

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE IBN KHALDOUN DE TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DES SCIENCES EXCACES



MEMOIRE

Présenté en vue d'obtenir le diplôme de

MAGISTER

Spécialité : **CHIMIE**

Option : **SOLIDES DIVISES**

Thème

STOCKAGE DE L'ENERGIE THERMIQUE PAR LA MONTMORILLONITE DE MAGHNA

Présenté par

BOUNOUA Djelloul

Soutenu le 24 /12/2007



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE IBN KHALDOUN DE TIARET
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DES SCIENCES EXCACTES

MEMOIRE

Présenté en vue d'obtenir le diplôme de

MAGISTER

Spécialité : **CHIMIE**

Option : **SOLIDES DIVISES**

Thème

STOCKAGE DE L'ENERGIE THERMIQUE PAR LA MONTMORILLONITE DE MAGHNA

Présenté par

BOUNOUA Djelloul

Sous la direction de **M. HAOUZI Ahmed**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Président : **M. RAHMOUNI. M.** Professeur à l'université IBN KHALDOUN - Tiaret

Rapporteur : **M. HAOUZI. A.** Professeur à l'université IBN KHALDOUN - Tiaret

Examineurs :

M. BELARBI. H. Professeur à l'université IBN KHALDOUN - Tiaret
M. SASSI. A. Chargé de cours à l'université IBN KHALDOUN - Tiaret

Soutenu le 24/12/2007

Dédicaces

Dédicaces

A la mémoire de mon père

A ma chère mère

A mes frères et sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Remerciement

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à toutes celles et tous ceux qui m'ont aidé dans la préparation de cette thèse.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de synthèse et catalyse (LSCT) de l'université IBN KHALDOUN de Tiaret sous la direction de Monsieur le professeur **Haouzi.A***

*J'exprime ma reconnaissance à l'égard de Monsieur-**Haouzi.A** professeur à la faculté des sciences et sciences de l'ingénieur de l'université IBN KHALDOUN de Tiaret, pour ses conseils, ses encouragements, j'ai été extrêmement content d'avoir pu profiter, de sa grande culture scientifique. Je tiens encore une fois à lui adresser ma profonde reconnaissance, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.*

*Je remercie Monsieur **Rahmouni.M** professeur à l'université IBN KHALDOUN de Tiaret, et le directeur de laboratoire synthèse et catalyse (LSCT), Je lui adresse mes premiers remerciements, d'abord d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.*

*Je remercie Monsieur **Belarbi.H** professeur à l'université IBN KHALDOUN de Tiaret Un GRAND merci d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Je remercie Monsieur **Sassi.A** docteur à l'université IBN KHALDOUN de Tiaret pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au jury de ce mémoire, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Je ne saurais oublier dans ces remerciements, Messieurs **Belhakem.M** université de Mostaganem, **Saadi.H** université de Msila, **Halifa .B** université de Laghouat, **Mme Douladj***

*université de Beb Zouar, **Baghdadi.R** et **Ait Hammou.B** de l'université de Tiaret, ainsi que les membres du laboratoire de synthèse et catalyse (LSCT) .*

Mes remerciements vont également à Khelifa.M, Bridja.M **et** Braik.A **laboratoire CACQE de Tiaret,** Gelaadrousse.A **Laboratoire de ADE de Tiaret.**

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout

le personnel du laboratoire de chimie ainsi que le laboratoire de physique (Département de Sciences Exactes)et du laboratoire de tronc commun de Biologie de l'université Ibn Khaldoun Tiaret, de m'avoir aidé à la réalisation d'une partie de ce travail.

Je remercie également et tout particulièrement mes meilleurs amis.

Et à tous qui ont participé de près ou de loin.

Et un grand bisou, quand même à ma famille

A tous je dis encore Merci.

Résumé

Résumé :

La montmorillonite de Maghnia a été échangée par le sodium et le calcium en vue de l'utiliser pour le stockage d'énergie thermique. Les études nous ont conduit à utiliser l'isotherme d'adsorption, la spectroscopie (IR) et l'analyse thermique micro-calorimétrie (DSC). Les échantillons soumis à différentes température de pré séchage à l'air , 125, 160, 200 et 250 °C sont ensuite saturés par la vapeur d'eau. A la température de pré séchage 200°C, les capacités d'adsorption sont respectivement 0.4681 et 0.2582 g H₂O /g d'argile sèche pour les montmorillonites sodique et calcique. Les énergies stockées étant 410 et 184 j/g. La montmorillonite sodique peut être considérée comme matériau de stockage d'énergie thermique.

Mots clés :

Argile , Montmorillonites, Stockage d'énergie, Hydratation-déshydratation, Isotherme d'adsorption, IR , DSC.

خلاصة:

طين مغنية نوع المونتموريونت تم تشبييعها بالصوديوم والكالسيوم لتحويلها ذات خاصية أحادية الشوارد وذلك لغرض استعمالها بنجاعة في تخزين الطاقة الحرارية.

تقود الدراسات إلى استعمال الإدمصاص في درجة حرارة ثابتة l'isotherme d'adsorption ، تقنية أشعة فوق الحمراء IR ، التحليل الحراري ميكرو حرارية DSC. ثم تعريض العينات إلى التسخين الحراري تحت درجات مختلفة، الهواء، **125**، **160**، **200** و **250**°م وبعدها تم تشبييعها ببخار الماء.

عند درجة الحرارة **200**°م بلغت سعة الإدمصاص (**0.4618** و **0.2582** غرام ماء/ غرام طين جافة) للطين المشبعة بالصوديوم والكالسيوم على التوالي. الطاقة المخزنة المتحصل عليها (**410** و **184** جول/غرام).

يمكن اعتبار المونتموريونيت المشبع بالصوديوم كمادة من المواد المستعملة بنجاعة في تخزين الطاقة الحرارية.

الكلمات الجوهرية:

الطين، المونتموريونيت، تخزين الطاقة، الاماهة/التجفيف، الإدمصاص تحت درجة حرارة ثابتة، الأشعة فوق الحمراء، التحليل الحراري ميكرو-حرارية (DSC) .

