

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

Université Dr. Moulay Tahar de SAIDA

Faculté des Sciences et Technologie

Département de Chimie

Mémoire de licence

Spécialité Chimie

Option : Chimie Minérale

Thème



Présenté par :  
Mr. Mokhtari Mustapha

M<sup>elle</sup> Djellouli Asmaa

Soutenu le : 30 / 06 /2013

Devant le jury composé de :

Président : Mr B. Mdjahed

Maître assistant A

Examineur : Mr B. Guezzen

Maître assistant A

Examineur : Mr A. Allali

Maître assistant A

Rapporteur : Mr M. Adjdir

Maître de conférences B

## **REMERCIEMENTS**

Nous remercions Dieu  
de nous avoir accordé des connaissances  
de la science et de nous avoir aidé à réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre plus grand remerciement à nos Très chers parents pour leur soutien moral et leurs encouragements.

Nous remercions profondément Monsieur Mehdi Adjdir, Maître de Conférences B pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses.

Nous remercions vivement Monsieur B.Mdjahed, pour l'honneur qui nous ont fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur Guezzen, et Madame Courate, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury

Nous remercions Monsieur M.Kaid de sa disponibilité toujours avec nous

Egalement un remerciement à tous les étudiants de la <sup>3<sup>ème</sup></sup> Année chimie Académique (LMD) promotion 2013, ainsi qu'à tous nos amis (es).

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de notre mémoire.

# Dédicaces Dédicaces

Je rends grâce a Allah le tout puissant qui nous a permis de mener à bien ce projet de fin d'étude.

Je dédie ce modeste travail :

Aux deux personnes les plus chères au monde pour moi, mon père Djellouli Ahmed et ma mère Fatima Zahra moussaoui qui depuis ma naissance jusqu'aujourd'hui m'ont ménagé des efforts pour ma bonne éducation, ma réussite et mon bonheur

Je dédie ce travail :

A mon petit frère Housseem Eddine

Mes sœurs Amel et Lamia

A mon grand père Moussaoui Hadj Ahmed et ma grand-mère Fezza Sohbia

A Ouldkada Djelloul et sa famille

A mes oncles et tantes

A mes cousins et cousines

A toute ma famille

A tous mes amis, en particulier mon binôme Mokhtari Mustapha

A tous les étudiants de l'université de Saida

A tout ma promotion de chimie et particulièrement l'option chimie minérale,

Djellouli Asmaa

# Dédicaces Dédicaces

Tout d'abord a l'aide de dieu tout puissant j'ai pu achevé ce modeste travail; puis je rend hommage à mes très chère parents pour sacrifices. A mes frères et Mes soeurs.

Et toute la famille Mokhtari

A mes professeurs qui m'ont soutenu dans ma carrière spécialement Mer Mehdi.

A mes amis, et ma binôme Djellouli Asmaa et sa famille

A mon âme de ma mère « رحمها الله »

A toute personnes qui me connaissent de loi ou près ce qui m'aime et l'aime.

Mokhtari Mustapha

# Sommaire

# *Sommaire*

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## **Chapitre I** **Partie théorique**

### **Bibliographie**

1 Argile .....	03
1.1 Couches.....	03
1.2 Feuillet.....	04
1.2.1 Composition d'un feuillet tétraédrique .....	05
1.2.2 Composition d'un feuillet octaédrique .....	06
1.2.3 Règle de Löwenstein.....	06
1.3 propriété de surface des argile.....	07
1.4 Classification des argiles.....	07
1.4.1 Kaolinite.....	07
1.4.2 Halloysite .....	08
1.4.3 Smectites .....	08
1.5 Bentonite .....	09
1.5.1 Origine de la bentonite.....	09
1.5.2 Application des bentonites .....	11
1.5.3 Propriétés des argiles.....	12

1.5.3.1 Echange ionique.....	13
1.5.3.2 Capacité d'échange cationique (CEC) .....	15
1.5.3.3 Gonflement.....	16
1.5.4 Composition des oxydes des différents argiles .....	18
1.5.5 Silicium.....	19
1.5.6 Silicate.....	19
1.5.7 Aluminate de sodium.....	20

## Chapitre II

### Technique d'analyse

2 Diffraction des rayons X.....	21
2.1 Introduction.....	21
2.1.1 Production et mesure rayons X.....	21
2.1.2 Détecteurs.....	22
2.1.3 Loi de Bragg.....	22
2.1.4 Relation entre la structure cristalline et le rayons X: positions des pics, les intensités et les largeurs.....	24
2.1.5 Intensités des pics.....	25
2.1.6 Largeurs des pics.....	25
2.1.7 Diffraction de poudre.....	26
2.1.8 Phase Identification.....	28
2.1.9 Matériel et mesure.....	29

2.2 Couplage inductif spectroscopie d'émission atomique à plasma (ICP-AES).....	29
2.2.1 Introduction.....	29
2.2.2 Interprétation des résultats.....	30
2.2.3 Matériel et mesure.....	30
2.3 Dispersif rayon X fluorescence.....	31
2.3.1 Introduction .....	31
2.3.2 Matériel et mesure.....	31

**Chapitre III**  
**Résultat et discussion**

3.1 Introduction .....	33
3.2 Expérimental.....	34
3.2.1 Matériels.....	34
3.2.2 Méthode.....	35
3.3. Résultat et discussion.....	36
3.3.1 Diffraction des rayons X.....	36
3.3.2 Spectromètre à plasma inductif d'émission optique (ICP-OES).....	40
3.4 Conclusion.....	42
<b>Références .....</b>	<b>44</b>

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**



# Introduction Générale

# Introduction Générale

---

La silice et l'aluminium entre dans plusieurs domaines de l'industrie, en prenant l'exemple, la production du mastic, conversion et stockage de l'énergie solaire (cellule voltaïque), optoélectronique, la catalyse, la pétrochimie, capteur thermique. L'utilisation de ces deux sources dans l'industrie est limitée en raison des coûts de production prohibitifs.

La recherche de nouvelles sources pour réduire le coût de production de la silice et aluminium représente un grand défi pour les chercheurs. Beaucoup de travaux ont été consacrés à réutiliser les déchets issus de la combustion du coke (sondes volantes) pour la production de l'électricité. L'utilisation de ces sondes volantes est limitée par le coût du traitement qui nécessitent l'utilisation des acides à des températures relativement élevées et par le freint environnementale.

Le problème des sondes volantes ne se pose pas en Algérie, bien au contraire, l'Algérie se dispose d'une source naturelle qui se trouve en abondance. Cette source est l'argile ou la bentonite qui est riche en silice et aluminium.

L'objectif de ce travail est l'utilisation de cette source naturelle comme précurseur de silice et aluminium. Pour atteindre cet objectif, certaines questions ont été soulevées. Par exemple, la motivation, pourquoi l'utilisation de cette source naturelle ? La méthode d'extraction, comment la silice et l'aluminium peuvent être générés de cette bentonite ?

En se référant à la littérature, beaucoup de travaux sont concentrés à l'utilisation des sous produits de combustions comme procureurs de silice et aluminium. Peu de travaux sont consacrés à utiliser des sources naturelles pour remplacer les sous produits issus de l'industrie d'électricité.

# Introduction Générale

---

Ce travail est divisé en trois parties.

Au début une introduction générale où les questions pertinentes ont été soulignées.

Dans la première partie de ce travail, une description détaillé sur l'argile en générale et sur la bentonite en particulier.

La deuxième partie a été consacrée sur la description des matériels et méthodes d'analyses.

Dans la troisième partie, tous les résultats obtenus par différents techniques de caractérisations ont été présentés suivie par une discussion des différents résultats obtenus.

A la fin de ce travail une conclusion générale est donnée, où les réponses et les résultats les plus importantes sont présentés.

# Partie Théorique

## 1. Argile

Les argiles sont le résultat du dépôt sédimentaire des roches siliceuses, par dégradation physique et mécanique suivie d'une altération chimique.

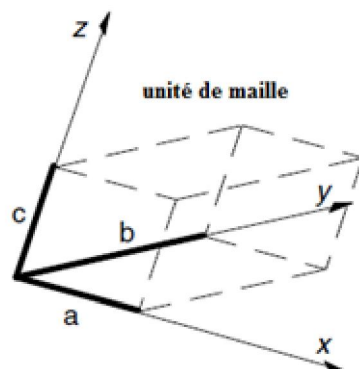
L'argile est constituée principalement de minerais à grains fins. La taille de ces grains fins est pour la plupart inférieure à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

Ces grains fins possèdent des propriétés plastiques à des teneurs en eau appropriées et solide après séchage ou traitement au feu.

Selon la nomenclature des silicates, les minerais qui constituent l'argile appartiennent aux phyllosilicates.

### 1.1 Couches

Les phyllosilicates sont caractérisés par une unité de maille. Cette unité de maille est représentée par une monocouche, ces dimensions seront déterminées dans un espace 3D (**Figure. 1.1**). Les dimensions  $a$  et  $b$  sont portées par le plan X-Y (le plan dont lequel les faces les plus larges sont orientées). La dimension  $c$  portée par l'axe Z représente l'épaisseur de la couche.



**Fig. 1.1** Représentation schématique d'une unité de maille (Newman et al.1987)

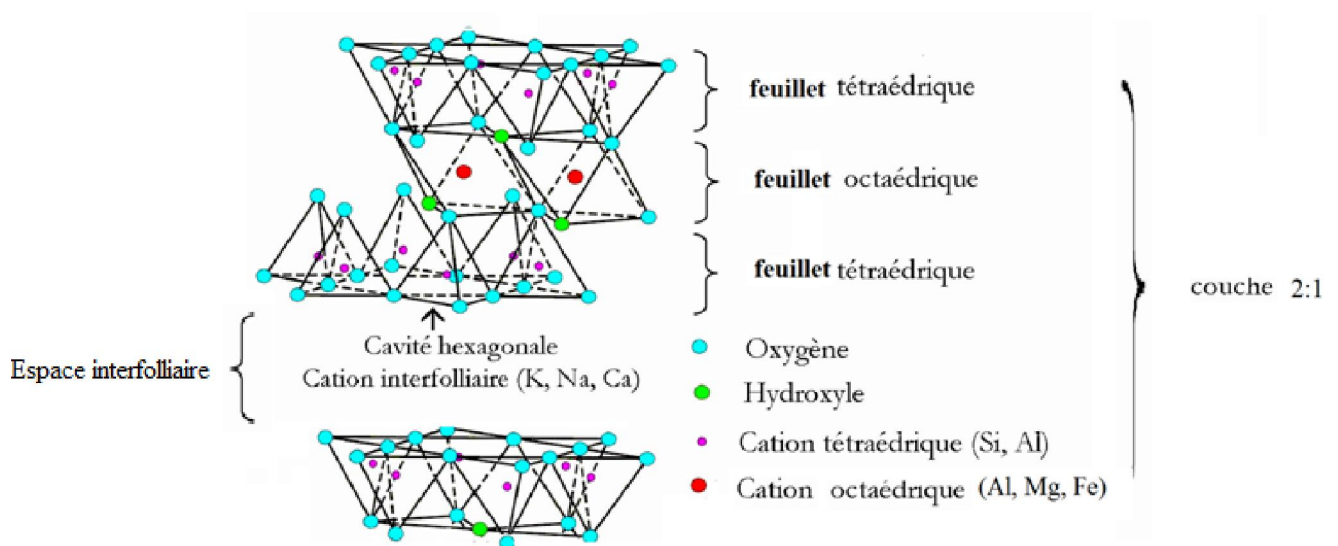
## Bibliographie

La charpente des feuillets est constituée pas les liaisons formés entre cation et anion (liaison intermédiaire entre liaison ionique et covalente). La longueur de ces liaisons est utilisé comme référence dans le calcul de dimension de la maille. Le diamètre ionique est utilisé pour déterminer la coordination des cations. Considèrent la différence dans le diamètre ionique des différents cations (**Table 1.1**), trois types de coordinations détermine le polyèdre qui forme les différents feuillets d'une structure cristalline.

