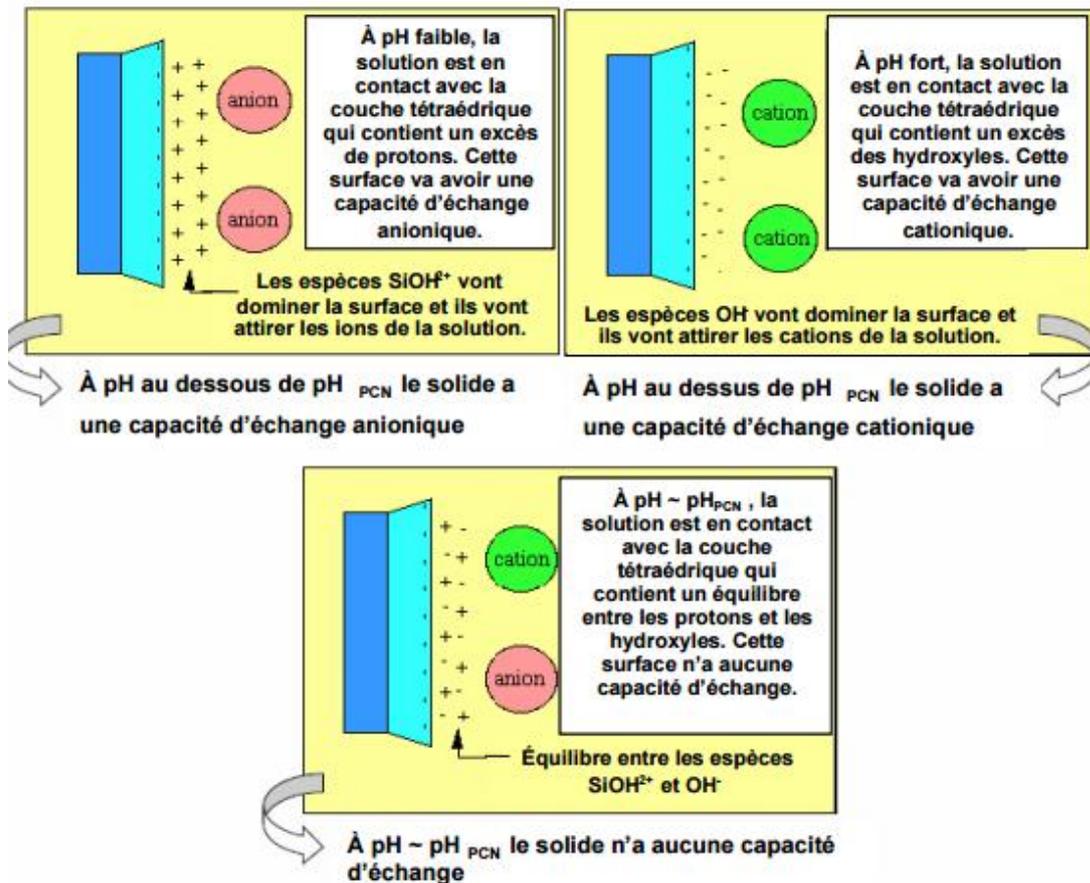


Figure 1.11 : Charge de surface de l'argile.

I.4.4. Capacité d'échange cationique (CEC)

La propriété essentielle des phyllosilicates est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques ou minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (figure 1.10)

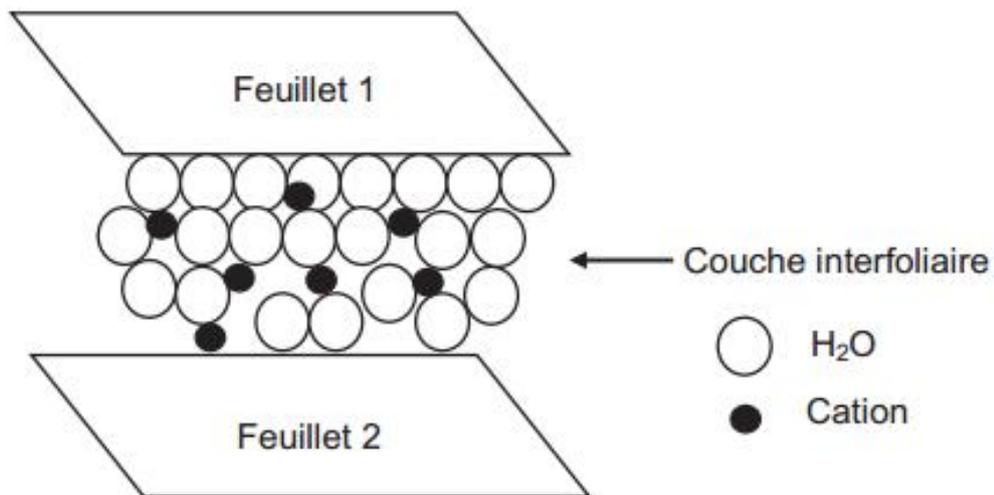


Figure 1.12 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.

Chaque phyllosilicate est caractérisé par sa capacité d'échange cationique définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge de 100g de minéral calciné. Il y a dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

-Présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)

La plus fréquente est la substitution de Al³⁺ par Mg²⁺ dans la couche octaédrique et de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche tétraédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. D'après Caillere et al.(1982), pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles

-Phénomènes de bordure (CEC externe)

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition

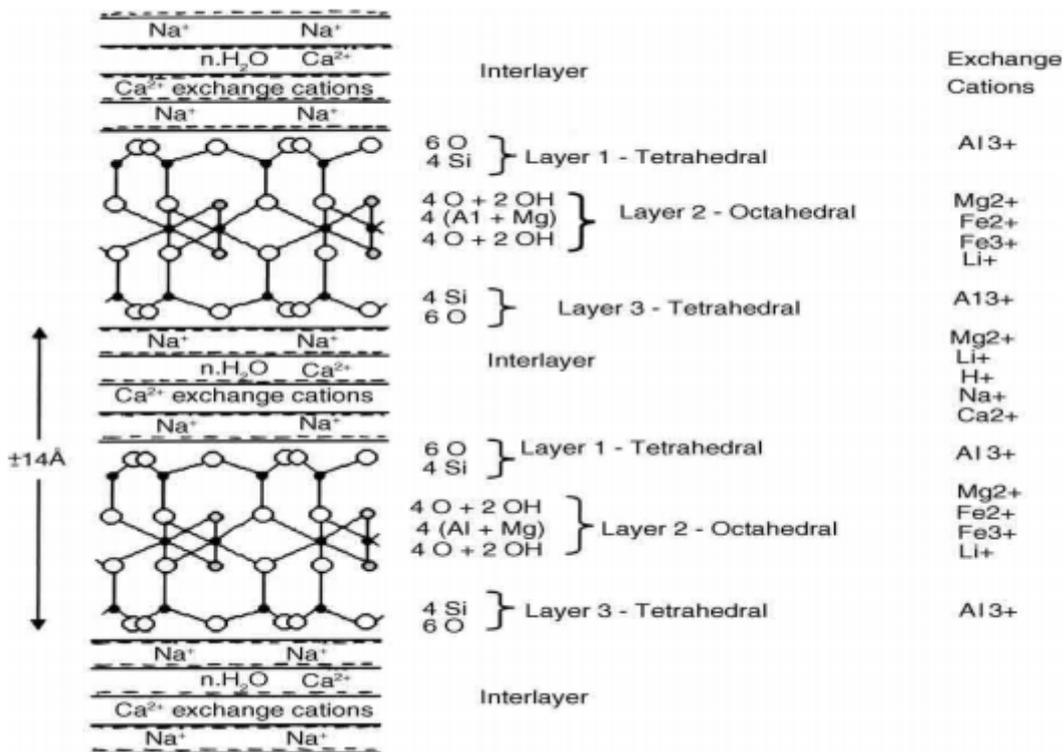


Figure 1.13 : Substitutions isomorphiques dans les argiles.

de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH (J. M. Adams et al., 1978).

