



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



## **Université Amar Thelidji- Laghouat**

**FACULTE : TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

### **MEMOIRE DE MASTER**

**Présenté par : BENTOUATI Khadidja**

**DOMAINE : Sciences et Technologies**

**FILIERE : Génie des Procédés**

**OPTION : Génie des Procédés des Matériaux**

### **Thème**

L'effet de pH et de la température de calcination sur la microporosité  
d'une argile locale

#### **Jury de soutenance :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>qualité</b>
BENALIA Mokhtar	Pr	Président
CHABIRA Salem	Pr	Examineur
ZOUKEL Abdelhalim	Pr	Rapporteur
HAROUACHE Ali	Ing de Recherche	Co-rapporteur

**Promotion : JUIN 2024**

## الملخص:

قمنا في هذه العمل بدراسة تأثيرات الاس الهيدروجيني (pH) معبر عنه بالنسبة المولية OH/Al ودرجة حرارة التكليل على ميكرومسامية الطين ذو الاعمدة، أظهرت النتائج أن الطين المحضر من محلول OH/Al=2 يحتوي على حجم حبيبات أكبر (159.66 نانومتر) ويتميز بأقل مساحة سطحية إجمالية (193.32 م<sup>2</sup> جم<sup>-1</sup>). كان حجم الميكرومسام للطين المحسوب عند 350 درجة مئوية (1.22 نانومتر) أقل دوما من تلك الطين نفسها المحسوبة عند 550 درجة مئوية (~1.35 نانومتر). اتبعت مساحة السطح الإجمالية نفس الاتجاه. ويرجع ذلك إلى انهيار/تلييد أعمدة Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مع الحساب عند درجة حرارة أعلى، مما يقلل من التباعد بين الطبقات كما أكدته تحليل XRD. الكلمات المفتاحية: الطين ذو الاعمدة ، التكليل، ميكرومسام، مساحة السطح.

## Abstract

Effects of the degree of hydrolysis of the Al (expressed as the pH or OH/Al of the pillaring solution) and the calcination temperature on the ultimate microporosity of the Al-pillared clays are studied. The results showed that clays prepared from an oligomeric solution with an OH/Al=2 yielded the largest particle size (159.66 nm) and the lowest overall surface area (193.32 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Micropore size of clays calcined at 350°C (1.22 nm) were consistently lower than those same clays calcined at 550°C (~1.35 nm). The overall surface area followed the same trend. This is due to a collapse/sintering of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pillars with calcination at the higher temperature, which reduces the interlayer spacing as confirmed by XRD.

Keywords: Pillared clays; calcination; microporosity; surface area.

## Remerciements

Avant tout, nous remercions **ALLAH** qui a illuminé notre chemin et qui nous a armés de courage pour achever nos études.

Mes sincères remerciements s'adressent à monsieur Zoukel Abdelhalime d'avoir accepté notre encadrement et la confiance qu'il a placée en moi.

Nous exprimons également notre grande gratitude à Harouache Ali, pour son aide et leur intérêt, le temps et ses efforts consacrés pour nous donner le meilleur encadrement.

Mes remerciements vont également à Benalia Mokhtar d'avoir accepté de présider ce jury et d'examiner ce travail. De même que nous exprimons notre grande gratitude à Mr.Chabira Salem Fouad d'avoir voulu faire partie de ce jury.

Je remercie mes collègues du PTAPC -laghouat- et à leurs tête Mlle Hadda pour leurs soutien, ses précieux conseils et ses encouragements pour une bonne présentation de ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## **Abréviations et symboles utilisés :**

A : absorbance est sans unité.

C : concentration molaire est en mol/l.

K : constante est en  $\text{l.mol}^{-1}$

m : masse d'adsorbant.

V : volume de la solution.

IUPAC : union internationale de chimie pure et appliquée.

Ce : concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

Qe : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Qm : capacité maximum d'adsorption (mg/g).

Kl : coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

C0 : concentration initiale du soluté dans la solution en (mg/l).

K1 : (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.

R1 : indique la nature de la forme de l'isotherme.

Qe : capacité d'adsorption.

Ce : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

Kf : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

n : ordre global de la réaction.

K : constante cinétique de la réaction.

t : temps de traitement.

DRX : analyse diffractométrie.

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (Å).

d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h, k, l) (Å).

$\Theta$  : angle de diffraction ( $^{\circ}$ ).

BET : analyseur automatique et points forts de sorption de gaz (BET) brunaur-emmet-teller.

P : pression d'équilibre (kpa).

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai (kpa).

$V$  : volume de vapeur adsorbé par gramme de solide à la pression  $p$  (L).

$V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbant( $\text{cm}^3$ ).

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ).

$\sigma$ : surface occupée par une molécule d'adsorbant ( $\text{m}^2$ ).

$M_t$  : montmorillonite.

CEC : capacité d'échange cationique.

$d_{001}$  : la distance inter-foliaire.

$\delta$ : déformation.

NaOH : hydroxyle de sodium

$\text{AlCl}_3$  : chlorure d'aluminium

**Liste des figures**

	Titre	Page
Figure 1	(a) Tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et (b) Couche de tétraèdres	3
Figure 2	Octaèdre $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{-3}$ et Couche d'octaèdres	4
Figure 3	Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate	4
Figure 4	L'empilement schématique des feuillets unitaires dans une montmorillonite	10
Figure 5	Structure multi-échelle de l'illite	12
Figure 6	Méthode de préparation des argiles pontées	14
Figure 7	Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C	18
Figure 8	Centrifugeuse marque SIGMA	22
Figure 9	Diffractomètre Empyrean, Malvern Panalytical	23
Figure 10	Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X	24
Figure 11	Analyseur de surface spécifique (BET)	25
Figure 12	Schéma représentant le principe de BET	26
Figure 13	Analyse par fluorescence des rayons (XRF) S2 P	27
Figure 14	Principe de FRX	28
Figure 15	Etuve memmert	28
Figure 16	Balance OHAUS	28
Figure 17	Four XRF scientifique	28
Figure 18	Broyeur ROCKLABS	28
Figure 19	Purificateur adrana	29
Figure 20	pH mètre HANNA	29
Figure 21	Localisation de GARRA sidi makhlouf –Laghouat	29
Figure 22	la sédimentation de l'argile préparée	30
Figure 23	Protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite brute	31
Figure 24	Schéma représente le protocole utilisé par préparer l'argile pontée	33
Figure 25	diffractogramme de l'argile purifiée	35
Figure 26	diffractogramme de arg-OH/Al-1	35
Figure 27	diffractogramme de arg-OH/Al-1 à 350°C	36
Figure 28	diffractogramme de arg-OH/Al-1 à 550°C	36
Figure 29	diffractogramme de arg-OH/Al-2	36
Figure 30	diffractogramme de arg-OH/Al-2 à 350°C	37
Figure 31	diffractogramme de arg-OH/Al-2 à 550°C	37
Figure 32	Isothermes d'adsorption-désorption de $\text{N}_2$ des échantillons : (a) Argile purifiée et deux argiles à Pilier, (b) Arg-OH/Al-1 avant et après la calcination, (c) Arg-OH/Al-2 avant et après la Calcination.	39-40
Figure 32	Distributions de taille de micropores pour les échantillons: (a) Argile purifiée et deux argile à pilier, (b) Arg-OH/Al-1 avant et après la calcination, (c) Arg-OH/Al-2 avant et après la calcination.	41-42

**Liste des tableaux**

Tableau	Titre	Page
1	Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses	6
2	Surface spécifique des familles argileuses (Eslinger et al., 1988)	7
3	Tableau récapitulatif de la classification des phyllosilicates (Universalis)	11
4	Surface spécifique de certaines montmorillonites naturelles	13
5	Compositions chimiques de notre argile par fluorescence X (FRX)	34
6	Les valeurs de $d_{001}$ par apport à les échantillons préparés	37
7	les valeurs de $d_{001}$ par apport à température de calcination et de rapport molaire	38
8	Propriétés physiques des surfaces	41
9	Diamètre des pores des argiles étudiés	43

Table de matière

Introduction

générale.....1

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction.....3

I. 1. Les argiles.....3

I.1.1.définition.....3

I. 1. 2 .Structure des argiles .....4

I. 1.3.Propriétés des argiles.....5

    I. 1. 3. 1. La capacité d'échange cationique .....5

    I. 1.3.2. La surface spécifique .....6

    I. 1. 3. 3. Porosité.....7

    I. 1. 3. 4. Propriété de gonflement .....8

I. 1. 4. Classification des argiles .....8

    1- Kaolinite.....9

    2- Smectites ou bentonites.....9

    3- Illite.....9

I. 1. 5. Illite.....10

    I. 1. 5. 1. La formule de l'illite.....10

    I. 1. 5. 2. Microstructure de l'illite .....12

    I. 1. 5. 3. Propriétés de l'illite .....12

I. 1. 6. Les argiles modifiées .....13

I. 1. 7. Les argiles pontées (Pillared-Clays) .....14

I. 1. 8. Application des argiles.....15

I. 2 .1. Isotherme D'adsorption .....15

    I. 2. 2. 1. Types D'adsorption .....15

    I. 2. 2. 2. Le Mécanisme D'adsorption .....16

    I. 2. 2. 3. Capacité D'adsorption .....16

    I. 2. 2. 4. Les Facteurs Influent Sur l'adsorption.....17

    I. 2. 2. 5. Classification de l'I.U.P.A.C .....18

Chapitre II

Matériels et méthodes

<b>II. 1. Appareillage</b> .....	<b>21</b>
<b>II. 1. 1 Centrifugation</b> .....	<b>21</b>
<b>II. 1. 2. Diffraction des rayons X(DRX)</b> .....	<b>22</b>
<b>II. 1. 3. Analyseur de surface spécifique (BET)</b> .....	<b>24</b>
<b>II. 1. 4. Analyse par fluorescence des rayons X (XRF)</b> .....	<b>26</b>
<b>II. 2. Produits utilisés</b> .....	<b>29</b>
<b>II. 3. Méthode utilisée</b> .....	<b>30</b>
<b>II. 3. 1. La sédimentation</b> .....	<b>30</b>
<b>II. 3. 2. La synthèse d'une argile pontée (à pilier)</b> .....	<b>31</b>
<b>Chapitre III</b>	
<b>Résultats et discussion</b>	
<b>III. 1. Caractérisation par (FRX)</b> .....	<b>34</b>
<b>III. 2. Caractérisation par (DRX)</b> .....	<b>34</b>
<b>III. 3. Caractérisation par (BET)</b> .....	<b>38</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>44</b>
<b>Références</b> .....	<b>45</b>

### **Introduction générale :**

Les matériaux argileux, ou plus simplement les "argiles", sont abondants à la surface de la Terre. En raison de leur mode de formation, ces matériaux sont généralement polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. Les phases minérales pures, appelées "minéraux argileux", représentent des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation d'argiles constituées de phases de plus grande pureté.

Les mesures de porosité d'un matériau argileux, réalisées par diverses techniques microscopiques, révèlent une différence significative par rapport à la porosité totale estimée macroscopiquement. De multiples analyses ont attribué cette différence, dont l'importance est liée aux contraintes hydromécaniques subies par le matériau, aux espaces microporeux inférieurs à 2 nm et aux volumes poreux fermés, inaccessibles par les techniques employées. Par ailleurs, le rôle des méthodes de séchage des échantillons, qui ne permettent pas le retrait complet de l'eau, est mis en évidence. L'élimination de cette eau entraînerait des modifications microtexturales irréversibles, conduisant à une interprétation erronée du comportement macroscopique du matériau.

Grâce à leurs propriétés, les argiles peuvent être utilisées dans diverses applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont employées, par exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères, le raffinage de l'huile alimentaire, en cosmétique et en médecine. Leurs propriétés micro et macroscopiques font également des argiles des éléments importants pour le stockage des déchets. En effet, les argiles possèdent des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour des déchets.

L'objectif de ce travail est de démontrer que le pH et la température de calcination ont un effet important sur les propriétés structurales des argiles, en particulier l'argile de Gharra (Sidi makhoul-Laghout). Les investigations de cette argile modifiée par diffraction des rayons X et analyse BET de surface sont de puissants moyens d'accéder à des informations sur l'ordre structural d'argile.

Notre étude est composée en quatre chapitres principaux :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui englobe une généralité sur les argiles ainsi que différentes applications.

La deuxième partie est consacrée au matériel et méthodes utilisés. Elle comprend la purification de l'argile de Gharra utilisée, suivi ensuite par la préparation des argiles intercalés aux différents solutions ( $\text{OH}/\text{Al}=1 ;2$ ).

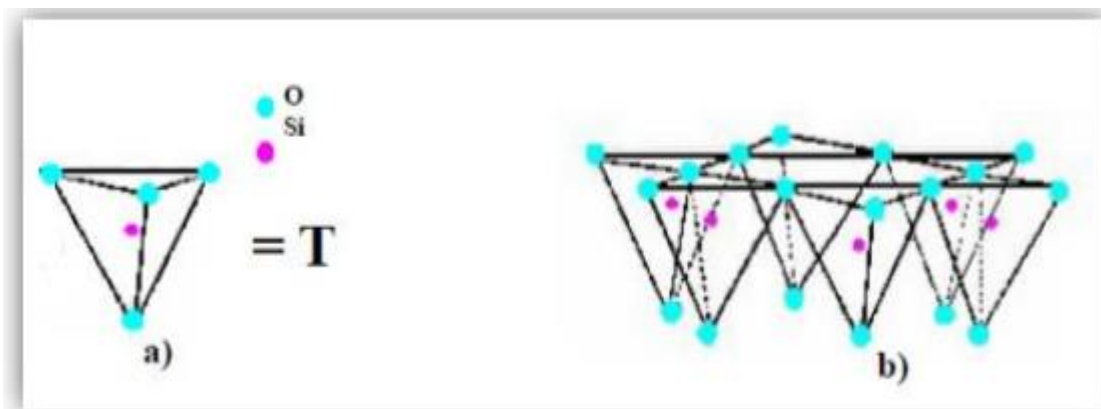
Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin, une conclusion générale sera donnée ou tous les résultats significatifs seront présentés.