### 1.2 Feuille

La couche est constituée de feuillets tétraédriques (T) principalement des silicates ou des aluminosilicates et de feuillets octaédriques (O) contenant ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...) (**Figure. 1.2**).

Les feuillets sont formés par des liaisons cation-anion (ces liaisons varient entre ionique et covalent bondes). La longueur de ces liaisons est utilisée pour calculer les dimensions de la maille. Le diamètre ionique est utilisé pour déterminer les coordinations des cations.



**Fig. 1.2** Représentation schématique d'une couche de phyllosilicates 2:1 (Meunier, 2003)

## Bibliographie

**Table 1.1.** Rayons ioniques effectifs des ions principaux contenant dans une phyllosilicates (Shannon and Prewitt 1976).

Ions	Diamètre ionique (Å)		
	Coordination 4	Coordination 6	Coordination 12
$O^{2-}$	1.24	1.26	
$OH^-$	1.21	1.23	
$K^+$	1.51	1.52	1.78
$Ca^{2+}$		1.14	1.48
$Na^+$	1.13	1.16	1.53
$Mg^{2+}$	0.71	0.86	
$Fe^{2+}$	0.77	0.92	
$Fe^{3+}$	0.63	0.79	
$Al^{3+}$	0.53	0.68	
$Si^{4+}$	0.40	0.54	

- Coordination 4 ( $SiO_4^{4-}$  ou  $AlO_4^{5-}$  tétraèdre).
- Coordination 6 (octaèdre ou son centre est occupé par les cations  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  dans la plupart du temps leurs sommet sont occupés par les anions  $O^{2-}$  ou  $OH^-$ ).
- Coordination 12 (dodécaèdre ou le centre est occupé par des cations possédant un diamètre large:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , et ces sommets sont occupés par les anions  $O^{2-}$  de deux feuillet tétraèdres opposés.

### 1.2.1 Composition d'un feuillet tétraédrique

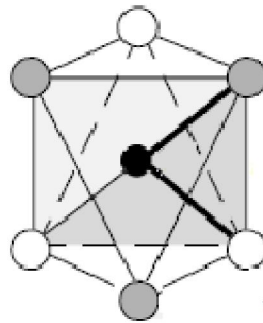
Les tétraèdres  $SiO_4^{4-}$  or  $AlO_4^{5-}$  sont liés les uns aux autres en partageant trois des quartés sommets (trois oxygènes basales, et le quatrième étant un oxygène apical). Cela veut dire qu'un anion  $O^{2-}$  est liée avec un paire de cation de type  $Si^{4+}-Si^{4+}$  ou  $Si^{4+}-Al^{3+}$ . Les paires cationiques  $Al^{3+}-Al^{3+}$  est exclus (règle de Löwenstein). Ces bondes forment une maille bidimensionnelle (feuillet tétraédrique) qui définit les cavités hexagonal. Tous les oxygènes libres (oxygène apical) sont localisés sur le même côté du plan déterminé par les bondes d'oxygènes. L'aluminium peut d'autre part remplacer jusqu'à 15% du silicium dans les couches tétraédriques.

# Bibliographie

---

## 1.2.2 Composition d'un feuillet octaédrique

Les octaèdres sont ajustés on face triangulaire (**Figure. 1.3**). Ces octaèdres sont liés ensemble en partageant leurs six sommets. Dans une structure trioctaédrique chaque anion est lié avec trois cations. Ces anions par contre sont liés avec deux cations dans une structure dioctaédrique alors que le troisième site est vacant. Ces bondes constituent une charpente de feuillets octaédriques.



**Fig. 1.3** représentation schématique d'un octaèdre

Lorsque deux cavités sur trois du feuillet octaédrique sont occupées par  $Al^{+3}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

## 1.2.3 Règle de Löwenstein

Dans les cristaux de silicates et aluminates la distribution de l'aluminium dans les centres des tétraèdres n'est pas arbitraire, elle doit obéir à certaines restrictions qui ne sont pas facile à être compris sur les bases de la règle de valence électrostatique de Pauling. Löwenstein et al. (1953) ont montré que lorsque deux tétraèdres sont liés par un oxygène, le centre seulement d'un seul des tétraèdres peut être occupé par un aluminium, le deuxième centre doit être occupé forcément par un ion de silice ou un autre d'électrovalence plus petit de l'ordre quatre ou plus. Autrement dit, lorsque deux ions d'aluminium sont voisins au même ion d'oxygène,



## Bibliographie

---

au moins un des deux doit avoir un nombre de coordination supérieur à quatre, il peut être cinq ou même six dans la direction de l'oxygène.

### 1.3 Propriétés de surface des argiles

Les propriétés chimiques des surfaces des silicates et, en particulier, les minéraux sont fortement dépendent de leurs structures minérales. L'unité de base d'un cristal montmorillonite est une extension de couche composée d'un feuillet d'aluminium de symétrie octaédrique (O) entre deux feuillets de silice tétraédriques (T), formant une unité TOT (Bailey, 1980). L'empilement des couches TOT produit les cristaux de montmorillonite. Les substitutions isomorphiques dans les feuillets octaédriques (peu de substitution des tétraèdres dans la montmorillonite est observée) crée une charge structurale négative permanente délocalisée sur toute la maille. Les cations localisés entre deux couches consécutives contribuent à compenser la charge structurale négative et à garder les couches liés. Ces cations peuvent être facilement échangés malgré qu'ils soient retenus par des forces d'attractions électrostatiques.

### 1.4 Classification des argiles

Les argiles sont classées en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (0,7 ou 1 ou 1,4  $\mu\text{m}$ ), qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques ( $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ) et octaédriques ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...). L'interstice entre les feuillets peut contenir de l'eau ainsi que des ions. Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation) ou s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures).

Les minéraux les plus communs dans les argiles sont (**Table 1.2**):

**1.4.1 Kaolinite** : 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 (Zachara, 1988).

## Bibliographie

---

### 1.4.2 Halloysite :

Ce minéral se forme par altération de la kaolinite, suite à l'addition de couches d'eau entre les feuillets. L'espace basal augmente en conséquence. Ce minéral se présente sous forme de spirale. Après chauffage, l'halloysite se déshydrate irréversiblement en kaolinite

### 1.4.3 Smectites :

Elles se caractérisent par la présence d'eau interfolaire avec une charge cationique X ( $X = 0.2-0.6$ ). La variation de composition du groupe des smectites est liée à la présence de différents cations échangeables, faiblement retenus étant donné la faible charge cationique. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, (Montmorillonite, Beidellite, Nontronite). Les deuxièmes smectites trioctaédriques. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, Hectorite, Saponite.

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques ( $Al^{+3}$  par  $Fe^{+2}$  ou  $Mg^{+2}$ ,  $Si^{+4}$  par  $Al^{+3}$  ou  $Fe^{+3}$ ), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. 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 inter foliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espèces inter foliaires conduit à désigner ces argiles par le terme « d'argiles gonflantes ».

# Bibliographie

---

## 1.5 Bentonite :

La bentonite est une argile colloïdale. Connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite (80%) et d'argile ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Il existe deux types de bentonites:

- La bentonite à base de sodium, qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau.
- La bentonite à base de calcium, qui ne possède pas ces propriétés de gonflement.

### 1.5.1 Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînant la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites, les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) Deribere et al., (1943).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de se fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines telles que : épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons des détergents et dans l'industrie pétrolière Deribere et al., (1941).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam

## Bibliographie

Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de Tonnes Abdelouahab et al. (1988).

**Table 1.2.** Classification des principaux groupes de minéraux argileux (Meunier. 2003)

Minéraux Dioctaédrique	Minéraux Trioctaédrique	Caractéristiques des minéraux
<b>1:1 Minéraux</b>		
<b>Kaolinite</b> Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (7 or 10Å)	<b>Serpentine</b> Amesite, berthierine, chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite, . . .	Electrique charge de la couche #0 1T+1O+Int.Sp.=7Å
<b>2:1 Minéraux</b>		
Pyrophyllite	Talc	Electrique charge de la couche =0 1T+1O+1T+Int.Sp. = 9 Å
<b>Smectites</b>		
Al: montmorillonite, beidellite Fe: nontronite	Mg: saponite, stevensite, hectorite	Electrique charge de la couche : -0.2 to -0.6 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→ 18 Å
<b>Vermiculites</b>		
Illite, glauconite		Electrique charge de la couche : -0.6 to -0.9 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→ 15Å Electrique charge de la couche = -0.9 to -0.75 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
<b>Micas</b>		
Al: muscovite, phengite, paragonite, Fe: celadonite	Mg-Fe: phlogopite, biotite, lepidolite	Electrique charge de la couche = -1 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
<b>Brittle micas</b>		
Al: margarite, clintonite		Electrique charge de la couche = -2 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
<b>2:1:1 Minéraux</b>		
<b>Dioctahedral chlorites</b> Donbassite	<b>Trioctahedral chlorites</b> Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinochlore, thuringite, ripidolite, sheridanite	1T+1O+1T+1O(Int.Sp)=1 4Å électrique charge variable

T : tétraédrique ; O : octaédrique ; Int.Sp : espace interne

La montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, composé d'unités structurales dites « feuillets » ; celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice- oxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH. Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale,

## Bibliographie

---

c'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite dans la direction où les différentes couches se superposent ne sont pas fixées, elles peuvent varier de 9,6 Å dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète des couches dans le cas contraire. Il est à noter que les ions  $\text{Al}^{3+}$  de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sans autant changer la structure feuillet ; par contre, la substitution des ions  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  aux ions  $\text{Al}^{3+}$  entraîne un déficit de charges négatives. Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) se placent dans les intervalles entre les feuillets. Les bentonites diffèrent les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement, de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si, ...etc. On parle, ainsi, de bentonite-Na, de bentonite-Ca, ...etc. d'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaèdres, c'est le cas du groupe hydroxyle OH qui prend la place des atomes d'oxygènes et inversement.

### 1.5.2 Application des bentonites

Il existe deux types de bentonites :

- La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsque elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.
- La bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques Carreteo (2002) (excipients, pansements gastro-intestinaux, ...).

## Bibliographie

---

De nombreux travaux (Nagendrappa (2002); Canizares et al., (2000) ; Kawi et al., (1999) ; Bahranowski et. (2000); Narayanan et al., (2000)) . ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques. On retiendra :

- Les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers ;
- Les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides ;
- Les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite;
- Les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.
- Barrière isolatrice des sols contaminés par les isotopes;
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les échanges (Andrianarisoa et al. 1979)

### 1.5.3 Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se différencient par leurs trois propriétés principales :

1. leur forme et leur surface spécifique ;
2. leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement;
3. leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

## Bibliographie

---

### **1.5.3. 1 Echange ionique**

Un solide capable d'échange ionique est un solide qui a le pouvoir de capter une quantité déterminée des ions à partir d'une solution et de larguer une quantité équivalente dans la même solution. L'habilité d'échange ionique est due aux propriétés structurales du solide. Le solide échangeable d'ion consiste à un excès en charges positives ou négative d'ions. Cet excès de charges est localisé dans la structure du solide ou dans les groupes fonctionnels. La charge du solide est compensée par un contre-ion, qui peut migrer à travers les espaces libres dans le solide (Helfferich, 1962).