Tableau 1.3 : CEC des différentes familles d'argile.

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

a) Echange des cations interfoliaires avec des cations inorganiques

De nombreuses études (Glaezer, 1953; Kozaki et al., 1999; Krishna et al., 1999) ont mentionné qu'il existe deux groupes de cations compensateurs :

Généralités sur les argiles.

- Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation : Na^+ , Li^+ , H^+ et Ag^+ ;
- Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau : Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}

Norrish (1954) 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 pour la série des alcalins et le calcium : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$.

Ce classement rend bien compte des comportements de Li^+ et Na^+ qui permettent un gonflement du matériau et des comportements de Ca^{2+} et Cs^+ pour lesquels une hydratation limitée est observée. En revanche, il ne permet pas d'expliquer le cas particulier de K^+ qui se comporte comme Na^+ ou Ca^{2+} . En ce qui concerne le potassium, Faisandier (1997) a montré que son effet principal est de provoquer la formation de systèmes hétérogènes où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 1nm).

b) Echange des cations interfoliaires avec des cations organiques

Les argiles naturelles sont des minéraux hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendus organophiles (Bergaya et Lagaly, 2001). Parmi les méthodes de modification organophile, l'échange cationique est celle la plus couramment mise en œuvre. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire (Lagaly, 1986 ; Lan et al., 1995 ; Wang, 1998).

1.5. Propriétés physicochimiques des argiles et phénomène d'adsorption

L'adsorption, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous à la surface du solide.

Les phyllosilicates, en particulier de type montmorillonite présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions présents en solution :

- Le premier type correspond aux sites d'échange présents sur la surface basale (la CEC elle est de 5 à 10 méq/100g pour la kaolinite ; 80 à 120 méq/100g pour

Généralités sur les argiles.

la montmorillonite).

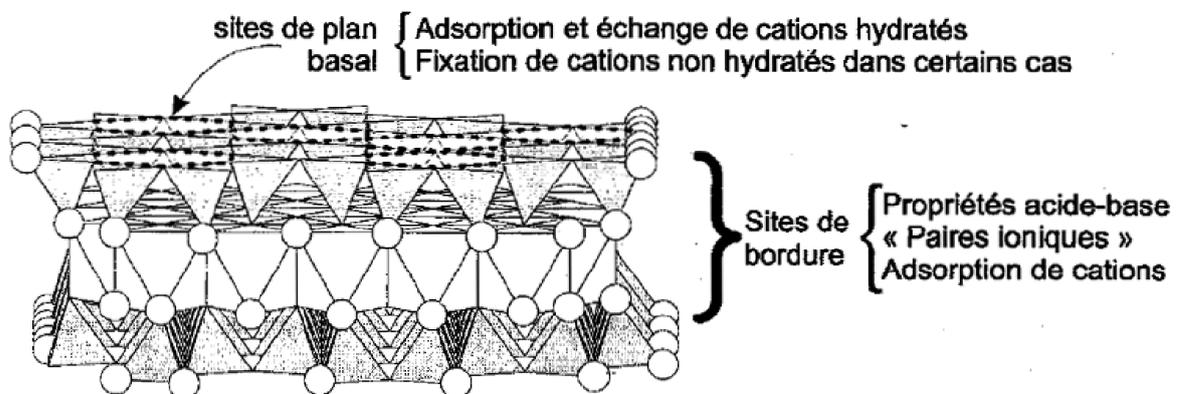
- Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol ($\equiv\text{SiOH}$) et aluminol ($\equiv\text{AlOH}$). Les groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres ions.

Pour la montmorillonite, la densité de sites de bordure est du même ordre de grandeur que pour la kaolinite ($2\text{sites}/\text{nm}^2$) (Huertas, 1998). Signalons que pour les montmorillonites, les densités de sites de bordure sont environ 10 à 20 fois inférieures à celles des sites d'échange (Avena, 1998).

A température ambiante, les données de sorption sur les minéraux argileux sont généralement interprétées par deux mécanismes différents agissant séparément ou simultanément (Avena et al., 2003) :

- l'échange ionique, qui correspond à une compétition entre le cation considéré et le cation compensateur dans les sites d'échange.
- La complexation de surface, Ce type met en jeu des sites acide localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution.

La majorité des données de sorption des cations di et trivalents, sur les matériaux argileux, est interprétée en faisant intervenir simultanément les deux mécanismes, mais c'est le premier mécanisme qui intervient le plus.



Les différents types de sites de surface d'une smectite.

Figure 1.14 : Les différents types d'adsorption des argiles.

1.6. Utilisations des argiles

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules) et physiques (taille des particules) (Velde B., 1992).

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés (Baron et al., 1971). Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses, très utilisées pour leurs propriétés isolantes, peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène.. De tous les minéraux argileux, les argiles kaolinitiques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

Chapitre 2 :

Modes d'activation des argiles

Chapitre 2 : Activation des argiles

Les argiles sont très appréciées pour leur capacité d'adsorption des ions, pour leur capacité d'échange cationique, pour leur faible perméabilité, pour leur capacité de gonflement, pour leurs stabilités chimique et mécanique, pour leur grande surface spécifique et pour leur présence omniprésente sur la terre.

L'amélioration de la performance des argiles comme sorbants est devenue le centre d'intérêt des chercheurs au cours des dernières années. Des traitements d'activation des argiles sont menés afin de modifier la minéralogie, et les propriétés sorptionnelles des minéraux argileux afin qu'ils deviennent largement applicables.

En fait, la majorité des minéraux argileux à l'état naturel présente une faible capacité de sorption, qui est attribuée à leur faible surface spécifique, à leurs pores inaccessibles, et à leur faible capacité d'échange de cations. Par conséquent, diverses techniques de modification ont été utilisées pour améliorer les propriétés des argiles. Parmi les différentes techniques de modification des argiles, nous pouvons citer :

- ✓ L'activation thermique,
- ✓ L'activation acide,
- ✓ L'activation par des sels,
- ✓ Le pontage des argiles,
- ✓ L'activation par ultra sons.

2.1. Activation thermique

C'est la méthode la plus simple d'activation. L'activation thermique, d'après certaines études (Ovcharenko, 1961; Zoufougarov et al., 1970 ; Srasra, 1989; Rodrigues, 2003), augmente le pouvoir sorptionnel de l'argile grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau. Ainsi le chauffage d'une argile à une température de 105°C entraîne l'élimination de l'eau de mouillage. Une augmentation de cette température à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination du carbonate de calcium qui se décompose en chaux et gaz carbonique, ce qui provoque la transformation des pores et par conséquent un changement dans sa capacité sorptionnelle.