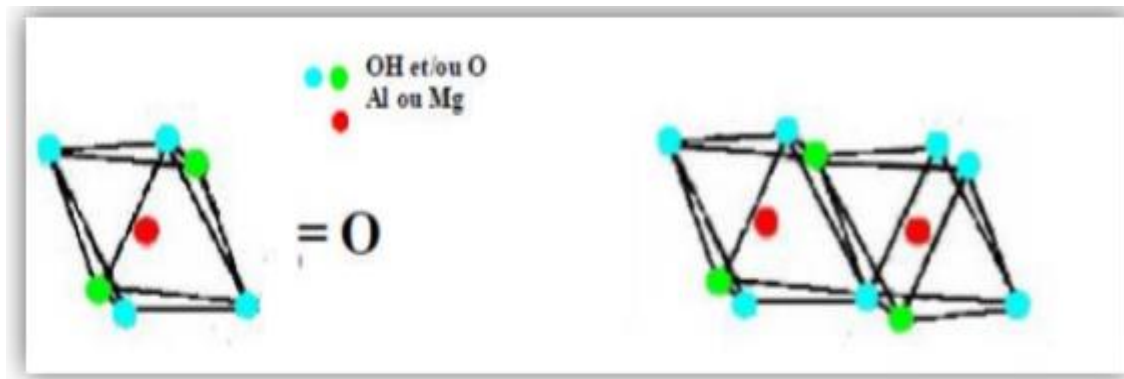
## I. Les argiles :

### I. 1. 1. Définition :

D'une manière générale, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire se présentent sous forme de lamelles résultant de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique « T », soit de type octaédrique « O » [1]. Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. D'un autre côté l'octaèdre est formé par un cation trivalent ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) ou divalent ( $\text{Mg}^{2+}$ ) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice (figures 1 et 2). À l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples et qui est en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'homme [2].



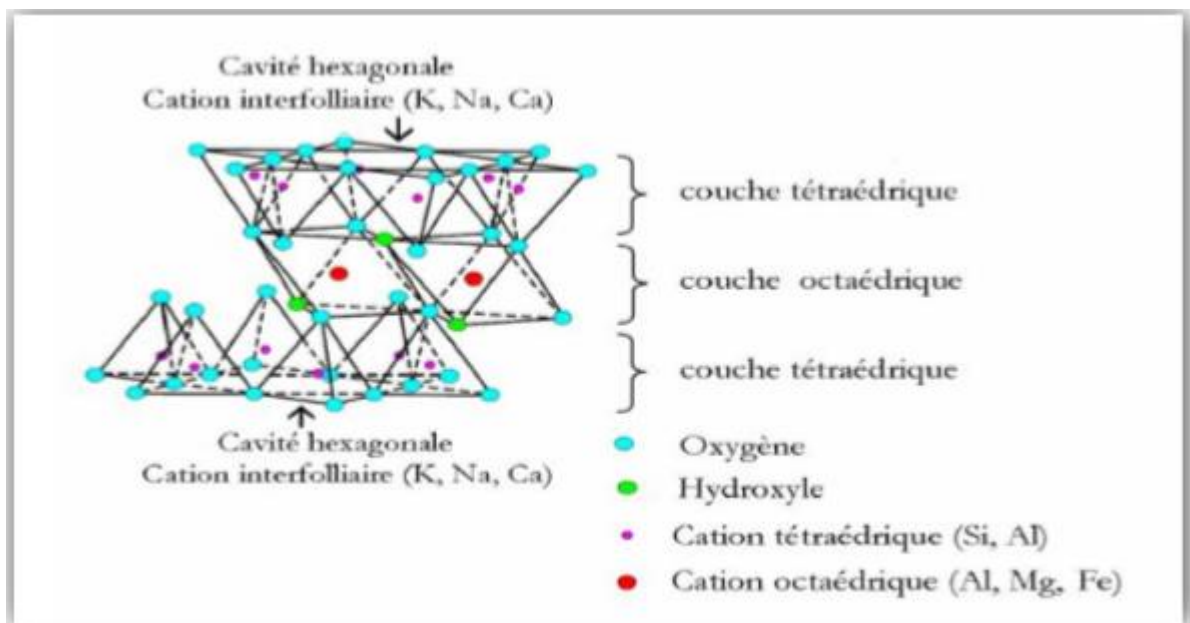
**Figure 1 :** (a) Tétraèdre  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et (b) Couche de tétraèdres [1]



**Figure 2 :** Octaèdre  $[Al(OH)_6]^{-3}$  et Couche d'octaèdres [2]

### I. 1. 2. Structure des argiles :

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $SiO_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [3]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentées sur la figure 3.



**Figure 3 :** Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate [3]

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

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

### **I. 1. 3. Propriétés des argiles :**

#### **I. 1. 3. 1. La capacité d'échange cationique :**

La capacité d'échange cationique (C.E.C) est définie comme le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de 100 g d'argile sèche. Elle dépend à la fois du rayon des cations hydratés, de leur charge et de leur masse atomique [5]. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (mék/100g). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC.

En général, on introduit une argile naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec  $\text{NH}_4^+$ , ou  $\text{Ba}^{2+}$ .

Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC [3]. Le tableau 1 montre la CEC des principales familles argileuses.

**Tableau 1** : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [6]

Argile	CEC (méq/100 g)
Smectites	80 -150
Vermiculites	120 – 200
Illites	10 -40
Kaolinite	1 -10
Chlorite	< 10

D'après [7], il y a 3 causes à l'origine de la capacité d'échange cationique des minéraux argileux :

- Les liaisons rompues autour des bords des feuillets donneraient lieu à des lacunes de charges dues aux substitutions cationiques qui pourraient être compensées par des cations adsorbés. Le nombre de ces liaisons cassées augmenterait avec la diminution de taille de particule. Pour les montmorillonites et les vermiculites, ces liaisons cassées sont responsables d'une petite proportion (20%) de la CEC.
- Des substitutions dans le réseau de l'aluminium trivalent pour le silicium quadrivalent dans la couche tétraédrique et d'ions de faible valence (le magnésium particulièrement) pour l'aluminium trivalent dans la couche octaédrique conduisent à un déficit de charge positive. Pour les montmorillonites et les vermiculites, ces substitutions sont responsables de 80% de la CEC totale.
- Certains groupes hydroxyles seraient exposés sur les bords de feuillets des minéraux argileux, et l'échange cationique dû à ces liaisons cassées aux bords de feuillets serait, en partie du moins, le remplacement de l'hydrogène des hydroxyles exposés par un cation échangeable.

### **I. 1. 3. 2. La surface spécifique :**

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [8]. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. 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 [9].

**Tableau 2** : Surface spécifique des familles argileuses (Eslinger et al., 1988)

Argile	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectites	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé [10]. La méthode BET conduit à des valeurs des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont pas représentatives que de la surface externe des phyllosilicates.

### I. 1. 3. 3. Porosité :

La porosité joue un rôle fondamental dans le phénomène d'hydratation des argiles. C'est le chemin utilisé par l'eau pour se propager dans l'argile. La dimension, la forme de distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie du matériau argileux, de son caractère gonflant, du fluide interstitiel et des contraintes. Les variations de porosité sont dues à des modifications de charges (modifications des forces de cohésion), provoquées par les

interactions entre la structure et les molécules d'eau et imposent donc des modifications de la taille de porosité 1 [11].

L'arrangement des particules qui forment l'agrégat induit un second type de porosité nommée porosité inter-particulaire. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [12]. Pour la porosité inter-particulaire, la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm. L'eau située dans ces pores est adsorbée sur la surface externe des particules [13]. Cette eau ne peut pas être facilement extraite d'une smectite : il faut augmenter la température pour pouvoir enlever cette eau qui est intimement liée à la smectite. Cependant elle reste plus faiblement liée que l'eau interfoliaire.

La porosité inter-agrégats est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégats est généralement très proche de la porosité interparticulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres. L'eau qui se trouve dans cette macroporosité est souvent nommée « eau libre ». Cette eau circule facilement entre les grains (agréats). Cette eau est la première eau qui va partir lors du chauffage de l'argile [14].

#### **I. 1. 3. 4. Propriété de gonflement :**

La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux **T-O** n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface.

La couche tétraédrique est totalement occupée par  $\text{Si}^{4+}$  et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue [15]. Cette propriété particulière rend les argiles **T-O** stable et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau. Elles n'ont aucune capacité à gonfler.

Dans le cas des minéraux argileux **T-O-T** : la nature des cations compensateurs joue un rôle important sur le gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant :  $\text{K}^+ < \text{Fe}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$  [16].

#### **I. 1. 4. Classification des argiles :**

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [17].

**i) Minéraux à 7 Å :** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1 :1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

**ii) Minéraux à 10 Å :** Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O : T ou de type 2 :1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

**iii) Minéraux à 14 Å :** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O : T et de couches octaédriques interfoliaires,

**iv) Minéraux inter-stratifiés :** L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Parmi l'ensemble des minéraux cités nous évoquerons plus particulièrement trois familles importantes, les kaolinites, les illites et les smectites.

**1- Kaolinite :** La kaolinite est un phyllosilicate constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères. Morphologiquement la kaolinite se présente sous forme de particules

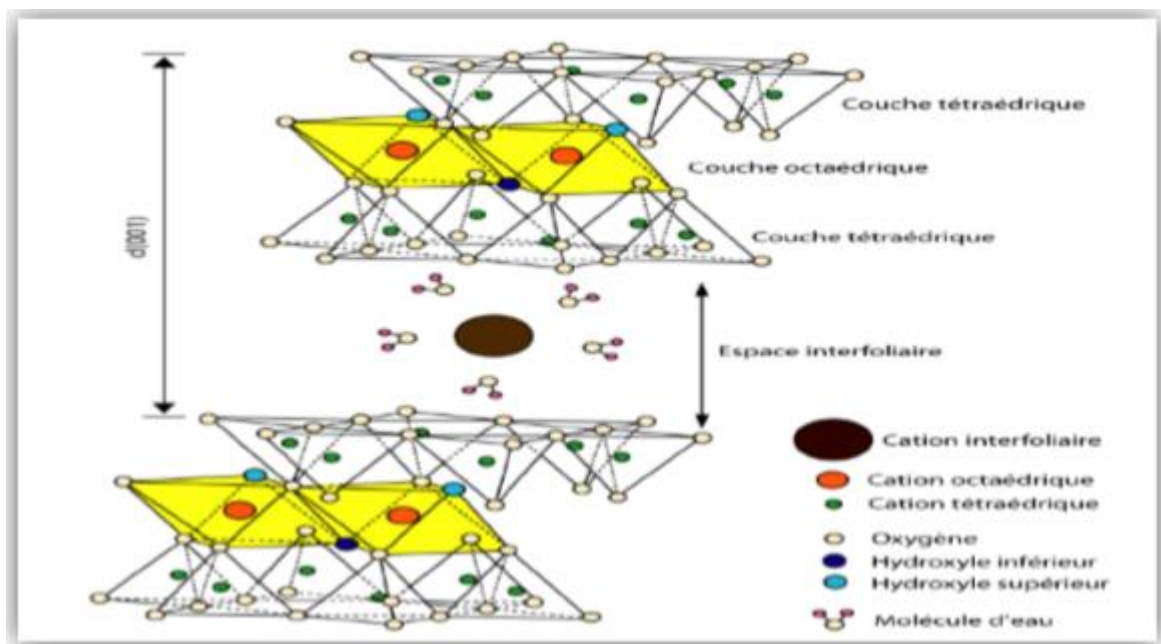
Hexagonales constituées par des empilements de feuillets fortement associés les uns aux autres. Compte tenu de leurs faibles propriétés d'hydratation, les kaolinites sont dites argiles non gonflantes [18].

**2- Smectites ou bentonites :** Le terme bentonite désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite. Les montmorillonites forment une famille nombreuse, bâtie sur le même modèle que les illites, mais l'empilement des feuillets élémentaires est désordonné : chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement (espace interfoliaire). Peuvent se loger dans cet espace interfoliaire des cations divers ; des molécules d'eau et des molécules organiques, d'encombrement variable. C'est pourquoi l'équidistance interfoliaire peut varier de 1 à 1.8 nm. Toute une systématique est construite pour décrire et nommer la variété des smectites [17].

**3- Illite :** Les illites sont composées de feuillets possédant une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique très faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires. Comme la kaolinite, l'illite est qualifiée « argile non gonflante ». Les particules sont également des entités rigides constituées par des feuillets fortement associés les uns aux autres [19].

### I. 1. 5. L'illite:

La structure de l'illite a été donnée pour la première fois par Marshall. La montmorillonite fait partie de la famille des micas dioctaédriques. Les couches tétraédriques et octaédriques sont combinées de façon que tous les sommets des tétraèdres soient liés à une extrémité hydroxyle de la couche octaédrique, formant ainsi une couche commune [20]. Les atomes communs entre les couches octaédriques et tétraédriques deviennent alors des oxygènes au lieu des hydroxyles (figure 4).