Un bref historique de l'échange ionique est illustré dans le tableau suivant

## Bibliographie

**Tableau1.3.** Bref historique de l'échange ionique (Lucy, 2003; Helfferich, 1962)

Scientifique (s)	résumé	Année
H. S. Thompson	Thompson a fait passer une solution contenant de l'ammoniac à travers un filtre de sol de jardin et il trouve que l'ammoniac est éliminé de la solution.	1845
H. S. Thompson J. T. Way J. Spence	Identification du phénomène d'échange ionique et à la description de ses caractéristiques basiques. La propriété d'échange ionique des sols sont due aux quantités faibles des zéolites contenant dans les sols.	1848–1852
H. Eichorn	A prouvé que l'adsorption des ions par les argiles et les zéolites constituent une réaction réversible.	1858
F. Harm A. Rumpler S. Mayert K. Halse	Ils ont utilisé les zeolites pour absorber le potassium du jus de sucres	1901–1902
O. Folin, R. Bell	La première application analytique d'échange ionique.	1917
J. Whitehorn	La première utilisation d'échange ionique dans une colonne chromatographique.	1923
A. Bahrtdt	La première utilisation d'un échange ionique colonne pour analyse anionique.	1927
O. Liebknecht P. Smit	Entièrement un nouveau type des échangeurs de cations a été développé. Il n'est pas seulement utiliser dans le cycle de sodium quand il est régénéré avec un sel, mais aussi dans le cycle d'hydrogène quand il est régénéré avec un acide.	1934–1939
B. A. Adams E. L. Holmes	La synthèse du premier échangeur organique d'ion.	1934–1935
G. E. Boyd J. Schubert A.W. Adamson	Démonstration de l'application d'échange ionique des traces des lanthanides	1942
A. Skogseid	Préparation de la résine échangeuse de cations potassium spécifique polystyrène chélatant.	1947
J. A. Marinsky L. E. Glendenin C. D. Coryell	La découverte d'un prométhium (élément 61), un élément qui n'existe pas dans la nature, est attribué à l'échange ionique.	1947
R. M. Barrer D. W. Breck	Nouvelles zeolites comme tamis moléculaires avec des propriétés d'échange ioniques.	1951–1956
H. P. Gregor K. W. Pepper L. R. Morris	Invention et développement d'un polymère chélate	1952–1971
F. Helfferich	Installation d'un nouveau traitement théorique d'échange ionique	1959
T. R. E. Kressmann J. R. Millar	Invention et le développement de résines isoporeuse échangeuses d'ions.	1960
J. Weiss	Les résines échangeuses d'ions thermiquement régénérable et le dessalement de l'eau.	1964



# Bibliographie

## 1.5.3.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes Tableau 1. 4 (Meunier 2003).

**Tableau 1.4.** Caractéristique des minéraux

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

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux.

La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes Meunier (2003). 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'introduisent et il y a apparition 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 (Caillère et al. 1984).

Langmuir et al., (1997) a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite.

## Bibliographie

---

La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2 :1 ; elle dépend donc des charges permanentes (Meunier 2003). La substitution la plus fréquente est celle de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile Caillère et al. (1984), 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. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible.

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tout les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique (Adams et al. 1978).

### 1.5.3.3 Gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écarter les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement (Frédéric et al. 2001).

#### **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 être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des

## Bibliographie

---

contres ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs :  $Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Cs^{+} < NH_4^{+} < Rb^{+} < K^{+} < Na^{+} < Li^{+}$  (Swartzen et al.1974).

Due à la variation chimique et structurale des argiles beaucoup d'applications dans des domaines extrêmement divers s'ouvrent. Néanmoins la différence dans des caractéristiques structurales et chimiques ne peut pas affecter son utilisation comme précurseurs de silicium et d'aluminium dans la synthèse des nanomatériaux microporeux ou mésoporeux. Le contrôle de la température et du temps de fusion peut résoudre ce problème et augmenter le rendement de silicium et d'aluminium dans le supernatant. Beaucoup de travaux sont concentrés sur l'utilisation des déchets comme précurseur pour remplacer les réactifs de laboratoire. Cependant, des recherches très limitées sont concentrées sur l'utilisation des minerais naturels comme précurseurs de silicium et d'aluminium pour les utiliser ultérieurement dans l'industrie. Kang et al. (2005) ont adopté deux processus consécutifs pour l'extraction uniquement de l'aluminium. En premier lieu, ils ont activés le kaolin à 750 °C en metakaolin (phase moins stable), ensuite, ils ont fusionnés le metakaolin et l'hydroxide de sodium à 550 °C. Sanhueza et al. (2006) ont rapporté l'utilisation de la diatomite et du pumicite. Dans le cas de la diatomite,  $NaAlO_2$  a été employé pour l'ajustement de rapport Si/Al. Cependant, Wu et al. (2007) ont utilisé la fusion à 820 °C en ajoutant au microcline du carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) pour extraire de silicium et d'aluminium. Récemment, Adjdir et al. (2009) ont rapporté pour la première fois l'utilisation d'une bentonite sodée appelée volclay en tant que source de silicium et d'aluminium. Ils ont adopté la fusion alcaline et le traitement par l'eau de l'argile fondue. Yang et al. (2010) ont réutilisé le procédé adopté par Adjdir et ces collaborateurs sur la bentonite de chine

## Bibliographie

pour extraire le silicium et l'aluminium. Ils ont également utilisés des minerais d'attapulgite comme source d'aluminium et de silicium. Ali-dahmane et Adjdir (2013) ont rapporté l'effet de la fusion alcaline des teneurs minérales de la bentonite Algérienne. Ces différents travaux sont consignés sur le tableau.1.5.

**Tableau.1.5.** Méthodes de préparation de silice à partir de source

Chercheurs	Méthodes	Source utilisée
Kang et al, 2005	Activation thermique à 850°C	Kaolin
Sanhueza et al, 2006	–	Diatomite et pumicite
Wu et al, 2007	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Traitement thermique à 820 °C	Microcline
Adjdir et al, 2009	NaOH+ Traitement thermique à 550 °C	Volclay
Yang et al, 2010	NaOH + Traitement thermique à 550 °C	Bentonite de la Chine
Yang et al, 2010	Lixiviation à l'acide et traitement thermique à 80°C	Attapulgite
Ali-dahmane et Adjdir, 2013	NaOH + Traitement thermique à 550°C	Bentonite algérienne

### 1.5.4 Composition des oxydes des différents argiles

Le Tableau.1.6 résume les compositions chimiques de différentes sources naturelles. Les compositions élémentaires varient selon les conditions géologiques. En conséquence, les compositions chimiques du surnageant varient.

**Tableau. 1.6..** Composition élémentaire (% poids) des sources naturelles non traitées

Auteur	Source	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kang et al. (2005)	Kaolin	52.0	45.0	0.2	0.1	0.5
Sanhueza et al. (2006)	Diatomite	93.4	4.0	0.4	0.2	0.9
	Pumicite	74.5	14.3	4.1	4.4	1.2
Wu et al. (2007)	Microcline	65.0	16.4	0.9	13.8	0.7
Adjdir et al. (2009)	Volclay	56.5	18.6	0.9	13.8	0.7
Yang et al. (2010)	Bentonite de la Chine	66.5	8.3	1.9	0.5	3.6
Yang et al. (2010)	Attapulgite	53.6	7.5	0.1	0.5	2.7
Ali-dahmane et Adjdir. (2013)	Bentonite Algérienne	60.5	18.6	1.2	0.9	2.3

# Bibliographie

---

## 1.5.5 Silicium

Le silicium est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Si et de numéro atomique 14.

C'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, soit 25,7 % de sa masse. Il n'existe pas à l'état libre, mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), la silice (dans le sable, le quartz, la cristobalite, etc.), ou d'autres silicates (dans les feldspaths, la kaolinite...).

Il est utilisé depuis très longtemps sous forme d'oxyde de silicium amorphe (silice ou  $\text{SiO}_2$ ) comme composant essentiel du verre, électronique (transistor), pour la production de matériaux tels que les silicones ou, pour fabriquer des panneaux solaires photovoltaïques.

## 1.5.6 Silicate

Un silicate est un sel dérivant de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). En chimie, ce sont des composés chimiques. En minéralogie, les silicates désignent une importante famille de minéraux (Fischer and Baur. 2000)

Les silicates constituent 97 % de la croûte terrestre. Il en existe de nombreuses familles :

- silicates ferromagnésiens : chlorites, serpentines, amphiboles, pyroxènes, péridots ou olivines, grenats ;
- aluminosilicates, pour lesquels l'aluminium peut remplacer le silicium : feldspaths, riches en silice, zéolites, micas ;
- silicates d'alumine : tourmaline, grenats.

## Bibliographie

---

### 1.5.7 Aluminate de sodium

L'aluminate de sodium est un produit chimique inorganique de grande importance industrielle. Il constitue une source d'hydroxyde d'aluminium utilisée dans un grand nombre d'applications techniques. Sous forme anhydre, il s'agit d'un solide cristallin blanc, oxyde mixte de sodium et d'aluminium, de formule chimique  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ . L'aluminate de sodium est produit industriellement par dissolution de l'hydroxyde d'aluminium dans une solution de soude ( $\text{NaOH}$ ). Le produit final contient environ 90 % de  $\text{NaAlO}_2$ , ainsi que des traces (~1 %) d'eau et de  $\text{NaOH}$  (Fischer and Baur. 2000). Dans les applications de traitement des eaux, l'aluminate de sodium est utilisé comme additif pour les adoucisseurs d'eau, comme agent coagulant pour faciliter la floculation, et pour éliminer la silice dissoute. Dans le secteur de la construction, il est employé pour accélérer la solidification du béton, principalement en cas de gel. Il est également utilisé dans l'industrie papetière, pour la fabrication de briques réfractaires, la production d'alumine.

La source naturelle citée dans ce chapitre (la bentonite algérienne) est une source alternative intéressante à employer comme précurseur de silicium et aluminium pour remplacer ceux synthétisés au laboratoire. L'utilisation du processus de fusion alcaline réduit le coût de traitement (température et temps) et préserve l'environnement.

# TECHNIQUE D'ANALYSE

## 2 Diffraction des rayons X

### 2.1 Introduction

Rayons X («Rayons X») est un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde entre environ 0,1 Å et 100 Å, généralement semblables aux distances interatomiques dans un cristal. Ceci est pratique car elle permet des structures cristallines à diffractent les rayons X.

Diffraction des rayons X est un outil important utilisé pour identifier les phases par comparaison avec les données de structures connues, quantifier les changements dans les paramètres de maille, l'orientation, la taille des cristallites et d'autres paramètres structurels. Il est également utilisé pour déterminer la structure (cristallographique) (c. paramètres de maille, groupe d'espace et les coordonnées atomiques) de nouvelles matériaux cristallins inconnus (Campbell et al. 1995).

En cristallographie, les mesures sont exprimées en angströms (Å). Un Angström correspond à  $1 \times 10^{-10}$  m, donc un angström est égal à 0,1 nm.