Pendant le processus de calcination, deux types de réactions ont lieu, à savoir la déshydratation et la déshydroxylation. Elles sont responsables des changements structuraux et texturaux des argiles. Une réaction de déshydratation entraîne la libération des molécules d'eau de groupements hydratés depuis la structure de l'argile. Par contre, les réactions de

Modes d'activation des argiles

déshydroxylation (libération d'une molécule d'eau par couple de groupements silanols pour former des ponts siloxanes Si-O-Si) ont lieu à des températures comprises entre 500 et 600°C, températures plus élevées que celles des réactions de déshydratation. Ces réactions peuvent être accompagnées par le mouvement des cations octaédriques dans les couches octaédriques, provoquant la transformation de phase des argiles dans une métaphase et en outre la recristallisation de la métaphase en une phase cristalline (Alkan et al., 2008).

Donc la calcination de l'argile à une température extrême provoque la déformation de la structure cristalline, ce qui se traduit par une diminution notable de la capacité d'adsorption. Par conséquent, la température d'activation doit être contrôlée afin d'éliminer uniquement les impuretés et les eaux adsorbées dans la surface externe et dans la matrice d'argile, et de garder les couches octaédriques intactes.

2.2. Activation acide

Naturellement les argiles possèdent une faible capacité sorptionnelle qui peut être améliorée par activation acide. Cette dernière consiste à transformer les silicates en silice colloïdale qui possède un fort pouvoir adsorbant. Cette transformation est réalisée par voie chimique par l'action d'acides forts (acide sulfurique ou acide chlorhydrique).

Le traitement chimique avec des acides inorganiques a été largement utilisé pour améliorer la surface et les propriétés catalytiques des argiles par rapport aux argiles mères. Le traitement acide des argiles provoque la désagrégation des particules d'argile, l'élimination des impuretés et la dissolution des couches externes.

2.2.1. Identification des paramètres d'attaque acide

Pour identifier les paramètres d'attaque, nous devons envisager comme pour toutes les réactions fluide/solide, qu'elles soient de type catalytique ou pas, les deux aspects de sa cinétique :

- Sur le plan macrocinétique, l'attaque acide constitue une réaction d'échange d'ions H^+ de la solution d'attaque contre les ions de l'argile. La vitesse de cette étape dépend essentiellement de la concentration de la solution d'attaque et de l'état d'agitation du milieu réactionnel. La cinétique de l'étape de transport diffusionnel interne du réactif dans le réseau poreux du solide, est fonction de la vitesse de déplacement des ions au sein de la texture poreuse.
- Sur le plan microcinétique, la réaction d'activation dépend de la durée d'attaque et des différents paramètres de la vitesse de la réaction, à savoir :

Modes d'activation des argiles

- la température, liée à la constante de vitesse par une loi de type d'Arrhénius.
- les concentrations des réactifs liquides et solides.
- les caractéristiques de la surface d'échange argile/solution.

En général, les facteurs sélectionnés pour l'activation acide sont :

- la température (T) ;
- le temps d'activation (t) ;
- le rapport liquide/solide (R) ;
- la concentration de la phase liquide en acide (C).

2.2.2. Quelques exemples de procédés industriels

Dans l'industrie, les matériaux argileux sont souvent utilisés comme terres décolorantes, catalyseurs ou support de catalyseurs, agents de suspension dans les enduits, inhibiteurs de corrosion, lubrifiants...(Gannouni, 1999).

L'activité des matériaux argileux dans la conversion, la transformation ou la polymérisation des composés organiques sous des conditions modérées (température ambiante et humidité) est presque toujours attribuée à l'habilité de l'argile de donner un proton et /ou d'accepter des espèces chargées négativement (Srasra, 2002). Deux types de procédés sont connus à l'échelle industrielle.

a. Procédé d'activation à l'acide chlorhydrique en Allemagne (Haute-Bavière)

C'est un procédé qui date depuis 1919. Il consiste à disperser l'argile brute dans de l'eau par malaxage. A ce mélange, il y a addition de l'acide chlorhydrique concentré. Le protocole détaillé est mis en évidence par la figure II.1 (Grim, 1968 ; Kafarov, 1992).

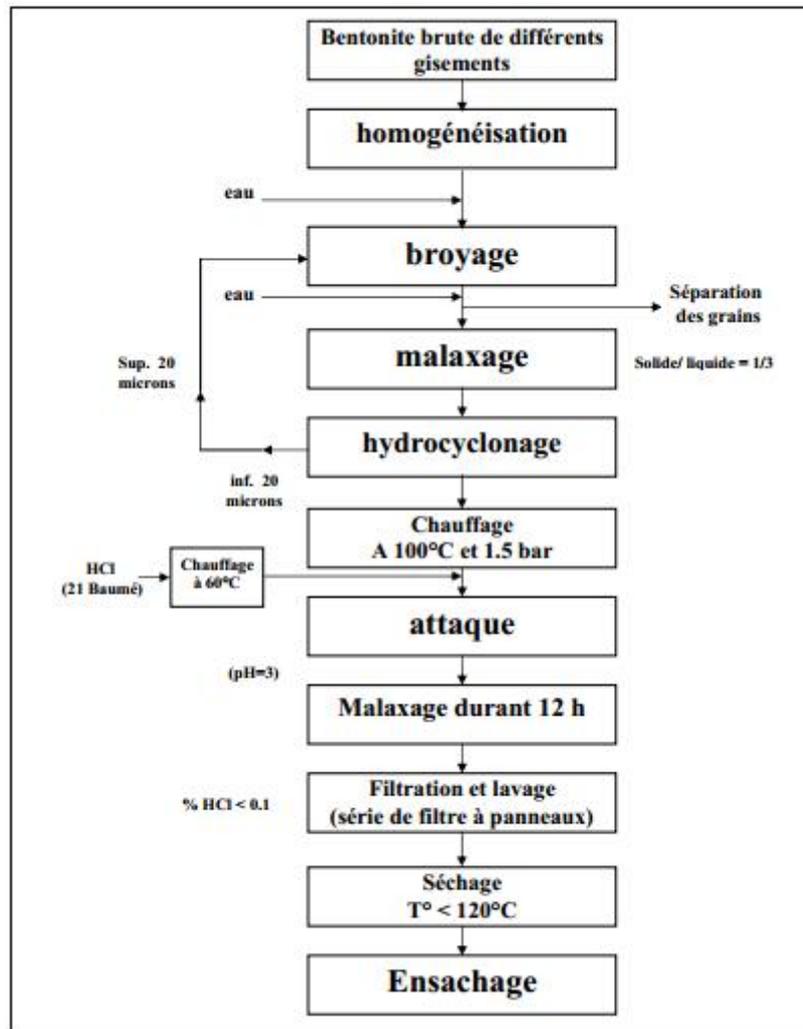


Figure 2.1 : Procédé d'activation à l'acide chlorhydrique (Grim, 1968).

b. Procédé d'activation à l'acide sulfurique en Angleterre

En 1925, les Anglais ont remplacé l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique. Dans ce procédé, la réaction entre l'argile et l'acide sulfurique est faite sous pression dans des autoclaves. Après traitement acide, le produit est mélangé avec de l'eau dans des réacteurs puis filtré et séché. Les argiles activées à l'acide obtenues sont nommées Fulmond.