Abstract:

Maghnia montmorillonite was exchanged by Sodium and calcium and investigated as an energy storage material. The study was conducted through the adsorption isotherms, infrared (IR) spectroscopic and differential scanning calorimetry (DSC). The clay systems were subjected to different preheating temperature air , 125, 160, 200 and 250°C, before subjecting the clay to the adsorption process carried out. The adsorptive capacities of Na-Mont and Ca-Mont are 0.4681 and 0.2582 g H₂O/g of dry clay at the 200°C preheated temperature. The stored energies being 410 and 184 j/g respectively when the clay preheated to 200°C, the Na-Mont could be considered as thermal energy storage material.

Key words:

Clay , Montmorillonite , Energy storage, Hydration - Dehydration, adsorption isotherm, IR, DSC.

Sommaire

Sommaire

Introduction.....

Chapitre I	Argiles et propriétés thermiques des sols .
-------------------	--

<i>I.1. Généralités sur les argiles</i>	04
<i>I.1.1. Définition</i>	04
I.1.2. Méthodes d'obtention	05
I.1.2. a) Matériaux d'origine naturelle	05
I.1.2. b) Voies de synthèse	06
I.1.3. Classification des argiles	06
I.1.4. Les applications des matières argileuses :	07
I.2. Les smectites	09
I.2.1. Description de la structure feuilletée et des substitutions possibles	09
I.2.2. Classification des smectites	10
I.2.3. Formule des smectites	12
I.3. Les Montmorillonites	12
<i>I.3.1. Composition des feuillets</i>	12
I.3.2. Formule de la montmorillonite	13
<i>I.3.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire</i>	13
I.3.4. Propriétés des argiles montmorillonitiques	14
I.3.4.1. Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC)..	14
I.3.4.2. L'hydratation des argiles	14
I.3.4.3. L'adsorption	18

I.4. Propriétés thermiques des sols	19
I.4.1. Stockage d'énergie solaire thermique	22
I.4.2. Stockage direct de la chaleur dans le sol	22
I.4.2.1. Stockage dans un sol sec	22
I.4.2.2. Stockage dans un sol avec présence d'eau	23

Chapitre II

Techniques expérimentales .

II.1. Introduction	25
II.2. Diffraction des rayons X (DRX)	26
II.2.1. Principe	26
II.2.2. Diffraction des Rayons X en Réflexion (DRX-R)	27
II.2.3. DRX et cristallinité des minéraux	28
II.2.4. <i>Rayons X des Montmorillonites</i>	28
II.3. La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	30
II.3.1. Introduction	30
II.3.2. Principe	31
II.3.3. Théorie Vibrationnelle	32
II.3.3.1. Vibration des molécules polyatomiques	34
II.3.3.2. La vibration d'élongation des liaisons O-H	34
II.3.4. Description d'un spectromètre IRTF	35
II.3.5. Infrarouge de La Montmorillonite	36
II.4. DSC – Differential Scanning Calorimetry	37
II.4.1. Théorie	38
II.4.2. Types de DSC	38
II.4.2.a. DSC à flux de chaleur	39
II.4.2.b. DSC à pouvoir de compensation	40
II.4.3. Matériel	40
II.4.4. Exploitation des courbes	41
II.4.5. DSC de la montmorillonite	42

Chapitre III

Caractérisations physico-chimiques .

III.1. Caractérisation du matériau à l'état brut	44
<i>III.1.1. Choix du matériaux</i>	<i>44</i>
III.1.2. Analyse chimique élémentaire	44
III.1.3. Détermination de la teneur en eau (W).....	45
III.1.4. Détermination de la teneur en Montmorillonite	45
III.1.5. Détermination de l'indice de gonflement (I_g)	46
III.1.6. pH et Conductivité électrique	47
III.1.7. Étude Diffractométrique des rayons X de l'échantillon brut	47
III.1.8. Etude Spectroscopique Infrarouge de l'échantillon brut	49
III.2. Préparation et caractérisation du matériau à l'état purifié	52
III.2.1. Sédimentation de la bentonite	52
III.2.2. Epuration chimique de la bentonite	53
III.2.3. Etude spectroscopique Infrarouge de l'échantillon purifié	54
<i>III.3. Préparation et caractérisation du matériau à l'état échangé</i>	<i>55</i>
III.3.1. Préparation de Mont-Na	55
III.3.2. Préparation de Mont -Ca	55
III.3.3. Mesure de la variation des pH et des conductivités électriques des échantillons au cours des échanges cationiques	56
III.3.4. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	56
III.3.4.1. Détermination de la Capacité Totale d'Echange par une Micro- Méthode	57
III.3.4.2. Réactifs nécessaires	57
III.3.4.3. Les Techniques	58
III.3.4.4. Résultats	60
III.3.5. Mesure de la surface spécifique	61
III.3.5.1. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (isothermes B.E.T.)	62
III.3.5.2. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'éthylène - glycol.....	62

IV.1. Etudes des isothermes d'adsorption	66
IV.1.1. Isothermes d'adsorption dans le cas de la Mont-Na	66
IV.1.2. La capacité d'adsorption de Mont-Na	68
IV.1.3. Isothermes d'adsorption dans le cas de la Mont-Ca	69
IV.1.4. La capacité d'adsorption de Mont-Ca	71
IV.1.5. Conclusion	72
IV.2. Etude spectroscopique (IR) de l'adsorption/désorption de la vapeur d'eau des Mont-Na et Mont-Ca	75
IV.2.1. Caractérisation spectroscopique (IR) de la Mont-Na	75
IV.2.1.1. Mont-Na Pré séchée à l'air et saturée de vapeur d'eau	77
IV.2.1.2. Mont-Na Pré séchée à 125 °C et saturée de Vapeur d'eau ..	78
IV.2.1.3. Mont-Na pré séchée à 125 °C	79
IV.2.2. Caractérisation spectroscopique (IR) de la Mont-Ca	80
IV.2.2.1. Mont-Ca Pré séchée à l'air libre et saturée de vapeur d'eau..	81
IV.2.2.2. Mont-Ca Pré séchée à 125 °C et saturé de Vapeur d'eau	82
IV.2.2.3. Mont-Ca séchée à 125 °C	83
IV.2.3. Comparaison des spectres IR de la Mont-Na et de la Mont-Ca séchées à 125°C	84
IV.3. Etudes thermiques de l'adsorption de la Vapeur d'eau	86
IV.3.1. Analyse calorimétrique différentielle	86
IV.3.2. Caractérisation thermique de la Mont-Na	88
IV.3.2.1. DSC de l'argile de Maghnia Mont-Na pré séchée à 125 °C et saturée de vapeur d'eau	89
IV.3.2.2. DSC de l'argile de Maghnia Mont-Na pré séchée à 200°C et saturée de vapeur d'eau	89
IV.3.3. Caractérisation thermique de la Mont-Ca.....	91
IV.3.3.1. DSC de l'argile de Maghnia Mont-Ca pré séchée à 125 °C et saturée de Vapeur d'eau	91