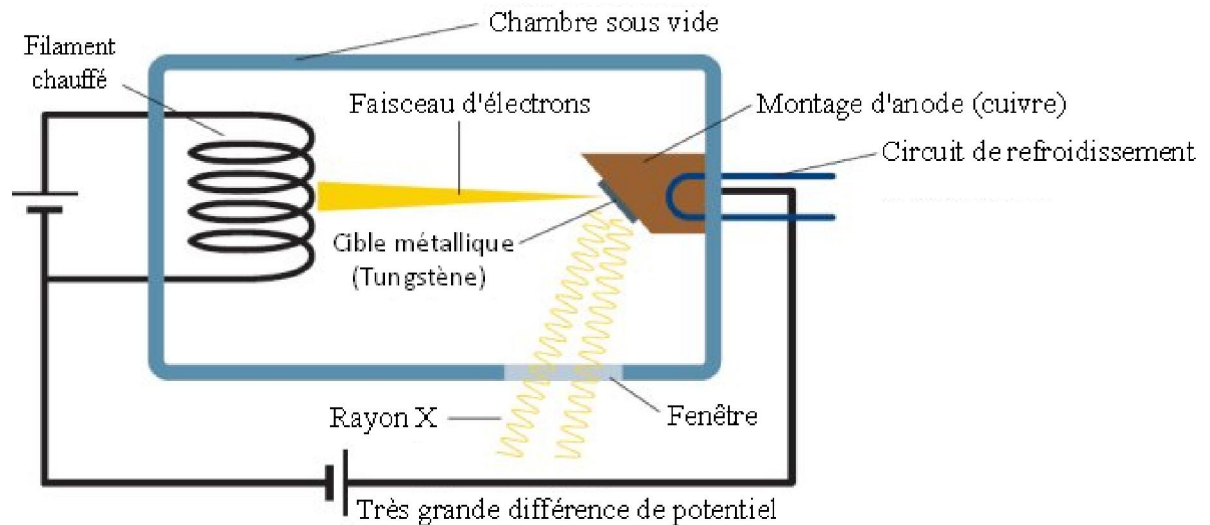
#### 2.1.1 Production et mesure rayons X

La source de rayons X se compose d'un tube sous vide dans lequel des électrons sont émis à partir d'un filament de tungstène chauffé et accélérés par un potentiel électrique (typiquement de plusieurs dizaines de kilovolts) pour frapper une cible métallique refroidi à l'eau (Figure 2.1). Lorsque les électrons internes de la cible sont éjectés et les extérieurs tombent à prendre leur place, les rayons X sont émis. Certains ont une distribution continue de longueurs d'onde comprise entre environ 0,5 et 5a («rayonnement blanc») et certains ont des longueurs d'onde caractéristiques des niveaux électroniques dans la cible. Pour la plupart des expériences, un seul



## Techniques d'analyses

rayonnement caractéristique est sélectionné en utilisant un filtre ou un monochromateur (Brown et al. 1980).



**Fig 2.1** Schéma d'un DRX

### 2.1.2 Détecteurs

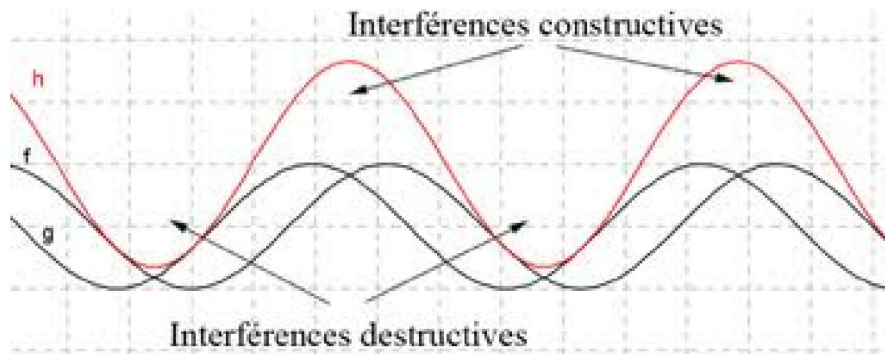
Dans le passé, la plupart des travaux de rayons X a été réalisée avec le film, maintenant détecteurs électroniques sont utilisés. Un seul point (par exemple Geiger Müller, scintillation ou compteur proportionnel), une ligne (1D) ou un détecteur de zone (2D) peut être utilisé.

### 2.1.3 Loi de Bragg

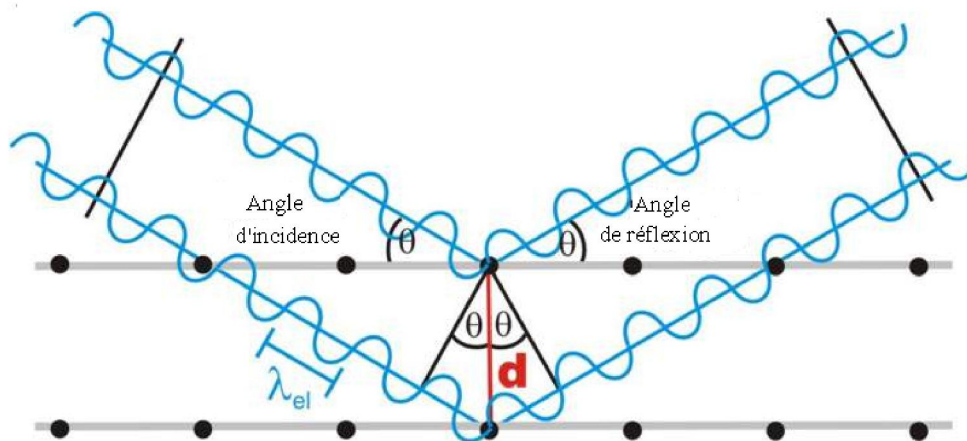
Un incident rayons X sur un échantillon sera soit transmis, dans ce cas, il continuera le long de sa direction d'origine, ou il sera diffusé par les électrons des atomes dans le matériau. Tous les atomes dans le trajet du faisceau de rayons X dispersent des rayons X. Nous sommes principalement intéressés par les pics formés quand rayons X est dispersé interfèrent de manière constructive (Figure 2.2).

## Techniques d'analyses

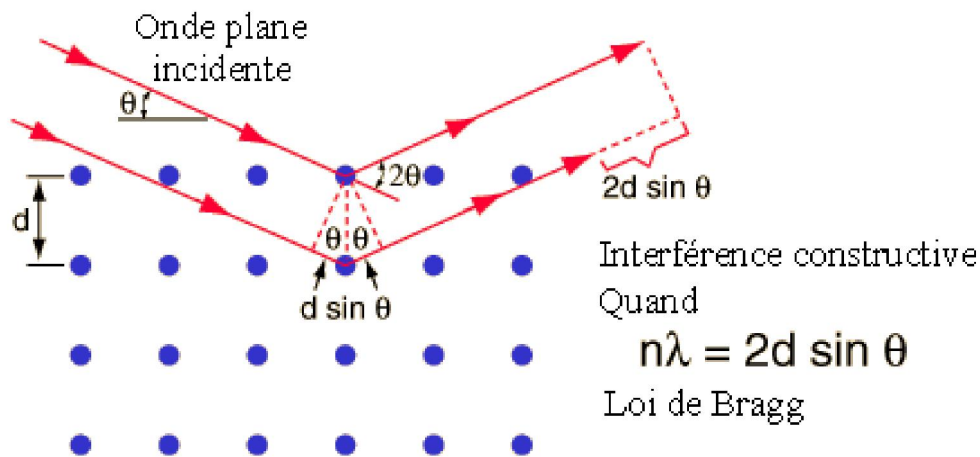
L'interférence constructive se produit lorsque deux ondes arrivent en phase, l'amplitude de la résultante est alors maximale.



**Fig 2.2** Schéma de différentes interférences entre deux ondes constructives et destructives



**Fig 2.3** Schéma du rayonnement incident et diffracté à partir de deux rangers d'atomes illustration de la loi de Bragg.



**Fig 2.3** illustration de la loi de Bragg pour plusieurs rangés d'atomes

Différence de trajet =  $n\lambda$

Par conséquent :

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

Afin de considérer le cas général des plans hkl, l'équation peut être réécrite sous la forme

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

### 2.1.4 Relation entre la structure cristalline et le rayons X: positions des pics, les intensités et les largeurs

En utilisant la loi de Bragg, les positions des pics peuvent être théoriquement calculées (Equation 2.1) Moore and Reynolds (1997).

$$\theta = \arcsin \left( \frac{\lambda}{2d} \right) \quad \text{Eq 2.1}$$

Pour une maille cubique (Equation 2.2):

$$d = \frac{a}{\sqrt{N}} \quad \text{Eq 2.2}$$

Où  $N = h^2 + k^2 + l^2$  et  $a$ : paramètre de maille

### 2.1.5 Intensités des pics

Le facteur de structure,  $F_{hkl}$ , d'une réflexion,  $hkl$ , dépend du type d'atomes et de leurs positions ( $x, y, z$ ) dans la maille unitaire (Equation 2.3) Moore and Reynolds (1997).

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp 2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i) \quad \text{Eq 2.3}$$

$f_i$  est le coefficient de diffusion de  $i$  atome et est lié à son nombre atomique.

L'intensité d'un pic  $I_{hkl}$  est donnée par (Equation 2.4):

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad \text{Eq 2.4}$$

La proportionnalité comprend la multiplicité de cette famille de réflexions et d'autres facteurs géométriques.

Les différences dans l'intensité ne sont liées aux changements dans la chimie (facteur de diffusion). Cependant, le plus souvent pour des échantillons polyphasiques, les variations d'intensité sont liées à la quantité de chacune des phases présentes dans l'échantillon. Facteurs d'étalonnage appropriés sont nécessaires pour effectuer une analyse quantitative des phases.

### 2.1.6 Largeurs des pics

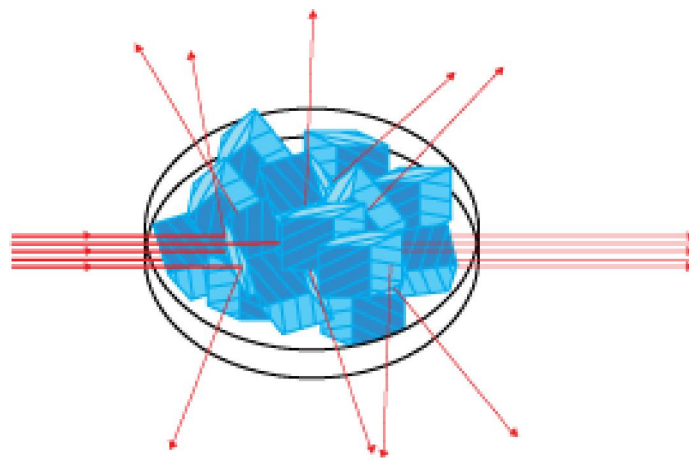
La largeur  $\beta$  du pic en radians (souvent mesurée en pleine largeur à mi-hauteur, FWHM) est inversement proportionnelle à la taille de cristallite  $L_{hkl}$  perpendiculaire au plan  $hkl$ . Cette valeur est calculée à partir de l'équation de Scherrer (Equation 2.5) Moore and Reynolds (1997).

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq 2.5}$$

Alors que les petits cristaux sont la cause la plus fréquente de l'élargissement des raies mais d'autres défauts peuvent également causer l'augmentation des largeurs des pics.

## 2.1.7 Diffraction de poudre

Une poudre est un matériau polycristallin dans lequel il y a toutes les orientations possibles des cristaux de sorte que des plans analogues dans différents cristaux vont se disperser dans des directions différentes.