Le procédé à l'acide sulfurique a été aussi utilisé au Japon (1929) où d'autres produits ont été synthétisés tels que la silice, l'alumine et le silicate d'alumine (Soljik et al., 1968).

2.2.3. Effet de l'activation acide sur la structure des argiles

L'activation acide permet l'augmentation de la surface spécifique, de la porosité et de l'acidité de la surface. L'augmentation de la surface spécifique est due à la désagrégation des

Modes d'activation des argiles

particules de l'argile, à l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et à l'enlèvement des cations de la couche octaédrique.

En effet, le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (figure 2.2). Ces cations octaédriques passent en solution alors que le silicium, insoluble, reste et sa teneur augmente (Azara et Rebai, 2016). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations Al^{3+} et H^+ (Wypych, 2004). La destruction de la couche octaédrique augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, de la température et du temps de contact, mais aussi avec le taux de magnésium dans la couche octaédrique (Gannouni et al., 1999 ; Tyagi et al., 2006 ; Srasra, 2002).

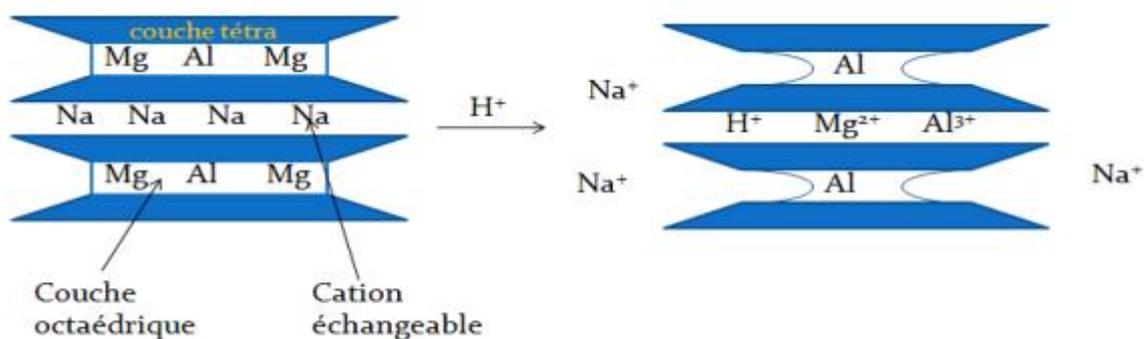


Figure 2.2 : Représentation de l'effet de l'activation acide (Wypych, 2004).

Ravichandran et al. (1997) ont montré qu'une montmorillonite traitée par HCl à différentes concentrations, présente une surface spécifique qui augmente avec l'accroissement de la concentration de l'acide et ce jusqu'à 1M. Au delà de cette concentration, la surface spécifique commence à diminuer.

2.3. Activation par le chlorure de sodium

L'activation de l'argile par le chlorure de sodium (NaCl) consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium. Cet échange conduit à l'amélioration du gonflement de l'argile car les ions Na^+ sont les plus hydratés et donc à l'élargissement de l'espace interfoliaire car l'eau va s'insérer en couches intercalaires entre les feuillets de silicates, et conduit aussi à l'amélioration de la capacité d'échange cationique.

Il est connu que pour un déficit de charge du feuillet, la compensation peut être assurée, par des cations interfoliaires (K^+ , Na^+ et Ca^{2+}) plus ou moins hydratés. Ces cations avec leur eau d'hydratation pénètrent dans l'espace interfoliaire, induisant ainsi un gonflement de la

particule. Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs sont de petites tailles et faiblement chargés. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des espaces interfoliaires et sont moins facilement échangeables. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant de gonflement et donc d'aide à l'échange cationique selon la classification suivante : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$.

2.4. Argiles pontées

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques ou des molécules organiques, et ce dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Dans le domaine de l'adsorption, les argiles pontées, ont été largement utilisées dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les phénols, les pesticides, les colorants, ...

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des argiles pontées ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers (Brindley et al., 1964, 1977 et 1979; Lahav et al., 1978; Vaughan et al., 1979 et 1980 ; Ocelli et al., 1983 ; Fripiat et al., 1962 et 1971; Lahodny et Khalaf, 1994).

2.4.1. Préparation des argiles pontées

Une variante préférée du procédé est de mettre en œuvre une argile ayant subi un traitement consistant à échanger les cations calcium contenus dans l'argile par des cations sodium. Ce traitement est connu et a pour effet d'améliorer le gonflement de l'argile. On précise que, généralement, on met en contact l'argile avec une solution aqueuse d'un sel de sodium, de préférence le chlorure de sodium.

On met ensuite en œuvre un sel d'un cation M. Le cation M est le cation qui intervient dans le pilier de pontage entre les feuillets. Comme cations M, on fait appel préférentiellement aux cations trivalents et, plus particulièrement, à l'aluminium, au chrome, au fer ou à leur mélange.

A la fin du traitement, on récupère l'argile selon les techniques classiques de séparation solide-liquide telles que la filtration ou la centrifugation.

Dans une étape suivante, on soumet l'argile à un traitement thermique. Ce traitement thermique permet de former les piliers inter-feuillets (figure 2.3).

Modes d'activation des argiles

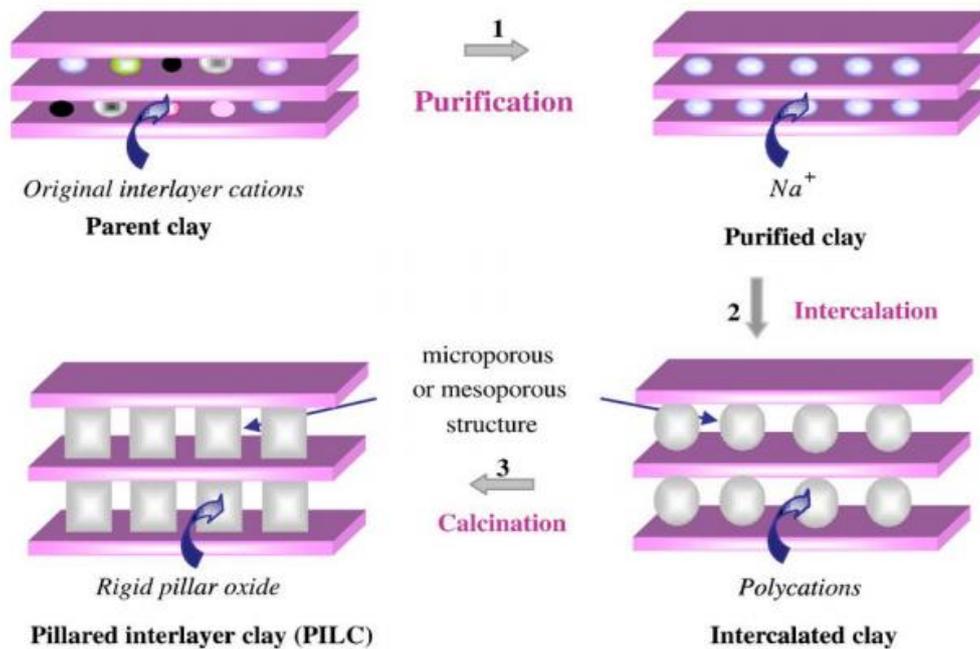


Figure 2.3 : Méthode de préparation des argiles pontées.