**Figure 4 :** L'empilement schématique des feuillets unitaires dans une illite [20]

#### I. 1. 5. 1. La formule de l'illite:

La formule théorique sans considérer les substitutions est  $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}.nH_2O$ , et la composition théorique sans le matériel interfoliaire est  $SiO_2$  66%,  $Al_2O_3$  28,3%,  $H_2O$  5% [14]. Comme toutes les micas, l'illite diffère généralement de la formule théorique à cause des substitutions  $Mg^{2+}$  pour  $Al^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$ , etc. Ces substitutions provoquent un déséquilibre de charge. Ce déséquilibre dans une couche peut être compensé en partie, mais en partie seulement, par des substitutions dans d'autres couches du même feuillet. La compensation peut être également effectuée par la substitution des hydroxyles par des oxygènes dans la couche octaédrique. Mais cette nette déficience de charge est équilibrée par les cations échangeables adsorbés dans l'espace interfoliaire ou sur les bordures de feuillets. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel sont le  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Mg^{2+}$ .

Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des distances variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet [7].

**Tableau 3 :** Tableau récapitulatif de la classification des phyllosilicates (Universalis)

type de feuillet	groupe	octaédrique	espèces
1:1	serpentine kaolinite	dioctaédrique	kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
		trioctaédrique	antigorite, chrysolite, lizardite, berthiérine
2:1 non fibreuse	pyrophyllite	dioctaédrique	pyrophyllite
	talc	trioctaédrique	talc, kérolite
	micas	dioctaédrique	muscovite, illite, glauconite
		trioctaédrique	biotite
	smectite	doctaédrique	montmorillonite, beidellite, nontronite
		trioctaédrique	saponite, stevensite
vermiculite	trioctaédrique	vermiculite	
2:1 structure fibreuse	sépiolite	trioctaédrique	sépiolite
	attapulgite	trioctaédrique	attapulgite
2:1:1	chlorite	dioctaédrique	dombassite
		trioctaédrique	chinochlore, chamosite
		di-trioctaédrique	sudoite, cookéite

### I. 1. 5. 2. Microstructure de l'illite:

La phase solide du système argileux en général peut être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités [11], (figure 5).

#### A. Le feuillet

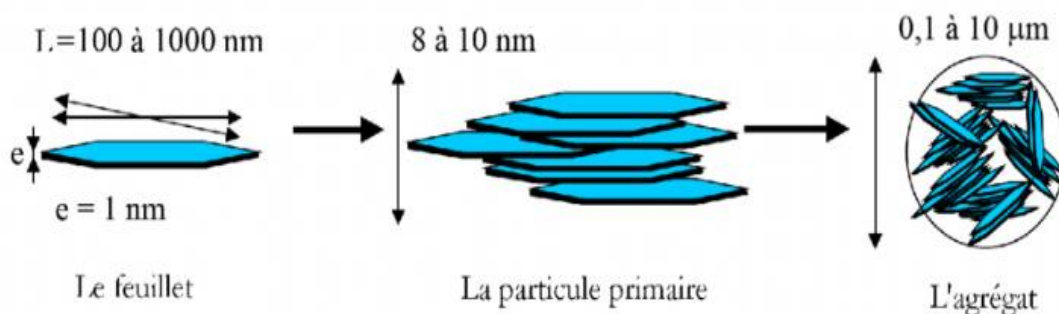
Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (TOT). Entre deux feuillets il existe un espace appelé espace interfoliaire, celui-ci contient à sa surface les ions compensateurs échangeables avec d'autres cations.

#### B. La particule primaire

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs.

#### C. L'agrégat

L'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micrométrique (1 à 10  $\mu\text{m}$ ) appelés agrégats. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre, avec des dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.



**Figure 5 :** Structure multi-échelle de l'illite [11]

### I. 1. 5. 3. Propriétés de l'illite:

- Les illites possèdent une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de l'illite afin de changer son caractère hydrophile en caractère inorganophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des illites.

- La capacité d'échange cationique d'une montmorillonite résulte des faibles liaisons entre ses feuillets et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger facilement avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.
- La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les montmorillonites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement [2].
- Dans le tableau 4 sont mentionnés des valeurs de surfaces spécifiques de quelques montmorillonites naturelles.

**Tableau 4 :** Surface spécifique de certaines montmorillonites naturelles [22]

Origines de quelques montmorillonites naturelles	Surface spécifique « aBET » ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
Maghnia (Ouest d'Algérie)	70-80
Mostaganem (Nord-ouest Algérie)	56
Expansia (France)	67
Wyoming (USA)	56
Guangdong (Chine)	39

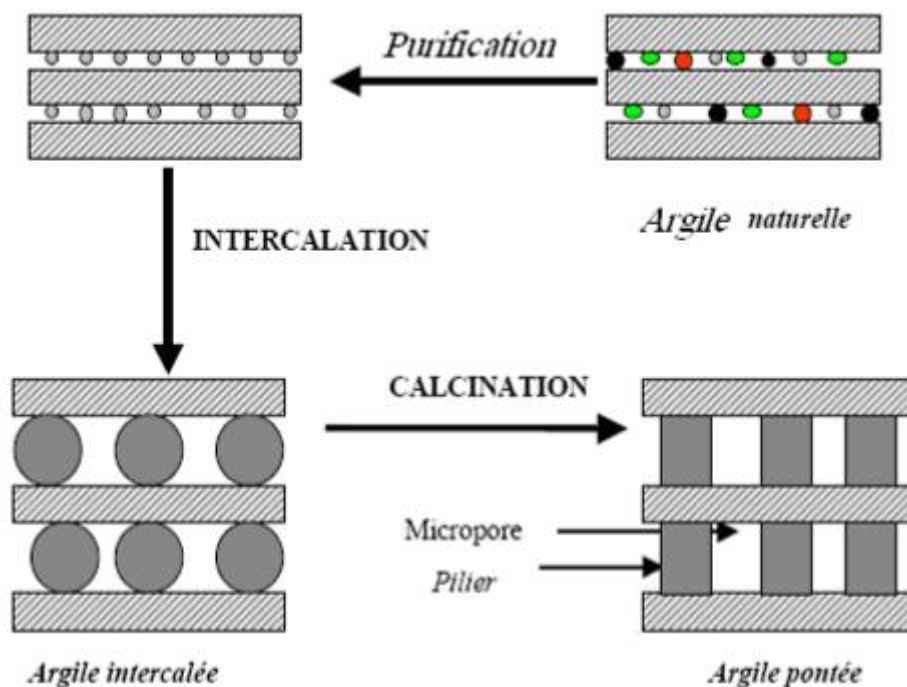
#### I. 1. 6. Les argiles modifiées :

Il y a eu plusieurs tentatives pour améliorer la qualité et les caractéristiques des argiles en les modifiant avec différentes techniques. Parmi les argiles modifiées on trouve l'argile activée, pontée et (ou) organophile. Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par les laboratoires pionniers [23] ; [24].

Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles et les minéraux argileux. On peut citer l'adsorption, l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, le pontage avec différents cations polyhydroxo métal, la polymérisation, la calcination [25]. Toute modification se fait selon l'utilisation et le besoin de l'argile.

### I. 1. 7. Les argiles pontées (Pillared-Clays) :

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire (figure 6).



**Figure 6** : Méthode de préparation des argiles pontées [26]

La nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants (figure 6). Ce qui confère à ces solides une stabilité thermique élevée et une surface microporeuse développée [26]

Malgré leur grande surface spécifique, les argiles pontées sont surtout utilisées dans le domaine de la catalyse. Néanmoins on peut citer quelques travaux qui ont porté sur l'adsorption de métaux [27] ; [28]. Plus récemment, [26] ont montré l'efficacité des argiles pontées dans la rétention des colorants.

### **I. 1. 8. Application des argiles [24] :**

On regroupe quelques applications des argiles et leurs utilisation l'argile dans différents secteurs :

- **Industrie de forage** : Liant et enrobage du forage - Ingrédient minérale du forage.
- **Industrie alimentaire** : Clarification et purification des vins - Décoloration des huiles - Filtration des bières.
- **Industrie pharmaceutique et cosmétique** : Liant des pommades - Adsorbant de malteries Pharmaceutiques.
- **Industrie Décoloration des effluents de l'industrie textile.**
- **Industrie des colorants**
- **Vernis et lutte thixotropie**
- **Industrie chimique** : Support des pesticides Energie -Additif d'engerais Production végétale -Amélioration du rendement de sol - Martiaux de construction - Ingrédient du ciment. Pétro chimie - Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants - Dessiccation des gaz et des vapeurs. Industrie de papier - Colorants

### **I. 2 .1. Isotherme d'adsorption :**

Le procédé d'adsorption est une des méthodes les plus largement utilisées pour l'élimination des polluants. En autre, l'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase (liquide, gaz) sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques. Elle est basée sur des interactions spécifiques (thermodynamique et cinétique).

#### **I. 2 .2.1. Types d'adsorption :**

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types [29] :

-**Adsorption chimique** (ou chimiesorption) La chimiesorption est un phénomène irréversible, due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels

du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol.

-**Adsorption physique** (ou physisorption) Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) ; elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. Elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol. Physique et chimique.

### **I. 2 .2.2. Le Mécanisme d'adsorption :**

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide dite adsorbat et la surface solide dite l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes [30]. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Interaction d'adsorption du colorant au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### **I. 2.2.3. Capacité d'adsorption :**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante [30] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C<sub>t</sub> : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre). m : Masse du support (g).

#### I. 2.2.4. Les Facteurs Influent Sur l'adsorption [31] :

Un grand nombre de paramètres sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption :

- Surface spécifique.
- La densité et la nature du groupe fonctionnel qui se trouve à sa surface.
- La distribution de la taille des pores. La nature de l'adsorbat :
- Sa masse moléculaire.
- Sa polarité.
- Sa solubilité.
- La taille des molécules.
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).
- La concentration en adsorbant et en adsorbat.
- La température de la solution.
- Les forces ioniques.
- Le pH du milieu.
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- Vitesse d'agitation.

Les différents types de pores définis par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C), sont les suivantes :

- **Les macropores** dont le rayon est compris entre quelques micromètres et 50 nm. En présence d'une phase gazeuse, ils peuvent être remplis par le processus de condensation capillaire. Il s'agit de la condensation de l'adsorbat recouvrant les parois du capillaire à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz. Les macropores jouent un rôle important dans la pénétration des gaz venant s'adsorber au sein des particules du solide. Ils

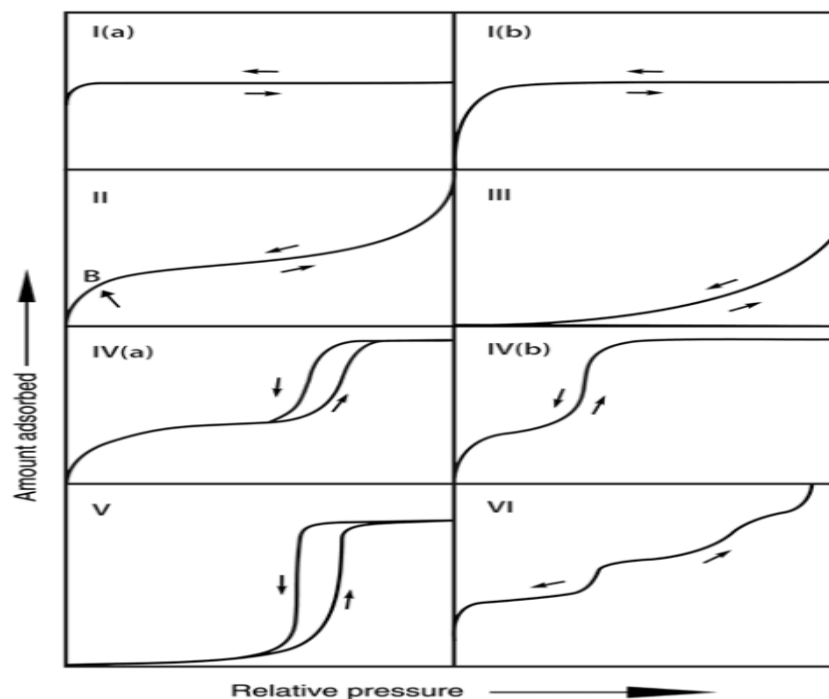
sont le plus souvent le lieu de passage forcé pour atteindre les pores les plus fins qui contiennent la plus grande part de la surface adsorbante.

- **Les mésopores** dont le rayon va de 2 nm jusqu'à 50 nm. La condensation capillaire y est également prédominante.

- **Les micropores** de rayon inférieur à 2 nm. Leur taille devient comparable à celle des molécules adsorbées. Ce sont eux qui ont la part la plus importante du volume poreux total dans des solides microporeux tels que zéolithes ou charbons actifs. L'épaisseur d'une couche monomoléculaire adsorbée dépend de la nature de l'adsorbant, mais elle se situe entre 0,4 et 0,6 nm pour un grand nombre de molécules. Dans ces conditions le nombre de couches sur les parois des micropores ne peut dépasser 2 à 4.

### I. 2.2.5. Classification de l'I.U.P.A.C :

Selon la classification de l'I.U.P.A.C l'International Union of Pure and Applied Chemistry, les isothermes d'adsorption –désorption peuvent être regroupées suivant six classes (figure 7) :



**Figure 7** : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C sont les suivantes :

- **L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type I** est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait

progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches.