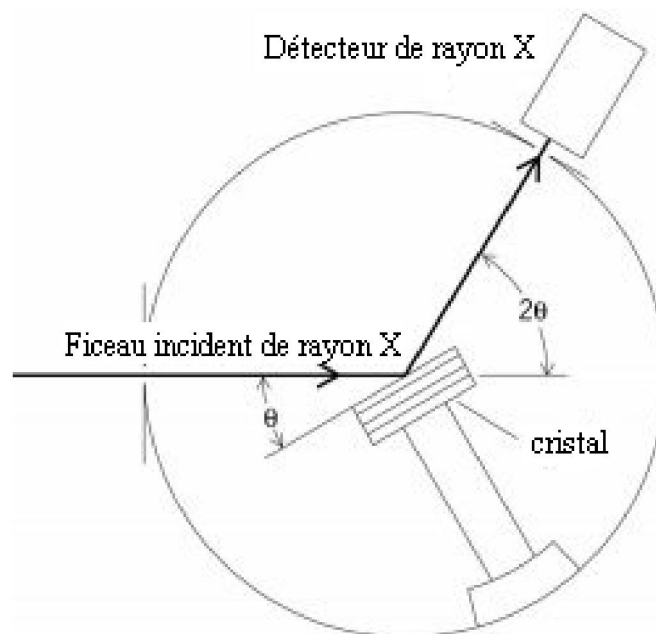


**Fig 2.4** Dispersion de poudre dans la diffraction des rayons X

(Moore and Reynolds 1997)

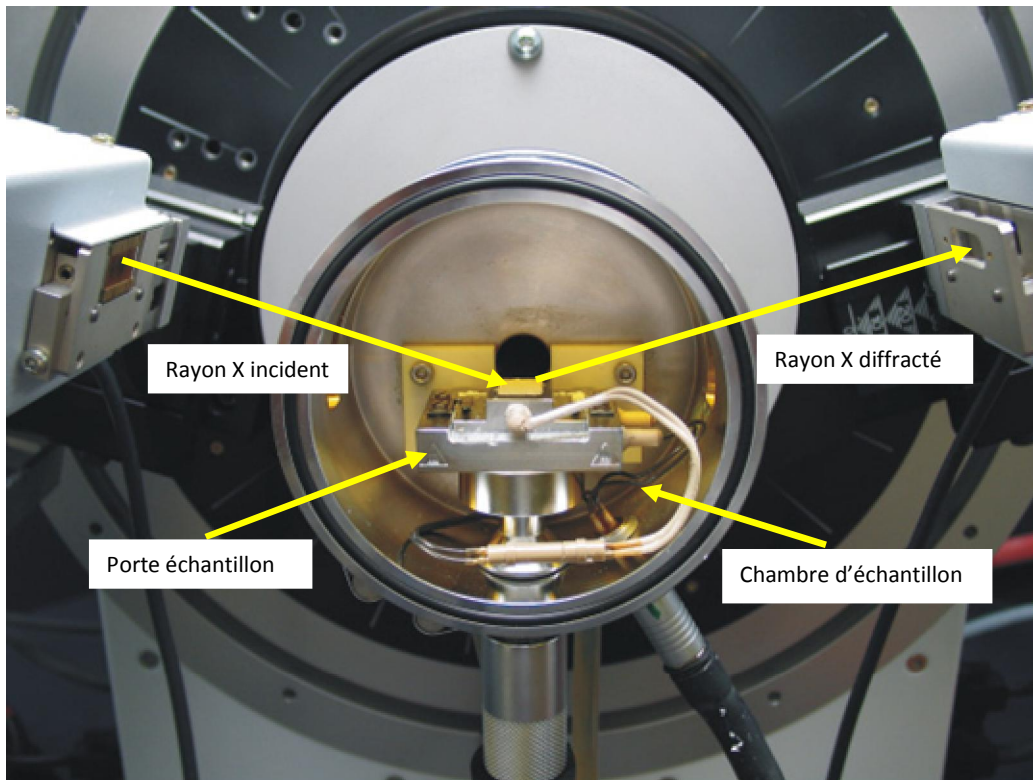
## Techniques d'analyses

En monocristal la diffraction des rayons X n'y a qu'une seule orientation. Cela signifie que pour une longueur d'onde donnée relativement peu de réflexions peuvent être mesurés: peut-être zéro, un, deux ou peut-être jusqu'à dire trois ou quatre. Lorsque d'autres cristaux sont ajoutés (d'autres orientations), plusieurs taches de diffraction apparaissent à la même valeur  $2\theta$  et les taches commencent à apparaître à d'autres valeurs de  $2\theta$  pour former des anneaux. Un diagramme de poudre se compose de deux anneaux 2-dimensions, et des sphères en 3-dimensions, de même intensité de chaque réflexion accessible à l'angle  $2\theta$  définie par la loi de Bragg.



**Fig 2.5** Schéma du spectromètre de Bragg.

Le faisceau de rayons X est émis à partir du tube, à travers des fentes, est diffracté à partir de l'échantillon, puis traverse une autre série de fentes, diffractée par le monochromateur de faisceau secondaire et mesurée par le détecteur.



**Fig 2.6** Diffractomètre de poudre

### 2.1.8 Phase Identification

Les données de diffraction de poudre sont couramment utilisés pour identifier les matériaux cristallins 'finger print'. Une base de données internationale a été lancée dans les années 1930 et elle est régulièrement mise à jour.

Un fichier de diffraction de poudre, PDF1 (Powder Diffraction File) comporte les distances 'd' et les intensités relatives 'I'. Un autre fichier de diffraction de poudre, PDF2, Il est maintenu par ICDD (International Centre for Diffraction Data), appelé aussi JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Il comporte la plupart des données qui sont désormais indexés et ainsi elles comportent des paramètres de maille, les propriétés chimiques, la densité et d'autres propriétés de la

matière. Pour identifier une phase, les positions de trois pics au minimum et leurs intensités relatives doit s'adapter avec ceux du PDF1 ou 2.

### 2.1.9 Matériel et mesure

Les mesures par diffraction aux rayons X (XRD) de la bentonite algérienne, bentonite fusionnée et le résidu ont été réalisées principalement sur des poudres avec un diffractomètre Bragg-Brentano (Bruker AXS D8, Cu-K $\alpha$  rayonnement, divergence automatique et fente anti-diffusion, monochromateur graphite). Le tube à rayons X fonctionne sous une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Les statistiques de comptage variable ont été appliquées, avec une largeur W comprise entre 0,02 ° et 0,04 ° 2 $\theta$  et un temps T de comptage entre 2 et 9 s. Les mesures ont été réalisées à l'Institut de Technologie de Karlsruhe (KIT), Allemagne.

## 2.2 Couplage inductif spectroscopie d'émission atomique à plasma (ICP-AES)

### 2.2.1 Introduction

Un plasma à couplage inductif (ICP) est une source d'excitation de très grande température (7000-8000K) qui dissous efficacement, vaporise, excite et ionise les atomes. Interférences moléculaires sont considérablement réduites avec cette source d'excitation, mais ne sont pas complètement éliminés (Figure 2.7) Brouwer. 2006.

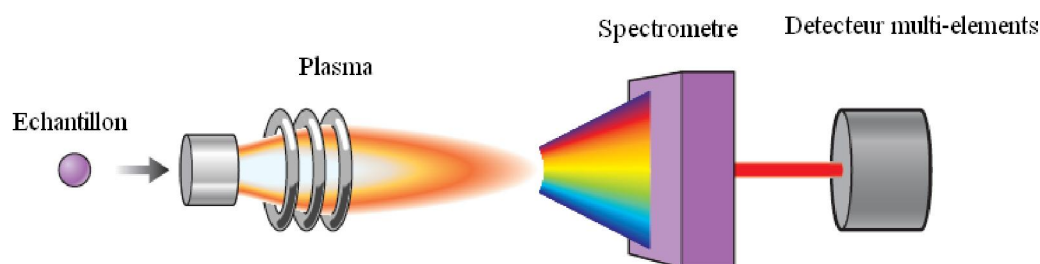
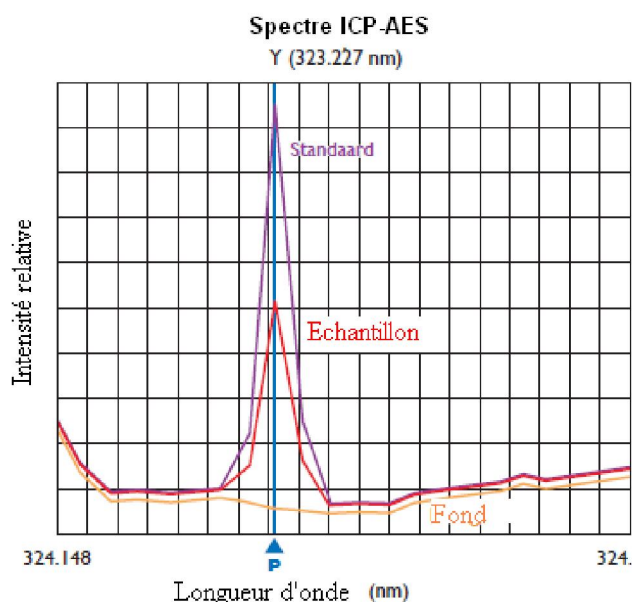


Fig 2.7 Schéma d'une ICP-AES (Brouwer. 2006)



### 2.2.2 Interprétation des résultats

Chaque élément excité émet des longueurs d'onde spécifiques ( $\lambda$ ), c'est à dire présente un spectre d'émission typique. L'intensité du rayonnement est proportionnelle à la concentration de l'élément. Les standards commerciaux peuvent être utilisés pour calibrer l'ICP-AES, ce qui permet d'effectuer une analyse hautement quantitative (Figure 2.8).



**Fig 2.8** Spectre d'émission ICP-AES

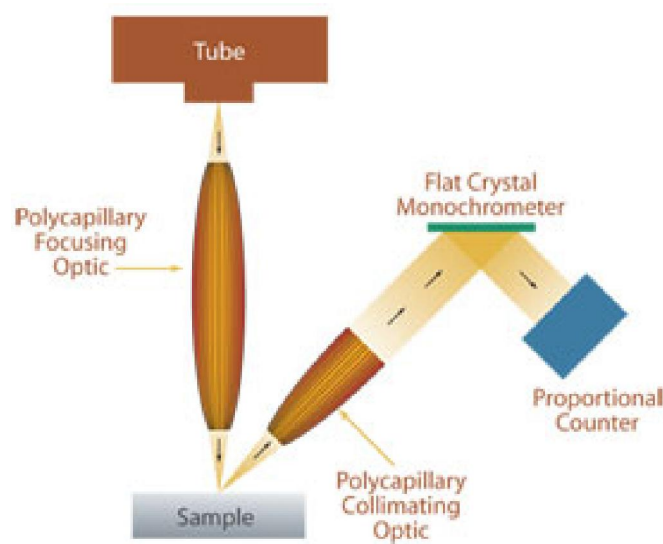
### 2.2.3 Matériel et mesure

La composition aqueuse d'échantillon à l'équilibre est révélatrice des éléments présents dans le système. Couplage inductif spectroscopie d'émission atomique à plasma (ICP-AES) a été utilisé pour analyser les éléments majeurs dans les surnageants extraits. Les échantillons aqueux ont été dilués préalablement 1:5 à 1:10, afin d'éviter la précipitation de silice dissoute, puis acidifié par addition de 2 vol.% d'acide nitrique concentré. Les mesures par ICP-AES ont été réalisées avec le modèle Spectro Ciros Vision (Spectro instrument d'analyse, Karlsruhe, Allemagne) à l'Institut de Technologie de Karlsruhe (KIT).