2.4.2. Familles des argiles pontées

Les argiles pontées peuvent être classées sous 3 familles :

- ✓ Famille des complexes organo-argileux,
- ✓ Famille des complexes inorgano-argileux,
- ✓ Famille des complexes inorgano-organo-argileux.

La troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes a été développée par plusieurs laboratoires et est destinée essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

a. Famille des complexes organo-argileux (COA)

Ces complexes sont obtenus en intercalant des composés organiques à longue chaîne « tensioactifs » dans la structure de l'argile. Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organoargileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques.

A partir des années 1980, de nombreuses études (McBride et al., 1977 et 1985 ; Mortland Maxet al., 1986 ; Wolfe et al., 1985 et 1986 ; Stockmeyer, 1991 ; Jaynes et Boyd, 1991 ; Bottero et al., 1988 et 1994 ; Boyd et al., 1988, 1989, 1996 et 2001 ; Lawrence et al., 1998 ; Sang et Dixon., 2001 ; Rodriguez-Sarmiento et Pinzon-Bello., 2001) sur les interactions entre

Modes d'activation des argiles

plusieurs composés organiques (benzène, toluène, aniline, cyclohexane, phénol et ces dérivés chlorés, amines cycliques, acide 2,4-dichlorophénoxy propionique) et des argiles insérées par des molécules tensioactives à courtes et longues chaînes carbonée ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA), le rapport TA /argile, le pH du milieu...etc. Tous les résultats obtenus ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux organo-argileux.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi (1995), Lebk et al. (1996), Choi et al. (1996), se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique et le rouge basique sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants/adsorbats qu'ils ont attribué au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

Des études récentes menées par Lee et al. (2001), sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (violet cibacète "VC", orange "OR" et rouge phénolique "RP") par emploi de montmorillonite intercalées par des tensioactifs, ont confirmé le caractère organophile de ces matrices et la grande affinité d'adsorption.

a.1. Substances organiques utilisées pour modifier l'argile

Les composés organiques utilisés comme agents modifiant la surface de l'argile sont des tensioactifs cationiques. Ces substances sont très actives aux interfaces (liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz). Cette activité se manifeste par la réduction de la tension interfaciale même à de très faibles concentrations. Ils s'adsorbent à l'interface, selon des orientations adéquates afin de former une monocouche. Au point de vue chimique, la spécificité de ces composés découle du fait qu'ils sont constitués de deux parties : l'une hydrophobe, peu polaire et soluble dans l'eau et l'autre partie dite hydrophile, ionique, soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques. La partie hydrophobe correspond à une longue chaîne hydrocarbonée linéaire ou bien branchée qui peut contenir des hétéroatomes l'oxygène, l'azote, le soufre ou le fluor. La partie hydrophile est habituellement constituée d'un atome, de groupement d'atomes ou d'un ion (Chitour, 1979, Fergoug, 2000). La solubilité des tensioactifs dépend essentiellement de la partie hydrophobe, plus le poids augmente plus la solubilité diminue.

a.2. Propriétés des complexes organo-argileux

L'aptitude des argiles à adsorber les molécules organiques est très dépendante des interactions électrostatiques développées entre la charge négative de l'argile et la molécule organique

Modes d'activation des argiles

adsorbée. L'adsorption sur la surface de l'argile est importante pour les molécules organiques cationiques, faibles pour les molécules neutres, et inexistantes pour les anions (Cadena, 1999). Plusieurs travaux de recherche montrent que l'argile peut être modifiée par des tensioactifs cationiques dans le but de produire des matériaux adsorbants qui présentent de fortes interactions électrostatiques pour les molécules organiques, non ioniques et anioniques (Smith et Jaffe, 1994 ; Mortland et al. 1986) tels que le benzène, le toluène (Divincenzo et Dentel, 1996), les pesticides (Koh et Dixon, 2001), les chlorophénols (Lagaly, 2001). Les propriétés de ces matériaux organo-argileux résultent de la réduction du degré d'hydratation des cations organiques en comparaison avec les cations échangeables inorganiques (Srinivasan et Fogler, 1990).

b. Famille des complexes inorgano-argileux (CIA)

L'idée fut de synthétiser des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium (Sapag et Mendioroz, 2001, Klopogge et al., 2002), le zirconium (Vicente, 2000), le titane (Sychev et al., 2000), le fer (Balci et Gokcay, 2002). Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Sempels en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Lahav et al. (1978) se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre les feuillets, des polycations $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$. Par la suite, le traitement par les cations $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{+8}$ ont été les plus étudiés (Schoonheydt et al., 1999).

Après calcination, à différentes températures, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, conférant à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée (Ohtsuka et al., 1993). De leur côté, Lahav et al. (1978) ont pu, grâce à l'analyse par DRX, confirmer l'intercalation des polycations d'aluminium avec des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à température ambiante et qui se transforment en oxyde Al_2O_3 après calcination à 500°C.

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement à cause de leurs propriétés sorptionnelles et catalytiques exceptionnelles. A vrai dire, depuis les années 1970 déjà, cette nouvelle famille des "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type montmorillonites ou beidellites par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique. Parmi les travaux qui se sont intéressés à cette famille, nous pouvons citer :

Modes d'activation des argiles

- Brindley (l'un des pionniers dans ce domaine) et ses collaborateurs (1977 et 1979), qui travaillaient déjà bien avant sur l'insertion des argiles par des tensioactifs, ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation des smectites par des complexes respectivement d'aluminium et de chrome. Les résultats diffractométriques montraient des espacements de 14,8Å (à 100°C) et qui augmentaient jusqu'à 17Å après traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 500 °C.
- Plee et al. (1987) ont choisi d'intercaler deux types de smectites (montmorillonite et beidellite) par des piliers à base d'aluminium et ont montré qu'un bon pontage.
- Singh et Kodama (1988) arrivaient, quand à eux, à préparer des montmorillonites à piliers d'aluminium à 28Å grâce à plusieurs traitements successifs par une même solution pontante à base d'aluminium.

b.1. Substances inorganiques utilisées pour modifier l'argile

La préparation de ces argiles modifiées est basée surtout sur les propriétés de gonflement de ces matériaux. Ces argiles modifiées sont caractérisées par les espaces interfeuillet et interpiliers (Ohtsuka et al., 1993). Selon leur habilité à échanger les ions, les argiles telles que les smectites se comportent comme de bons accepteurs et elles ont une bonne nature gonflante ce qui leurs confère l'aptitude de changer leurs ions compensateurs (Shichi et Takagi, 2000). Le nombre d'ions échangeables par le minéral argileux détermine la quantité d'ion pouvant être intercalée entre les feuillets de l'argile. Les pores produits par le pontage dépendent de plusieurs facteurs. On peut citer la nature, la granulométrie et les propriétés physicochimiques de l'argile de départ (surface spécifique, CEC, espace interfoliaire, cation échangeable, ...). Les structures de ces argiles modifiées forment des galeries avec des dimensions dépendantes de la nature du polymère introduit et de la distance entre eux. La possibilité de combiner deux types de métaux de certains polycations a aussi permis de synthétiser de nombreux types d'argiles intercalées par des espèces polymériques mixtes: par intercalation d'un doublet d'oxydes métalliques Al-Fe, Al-Cu, Al-Si, Zr-Cu, Ti-Cu et Al-Mg ou d'un triplet oxydes métalliques Al-Ce-X avec : X=Co, Ni, Zn, Mg. L'intercalation conduit à la modification des propriétés spécifiques, telles que: l'augmentation de l'activité catalytique (Lee et al., 2001) et l'augmentation des propriétés d'adsorption qui se présente par différentes dimensions des pores (Heylen et al., 1995). Ces argiles modifiées sont parfois utilisées comme adsorbants sélectifs pour la séparation des gaz (Carvalho et al., 2003). Elles permettent une approche rationnelle pour désigner une nouvelle famille de matériaux microporeux car avec le contrôle