IV.3.3.2. DSC de l'argile de Maghnia Mont-Ca pré séchée à 200 °C et saturer de vapeur d'eau	92
IV.3.4. Discussion	93
Conclusion générale	95
Références bibliographiques.....	99
Liste des tableaux	108
Liste des figures.....	111
Symboles et abréviations.....	114

Introduction
générale

Introduction générale

Les matériaux microporeux sont l'objet de nombreuses études pour leur extraordinaire capacité de stockage thermique. Cette très grande capacité de stockage thermique des matériaux microporeux trouve son explication dans la microstructure de ces matériaux. Extrêmement poreux, et constitués de matière solide très fragmentée donc une grande surface spécifique .

Un système efficace et fiable pour le stockage d'énergie permet la collection et le stockage de l'énergie solaire pour l'utilisation alors quand celle ci est indisponible .

Le chauffage solaire des bâtiments et le séchage de la nourriture, tire profit de l'accumulation et du stockage de l'énergie solaire pendant des jours ensoleillés pour fournir la chaleur pendant les nuits et les jours nuageux.

Beaucoup d'œuvres ont développé des systèmes où l'énergie solaire est stockée thermiquement sous forme de chaleur sensible, chaleur latente, et chaleur associée aux réactions chimiques.

La manière la plus simple et la plus commune de stocker l'énergie thermique est sous forme de chaleur sensible de l'eau des roches .

Ceci a deux inconvénients principaux :

- a) La basse densité d'énergie .
- b) Les conditions d'isolation .

L'énergie stockée peut être perdue dans une courte période quand la différence de la température entre le système et son environnement est grande

Pour surmonter un tel problème, l'énergie thermique peut être stockée pour une période infinie sans isolation sous forme de potentiel chimique. Ceci comporte une réaction chimique directe et réversible (Adsorption/Désorption , Hydratation/Déshydratation) .

Dans le cas où l'énergie thermique est stockée à partir de l'adsorption, le matériau adsorbant doit avoir une grande surface spécifique .

Les systèmes les plus généralement étudiés qui impliquent la vapeur d'eau comme adsorbat , sont les zéolites et le gel de silice. D'autres matériaux prometteurs pour ces systèmes sont les argiles (chimiquement inertes ,

résistants à la détérioration et disponibles dans le commerce en grande quantité).

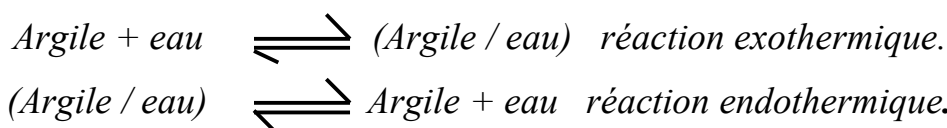
La méthode la plus pratique pour hydrater les surfaces d'argiles est l'emploi de la vapeur d'eau. Cette vapeur pourrait être produite par différentes activités industrielles, ou toutes autres sources d'énergie perdue.

Les expériences sont en quelque sorte analogues à ce qui se produit réellement dans la nature.

Beaucoup d'œuvres étudient le comportement des montmorillonites échangées pendant l'adsorption/désorption, pour évaluer leur application dans le stockage d'énergie thermique.

L'argile montmorillonitique satisfait les conditions principales du stockage d'énergie, qui est la capacité d'adsorber de grandes quantités d'eau. En outre les argiles fonctionnent en mode réversible hydratation/déshydratation, ce sont des matériaux fortement poreux dont la surface spécifique s'étend entre 300-800 m²/g.

Il est bien connu qu'une réaction exothermique se produise quand les montmorillonites sont en contact avec l'eau ou la vapeur d'eau.



Les bentonites sont des minéraux naturels, leur enthalpie d'adsorption, leur capacité d'être hydratés/déshydratés et la stabilité de leur structure, leur confèrent d'être utilisés comme matériaux de stockage de l'énergie.

Le but de ce travail est d'étudier le phénomène d'adsorption/désorption pour le stockage d'énergie thermique en utilisant la bentonite de Maghnia purifiée et rendue sodique ou calcique avec des états d'humidités différents, suites à des pré séchages variables.

Le comportement d'adsorption des molécules d'eau sur la surface d'argile sera analysé par l'isotherme d'adsorption, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la technique d'analyse thermique (DSC).

Ce mémoire se compose de 4 chapitres :

le premier chapitre : **Argiles et propriétés thermiques des sols.**

le deuxième chapitre : **Techniques expérimentales.**

le troisième chapitre : Caractérisations physico-chimiques.

le quatrième chapitre : Résultats et discussion.

Chapitre I

Argiles et propriétés

thermiques des sols

I.1. Généralités sur les argiles :

I.1.1. Définition :

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom.

Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2 µm).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Les phyllosilicates peuvent se définir comme des silicates ayant une structure bidimensionnelle tri-périodique, ordonnés jusqu'à un ordre mésoscopique (voir Figure I.1).