## 2.3 Dispersif rayon X fluorescence

### 2.3.1 Introduction

Dispersif fluorescence X (XRF) est l'un des deux types de fluorescence X instrumentation utilisée pour les applications d'analyse élémentaire. Cette méthode est considérée comme non destructive. Dans spectromètres XRF, l'ensemble des éléments de l'échantillon sont excités simultanément. Les différentes énergies du rayonnement caractéristique émise par l'échantillon sont diffractés dans des directions différentes par un cristal d'analyse ou monochromètre (similaire à l'action d'un prisme). En plaçant le détecteur à un certain angle, l'intensité d'onde des rayons X à certaine longueur peut être mesurée (Figure 2.9) (Beckhoff et al. 2006).



**Fig 2.9** Schéma d'une XRF (Beckhoff et al. 2006)

### 2.3.2 Matériel et mesure

Afin de caractériser les différents éléments de la bentonite Algérienne étudiés, la composition chimique des matériaux d'argile a été déterminée par spectroscopie dispersif de rayons X fluorescence (XRF). La bentonite Algérienne a été finement broyé (<30  $\mu\text{m}$ ) et séché dans un four à 105 ° C, puis, refroidit dans un dessiccateur,

## Techniques d'analyses

---

puis transférés dans des creusets en porcelaine préalablement recuits. Ensuite ils sont calcination pendant 30 min à 1070 ° C dans le four. Après calcination l'échantillon est refroidi à nouveau dans un dessiccateur. 1 g d'échantillon calcinée a été mélangé avec 5 g de di-tétraborate de lithium (nécessaire pour l'étalonnage de l'étalon interne Li), transféré dans un creuset en platine, fondue pendant 30 min à 1150 ° C, puis versé dans un porte échantillon plat pour former une plaque de verre. La plaque de verre a été analysée pour déterminer les éléments majeurs en bentonite Algérienne avec l'instrument PW 1404 (Philips) à l'Institut de Technologie de Karlsruhe (KIT).

# Résultats et Discussions

## Résultats et discussions

---

### 3.1 Introduction

La désaluminisation est la plus importante technique pour modifier les zeolites et améliorer leurs propriétés physiques et chimiques. Les caractéristiques de la désaluminisation dépendra de la façon dont ils sont désaluminés ; la désaluminisation par les dérivés de silicate tel que hexafluorosilicate ammonium conduit à la formation d'aluminium de extra-charpente (Chérif et al. 2004). En revanche, la désaluminisation par un traitement hydrothermal conduit à la formation d'aluminium extra-charpente de coordination octaédrique<sup>10</sup>. Il a été montré que la désaluminisation des matériaux aluminosilicate dans un milieu basique ou acide dépend de l'importance et du mode de désaluminisation (Freude et al.1983 ; Briend-Faure et al 1988). Pour un milieu basic, Beck et Skeets<sup>13</sup> ont rapportés que le traitement avec NaOH d'un aluminosilicate désaluminés par un traitement hydrothermal conduit à l'insertion de l'aluminium dans la partie extra-charpente. En contradiction avec ces résultats, Engelhardt et al. (1987) et Aouli et al. (1988) ont montrés que la réalumination ne se produit pas sous traitement basique, la baisse du rapport Si/Al de la charpente étant due à l'élimination de la silice. Une étude récent, Susuki et al. (2001) a montré qu'un traitement avec NaOH d'une zéolite (Si/Al 37) mène à une extraction de silice plus importante que celle d'aluminium. Contrairement au traitement acide, Sano et al. (1997) ont rapportés que ce type de traitement réinsère l'aluminium dans l'extra-charpente d'une HZSM5 désaluminés. En revanche, Omegna et al. (2001) ont montrés que la réinsertion de l'aluminium dans l'extra-charpente ne se produit pas en milieu acide, par contre son extraction de l'extra-charpente qui se produit ainsi que la silice et l'aluminium de la maille en conduisant à la formation d'un aluminosilicate amorphe. Aglietti et al. (1990) ont divisés l'extraction de l'aluminium en deux groupes : alcaline et acide voies. La voie alcaline,

## Résultats et discussions

---

par exemple le procédé Bayer, sont très sélectifs pour l'aluminium que pour le fer qui est presque insoluble dans les solutions alcalines, et lors du traitement aluminosilicates, la silice ne peut être enlevée au dépit de l'aluminium extrait. Dans la voie acides la silice reste sensiblement insoluble, mais le processus de lixiviation n'est pas sélectif pour l'aluminium que le fer, le titane, le potassium, le sodium, le magnésium et le calcium généralement co-dissolution. Cependant, le fer nécessite généralement l'ablation de parvenir à une alumine de qualité métallurgique (Peters et al (1962) ; Phillips et al (1984) et Mahi et al (1985)). Carroll et al, (1971) ont trouvés que l'augmentation du pourcentage de l'extraction de l'aluminium dans les sols rouges non calcinés serait causé par la présence de très désordonnée halloysite et kaolinite qui sont facilement solubles dans l'acide. Ce phénomène ne se produit pas dans les kaolins et les argiles hautement cristallins, qui nécessitent une pré-calcination pour provoquer la destruction du réseau dans le but d'augmenter la solubilité de l'aluminium. En raison de l'effet de la température, l'extraction du fer est faible, cela et due à l'augmentation de la cristallinité d'hématite colloïdal et de structures plus commandés ont été atteints. Ces structures sont plus difficiles à dissoudre dans l'acide chlorhydrique.

### 3.2 Expérimental

#### 3.2.1 Matériels

La bentonite naturelle utilisée dans cette étude a été extrait de la mine de Maghnia (Hammam Boughrara, à 600 km à l'ouest de la capitale Alger), sa composition chimique est donnée dans le tableau 3.1.

## Résultats et discussions

---

**Table 3.1** La composition chimique bentonite Algérienne (Ali-dahmen et al. 2013)

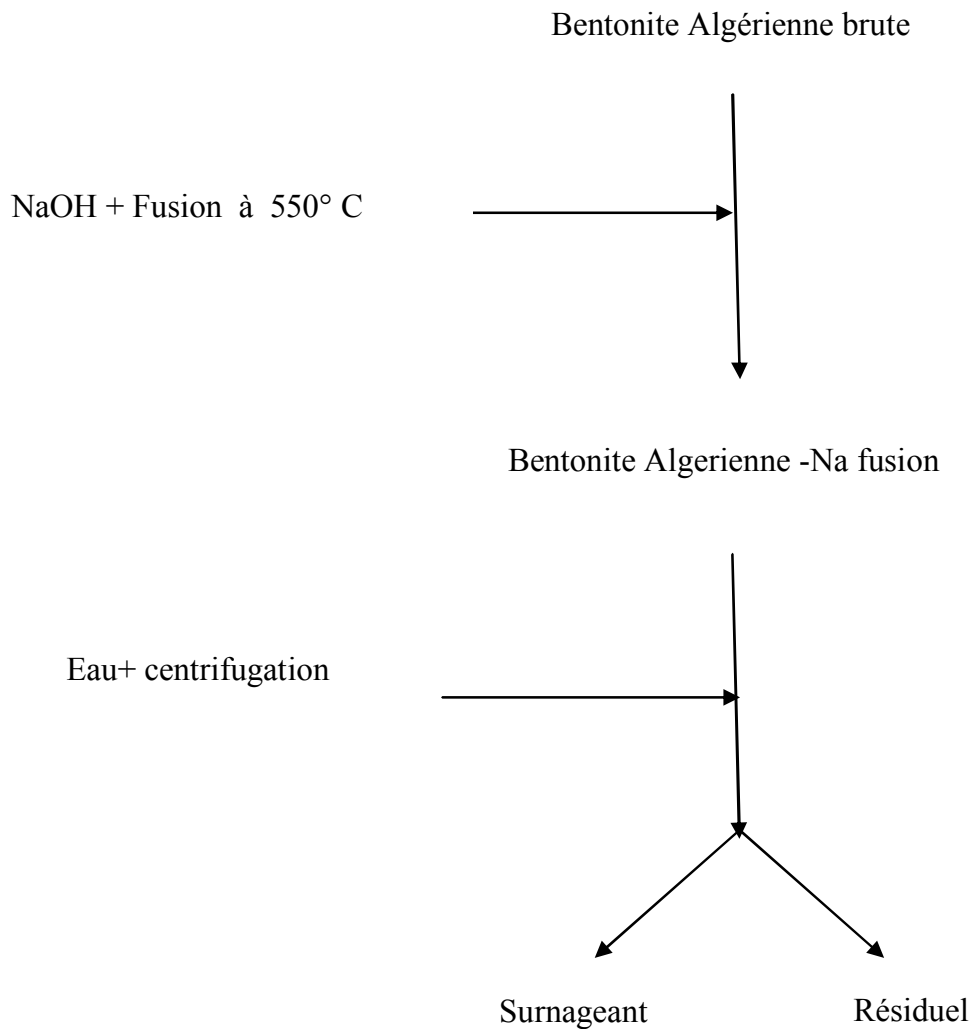
Wt.%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	LOI
Algérienne Bentonite	60.5	18.6	2.3	0.1	1.0	3.8	1.2	0.9	12.1

Les principales composantes de la bentonite sont la silice et l'aluminium, des quantités moins importante d'autres éléments, Fe, Ca, Na et K.

### 3.2.2 Méthode

L'extraction de la silice et l'aluminium de la bentonite a été réalisé en adoptant le processus de fusion alcaline qui consiste à mélanger une quantité de 14.50 g de bentonite avec d'hydroxyde de sodium (1 :1.2 rapport massique Argile : NaOH). Le mélange obtenu est porté à la température de 550 °C pendant 1h. La masse obtenu après la fusion à 550 °C est laissé se refroidir à l'aire libre. La totalité de cette masse est mélangé avec de l'eau distillée (1 :4 rapport massique masse fusionnée : eau) et centrifugé pendant plusieurs minutes. Deux phases distinctes ont été formés ; une phase solide appelé résidu et une autre liquide appelé surnageant. Le schéma 3.1 résume toutes les étapes du l'extraction.

La quantité du surnageant est dosé par l'acide acétique 1M après quelque minutes une suspension blanche commence à se former. Après filtration, lavage et séchage une poudre blanche qui représente le silicate de sodium et l'aluminate de sodium est récupérée puis pesée. La quantité obtenue est de l'ordre de 2.72 g.