Modes d'activation des argiles

des conditions dans le processus de traitement, on peut systématiquement contrôler les dimensions et la distribution des pores formés entre les feuillets.

c. Famille des Complexes Inorgano-Organo-Argileux (CIOA)

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que Zielke et al.(1988), Michot et al. (1991, 1992, 1993), Srinivasan et Fogler (1990a, 1990b), Montarges et al. (1998) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

Dans un autre laboratoire, Shu et al. (1997) ont utilisé trois matériaux adsorbants différents dans l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophénols et ont constaté que la montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif (Tergitol 15S-5) adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques en comparaison avec une silicalite et une zéolite.

Pour leur part, Jiang et al. (2002) ont montré qu'une montmorillonite (Aldrich) intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorganomontmorillonites préparées.

Les argiles homosodiques purifiées et les solutions pontantes synthétisées des polycations d'aluminium et de fer, et les solutions des cations alkylammoniums (CTMA et PTMA) peuvent être utilisées comme matière de base pour préparer les argiles modifiées. Les matériaux modifiés par les polycations et les ions alkylammonium sont préparés en faisant varier les facteurs influents tels que la concentration initiale des réactifs.

2.4.3. Facteurs influençant la modification des argiles pontées

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont :

a. Le cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la disposition de la montmorillonite en solution

Modes d'activation des argiles

aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des feuillets et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type : K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés), alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12,5 Å, 15 ou 20 Å) et même parfois à une dissociation complète des feuillets ce qui favorise l'échange cationique. L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par McBride (1985). Il a prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80% avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium. En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant à l'échange cationique : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$.

b. La structure hôte

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minéral argileux. Dans le cas de smectites, les cations compensateurs peuvent être hydratés. Cependant, la CEC est très élevée (environ $200m_{eq}/100g$) et un échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nano composites. En effet, la diffusion de monomères dans les espaces interfoliaires peut être limitée par un encombrement stérique (Lan et al., 1995). Une étude récente (Chavaria et Paul, 2006) montre par exemple que la montmorillonite traitée avec un sel d'ammonium quaternaire contenant une seule longue chaîne carbonée permet une intercalation plus facile par rapport à la montmorillonite traitée avec un sel d'ammonium quaternaire comportant deux longues chaînes carbonées. En effet, le sel d'ammonium avec une seule longue chaîne carbonée joue un rôle important dans la réduction de l'attraction feuillet-feuillet en facilitant l'accès aux polymères vers la surface silicate tandis que le sel avec deux chaînes limite stériquement l'arrivée des polymères à la surface de l'argile. Un des compromis les plus intéressants pour une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement l'espace interfoliaire serait d'utiliser un sel d'ammonium quaternaire avec une seule longue chaîne.

Autres facteurs :

D'autres facteurs en plus de ceux cités peuvent intervenir dans la formation de ce type d'argile :

- la nature de l'argile elle-même : elle est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats),
- le pH, il est lié à la fois aux concentrations initiales, au rapport OH⁻/Al et la température de traitement,
- le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère,
- le mode de séchage, la lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques (Pinnavaia, 1984).

2.5. Activation par ultrasons

Les argiles activées par le procédé classique à savoir l'activation acide, présente des acidités de surface élevées pouvant être à l'origine de modifications plus ou moins importantes au niveau des propriétés physico-chimiques des produits à traiter par cette argile. La décoloration, par exemple, des huiles végétales par des argiles activées avec de l'acide permet principalement d'éliminer les pigments colorés et les traces de constituants indésirables (Jung et al., 1989). Mais ces argiles activées peuvent être à l'origine de nombreuses réactions de dégradation chimique au niveau de la partie glycéridique (Jahouach et al. 2006).

En effet, l'activation classique, réalisée généralement en présence de solutions très concentrées d'acide et à des températures relativement élevées, conduit à côté de l'augmentation des surfaces spécifiques des argiles, à une destruction très profonde de leur réseau cristallin avec la formation de silice amorphe et une augmentation substantielle de leur acidité de surface (Srasra, 2002).

Pour dépasser les effets négatifs des terres décolorantes très acides, un nouveau procédé d'activation par application des ondes ultrasonores a été mis en point. L'action de ces ondes est principalement mécanique et elle consiste à la fragmentation du solide et à l'activation de sa surface par des microjets du liquide pendant l'implosion des bulles (Margulis, 1985). Dans ces nouvelles conditions opératoires, on peut prévoir une réduction considérable au niveau de la concentration de la solution d'attaque d'acide et de la durée de l'activation. Nous pouvons citer, par exemple, les travaux de Wafa JAHOUACH (2009) portant sur la décoloration des huiles alimentaires par des terres décolorantes activées à l'acide et assisté par ondes ultrasonores et qui font état d'une diminution de la concentration de l'acide utilisé (passage de

Modes d'activation des argiles

10M à 2,5 M) et d'une performance améliorée de ces terres activées. Les microjets du liquide, dus à l'implosion des bulles de cavitation, augmentent considérablement la vitesse de diffusion de la solution d'acide sulfurique dans les pores de l'argile, ce qui favorise les réactions d'échanges cationiques sur sa surface interne (échanges des protons H^+ de l'acide contre les cations métalliques de l'argile), Masson, (1998).

2.5.1 Principe des ondes ultrasonores

L'application des ondes ultrasonores est utilisée dans plusieurs domaines tels que les industries de la chimie, de la pharmacie, de la cosmétique, de l'agroalimentaire,...

Les ultrasons sont considérés comme un catalyseur des réactions chimiques dont l'action donne lieu à la distinction entre deux types de réactions :

- ✓ Les réactions sonophysiques dans lesquelles seulement les effets purement mécaniques des ultrasons sont considérés. Cela concerne des milieux essentiellement hétérogènes. Ces réactions sont rencontrées en sono-électrochimie et dans l'application des ultrasons en biotechnologie (Margulis, 1985).
- ✓ Les réactions chimiques en systèmes homogènes ou hétérogènes correspondent à la formation de radicaux libres, ou d'espèces insaturées obtenues par la fragmentation du solvant et des réactifs sous l'influence du phénomène de la cavitation acoustique (Margulis, 1976).

Le générateur ultrasonique convertit la tension du secteur 50/60 Hz en énergie électrique de haute fréquence. Cette énergie de haute fréquence est transmise à un transducteur piézo-électrique dans le convertisseur où elle est changée en vibrations mécaniques. Les vibrations du convertisseur sont intensifiées par la sonde en créant des ondes de compression dans le liquide. Cette action génère des millions de bulles microscopiques qui se propagent pendant la phase de pression négative et qui implosent violemment pendant la phase de pression positive. Ce phénomène, appelé cavitation acoustique, dissipe une énergie considérable au niveau du point d'implosion, permettant ainsi une agitation intense à la pointe de la sonde (Margulis, 1985).