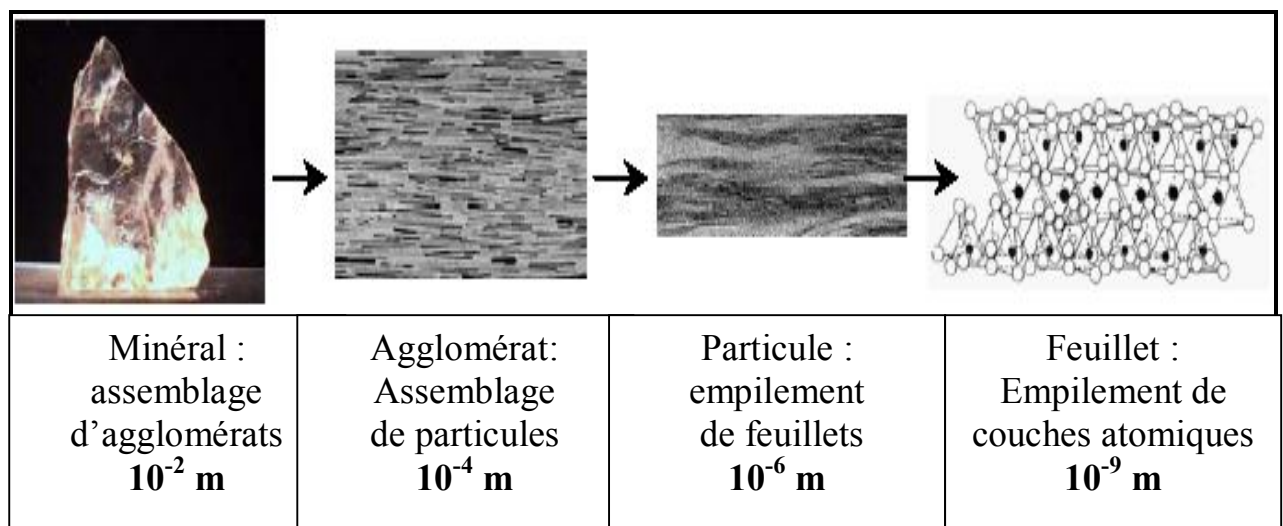


Fig.I.1: Observation d'un phyllosilicate (Montmorillonite) à différentes échelles d'observation.

Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Une représentation schématique de la structure des couches tétraédriques et octaédriques est montrée sur la **Figure I.2** .

Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

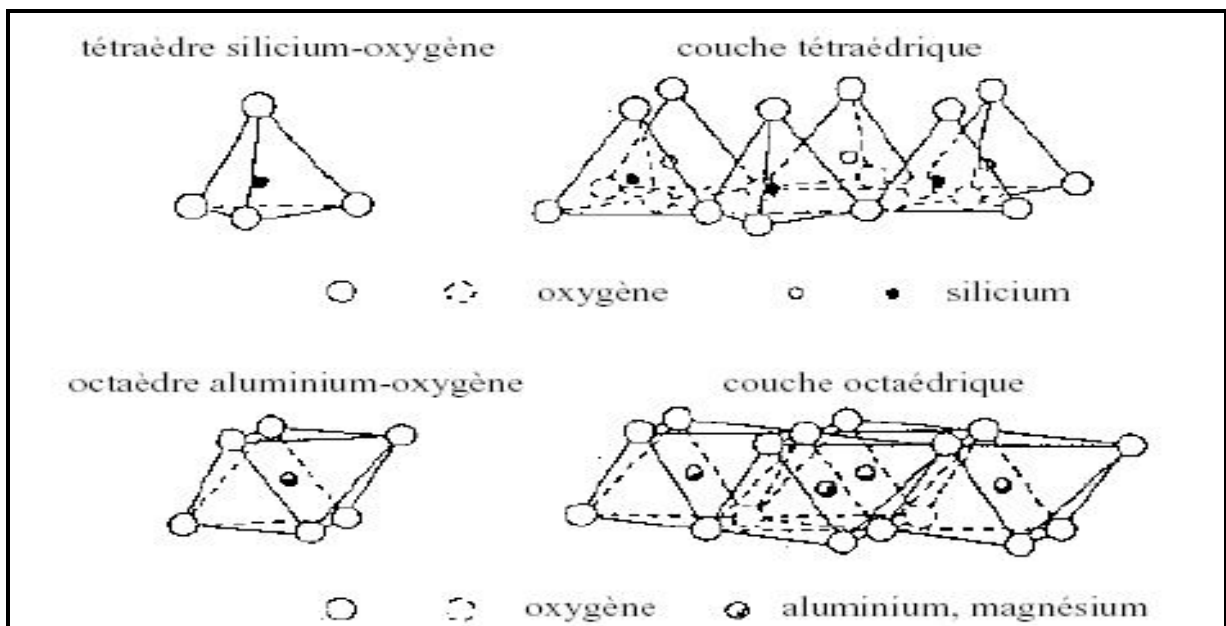


Fig.I.2: Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres

d'aluminium ou de magnésium ,ainsi que de leur agencement en couches.

I.1.2. Méthodes d'obtention :

I.1.2. a) Matériaux d'origine naturelle :

Les matériaux argileux (ou plus simplement "argiles") sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques **(Grim.R.E ; 1953)**.

Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté. Les matériaux argileux étant d'une manière générale utilisés dans de nombreux secteurs d'activités (céramique, faïence, porcelaine, etc.), ils font par conséquent l'objet d'un grand nombre d'études.

Toutefois, la présence de différentes phases minérales et organiques dans ces matériaux rend leur caractérisation très complexe. Ainsi, dans l'objectif d'étudier leurs propriétés structurales et chimiques, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes de

synthèse permettant l'obtention de phases pures, dont les caractéristiques peuvent alors être plus aisément déterminées.

I.1.2.b) Voies de synthèse :

Plusieurs voies de synthèse de minéraux argileux ont été décrites dans la littérature (**Grim.R.E ; 1953, Guven .N ;1988**).

La première consiste à préparer l'argile à partir d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes dans des conditions de haute température et haute pression.