**Schéma 3.1** différents étapes d'extraction de silice et aluminium

### 3.3 Résultats et discussions

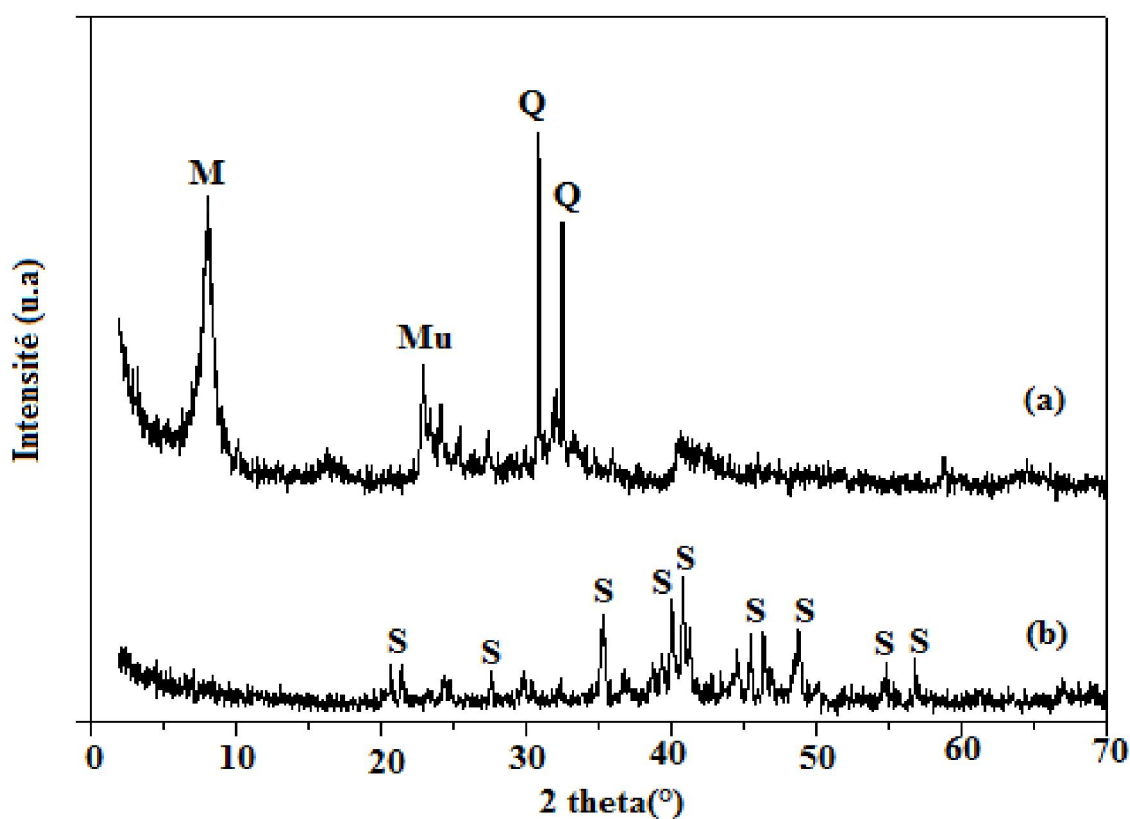
#### 3.3.1 Diffraction des rayons X

La teneur en silice dans la Bentonite Algérienne est prédominante environ 60,5%, suivi par de l'alumine ( $Al_2O_3$ ) qui est 18,6%. Hématite ( $Fe_2O_3$ ) qui se trouve en abondance environ 2,3%. Les deux minéraux argileux muscovite/illite et K-feldspaths sont minoritaires. En revanche le minéral non argileux, appelé aussi "impureté", le quartz riche en silice est dominant.



## Résultats et discussions

La figure.3.1 représente le DRX de la Bentonite Algérienne brute (a) et la Bentonite-Na fondue (b) à 550°C. La figure 3.1a présente toutes les phases minérales qui constituent la Bentonite Algérienne. La figure 3.1b représente la Bentonite après la fusion alcaline. La disparition des pics qui caractérisent les phases de la Bentonite même le pic qui caractérise le quartz, qui représente une difficulté majeur lors de la purification des argiles, confirme que la fusion alcaline de la bentonite dissous la totalité des composés pour obtenir le silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) Eq.1 et aluminat de sodium ( $\text{NaAlO}_2$ ) Eq.2.



**Fig. 3.1.** DRX specters de bentonite (a) et la bentonite fusionnée (b) à 550°C. M: montmorillonite, Mu: muscovite, Q: quartz and S: sodium silicate

## Résultats et discussions

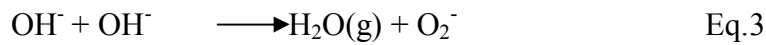
---

Cela conduit à confirmer l'efficacité du processus de la fusion alcaline réalisée à une température modérée. Dans la littérature, la bentonite est stable jusqu'à 900 °C, le processus de la fusion alcaline contribue à la destruction totale de la structure phyllosilicate. Contrairement à l'étude menée par Carroll et al, (1971) où ils ont montré que le phénomène d'extraction de la silice et l'aluminium ne se produit pas dans les kaolins et les argiles hautement cristallins non calcinés. Le processus de fusion alcaline à 550 °C appliquée à dissoudre du silicium et de l'aluminium à partir d'argiles est une combinaison de deux phénomènes i) La déshydroxylation qui est une décomposition de cristaux à une structure désordonnée ii) La dissolution par l'effet de l'hydroxyde de sodium. Perturbations structurelles menées par la rupture des liaisons instables d'argile sont suivies par l'effondrement de la structure et la formation de silicate de sodium et d'aluminate de sodium. La fusion alcaline provoque des perturbations de structure à travers la rupture des liaisons instables, il est considéré comme une combinaison entre le processus de déshydroxylation, qui dépend de la température, et l'effet de l'hydroxyde de sodium (Ali-Dahmen et al. 2013). Ces deux phénomènes ont conduit à la décomposition de la Bentonite à température douce, des résultats similaires ont été obtenus par Adjdir et al. (2009). Adams et al. (1978) a constaté que le chauffage à 100 °C de la montmorillonite avec de petits cations monovalents conduit à une diminution de l'espacement inter-couche (effondrement des couches d'argile).

## Résultats et discussions

---

Au cours du processus de dehydroxylation l'eau est formée par une réaction entre les groupes OH<sup>-</sup> adjacents et migre à travers le cristal. Cette eau est vaporisée des feuilles octaédriques par dehydroxylation chimique (Eq.3).



Ceci entraîne une grande perturbation du réseau cristallin. La couche tétraédrique reste stable en revanche la couche octaédrique est détruite et la distance entre ces couches diminue. Chaque maille perd une molécule H<sub>2</sub>O, qui est créé par le saut de H<sup>+</sup> entre les deux groupes OH voisins (Eq.4)

Le concept généralement accepté pour la déshydroxylation de la kaolinite selon Frost et Vassallo (1996) est basé sur l'interaction de deux groupes hydroxyles dans un processus en deux étapes pour former une molécule d'eau par transfert de protons en laissant l'oxygène chimiquement lié, comme l'anion superoxyde. Ces étapes nécessitent la délocalisation de protons sur les sites hydroxyles spécifiques pour former H<sub>2</sub>O, ces protons doivent migrer vers un second site hydroxyle. Si deux hydroxyles adjacents sont impliqués dans le processus en deux étapes alors ce processus sera homogène (Eq.4) et (Eq. 5).



## Résultats et discussions

---

### 3.3.2 Spectromètre à plasma inductif d'émission optique (ICP-OES)

Les résultats de l'analyse ICP-OES du surnageant est présenté dans le Tableau 3.2. Une différence a été trouvée entre la silice et l'aluminium dans le surnageant. Alors que la silice est de l'ordre de 951.9 mg/l l'aluminium présente 74.2 mg/l. la quantité de sodium est très significative. Adjdir et al (2009) et Ali-dahmen et al (2013) ont montrés que la quantité de sodium dans le surnageant issus d'une fusion alcaline est très importante.

**Table 3.2.** Elemental compositions of supernatant by ICP-OES

<b>Elements</b>	<b>Sup-1 mg/l</b>
<b>Si</b>	951.9
<b>Al</b>	74.2
<b>K</b>	18.4
<b>Fe</b>	1.3
<b>Na</b>	4758.1

En se référant à l'analyse ICP-OES, l'augmentation de l'eau conduit à l'augmentation du silicium et de l'aluminium extrait de la bentonite fondue. Des grandes quantités de silicium et de l'aluminium extrait de la bentonite fondue peuvent être utilisées dans la synthèse des nanomatériaux.

### 3.4 Conclusion

Le choix de l'utilisation de la Bentonite Algérienne comme source de silicium et aluminium est basée sur le fait que cette source est abondante et à bon prix (1Tonne de bentonite vaut 10.000 Da par rapport aux sources usuelles utilisés dans les laboratoires tels que TEOS, aluminate de sodium qui vaut 35.000 Da et 28.000 Da respectivement). La fusion alcaline de la Bentonite (14.5 g) s'avère très efficace pour l'extraction de la silice et de l'aluminium. La quantité de silicate de sodium et aluminate de sodium récupérée est de l'ordre de 2.72 g. L'utilisation de la base à la place de l'acide est basée sur le fait que l'extraction de l'aluminium sera favorisée par la base et pour but la préservation de l'environnement.

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

---

### Conclusion générale

L'utilisation de la silice et l'aluminium de laboratoire est limité en raison de coûts de production prohibitifs.

Les minéraux argileux peuvent être considérés comme une alternative à produire de la silice et l'aluminium.

Ceci peut être réalisé en adoptant la fusion alcaline comme processus peu coûteux pour l'extraction de la silice et l'aluminium de la bentonite algérienne.

Ce travail a confirmé l'intérêt de l'utilisation de sources naturelles comme précurseur pour la silice et l'aluminium.

Le choix de l'utilisation de la Bentonite Algérienne comme source de silicium et aluminium est basée sur le fait que cette source est abondante et à bon prix (1 Tonne de bentonite vaut 10.000 Da par rapport aux sources usuelles utilisés dans les laboratoires tels que TEOS, aluminat de sodium qui vaut 35.000 Da et 28.000 Da respectivement).

L'application de la fusion alcaline a montré son efficacité dans l'extraction de la silice et l'aluminium.

La combinaison entre le processus de la fusion alcaline, la bentonite algérienne et le rapport argile fondue : eau, mène à une extraction significative de silicium et aluminium.

Les résultats obtenus par différents techniques d'analyses confirment que le processus de fusion alcaline détruit toutes les phases minérales qui constituent la bentonite.

## Conclusion Générale

---

L'utilisation de la base à la place de l'acide est basée sur le fait que l'extraction de l'aluminium sera favorisée par la base et pour but la préservation de l'environnement.

La fusion alcaline de la Bentonite (14.5 g) s'avère très efficace pour l'extraction de la silice et de l'aluminium. La quantité de silicate de sodium et aluminat de sodium récupérée est de l'ordre de 2.72 g.

### **Perspectives**

1. L'utilisation de la silice et l'aluminium dans la synthèse des nanomatériaux.
2. L'utilisation des sous produits de la fusion alcaline et l'argile dans l'adsorption des métaux lourds.
3. L'optimisation des paramètres de fusion pour augmenter le rendement d'extraction



## Conclusion Générale

---

### Conclusion générale

L'utilisation de la silice et l'aluminium de laboratoire est limité en raison de coûts de production prohibitifs.

Les minéraux argileux peuvent être considérés comme une alternative à produire de la silice et l'aluminium.

Ceci peut être réalisé en adoptant la fusion alcaline comme processus peu coûteux pour l'extraction de la silice et l'aluminium de la bentonite algérienne.

Ce travail a confirmé l'intérêt de l'utilisation de sources naturelles comme précurseur pour la silice et l'aluminium.

Le choix de l'utilisation de la Bentonite Algérienne comme source de silicium et aluminium est basée sur le fait que cette source est abondante et à bon prix (1 Tonne de bentonite vaut 10.000 Da par rapport aux sources usuelles utilisés dans les laboratoires tels que TEOS, aluminat de sodium qui vaut 35.000 Da et 28.000 Da respectivement).

L'application de la fusion alcaline a montré son efficacité dans l'extraction de la silice et l'aluminium.