L'action des ondes ultrasonores est principalement mécanique vis-à-vis des solides, ce qui entraîne la fragmentation ou l'activation à la surface du solide par des microjets du liquide pendant l'implosion ou pendant la fragmentation des bulles. Ces ondes ultrasonores favorisent également l'imprégnation du réactif, porté sur un support catalytique solide, par l'action des

Modes d'activation des argiles

micromélanges (Margulis, 1985). Ainsi, le phénomène de cavitation conduit à l'apparition d'une population de bulles de gaz sous l'influence d'une onde acoustique (figure 2.4)

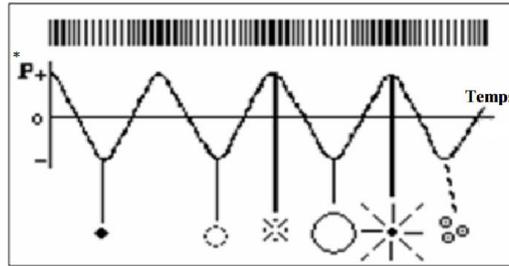


Figure 2.4: Evolution des bulles de cavitation en fonction de la pression exercée par l'onde acoustique.

Dans des conditions particulières, certaines bulles implosent et engendrent une élévation très importante de la température et de la pression dans le milieu réactionnel. Des chocs sphériques divergents apparaissent au voisinage proche des bulles implosées et des microjets de liquides peuvent être constatés au voisinage des parois des particules solides (figure 2.5). Ces conditions extrêmes sont responsables d'un grand nombre d'effets physicochimiques, notamment des réactions chimiques plus accélérées, émulsification, désagglomération, érosion, cristallisation/précipitation,...(Chemat, 2004).

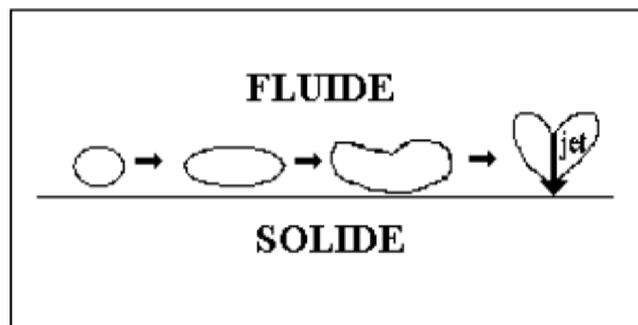


Figure 2.5: Evolution de la bulle de cavitation à proximité d'une surface solide.

En résumé, le phénomène de cavitation passe successivement par les étapes de nucléation, suivie par une croissance des bulles et finira par leur implosion à la résonance de l'onde acoustique. Les principaux paramètres impliqués dans le phénomène de cavitation sont la fréquence, l'amplitude des ondes ultrasonores et la température (Ranalli, 1992).

2.5.2 Propriétés physico-chimiques des argiles activées au moyen des ondes ultrasonores

Le mode d'activation assistée par ondes ultrasonores a un impact sur différentes propriétés de l'argile :

a. La composition chimique

Il a été constaté que les teneurs en oxydes (Al_2O_3 , Fe_2O_3 et MgO) et la teneur en silice sont les plus concernées par ce mode d'activation. En effet, l'activation par le procédé acide classique conduit à une destruction massive du réseau cristallin de l'argile se traduisant par une augmentation très importante du taux de silice (SiO_2) et une diminution des teneurs en oxydes des couches tétraédriques et octaédriques (Al_2O_3 , Fe_2O_3 et MgO). Cette destruction est d'autant plus importante que les conditions d'activation sont plus dures (concentration d'acide plus élevée et temps d'attaque plus long). La destruction du réseau cristallin de l'argile est moins aigue dans le cas de l'activation au moyen des ondes ultrasonores. En effet, le taux de silice dans ces argiles reste relativement modéré et les teneurs en oxydes des couches octaédriques et tétraédriques (Al_2O_3 , Fe_2O_3 et MgO) restent élevés.

b. La Surface spécifique

L'obtention d'une surface spécifique très importante, dans des conditions d'activation douces (concentration faible et temps d'activation court) résulte de l'action des ondes ultrasonores sur les particules d'argile. La fragmentation intense des particules d'argile, permettent d'augmenter la surface de contact entre la solution d'acide et le matériau argileux, ce qui favorise la diffusion et la fixation des H^+ sur les sites actifs internes de ces matériaux. Le phénomène de cavitation, contribue également à la diffusion de la solution d'acide à l'intérieure de l'argile. Les microjets du liquide (solution d'attaque), créés à proximité des bulles de cavitation au moment de leur implosion, agit favorablement sur la vitesse de diffusion du liquide dans les pores du solide pour conduire à des durées d'attaque relativement très courtes.

Conclusion générale

Conclusion

Conclusion générale

Ce présent travail avait pour objectif principal l'étude des impacts des différents modes d'activation sur la structure cristalline des argiles. Pour ce faire, nous avons passé en revue les méthodes d'activation suivantes :

- L'activation thermique,
- L'activation chimique par des acides minéraux,
- L'activation par le chlorure de sodium,
- L'activation par greffage et par intercalation,
- L'activation par ultra sons.

Les modifications de la structure des argiles diffèrent d'un mode à l'autre, en effet :

- L'activation thermique des argiles est essentiellement efficace pour l'augmentation de la surface spécifique et de la porosité par élimination des eaux adsorbées (déshydratation) et des impuretés, tandis que les structures des couches restent intactes. La température d'activation extrême provoque une destruction structurelle (par exemple, la déshydroxylation, la recristallisation, le retrait, la rupture et le frittage) et l'amorphisation du solide, ce qui signifie la diminution du pouvoir adsorbant.
- L'activation chimique avec des acides inorganiques peut améliorer la capacité de sorption des argiles considérablement par l'introduction de nouveaux centres actifs et par l'augmentation de la surface spécifique qui résulte de l'élimination des atomes centraux octaédriques, ainsi que la génération d'une microporosité.
- L'activation de l'argile par NaCl, permet l'écartement des feuillets de l'argile et la saturation des sites actifs par les cations Na^+ qui sont facilement échangeables ce qui permet d'augmenter la capacité d'échange cationique de l'argile.
- La modification de surface des argiles par l'intermédiaire de piliers, de greffage ou par des techniques d'intercalation permet d'augmenter la stabilité chimique et de fournir des sites de sorption supplémentaires avec affinité exceptionnelle pour des cations métalliques par intercalation de molécules spécifiques dans l'espace interfoliaire. Il a été montré en particulier qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une argile naturelle, plusieurs classes de matrices adsorbantes intercalées : complexes inorgano-montmorillonites (CIM), complexes organo-montmorillonites (COM) et complexes organo-inorganomontmorillonites (COIM). Ces matrices très hydrophobes et organophiles peuvent être utilisées au même titre que les charbons actifs commerciaux.

Conclusion

Les résultats de caractérisation de ces composés montrent que les argiles intercalées aux différents polycations présentent des surfaces spécifiques et des stabilités thermiques élevées.

- D'autres part, différents travaux ont montré que les conditions de traitement peuvent être améliorées lorsqu'ils sont assistés par ultra sons, à savoir la diminution de la température, la diminution de temps de contact, ...etc, et cela permet un gain en énergie et du temps tout en conservant les mêmes améliorations des propriétés texturales.