Le produit issu de la synthèse dépend à la fois des conditions de température et de pression, et des proportions relatives des différents constituants initiaux.

Une seconde possibilité est la synthèse à partir de minéraux cristallins (essentiellement des feldspaths) et de réactifs chimiques (par exemple des acides), toujours dans des conditions de haute température et haute pression.

Enfin, **la troisième** voie est la synthèse à partir d'un mélange d'oxydes (silice, alumine) et d'hydroxydes métalliques, dans des conditions plus douces de température et de pression.

I.1.3.Classification des argiles :

Le nombre de couches octaédriques et tétraédriques combinées dans les feuillets, ainsi que les substitutions cationiques dans la structure phylliteuse permettent de les différencier, trois types de structure de feuillets **Figure.I.3** :

- **Feuillets à deux couches** : c'est la structure de feuillets la plus simple, formée par la superposition de deux couches, une tétraédrique (notée T) et l'autre octaédrique (notée O) à base de Al-OH. Ce type correspond aux kaolinites. Cette structure de feuillets est aussi dite 1/1 ou T-O.

- **Feuillets à trois couches** (2/1 ou T-O-T) : cette structure comporte trois couches : deux tétraédriques encadrant une octaédrique. La couche octaédrique aura une composition différente selon les argiles. Elle sera à base de Al-OH dans le cas des illites et smectites-montmorillonites, et à base de Mg-OH dans le cas des vermiculites.

- **Feuillets à quatre couches** (2/1/1 ou T-O-T-O) : un quatrième feuillet à base de Al-OH ou Mg-OH s'ajoute aux trois feuillets du type précédent. Ce type correspond aux chlorites.

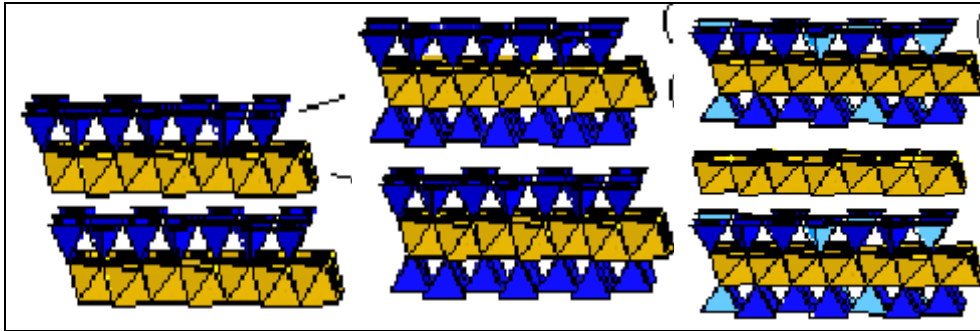


Fig.1.3.Types de structure de feuillets des argiles

I.1.4. Les applications des matières argileuses :

Les propriétés des argiles ont été reconnues et utilisées depuis la plus haute antiquité. Nos ancêtres de la préhistoire fabriquaient des poteries rudimentaires et des outils en silex.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

La composition d'une solution saline est modifiée au contact de l'argile: des cations "disparaissent" et sont remplacés par d'autres empruntés à l'argile elle même; c'est le phénomène d'échange des cations (Caillere. S, Henin. S, Ratureau. M ; 1982).

Les argiles servent aussi à diluer les pesticides utilisés en agriculture lors de leur épandage. Le pesticide, doit atteindre sa cible sans être décomposé par l'argile pendant les étapes suivantes : production, transport, stockage et application.

Les argiles du groupe des smectites (montmorillonite) ou encore la sépiolite et la palygorskite sont utilisées dans l'industrie pour leur propriété d'absorption et d'adsorption :

- absorption des huiles et graisses (sols des garages, d'usines, ...), dégraissage;
- décoloration des huiles et usage comme liant pour les aliments du bétail;
- usages pharmaceutiques (excipients, pansements gastro-intestinaux,..);
- boues de forage en milieu salin, engrais en suspensions.

Les inter stratifiés smectite - kaolinite servent en fonderie comme liant des sables de moulage.

De nombreux travaux 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 dans leur polymérisation en peptides;
- les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène dans une montmorillonite;
- les tentatives de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

De l'étude comparative des activités catalytiques de divers minéraux argileux sur la polymérisation du styrène, il ressort que la kaolinite, la palygorskite et certains mélanges kaolinite-palygorskite-illite-montmorillonite donnent des résultats satisfaisants (**Njopouo .D, Roques. G, Wandji. R ; 1987**).

Les argiles kaolinitiques non modifiées ont un caractère semi-renforçateur des gommages naturelles; ce pouvoir est d'autant plus grand que les argiles utilisées sont pures et bien cristallisées. La teneur en kaolinite est favorable au semi-renforcement tandis que les teneurs en quartz et en mica lui sont défavorables (**Yvon. J, Garin. P, Delon. J. F, Cases. J ; 1982 ., Njopouo.D; 1988**).

L'industrie papetière a connue depuis une cinquantaine d'années, un développement considérable qui la place au premier rang des consommateurs de kaolins(**Delon. J. F, Lietard. O, Cases. J. M, Richard. M, Sauret. G, Maume. J. P ;1982**).

1-2. Les smectites :

1.2.1. Description de la structure feuilletée et des substitutions possibles :

Composition des feuillets :

Les smectites sont composées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure du type "jeu de cartes" (**Figure.I.4**).