- **Les isothermes d'équilibre d'adsorption de type II et III** sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire, ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide.

- Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

- **L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV** est associée aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles entre molécules d'adsorbat, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- **Les isothermes d'équilibre d'adsorption de type V** sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat qu'entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant.

- **L'isotherme de type VI** est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme [32].

Ainsi, en fonction de ces paramètres, elle peut avoir différentes formes (Figure 7):  
*Hystérésis H1*: adsorption et désorption en parallèle. Les pores de l'adsorbant sont cylindriques ou en forme de bouteille d'encre avec une gamme de pores faible;

*Hystérésis H2*: lors de l'adsorption, la condensation capillaire se fait dans les pores les plus larges, tandis que lors de la désorption elle aura lieu dans les pores les plus étroits;

*Hystérésis H3*: adsorption sur agrégats, sur particules en forme de plaquettes ou de feuillets gonflants sous l'effet de la condensation capillaire. Adsorption dans un réseau poreux non entièrement rempli lors de la condensation capillaire;

*Hystérésis H4*: adsorption sur agrégats sous forme de plaquettes étroites dont l'adsorption importante en basse pression montre une adsorption dans les micropores;

*Hystérésis H5*: adsorption dans un système mésoporeux ouverts mais partiellement bloqué.

**Conclusion :**

Cette étude bibliographique a montré que les argiles sont des matériaux complexes dont il existe de nombreuses familles classées en fonction de la nature de la composition de leurs feuillets élémentaires ainsi que de la façon dont ces feuillets s'empilent, ces matériaux jouent un rôle important aussi bien dans les applications traditionnelles qu'industrielles.

Cette étude a souligné aussi les avantages des surfactants, pour leurs utilisations dans les procédés industriels et surtout le domaine de la modification ou le pontage des argiles, et rappellent les caractéristiques structurales, ainsi que l'adsorption déjà connue sur les argiles.

Notre étude a été réalisée sur l'argile provenant de la zone Gharra, la commune Sidi Makhoulouf, a pour objectif d'étudier les propriétés d'adsorption de cette dernière, et les techniques de caractérisation de l'argile pontée au cours de ce travail.

Les techniques de caractérisation utilisées sont : FRX -DRX -BET.

## **II. 1. Appareillage :**

### **II. 1. 1 Centrifugation :**

La centrifugation est un procédé de séparation des composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut-être constituer soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide. Cette technique ne fait pas partie des opérations unitaires en génie chimique.

Les centrifugeuses utilisées à cette fin sont des machines tournant à grande vitesse afin d'imprimer une accélération importante à leur contenu. Elles permettent notamment d'accélérer la décantation de suspensions liquides ou la sédimentation de particules colloïdales.

L'essoreuse à salade en est l'exemple le plus commun : sous l'effet de la rotation, une accélération, ou force centrifuge, est appliquée à son contenu. Les feuilles de laitue sont retenues par les parois du panier perforé tandis que l'eau est éjectée au travers. Les corps denses sont ainsi séparés des corps plus légers. Ces appareils trouvent des applications technologiques et industrielles très variées en biologie, en dessiccation de boues, dans l'industrie nucléaire, en géotechnique, en métallurgie, ainsi que pour les tests et l'entraînement des astronautes et des pilotes militaires.



**Figure 1 :** Centrifugeuse marque SIGMA

- ❖ Cet appareil est destiné à une accélération, grâce à un mouvement de rotation. Elle permet notamment d'accélérer la décantation de mélanges liquides ou colloïdaux. L'essoreuse à salade en est une : sous l'effet de la rotation, une accélération, ou force centrifuge, est appliquée au leur contenu.

### **II. 1. 2. Diffraction des rayons X(DRX) :**

La **DRX** permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser autant que Possible la nature des structures cristallines, comme les minéraux argileux.



**Figure 2:** diffractomètre Empyrean, Malvern Panalytical

- ❖ Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X de longueur d'onde donnée ( $\lambda=1.5406$  nm) et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

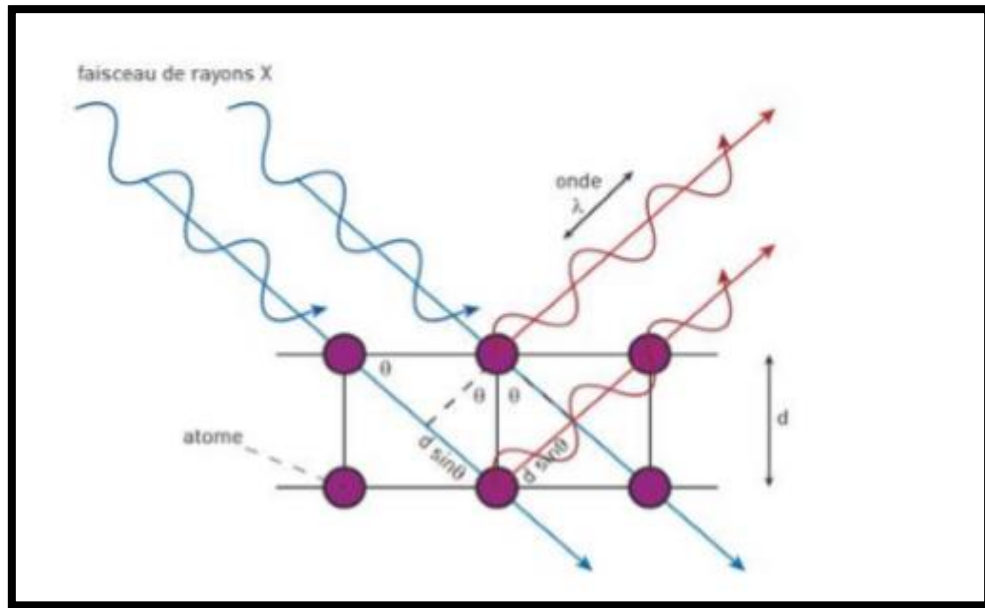
$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Où :

d: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs,

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X,

$\theta$  : L'angle de diffraction,



**Figure 3** : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X

Cette technique a été réalisée au sein du laboratoire de Diffraction des rayons X à PTAPC de Laghouat. Cette méthode permet d'avoir des renseignements sur les propriétés structurales (distance inter-foliaire, les phases existants). L'anticathode est en cuivre (raie Cu) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40KV, courant 40 mA).

### II. 1. 3. Analyseur de surface spécifique (BET) ; ASAP 2020 PLUS;( Brunauer - Emmet Teller) :

Est un analyseur d'adsorption hautes performances pour mesurer la surface spécifique la taille et le volume des pores des poudres et des matériaux mésoporeux.

#### ➤ Capacité de système :

- Préparation des échantillons 1 analyse, 2 ports de dégazages
- Système cryogène
- Capacité 3 litres Dewar, qui fournit jusqu'à 72 heures d'analyse sans surveillance
- Temps d'analyse temps illimité avec remplissage pendant l'analyse.



**Figure 4 :** Analyseur de surface spécifique (BET) micromeritics (ASAP2020)

➤ **Mesures texturales (méthode BET) :**

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation texturale des matériaux.

La surface spécifique a été déterminée selon la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition ( $-195^{\circ}\text{C}$ ).

Les molécules d'azote, de dimension connue, s'adsorbent à la surface du solide en formant une couche mono moléculaire. En déterminant le nombre de molécules nécessaires du matériau. Pour former la monocouche, on peut accéder à l'aire spécifique  $S(\text{m}^2/\text{g})$ . Les mesures texturales (les isothermes d'adsorption) sont effectuées à l'aide d'un appareil.

Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés sous vide secondaire pendant 120 minutes à  $120^{\circ}\text{C}$ . Nous avons appliqué la méthode conventionnelle BET avec un pouvoir couvrant de l'azote égal à  $-169.2^{\circ}\text{C}$ . Les isothermes sont obtenues à température de l'azote liquide.

Les surfaces BET ont été calculées dans le domaine ( $0.05 < P/P_0 < 0.35$ ).

➤ **Calcul de l'aire spécifique par la méthode BET :**

La surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) est calculée en utilisant la théorie de BRUNAUER, EMETT, TELLER (1938), connue sous le nom de transformée de BET.

L'équation BET s'écrit traditionnellement sous la forme :

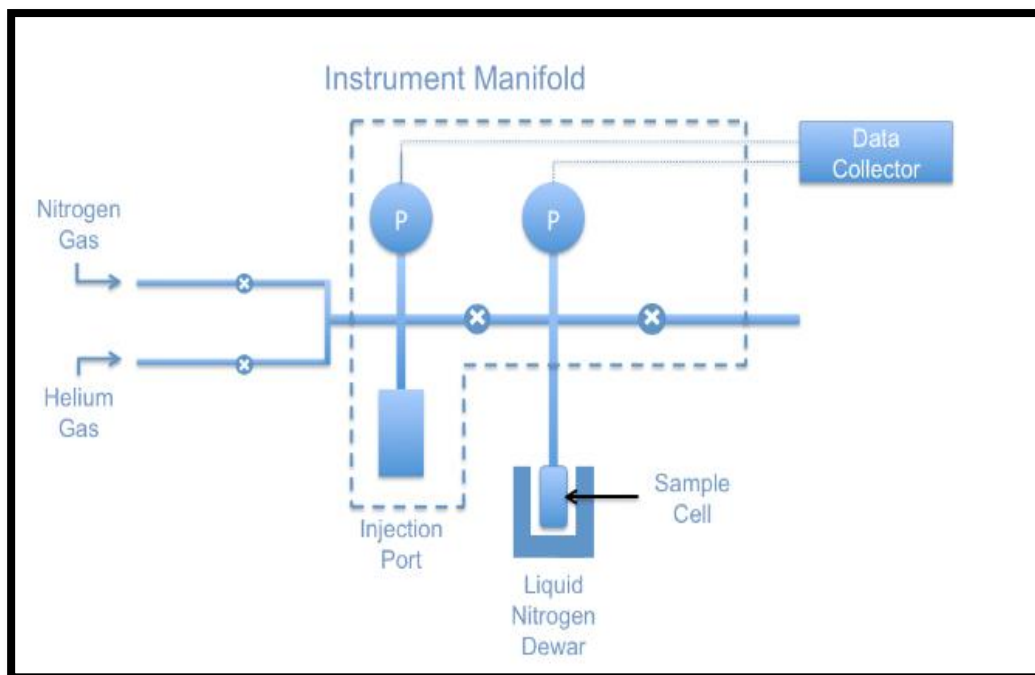
$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{P}{P_0}$$

Avec :

$V(\text{cm}^3/\text{g})$  : Représente le volume adsorbé la pression relative.

$V(\text{cm}^3/\text{g})$  : le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche mono moléculaire.

$C$  : la constante BET qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption.



**Figure 5 :** schéma représentant le principe de BET

**II. 1. 4. Analyse par fluorescence des rayons X (FRX) :**

L'analyse par fluorescence X ou FRX est une technique analytique permettant d'obtenir des analyses quantitatives élémentaires. L'échantillon est bombardé par des photons émis d'un tube à rayon X. Des électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors

éjectés. Il s'agit de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes de la matière ainsi ionisés par leur électron 'manquant' se trouvent en état instable. Les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable. Les électrons des couches plus externes supérieures comblent les couches internes insaturées, il s'agit de la phase d'émission (faisceau de rayon X secondaire émis). Cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome et pour chaque transition de chaque atome. Ces photons peuvent être détectés par un compteur (SSD « Silicon Drift Detector » ou diode Si-pin) qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie. Du flux de photons reçus, l'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante. Lorsque les photons sont traités séquentiellement, il s'agit d'une analyse dispersive énergie.

La spectrométrie par fluorescence X est une technique analytique non destructive.