Pour conclure, nous pouvons dire que l'activation des argiles conduit à l'amélioration de leurs propriétés structurales et texturales (surface spécifique, espace interfoliaire, porosité...), qui leur confèrent des caractéristiques particulières. Ces dernières rendent l'argile un matériau très répandu et très utilisé dans différents domaines du génie des procédés (adsorbant, catalyseur, ...etc).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

-A-

Adams J. M. and Evans S, Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K. (1978).

Amandine Rojo, Annabelle Phelipot - Mardele, Christophe Lanos, Laurent Molez. Procédé d'activation des sols argileux. Rencontres Universitaires de Génie Civil, Bayonne, France, (2015).

Avena M.J, De Pauli C.P ; J. colloid. Interf. Sci., 202 , 195-204 (1998).

Avena M.J , Mariscal M.M , De Pauli C.P ; Applied. Clay. Science., 24 ,3-9 , (2003).

-B-

Baron A., Bernard A., Deloye FX, Louvrier J., Millet J., Sierra R., Struillou R. et Voïnovitch I., "L'analyse minéralogique des sols argileux", Ed. Eyrolles, p. 50, Paris, (1971).

Boukerroui A. Purification et caractérisation des bentonites de Maghnia, Thèse de doctorat université des sciences et de technologie Oran (2002).

Brindley G. W, Yamanaka S. A study of hydroxy-chromium, montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers, Amer. Mineral., 64, 830-835, (1979).

Brindley G. W, Ray S, Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols, Amer. Mineral., 49, 106-115, (1964).

Brindley, G. W, Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates: Clay and Clay Minerals, v. 14, p. 27-34, (1966).

-C-

Cadena F, Journal of Environmental and Engineering (1990).

Caillère S., Hénin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).

Chemat, I. Grondin, A. Shum Cheong Sing, J. Smadja, Deterioration of edible oils

Références bibliographiques

during food processing by ultrasound, Ultrasonics Sonochemistry, 11, 13-15, (2004).

-D-

Dali Z, Bouabdasselem Y. H, Bettahar N , Élimination des composés organiques par des argiles locales, C. R. Chimie 9 1295-1300, (2006).

-E-

Eslinger, Peaver D, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM. Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988).

-F-

Fagel N " Cours Géologie des argiles ", Département Géologie, Université de Liège. Belgique (2005).

Faisandier, K., "Aalyse 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).

Fergoug T, Thèse de magister, Université d'Oran (2000).

-G-

Gannouni A , Bellagi A, Bagane M, Ann. Chim. Sci. Mat. ,24, 407-416 , (1999).

Gridi Benneji Fayza, thèse de doctorat, université de Limoges, (2007).

Grim R , "Clay Minealogy", Mc. Graw-Hill Book Company, New York (1968).

-H-

Hand book of clay science vol 1. Édition EL SEVIER (2006).

Huertas L ; Microp. Mesop. Mater., 10 , 75-80 , (1998).

-J-

Jahouach W , Essid K, Trabelsi M, Frikha M.H, Physicochemical stability of bleached pomace-olive oil on activated clays, J. Agric. FoodChem., 54, 7137-7143, (2006).

Références bibliographiques

Jordan W.J , phys. Colloid. Chem. 53 294-306, (1949).

Jung M.Y, Yoon S.H, Min D.B , Effects of processing steps on the content of minor compounds and oxidation of soybean oil, J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 118-120, (1989)

Jouenne C.A. Traité de céramiques et matériaux minéraux. 2ème Edition, Tome II, Masson, Paris, (1964).

-K-

Kafarov V , "Méthodes cybernétiques et technologie chimiques" Edition Mir, Moscou (1992)

Kozak M, Domka L, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65 (1999).

Krishna G, Bhattacharya Y, Susmita S ; Physicochem. Eng. Aspects.,71–79, (1999).

-L-

Lagaly G., "Smectite clays as ionic macromolecules", dans "Developments in Ionic polymers", Elsevier Science Publication Co., Vol. 2, pp. 77-140, London, (1986).

Lahav N., Shani U. & Shabtai J , Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite, Clays Clay Miner., 26, 107-115, (1978).

Lahodny S., Khalaf H, Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays, Appl. Clay Sci., 8, 405-415,(1994).

-M-

Masson T.J, in: Power Ultrasound in Food Processing-the Way Forward. Eds. M.J.W. Povey, T. J. Mason, Blackie Academic & Professional, London, UK (1998).

Margulis M. A, Theory kinetic and mechanism of acoustochemical reaction, Ultrasonics, 23, 157-166, (1985).

Margulis M.A, Cavitation diffusion model of spacial distribution of radical in an ultrasonic field, Russian J. Phy. Chem., 50, 534, (1976).

Mcbride M.B , Surface reactions of 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine on hectorite, Clays Clay Miner., 33, 510-516 , (1985).

Références bibliographiques

McKenzie, R. C., The classification of soil silicates and oxydes. In : Soil components: Inorganic components. Gieseeking J. E. eds. Spring-Verlag, NewYork, Berlin,Heidelberg, v. 2, p. 1-25, (1975).

-N-

Norrish, K., "The swelling of montmorillonite" Disc. Faraday Soc. 18, 120-134 (1954).

-O-

Occelli M. L. & Tindwa R. M ,Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars, Clays Clay Miner., 31, 22-28, (1983).

-R-

Ranalli A, Incidence of the processing parameters of the olive fruits on the chromatic and analytical characteristics of the oils, Ind. Alimentari, 31, 513-526, (1992).

Ravichandran J and Sivasankar B, clays and clays minerals, Vol. 45, No. 6, 854-858, (1997).

Rodriguez Sarmiento D.C. & Pinzon Bello J.A , Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites, Appl. Clay Sci., 18, 173-181, (2003).

-S-

Srasra E , "Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes",Thèse de Doctorat d'Etat Es-science Physique, Faculté des Sciences de Tunis (2002).

Soljik Z , Marjanovic-Krajovan Y, Chimie Analytique, 30, 122 (1968).

S. E. Chitour S.E ; Physico chimie des surfaces, OPU (1992).

-T-

Taylor D.R , Jenkins D.B, Acid activated clays, Transactions, 282, 1901-1910, (1988).

Technique de l'ingénieur « ADSORPTION », J 2730, 1-9 (1989)

Tyagi B , Chudasama Ch. D , Jasra R. V, Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, Spectrochimica Acta Part A 64 273-278 , (2006).

Références bibliographiques

-P-

Pauling L , The structure of micas and related minerals. Proc. Nat. Acad. Sci., 16 : 123-129, (1930).

Pédro, G., Les minéraux argileux dans Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol): Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p, p. 47-64, (1994).

-V-

Velde B., "Introduction to clay minerals : chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman et Hall, p. 256, London, (1992).

-W-

Wang C-C., Juang L-C., Hsu T-C., Lee C-K., Lee J-F., Huang F-C., Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. J. ColloidInterf. Sci. 273, 80–86 (1998).

White G. N. , Deng Y. et Dixon J. B., "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 250, pp. 379-393, (1999).

Wypych F and Gundappa Satyanarayana K. Clay Surfaces Fundamentals and Applications. Édition ELSEVIER(2004).