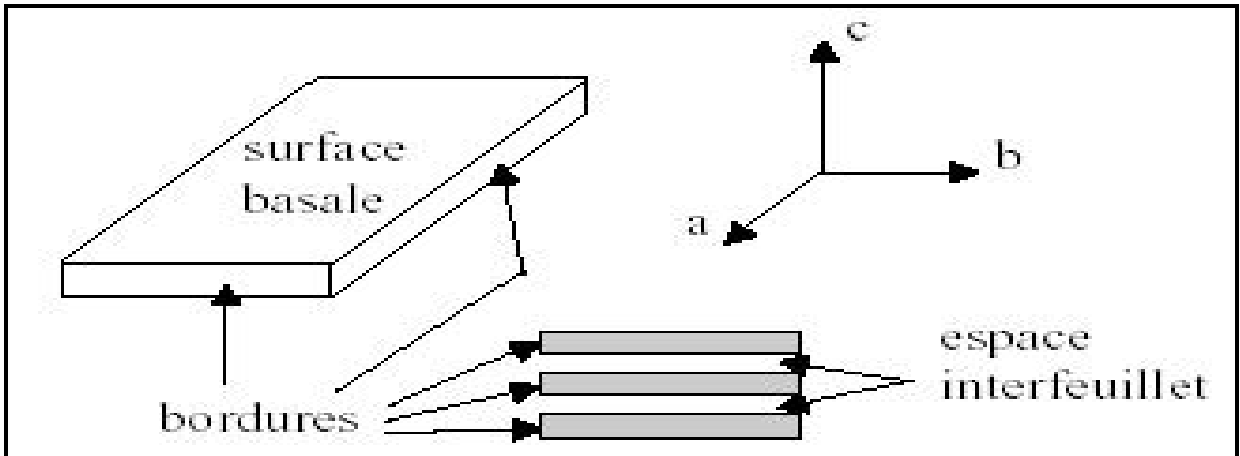


Fig.I.4 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

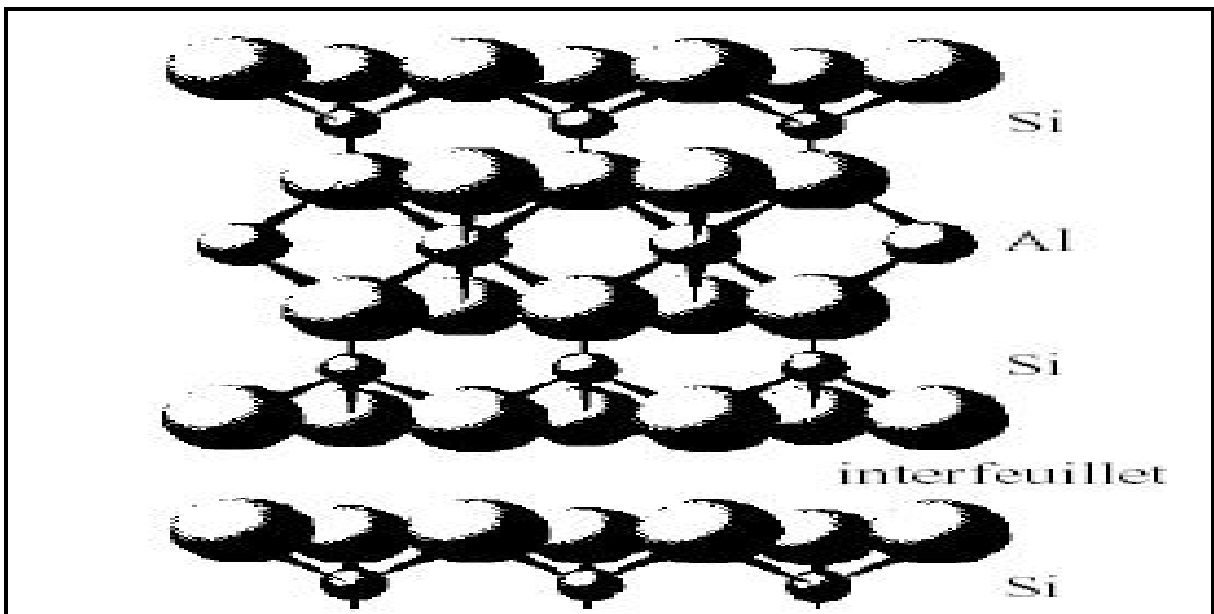


Fig.I.5: Représentation schématique de l'empilement des feuillets Unitaires dans une smectite.

Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, comme nous le verrons plus loin, et cette épaisseur est alors par conséquent susceptible d'augmenter. Une représentation schématique de l'empilement des couches, est montrée sur la **Figure I.5**.

I.2.2. Classification des smectites :

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux (Schoonheydt.R.A ; 1995).

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, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium.

Il existe un troisième type de smectite **dioctaédrique**, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite).

Les autres smectites sont **trioctaédriques**, car alors tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite).

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées.

La (Figure.I.6) montre l'agencement des feuillets ainsi que la localisation des substitutions dans les smectites.

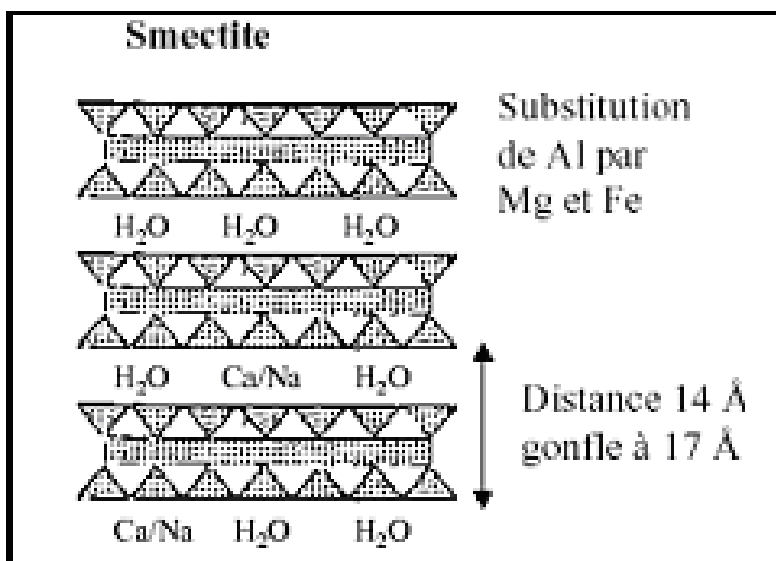
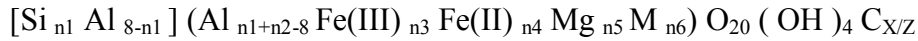


Fig.I.6 : Représentation schématique de la structure feuilletée des smectites.