**Figure 6** : analyse par fluorescence des rayons (XRF) S2 P

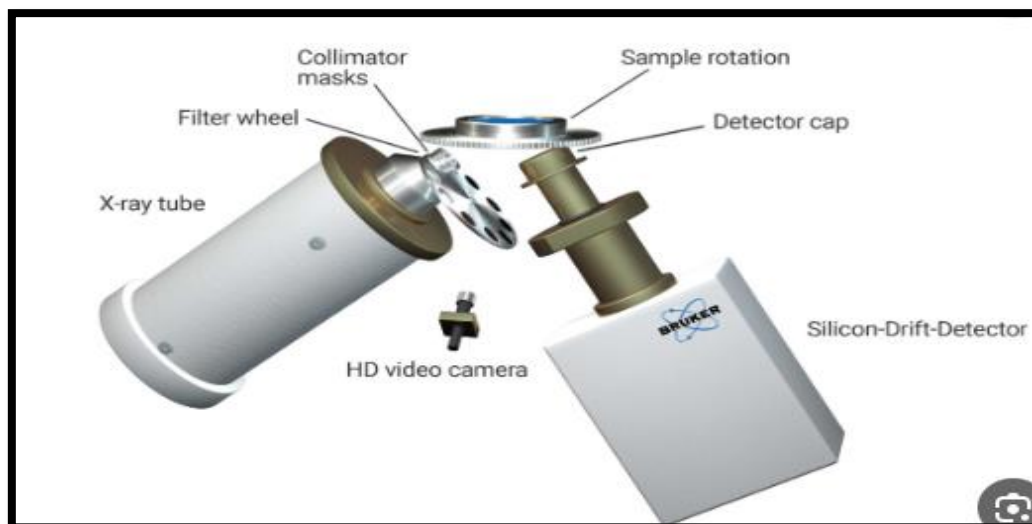


Figure 7 : Principe de FRX

▪ Autres appareillages :



Figure 8: Etuve memmert



Figure 9 : Balance OHAUS



Figure 10: FourXRF scientific



Figure 11 : Broyeur ROCKLABS



Figure 12 : Purificateur adrana

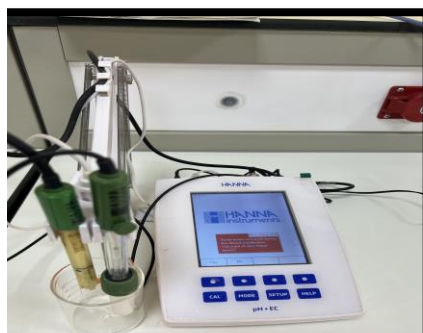


Figure 13 : pH mètre HANNA

## II. 2. Produits utilisés :

- Argile de la zone Gharra commune -Sidi Makhlouf - à Laghouat
- AlCl<sub>3</sub> (Sigma- Aldrich 99%)
- NaOH (SPECILAB)
- Eau pure  $\sigma = (0.05\mu\text{s/m})$

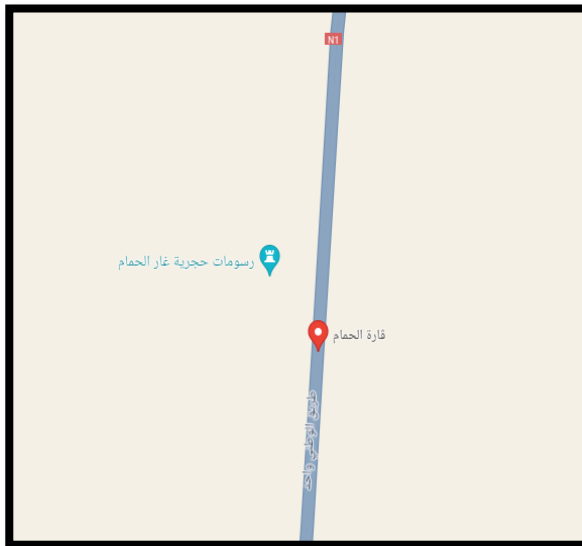


Figure 14 : Localisation de Gharra sidi makhlouf -Laghouat-

- ❖ Pour préparer une solution de AlCl<sub>3</sub> (0.5 M) pour un volume est égale 20ml

$$C = n/V = m/M \cdot V \rightarrow m = C \cdot M \cdot V$$

$$\text{On a: } M(\text{AlCl}_3) = 133.5 \text{ mol/l}$$

Donc :  $m = 0.5 \times 133.5 \times 0.02 = 1.34\text{g}$

- ❖ Pour préparer une solution de NaOH (0.225M) et volume est égale 300ml on utilise la même équation et on résulte que :

$$m = 0.225 \times 40 \times 0.3 = 2.7\text{g}$$

### II. 3. Méthode utilisée :

#### II. 3. 1. La sédimentation :

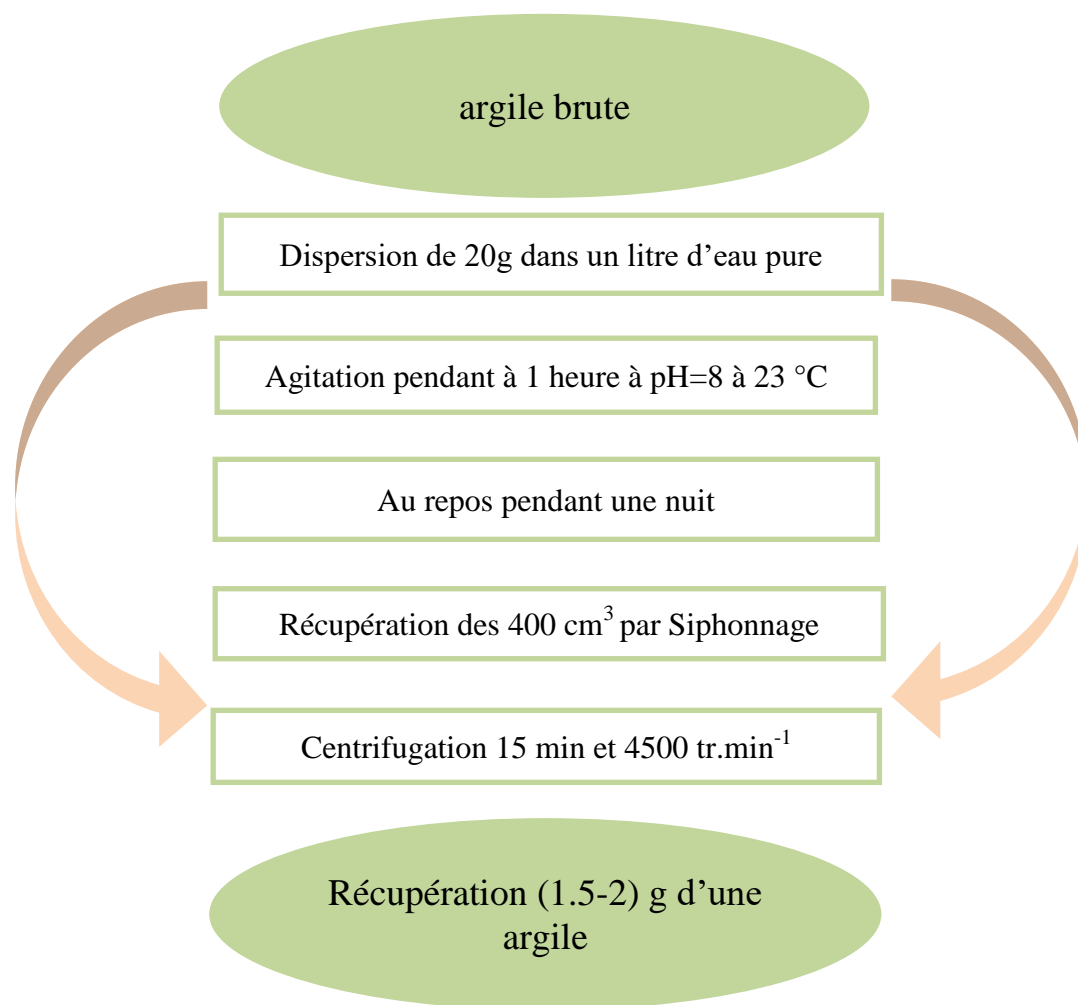
La sédimentation consiste à disperser entièrement 20g d'argile dans un litre d'eau pure. Dans le mélange ainsi créé, on maintient l'agitation pendant une heure, en maintenant le pH à 8

Afin de minimiser au maximum le phénomène de floculation.

Par la suite, on verse la suspension dans une éprouvette d'un litre à pied et on la laisse reposer. Pendant une nuit environ. Les particules de taille inférieure à  $2\mu\text{m}$  sont présentes dans les  $400\text{ cm}^3$  situés dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette. Leur prélèvement se fait par siphonnage. Lorsque les surnages apparaissent presque transparent. Enfin, on récupère le culot de la fraction fine de l'argile en utilisant une spatule après la centrifugation. De cette manière, les impuretés sont éliminées.



**Figure 15** : la sédimentation de l'argile préparée



**Figure 16 :** protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite brute

### II. 3. 2. La synthèse d'une argile pontée (à pilier) :

Une procédure expérimentale similaire à celle de Cheng et Yang a été utilisée pour la synthèse des argiles à pilier dans cette étude. Une argile a été utilisée comme matériau de départ : une Montmorillonite purifiée provenant de Gharra à Laghouat. Ces argiles ont été purifiées par la méthode de sédimentation.

Une solution de  $\text{AlCl}_3$  a été préparée à partir de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (strem chemical). Cette solution a ensuite été ajustée au rapport OH/Al souhaité en ajoutant une solution de NaOH. La solution oligomère ainsi obtenue a été vieillie pendant au moins 24 h à température ambiante sous agitation constante 400 tr/min, soit sur une plaque d'agitation. La solution a été mélangée jusqu'à qu'aucune précipitation ne se forme et qu'elle devienne limpide.

Une suspension d'argile à 1 % (en poids) a été préparée en ajoutant l'argile de départ à de l'eau pure. Cette suspension a été ajoutée à la solution oligomère à un rapport Al/argile de 10 mmol Al/g d'argile. Le pH de ce mélange a été ajusté à 3.62 ; et le tout a été agité

pendant au moins 12 h, et on va diviser le mélange en deux selon le rapport molaire OH / Al = 1 ; 2 en delà on a calculé les volumes que sont utilisés dans cette partie comme suite :

OH / Al =1 pour 1 g d'argile\_(pH =3.62)

V(Al) =20 ml

V(OH) =44.44 ml d'après les calculs précédents [n (OH) = n (Al)]

OH / Al =2 pour 1 g d'argile (pH = 5.77)

V(Al) =20 ml

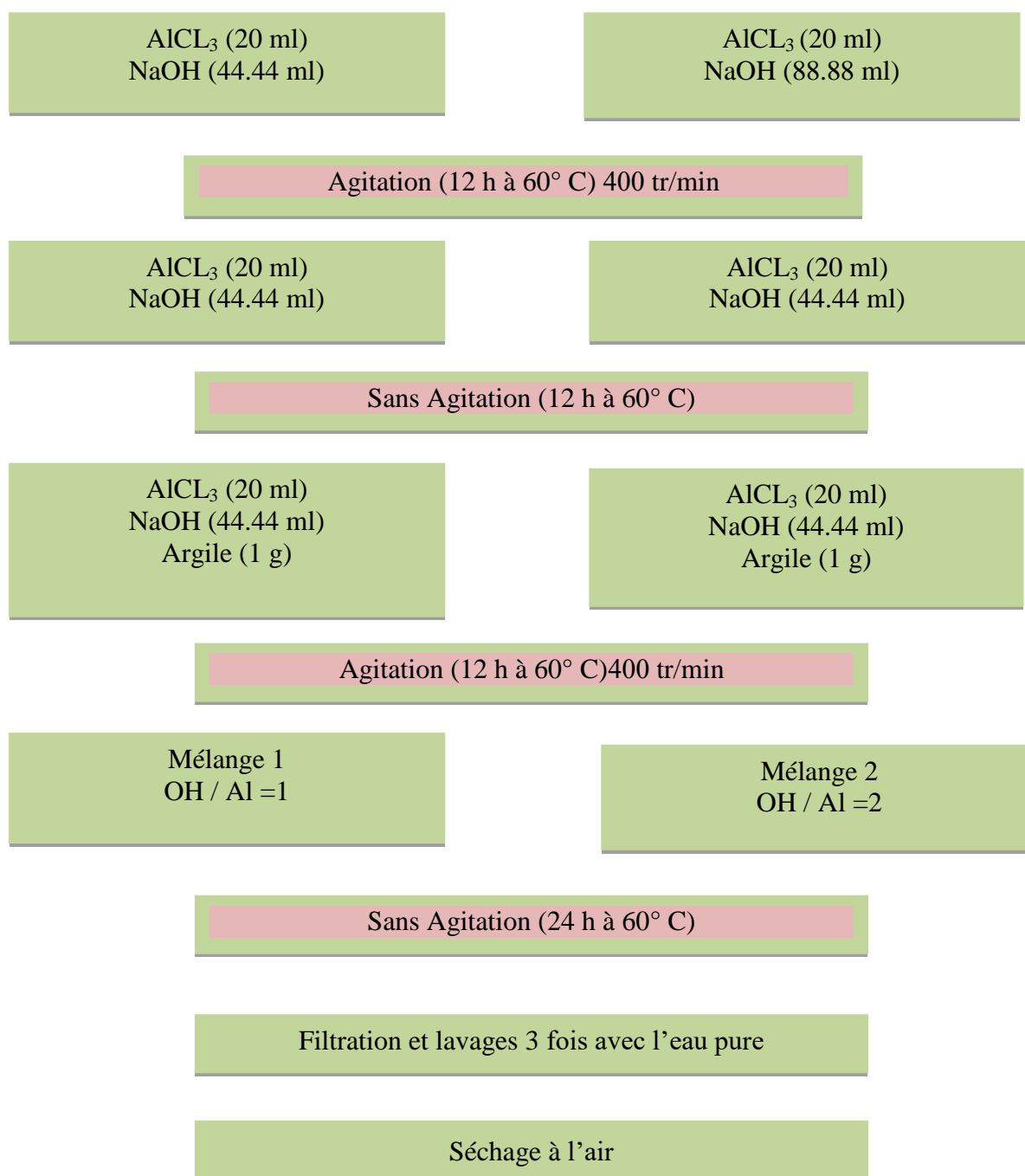
V(OH) =88.88 ml

La préparation consiste à doser la solution de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  avec la solution d'hydroxyde de sodium NaOH. La titration se fait par ajout goutte à goutte à un débit de 6 ml/min

sous une agitation 400 tr/min et une température de 60°C.

Les matériaux obtenus ont ensuite été filtrés et lavés jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chlorure (absence de précipitation). Les solides résultants ont été séchés pendant une nuit à 60°C dans une étuve conventionnelle, puis calcinés dans un four pendant 12 h. lors de l'étape finale de calcination, les cations oligomères intercalés ont été décomposés en piliers d'oxyde métallique [38].