La combinaison entre le processus de la fusion alcaline, la bentonite algérienne et le rapport argile fondue : eau, mène à une extraction significative de silicium et aluminium.

Les résultats obtenus par différents techniques d'analyses confirment que le processus de fusion alcaline détruit toutes les phases minérales qui constituent la bentonite.

## Conclusion Générale

---

L'utilisation de la base à la place de l'acide est basée sur le fait que l'extraction de l'aluminium sera favorisée par la base et pour but la préservation de l'environnement.

La fusion alcaline de la Bentonite (14.5 g) s'avère très efficace pour l'extraction de la silice et de l'aluminium. La quantité de silicate de sodium et aluminat de sodium récupérée est de l'ordre de 2.72 g.

### **Perspectives**

1. L'utilisation de la silice et l'aluminium dans la synthèse des nanomatériaux.
2. L'utilisation des sous produits de la fusion alcaline et l'argile dans l'adsorption des métaux lourds.
3. L'optimisation des paramètres de fusion pour augmenter le tau d'extraction

# Références

## Références

---

- C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov et A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. *Analysis*, 16, 292-299, (1988).
- R. Andrianarisoa, L'argile montmorillonitique d'ampasimpotsy. *Rapp. 1980 serv. Géol. Mad.* (1979).
- J. M. Adams and S. Evans, 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. (24 April (1978)).
- E.F. Aglietti, E.L. Tavani And J.M. Porto Lopez., Acid Process For The Extraction Of Aluminium From Argentine Weathered Basalts. *Minerals Engineering*, Vol. 3, No. 3/4, pp. 331-343, 1990
- M. Adjdir, T. Ali-Dahmane, P.G. Weidler, The structural comparison between Al-MCM-41 and B-MCM-41. *C. R. Chimie*. 12, 793-800 (2009).
- Ali-Dahmane, T., Adjdir, M., Hamacha, R., Villieras, F., Bengueddach, A., Weidler, P.G., 2013. The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties. *C. R. Chimie*. Accepted.
- C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov et A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. *Analysis*, 16, 292-299, (1988).
- E.F. Aglietti, E.L. Tavani and J.M. Porto Lopez, Acid process for the extraction of aluminium from Argentine weathered basalts, *Minerals Engineering*, Vol. 3, 331-343, (1990).
- L. Aouali, J. Jeanjean, A. Dereigne, P. Tougne and D. Delafosse, *Zeolites*, 8, 517, (1988).
- P. Brouwer, *Theory of XRF: getting acquainted with the principles*, Edt PANalytical B.V. (2006).
- K. Bahranowski et coll., Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* 41, 201-215, (2000).
- G. Brown and G. W. Brindley, *X-ray diffraction procedures for clay mineral identification*, Edt *Crystal Structures of clay minerals and their X-ray identification*: Mineralogical Society, London, 305-59, (1980)
- M. Briend-Faure, O. Comu, D. Delafosse, R. Monque and M.J. Peltre, *J.Appl.Catal*, 38, 72, (1988).
- B. Beckhoff B. Kanngießner. N. Langhoff R.Wedell H.Wolff. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Edt Springer. Berlin (2006).
- S. W. Bailey, Summary and recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clay and Clay Minerals* 28, 73-78, (1980)

## Références

---

- S. W. Bailey, Summary and recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clay and Clay Minerals* 28, 73-78, (1980)
- G. Brown and G. W. Brindley, X-ray diffraction procedures for clay mineral identification, Edt Crystal Structures of clay minerals and their X-ray identification: Mineralogical Society, London, 305-59, (1980)
- M. Carretero, Clay minerals and their beneficial effects on human health. *Applied clay science* 21, 155-163, (2002).
- P. Cañizares, A. Durán, F. Dorado, M. Carmona, The role of sodium montmorillonite on bonded zeolite-type catalysts. *Applied clay science* 16, 273-287, (2000).
- S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).
- D. Carroll and H.C. Starkey, Reactivity of clay minerals with acids and alkalies. *Clays Clay Miner.*, 19, 321, (1971).
- L. Chérif, F. ElBerrichi, A. Bengueddach, P. Tougne, J. Fraissard, Structural evolution of calcium or Lanthanum-exchanged (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-dealuminated Y zeolite after various chemical treatments. *Studies in Surface Science and Catalysis* 154, 1418, (2004).
- D. Carroll and H.C. Starkey, Reactivity of clay minerals with acids and alkalies. *Clays Clay Miner.*, 19, 321 (1971).
- J. L. Campbell, T. Papp: *X-Ray Spectrometry* 24, 307 (1995).
- M. Deribere, A. Esme, *La Bentonite*, Dunod, Edition 2 (1943).
- M. Deribere, A. Esme, *La Bentonite*, Dunod, Edition 2 (1943).
- M. Deribere, A. Esme, *La Bentonite / Les argiles colloïdales et leurs emplois*. Ed. Dunod, (1941).
- G. Engelhardt, D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Zeolites*, Wiley Sd. Pubi., Chichester, (1987)
- R. L. Frost 1 and A. M. Vassallo, The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clays and Clay Minerals*, 44, 5, 635-651, (1996).
- D. Freude, T. Frohlich, M. Hunger, H. Pfeifer and C. Scheller, *Chem. Phys. Lett*, 98, 263, (1983).
- R. Fischer, and W. Baur, *Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2000.
- 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

## Références

---

(2001).

F. Helfferich, Ion Exchange, Dover Publications, New York (1962).

S. Kawi, Y.Z. Yao, Silica bonded K 10 montmorillonite (SBM): a high surface area catalytic clay material. *Microporous and Mesoporous Materials* 28, 25-34, (1999).

F. Kang, Q. Wang and S. Xiang, Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. *Materials Letters*. 59, 1426-1429, (2005).

C.A. Lucy, *Journal of Chromatography A*, 1000, 711 (2003).

D. Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, p. 600 (1997).

W. Loewenstein, M. Lowenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*. 92-96, (1953).

P. Mahi and N.T. Bailey, The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid leaching routes. 4. The extraction of iron from aluminiferous solutions with amines, in particular alamine 336. *Hydrometallurgy*, 13, 293, (1985).

P. Mahi and N.T. Bailey, The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid leaching routes. 4. The extraction of iron from aluminiferous solutions with amines, in particular alamine 336. *Hydrometallurgy*, 13, 293 (1985).

D.M. Moore and R.C. Reynolds, Jr, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Edt Oxford New York (1997)

A. Meunier, *Clays*, Edt Springer, (2003)

G. Nagendrappa, Organic synthesis using clay catalysts clays for green chemistry. *Resonance* January (2002).

S. Narayanan et coll., Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylolation and aniline ethylation. *Applied catalysis A: General* 193, 17-27, (2000).

A. C. D. Newman, G. Brown The chemical constitution of Clays. In: Newman ACD (ed) *Chemistry of clays and clay minerals*. Mineral Soc Monograph 6, Mineralogical Society, pp 1-128, (1987).

A. omegna, M. haouas, A. kogelbauer, R. Prins, Realumination of dealuminated HZSM-5 zeolites by acid treatment: a reexamination, *Microporous and mesoporous materials*, 46, 2-3, 177-184, (2001).

F.A. Peters, P.W. Johnson & R.C. Kirby, Methods for producing alumina from clay. An evaluation of five hydrochloric acid processes. U.S. Bur. Mines, Rep. Invest.6133, (1962).

## Références

---

- C.V. Phillips and K.J. Wills, A laboratory study of the extraction of alumina of smelter grade from China clay micaceous residues by a nitric acid route. *Hydrometallurgy*, 9, 15, (1982).
- F. A. Peters, P. W. Johnson and R. C. Kirby, Methods for producing alumina from clay. An evaluation of five hydrochloric acid processes. U.S. Bur. Mines, Rep. Invest. No.6133 (1962).
- C.V. Phillips and K.J. Wills, A laboratory study of the extraction of alumina of smelter grade from China clay micaceous residues by a nitric acid route. *Hydrometallurgy*, 9, 15 (1982).
- R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* A32:751–767, (1976)
- L. S. Swartzen-Allen and E. Matijevic, Surface and colloid chemistry of clays: *Chem. Rev.* 74, 385-400, (1974).
- V. Sanhueza, L. Lopez-Escobar, U. Kelm and C. Ruby, Synthesis of a mesoporous material from two natural sources. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 614–617 (2006).
- T. Sano and K. Soga, Realumination of dealuminated HZSM-5 zeolites by acid treatment *Chem. Commun.* 1945-1946, (1997).
- T. Susuki and T. Okuhara. micropor and mesopor mater. 43, 83 , (2001).
- H. Yang, Y. Deng, C. Du, S. Jin, Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. *Applied Clay Science.* 47, 351–355 (2010).
- H. Yang, A. Tang, J. Ouyang, M. Li, and S. Mann, From Natural Attapulgite to Mesoporous Materials: Methodology, Characterization and Structural Evolution. *J. Phys. Chem. B.* 114, 2390–2398 (2010).
- J. M. Zachara, C. E. Cowan, R. L. Schmidt, And C. C. Ainsworth, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 36, No. 4, 317-326, (1988).
- X.W. Wu, M, H-W., J-H. Li, J. Zhang, Z-H. Li, The synthesis of mesoporous aluminosilicate using microcline for adsorption of mercury(II). *Journal of Colloid and Interface Science.* 315, 555–561 (2007).

## La liste des tableaux

<b>Tableau 1.1.</b> Rayons ioniques effectifs des ions principaux contenant dans une phyllosilicates	05
<b>Tableau 1.2.</b> Classification des principaux groupes de minéraux argileux	10
<b>Tableau1.3.</b> Bref historique de l'échange ionique	14
<b>Tableau 1.4.</b> Caractéristique des minéraux	15
<b>Tableau.1.5.</b> Méthodes de préparation de silice à partir de source	18
<b>Tableau. 1.6..</b> Composition élémentaire (% poids) des sources naturelles non traitées	18
<b>Tableau 3.1</b> La composition chimique bentonite Algérienne	35
<b>Tableau 3.2.</b> Elemental compositions of supernatant by ICP-OES	40



## La liste des figures

<b>Fig. 1.1</b> Représentation schématique d'une unité de maille	03
<b>Fig. 1.2</b> Représentation schématique d'une couche de phyllosilicates 2 : 1	04
<b>Fig. 1.3</b> représentation schématique d'un octaèdre	06
<b>Fig 2.1</b> Schéma d'un DRX	22
<b>Fig 2.2</b> Schéma de différentes interférences entre deux ondes constructives et destructives	23
<b>Fig 2.3</b> Schéma du rayonnement incident et diffracté à partir de deux rangers d'atomes illustration de la loi de Bragg.	23
<b>Fig 2.3</b> illustration de la loi de Bragg pour plusieurs rangés d'atomes	24
<b>Fig 2.4</b> Dispersion de poudre dans la diffraction des rayons X	26
<b>Fig 2.5</b> Schéma du spectromètre de Bragg.	27
<b>Fig 2.6</b> Diffractomètre de poudre	28
<b>Fig 2.7</b> Schéma d'une ICP-AES	29
<b>Fig 2.8</b> Spectre d'émission ICP-AES	30
<b>Fig 2.9</b> Schéma d'une XRF	31
<b>Fig. 3.1.</b> DRX specters de bentonite (a) et la bentonite fusionnée (b) à 550°C. M: montmorillonite, Mu: muscovite, Q: quartz and S: sodium silicate	37