1.2.3. Formule des smectites :

La formule chimique générale correspondant à une maille cristalline de smectite est (Njopwouo.D, Roques. G, Wandji. R ; 1987) :



où :

- les crochets désignent des éléments en coordination tétraédrique,
- les parenthèses désignent des éléments métalliques en coordination octaédrique,
- M symbolise un métal autre que Al, Fe, Mg,
 - x est la charge négative de structure, compensée par des cations C de charge z, x étant compris entre 0,5 et 1,4.

1.3. Les Montmorillonites :

1.3.1. Composition des feuillets :

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 Å , avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} , et des charges libres compensées par des cations monovalents ou divalents (Na^+ , Ca^{2+} ,...).

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis.

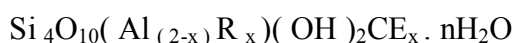
-Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2:1 type talc ou pyrophyllite (**Pedro, 1994**).

-Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électroneutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique (**Pedro, 1994**).

Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ .

1.3.2. Formule de la montmorillonite :

La formule générale pour la demi-maille est :



Où CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites types (on trouve cependant de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme Fe^{2+} ou Mn^{2+}).

1.3.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire :

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure.I.7 et Figure.I.8).

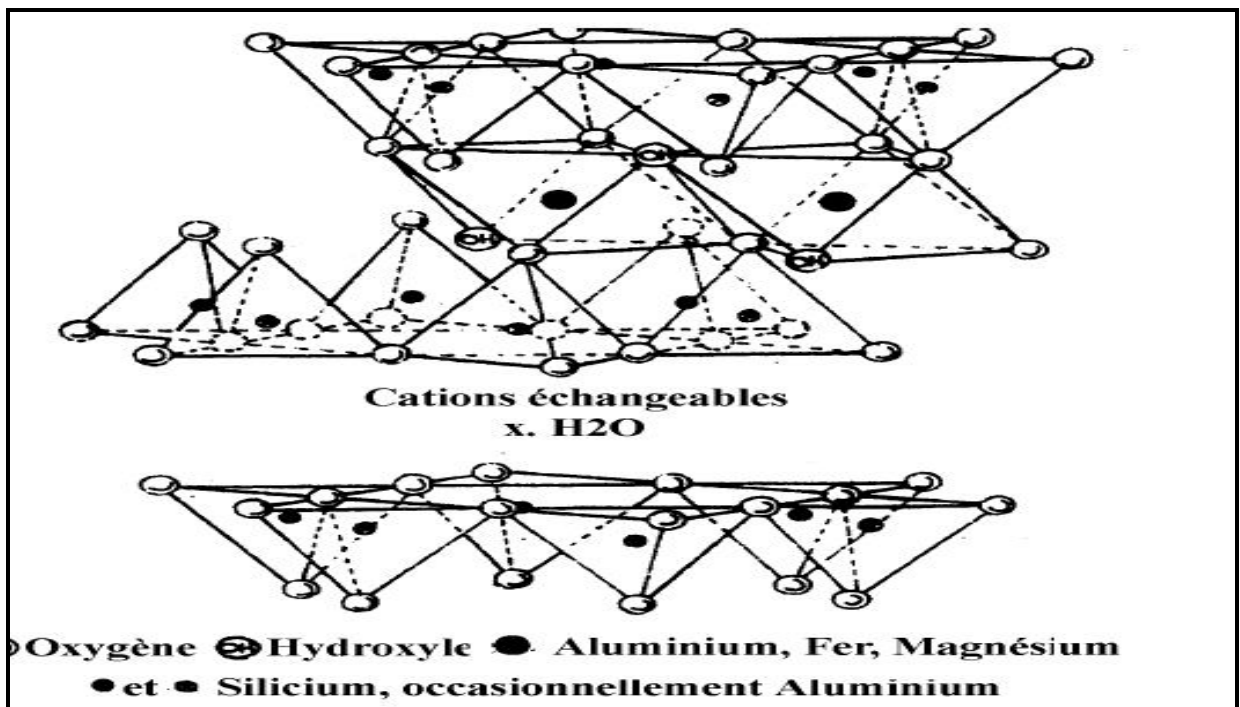


Fig.I.7 : Structure de la montmorillonite (Grim, 1968)