Selon le protocole de pontage présentée dans la figure 17 ci dessus :



**Figure 17** : schéma représente le protocole utilisé par préparer l'argile pontée (23°C)

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter des résultats obtenus à partir des différentes caractérisations réalisées effectuées sur les échantillons utilisés dans cette étude. Chacune des études expérimentales a été réalisée en tenant compte de l'impact de certains paramètres physicochimiques (température de calcination à 350° C et à 550° C, ainsi que le rapport molaire OH/Al=1 ; 2) sur les propriétés structurales des argiles (microporosité,  $d_{001}$ , la surface spécifique, ...)

### III. 1. Caractérisation par (FRX) :

Les compositions chimiques qui sont déterminés par fluorescence X (FRX) ce sont :

**Tableau 5** : compositions chimiques de notre argile par fluorescence X (FRX)

Echantillon	Si (%)	Fe (%)	Al (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	V (%)	Mn (%)	Cl (%)	Sr (%)
Arg-Purifiée	39.2795	20.2375	16.8	14.0952	7.3982	1.4853	0.0940	0.1161	0.0000	0.0652
Arg-OH/AL-1	41.3977	20.4484	20.1	14.4595	0.2182	1.4985	0.0983	0.0656	0.0625	0.0463
Arg-OH/AL-2	37.9084	19.4912	21.7	13.7830	0.4608	1.4233	0.0937	0.0655	0.0520	0.0447

On remarque que le pourcentage d'Al augmente dans les deux échantillons avec des rapports molaires OH/Al = 1 ; 2 (les valeurs sont respectivement de 20.1 et 21.7) par rapport à l'argile pure (16.8) donc ce polymère entre dans la nouvelle composition de l'argile (formation des piliers en aluminium à l'espace interfoliaire). L'analyse chimique a également confirmé que la quantité de chlorure est négligeable en raison de la procédure de lavage des échantillons.

### III. 2. Caractérisation par (DRX) :

L'argile utilisée dans cette étude provenait de Gharra -sidi makhoul-Laghout

Dans la figure 1, on peut identifier les phases cristallisées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX). Qu'il montre que la nature de l'argile utilisé c'est un mélange de muscovite, illite et de quartz.

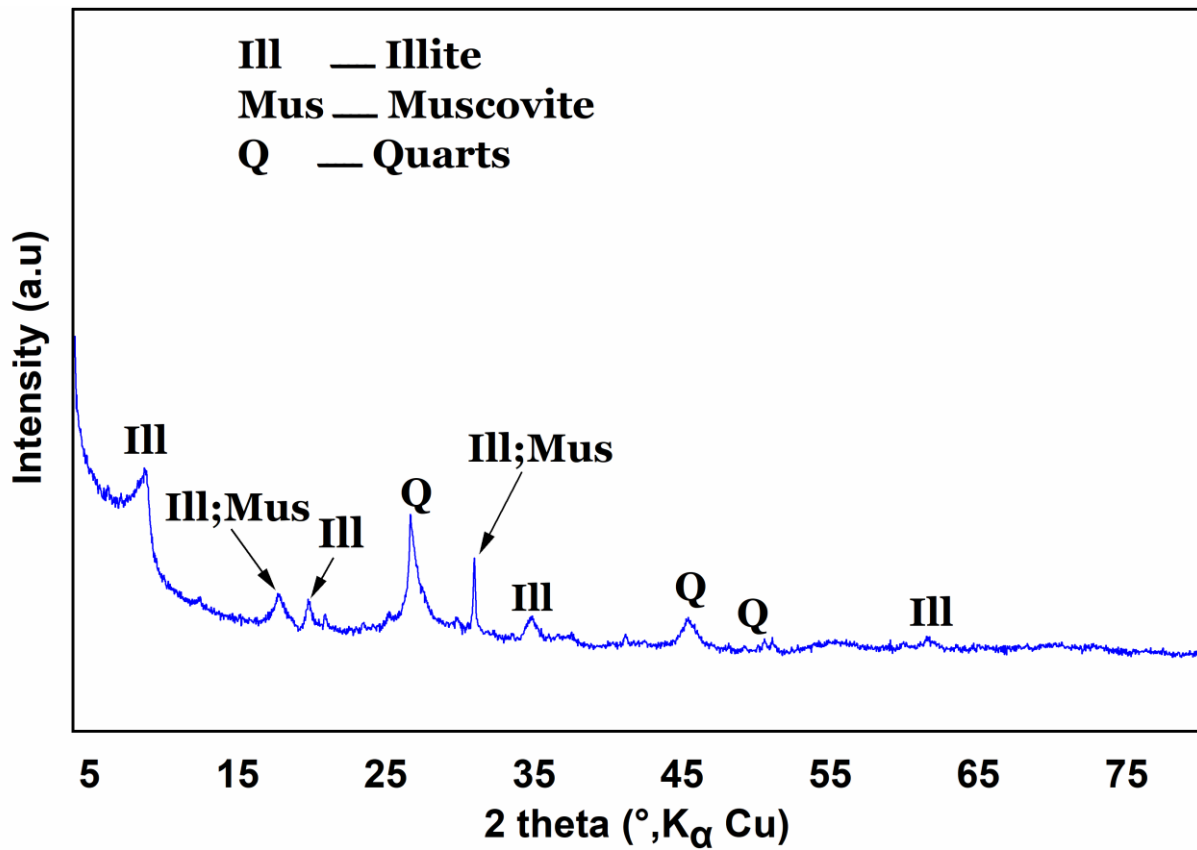


Figure 1 : Diffractogramme de l'argile purifiée

Le spectre DRX de l'argile montre une réflexion basale à 10.676 Å avec un angle de réflexion de 8.275°. Cette dernière indique que l'argile est partiellement hydratée à température ambiante [37].

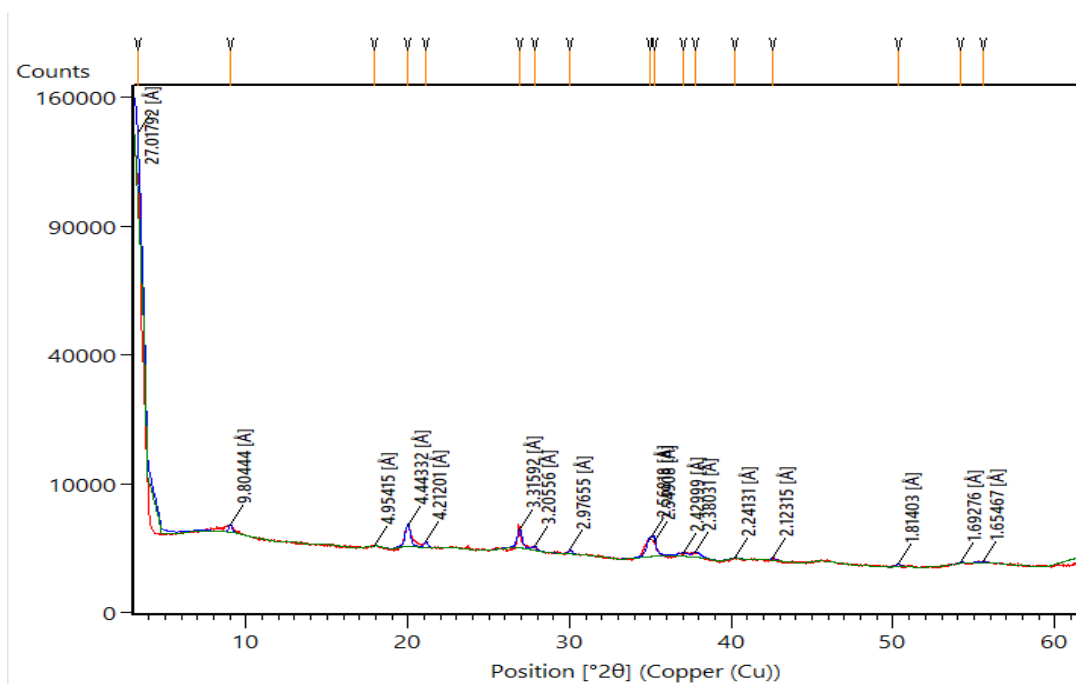


Figure 2 : Diffractogramme de Arg-OH/Al-1

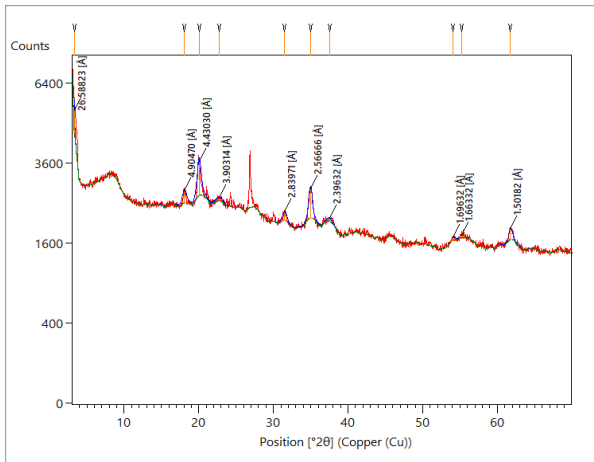


Figure 3 : diffractogramme de Arg-OH/Al-1 à 350°C

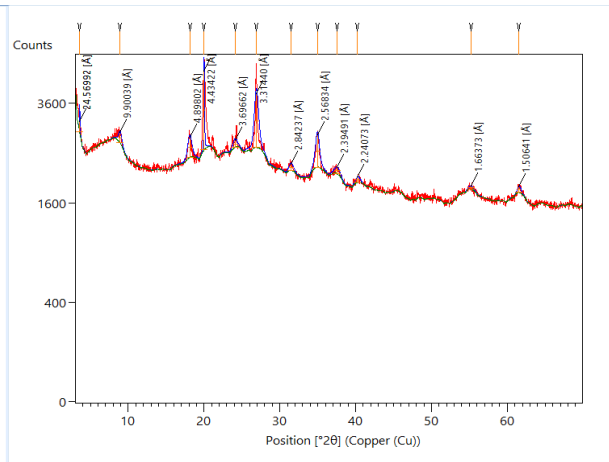


Figure 4 : diffractogramme de Arg-OH/Al-1 à 550°C

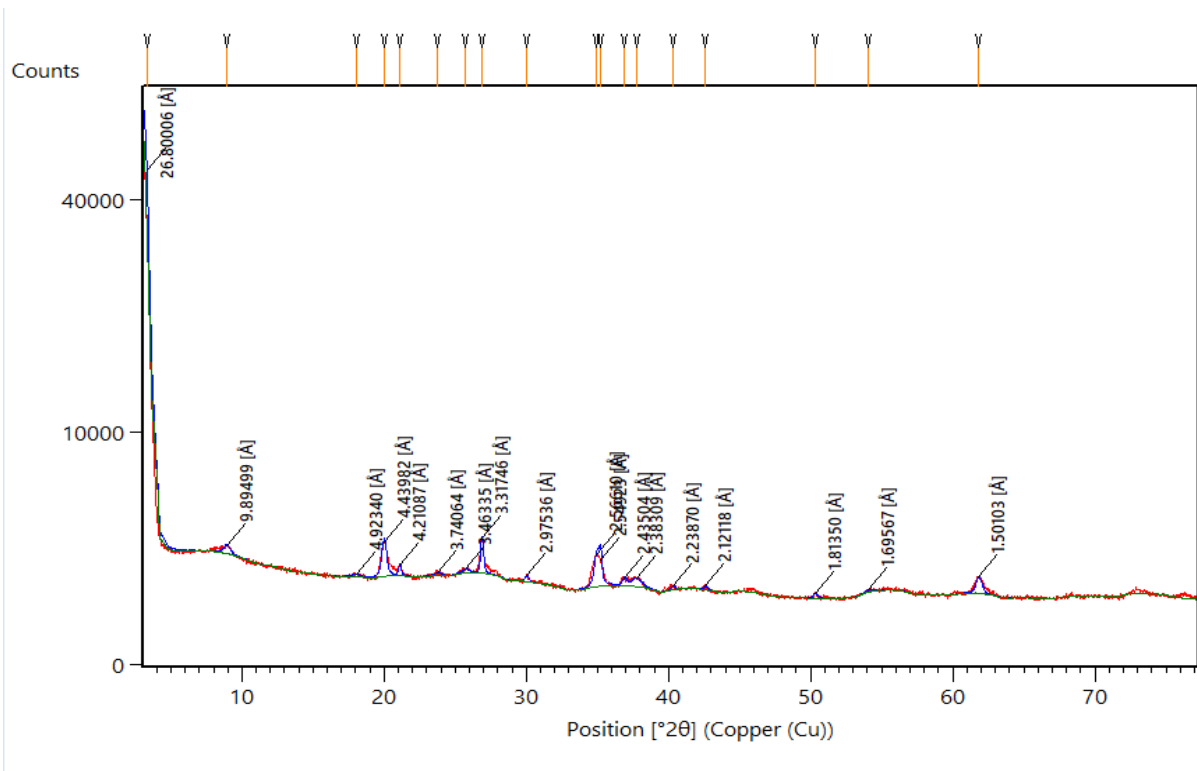
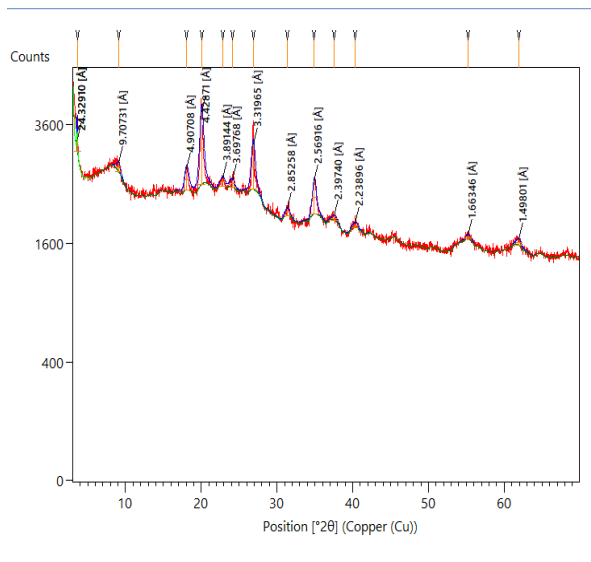
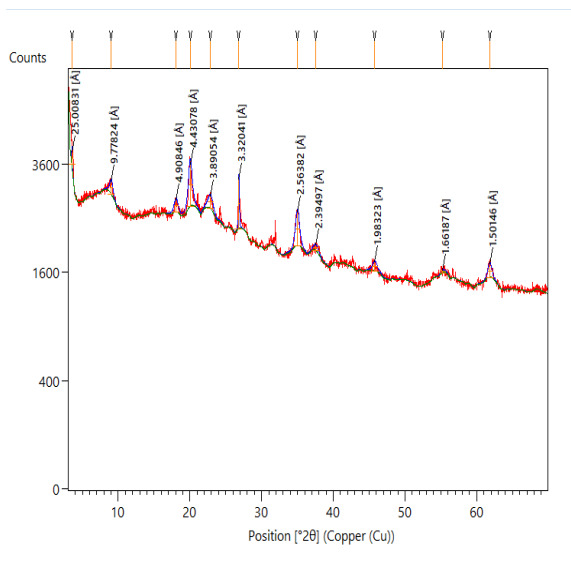


Figure 5 : Diffractogramme de Arg-OH/Al-2



**Figure 6 :** diffractogramme de Arg-OH/Al-2 à 350°C **Figure 7 :** diffractogramme de Arg-OH/Al-2 à 550°C

Dans les illustrations 2(Arg-OH/Al-1) et 5(Arg-OH/Al-2), on constatera une augmentation de la valeur de  $d_{001}$  est égale à 27.017 et 26.80 Å, respectivement, c'est indiqué qu'il y a une formation des piliers qui sont modifiés la microporosité de notre argile [26]. Les résultats sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 6 :** les valeurs de  $d_{001}$  par apport à les échantillons préparés

Echantillon	$d_{001}$ (Å)
Arg-purifié	10.676
Arg-OH/Al-1	27.017
Arg-OH/Al-2	26.800

Les spectres DRX ont été collectés pour les argiles pontées et calcinées à 350° et 550°C à des espacements basaux respectivement sont présentées sur les figures suivantes :

Figure 3- 4- 6 et 7.

Les espacements basaux ( $d_{001}$ ) correspondant au maximum par apport des variables ajustés des échantillons sont donnés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 7** : les valeurs de  $d_{001}$  par apport à température de calcination et de rapport molaire :

N°	Échantillon	Température de calcination (°C)	$d_{001}$ (Å)
1	Arg-OH/Al-1	350	26.588
2	Arg-OH/Al-2	550	24.569
3	Arg-OH/Al-1	350	25.008
4	Arg-OH/Al-2	550	24.329

On remarque qu'il y a un changement de valeur de  $d_{001}$  par apport à température de calcination. Les échantillons 01-02-03-04 ceux-ci correspondent à des espacements basaux de porte de 26.588, 24.569, 25.008 et 24.329 (Å), respectivement. La légère diminution de l'espacement basal est attribuée à la déshydroxylation des cations Al intercalés [38].

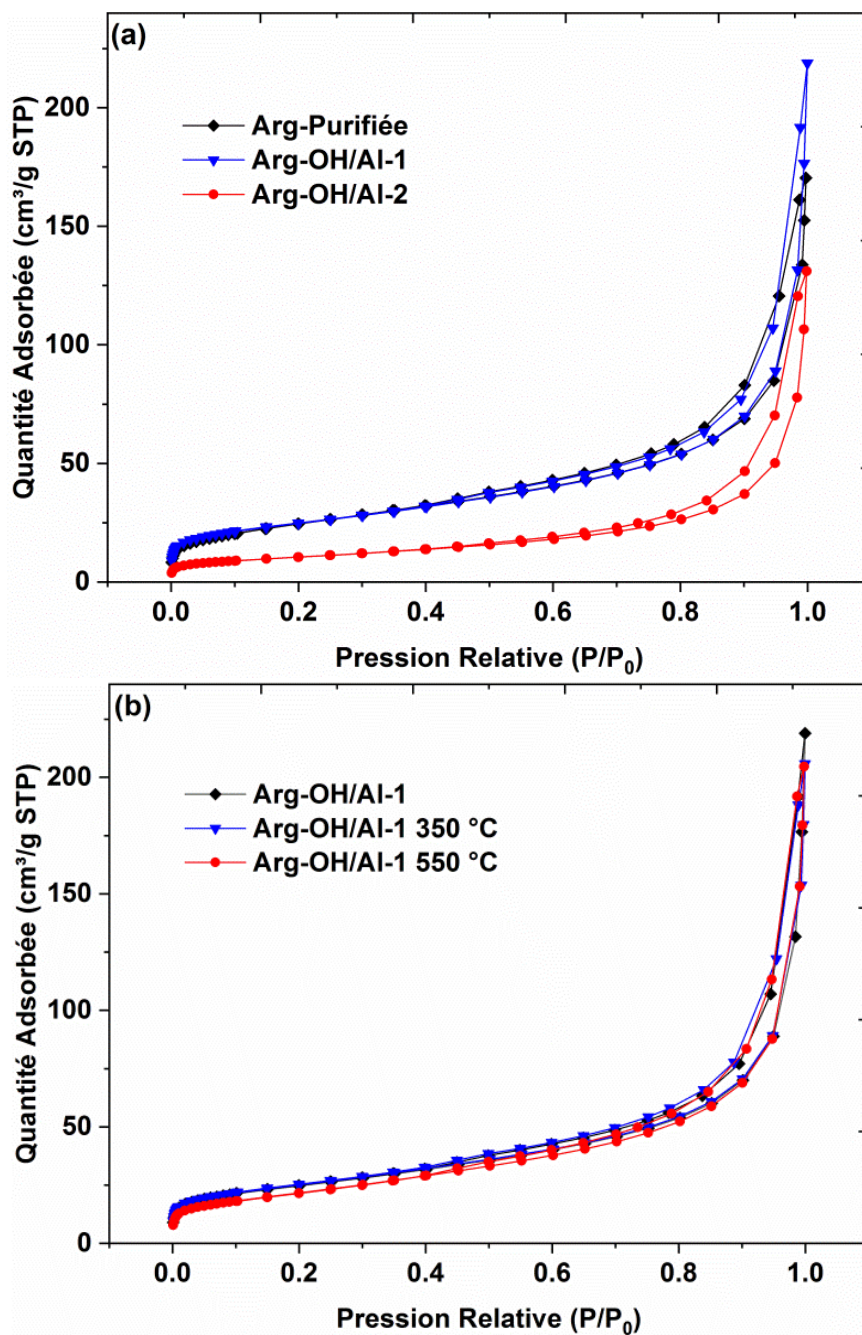
Le rôle de la calcination est la recristallisation des défauts structurales et de l'amorphe.

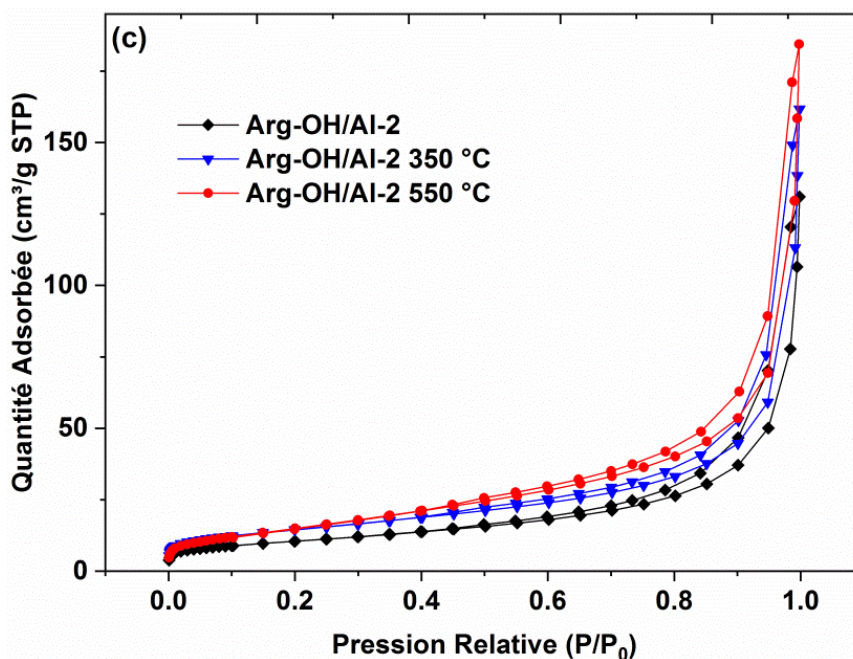
### III. 3. Caractérisation par (BET) :

L'identification de la nature de l'isotherme d'adsorption et la mesure de la distance entre les feuillets de l'argile changeante.

La figure 31 représente les isothermes d'adsorption-désorption  $N_2$  des échantillons d'argile, qui ressemblent à un isotherme de type IV de la classification IUPAC [32] ; [39] avec hystérèse H4, typique de porosité entre plaques parallèles. En comparant les isothermes Arg-Purifiée et Arg-OH/AL-1, il est évident que les surfaces sont équivalentes et que la contribution au volume poros total est plus élevée dans Arg-OH/Al-2, où les micropores sont plus grands (hysteresis zone) [40].

Les figures 31-a et 31-b montrent les isothermes d'adsorption et de désorption du  $N_2$  des argiles calcinées. Arg-OH/Al-2 est plus affecté dans la zone microporeuse, alors les piliers de ce support (avec une augmentation de la température de calcination) permettent une meilleure diffusion [41]. Ce fait renforce l'idée de la présence de différents piliers, ce qui concorde avec les études de calcination.





**Figure 31 :** Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des échantillons : (a) Argile purifiée et deux argiles à Pilier, (b) Arg-OH/Al-1 avant et après la calcination, (c) Arg-OH/Al-2 avant et après la Calcination.

La surface des argiles à piliers a été déterminée à l'aide de l'équation BET et de l'équation de Langmuir pour des données isothermes comprises entre  $0,05 < P/P_0 < 0,2$ . Bien que la surface BET soit la plus couramment rapportée, il a été suggéré que l'équation de Langmuir qui suppose une couverture monocouche est plus appropriée pour les solides microporeux que l'équation BET qui suppose une couverture multicouche [41].

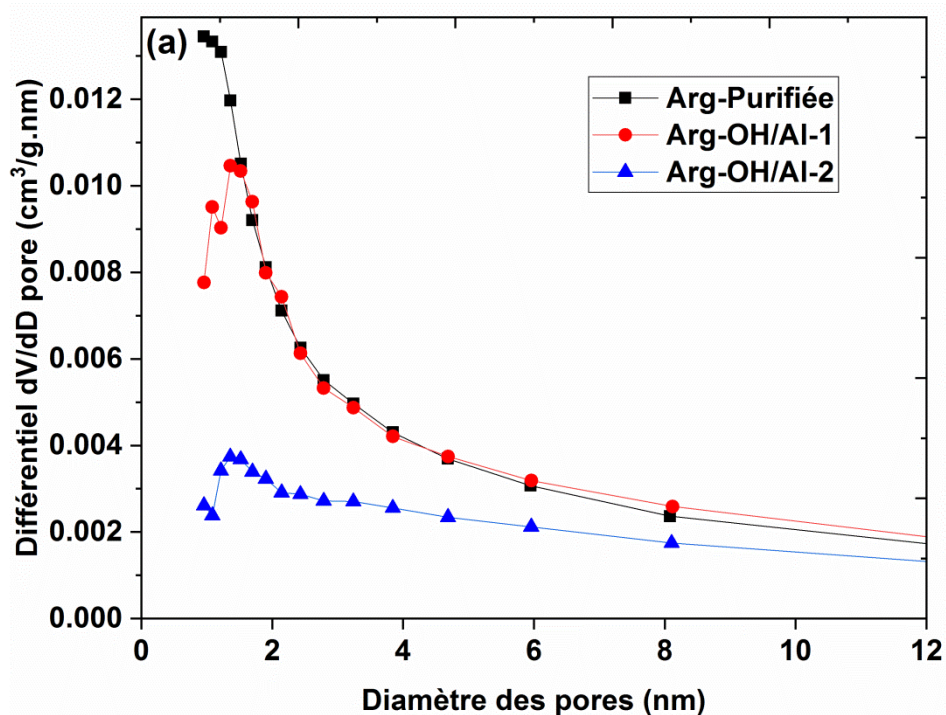
Les résultats pour les deux sont donnés dans le tableau 4.

Pour les argiles préparées en utilisant la solution OH/Al=1, la surface spécifique n'a pas été affectée de manière significative par le pH ou la température de calcination.

Pour les échantillons Arg-OH/Al-2, la surface spécifique avait tendance à être la plus basse pour les argiles préparées en utilisant la solution Arg-OH/Al-1. Cependant, les échantillons Arg-OH/Al-2 calcinés à 350°C avaient des surfaces spécifiques inférieures à celles calcinées à 550°C.

Tableau 8: Propriétés physiques des surfaces :

	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Langmuir surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Total pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Average Particle Size (nm)
Arg-Purifiée	89.38	363.80	0.20	67.13
Arg-OH/Al-1	87.88	370.39	0.23	68.27
Arg-OH/Al-2	37.63	193.32	0.14	159.66
Arg-OH/Al-1 350	88.86	376.30	0.14	67.52
Arg-OH/Al-1 550	78.58	372.18	0.14	76.35
Arg-OH/Al-2 350	52.07	242.95	0.09	115.22
Arg-OH/Al-2 550	56.27	304.13	0.11	106.62



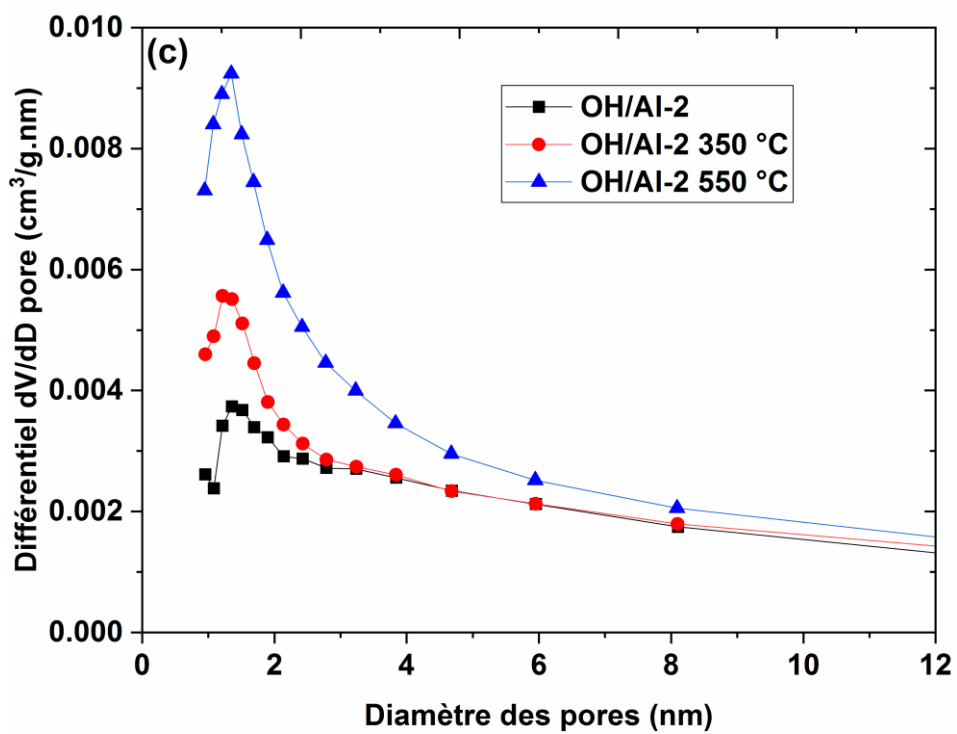
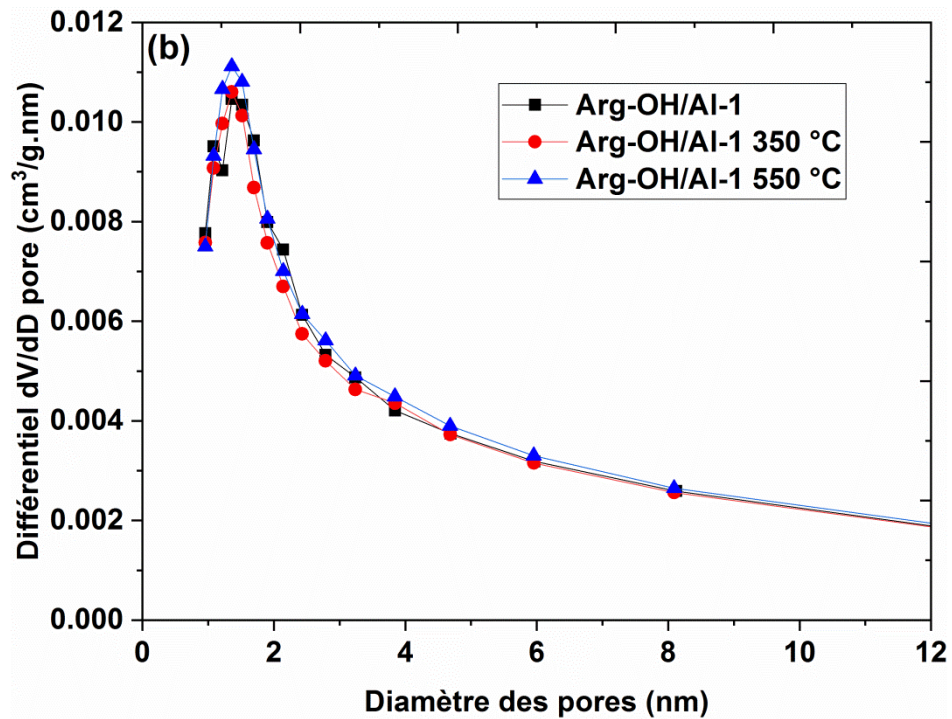


Figure 32 : Distributions de taille de micropores pour les échantillons: (a) Argile purifiée et deux argile à pilier, (b) Arg-OH/Al-1 avant et après la calcination, (c) Arg-OH/Al-2 avant et après la calcination.

**Distribution de la taille des micropores :**

Les distributions de taille de micropores pour les argiles à piliers sont présentées sur la figure 32. En général, tous les matériaux contenaient des distributions de tailles de pores étroites et symétriques. Toutes les argiles à piliers contenaient une distribution monomodale de la taille des pores.

Le tableau 5 montre le diamètre des pores pour les types des argiles étudiés. Les valeurs du tableau indiquent que L'effet de la température de calcination sur le diamètre des pores semble être évident pour tous les échantillons à 350 °C, où le diamètre des pores diminue de 1,36 à 1,22 nm, tandis que la calcination à 550 °C augmente le rayon des pores de 1,22 à 1,36 nm.

**Tableau 9 :** Diamètre des pores des argiles étudiés :

Argile	Purifiée	OH/Al-1	OH/Al-2	OH/Al-1 350	OH/Al-1 550	OH/Al-2 350	OH/Al-2 550
Diameter des pores (nm)	/	1.36	1.36	1.22	1.36	1.22	1.35

## **Conclusion**

Deux argiles microporeuses, appelées Argiles à piliers sont Arg-OH/Al-1 et Arg-OH/Al-2, ont été obtenues à partir d'une argile naturelle à faible porosité.

Arg-OH/Al-1 et Arg-OH/Al-2 ont été synthétisés par deux méthodes à partir de deux solutions avec la relation OH/Al=1 et OH/Al=2, respectivement. Après leur caractérisation, on a trouvé des valeurs convergentes de  $d_{001}$ , mais leur acidité est différente, donc les composés d'Al formant les piliers sont différents. Arg-OH/Al-2 a diminué de deux fois sa surface spécifique (de 363.80 à 193.32 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et à un taux supérieur à deux fois sa distance basale  $d_{001}$  (de 10.676 à 26.800 Å), par rapport au matériau initial. Arg-OH/Al-1 sont stables dans leur surface spécifique dans une plage de températures atteignant 550°C.

Le matériau, dénommé Arg-OH/Al-2, présente une meilleure variation dans la région microporeuse après la calcination, il convient donc à l'adsorption et à la catalyse.

**Références :-**

- [1] **Tessier**. Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la rehumectation, (1984). P33-34.
- [2] **U.Hofmann**, k.Endell, d.Wilm, Kristallstruktur and Quellung von Montmorillonite. J. Zeitschrift für Kristallographie 86 (1933) 340-348. Neering Journal 70(1998) 115-124.
- [3] **Le Pluart**. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [4] **S. Cailler**, S.Henin, M.Pautureau. Mineralogie des argiles, structure et propriétés physico-chimique, 2eme edition, (1982).p 11
- [5] **Pons**. C.H. Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (1980).
- [6] **Cases J.M**, Cunin P, Grillet Y, Poinson C, Yvon J. Methodes of analyzing morphology of kaolinites: Relations between crystallographic and morphological properties, Clay Minerals, 21 (1986) ,55-68
- [7] **Grim R.E**. Clay Mineralogy. Science 135, no. 3507 (1962):890
- [8] **Velde B**. Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment, Springer (1995)
- [9] **Eslinger E**, Peaver D. Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [10] **Gherardi B**. Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans (1998).
- [11] **Touret O**, Pons C.H, Tessier D. and Tardy Y. Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg<sup>2+</sup> aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals 25 (1990) 217-233
- [12] **Pusch R**. Mineral. Water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite. Canadian Geotechnical Journal 19, no. 3 (1982) 381-387
- [13] **Ben Brahim J.**, Armagan N., Besson G. and Tchoubar C. Méthode diffractométrique de caractérisation des états d'hydratation des smectites. Stabilité relative des couches d'eau insérées. Clay Minerals 21 (1986): 111-124
- [14] **Ghayaza Meriem**. Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Thèse de doctorat, école doctorale sciences et technologies. Université d'Orléans (2012)

- [15] **R.C. Reynolds**, D.M. Moore. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford University Press, (1997)
- [16] **F. Bultel**. Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement de revêtements des tunnels. Thèse de doctorat, Ecole nationale des Ponts et Chaussées, (2001).
- [17] **Jozja.N.** Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat. Université d'Orléans (2003).
- [18] **L. Ait saadi**. Méthodologie de contrôle de l'homogénéité et de la perméabilité des barrières argileuses, Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon (2003).
- [19] **G. Celso**, J.Velho et c. Ramirez, minerais industriels. Geologia, propriedades, tratamentos, aplicaçoes, especificaçoes, produçoes e mercados, Ed.Univd'Aveiro (1998) 59.
- [20] **Luckham**, P. F; and S. Rossi. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Adv,Colloid Interface Science*,82(1999)43–92.
- [21] \***M. W. Lertwimolnun**. Réalisation de nanocomposites Polypropylène/argile par extrusion Bivis, Thèse de doctorat, l'Ecole des Mines de Paris,(2006).p23.
- [22] \***Barama Siham**. Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane, thèse de doctorat, université houari Boumediene(2011).
- [23] \***Brindley G.W.** and Moll W.F. Complexes of natural and synthetic Ca-montmorillonites with fatty acids (clay organic studies-IX). *American Mineralogist* 50 (1965): 1355-1370.
- [24] **O. Lahodny-Sarc** , H. Khalaf. Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays. *Applied Clay Science* 8 (1994) 405-415.
- [25] \***Lagaly G.**, Ogawa M. and Dékány I. Clay mineral organic interactions. In: *Handbook of clay science* (**Bergaya F.**, Theng B.K.G. and Lagaly G.). Elsevier, Amsterdam. (2006): 309-378.
- [26] \***O. Bouras**. Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse Doctorat, Université Limoges (2003).
- [27] **O. Bakhti-Mohammedi**, S. Baramaa, C. Dupeyrat-Batiot , M. Capron , E. Bordes-Richard. Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane. *Catalysis Today* 141 (2009) 385–392.
- [28] **V. Lenoble**, Omar Bouras, V´eronique Deluchat, Bernard Serpaud, and Jean-Claude Bollingerl. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 255, 52–58 (2002).

- [29] **BABAA**, M. R. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1. (2004).
- [29] **AGGUINI**, A. DJEBRI. Etude de l'adsorption des anions Cl<sup>-</sup> : Contribution au prétraitement d'une eau salée. USTHB Alger. (2011).
- [30] **DJAB**, M. Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium Applications à l'adsorption d'un colorant textile (orange Téton), Mémoire de master, Université de Tlemcen. (2012).
- [31] **SEDIRA**, N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de doctorat, Université de Souk Ahras. (2013).
- [32] **KLOUTSE AYEVIDE**, F. Caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène. Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières. (2015).
- [33] **Grim r.E.** (1953)- Clay mineralogy, Édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres), et références incluses.
- [34] **Ben Rhaïem H.** (1999) –Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II, 262 p.
- [35] **Shackelford C. D.**, Craig H., Benson C. H., Katsumi T. , Edil T. B., Lin L. (2000)– Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. Elsevier Science, 18, 133161
- [36] **Egloffstein T. A.** (2001)- Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. Geotextiles and Geomembranes, Vol. 19, Iss.7, p. 427-444.
- [37] **L. Cheng**, R.T. Yang, Microporous Mater. 8 (1977) 177
- [38] N.D. Hutson, M.J. Hoekstra, R.T. Yang \* Department of Chemical Engineering, University of Michigan, 2300 Hayward Street, Ann Arbor, MI 48109, USA Received 12 September 1998; accepted 21 November 1998
- [39] **R. El Haouti**, H. Ouachtak, A. El Guerdaoui, A. Amedlous, E. Amaterz, R. Haounati, A.A. Addi, F. Akbal, N. El Alem, M.L. Taha, Cationic dyes adsorption by Na-Montmorillonite Nano Clay: Experimental study combined with a theoretical investigation using DFT-based descriptors and molecular dynamics simulations, J. Mol. Liq. 290 (2019) 111139. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111139>.
- [40] **M. Thommes**, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the

evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

- [41] **N.D. Hutson**, M.J. Hoekstra, R.T. Yang, Control of microporosity of Al O<sub>3</sub>-pillared clays : effect of pH , calcination temperature and clay cation exchange capacity, 28 (1999) 447–459.