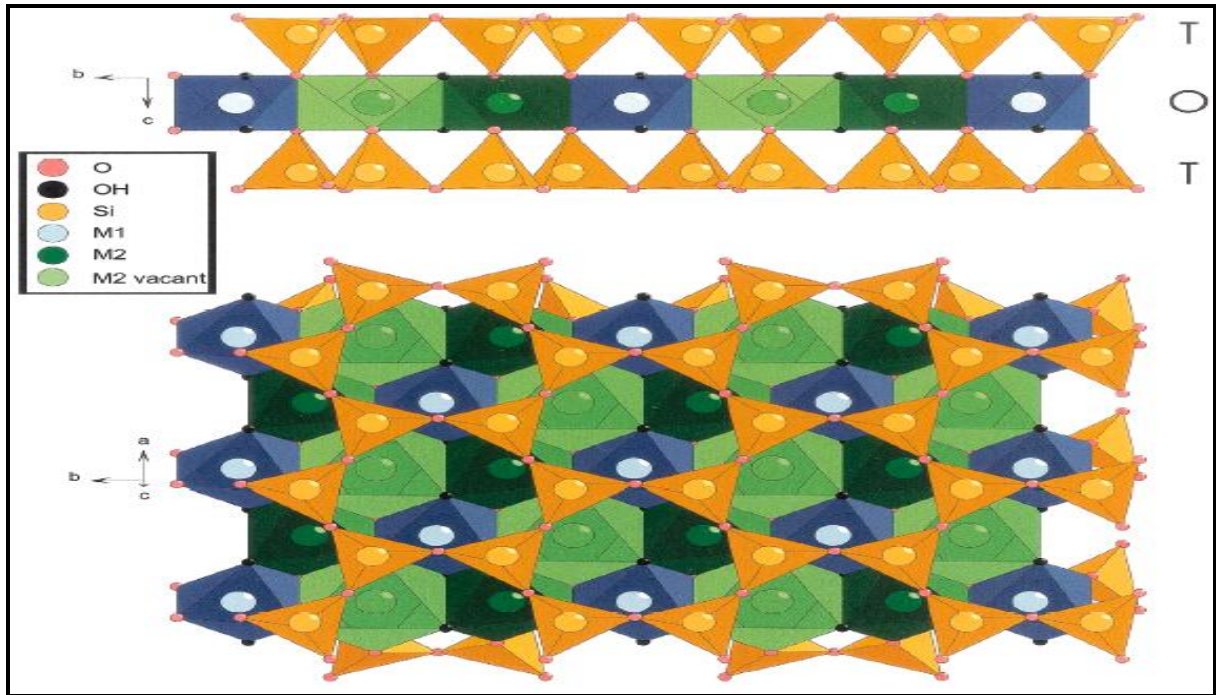


Fig.I.8: Structure de la montmorillonite selon (Tsipursky et Drits, 1984) . La large position M² est vacant chez les montmorillonite.

I.3.4. Propriétés des argiles montmorillonitiques :

I.3.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC) :

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC). On appelle capacité d'échange (ou Capacité d'Échange Cationique ou T pour capacité totale) d'une argile , la quantité de cations que peut retenir sur son complexe absorbant à un pH donné. Ces cations sont les suivants : $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+} + \text{Al}^{3+} + \text{H}^{+}$. Il existe également une capacité d'échange anionique.

Cette capacité est exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile (mé/100g ou encore, autrefois méq/100 g) ou en cmol.

I.3.4.2. L'hydratation des argiles :

L'interaction eau-argile :

Selon la force des liens unissant les feuillets d'argiles, ceux-ci autorisent ou non l'arrivée d'eau dans l'espace interfoliaire. Dans les smectites, la faible liaison entre feuillets fait que chaque espace interfeuille peut s'hydrater ; les smectites font partie des argiles dites « gonflantes ». L'amplitude du gonflement dépend de l'état initial, bien sûr, et des contraintes appliquées, néanmoins la prise d'eau peut être telle que le matériau voit son volume multiplié par vingt.

Ainsi, dans certaines argiles, l'eau peut littéralement s'engouffrer dans l'espace interfeuillet. Les feuillets s'écartent, il en résulte une réorganisation complète de la matrice solide (**Tessier. D., 1978**).

Gonflement:

Les mécanismes microscopiques expliquant le phénomène de gonflement, observé pour certaines argiles, sont d'origine physico-chimique. Du point de vue macroscopique, ce phénomène est lié à la prise ou au départ d'eau (c'est-à-dire la variation de la teneur en eau). Les argiles sont ainsi souvent qualifiées de roches hydrophiles.

Le phénomène de gonflement est lié à l'état énergétique de l'eau. Il peut se produire aussi bien à l'état saturé qu'à l'état non saturé. Les essais qui permettent d'obtenir des cycles de gonflement/retrait sont appelés des essais de « sorption-désorption ». Ils sont réalisés en mettant des échantillons d'argiles dans des enceintes à hygrométrie contrôlée, c'est-à-dire des enceintes d'air humide dont on sait régler le degré d'humidité relative. Ce type d'essais est généralement pratiqué pour des milieux non saturés, et les courbes obtenues sont des courbes qu'on ne rencontre d'habitude que dans des manuels traitant de ces milieux. Les argiles peuvent rester saturées jusqu'à des valeurs très faibles de l'humidité relative.

Notons enfin que le gonflement d'une roche argileuse dépendra non seulement de la minéralogie des constituants argileux, mais aussi de la texture, soit de l'agencement de ces minéraux parmi les autres constituants de la roche.

De nombreuses observations ont montré que la fixation d'une certaine quantité d'eau faisait gonfler l'argile (**Yong. R.N. et al., 1992, Daoud F.Z., 1996**). Le processus de gonflement dépend de la régularité de l'empilement des feuillets (**Jacquin. C., 1965**). Les feuillets ne sont généralement pas plans et peuvent s'incurver pour donner des structures tubulaires. La régularité des empilements résulte de la préparation de l'échantillon et de son histoire (**Daoud.F.Z, 1996**). Lorsque l'empilement est régulier (la montmorillonite par exemple), l'eau se fixe entre les feuillets élémentaires parallèles, sans doute par couche monomoléculaire (**Jacquin. C., 1965**).

Le nombre de couches d'eau est directement lié à l'espacement qui existe entre les feuillets. Une particule est définie comme le groupement d'un certain nombre de feuillets élémentaires parallèles. Le nombre de feuillets par particule pour une argile donnée dépend de la nature et de la concentration des ions présents dans l'eau avec laquelle l'argile est mise en contact. Les particules se groupent alors de façon plus ou moins ordonnée pour

constituer un réseau dans les mailles duquel est logée la seconde fraction de l'eau fixée par l'argile. Les propriétés physiques de l'eau en présence d'argile sont donc différentes par rapport aux valeurs « normales ».

Rôle des cations échangeables :

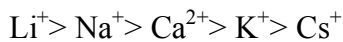
Le gonflement tel que nous venons de le décrire peut être qualifié d'idéal. Il n'est en fait observé que sous des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur.

(**Hendricks. S.B et al ;1940**) étaient les premiers à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Il ressort des nombreuses études ultérieures (**Méring et Glaeser, 1954; Norrish, 1954; Suquet, 1978; Besson, 1980; Pons et al.,1981; 1982; Ben Rhaiem et al.,1986; Touret et al., 1990; Faisandier, 1997**) qu'il existe deux groupes de cations compensateurs:

-Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation: Na^+ , Li^+ , H^+ et Ag^+ ;

-Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral): Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} .

(**Norrish, 1954**) a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant pour la série des alcalins et le calcium:



Si ce classement rend bien compte des comportements de Li^+ et Na^+ d'une part (gonflement illimité permis) et Ca^{2+} , Cs^+ d'autre part (hydratation limitée) il ne permet pas d'expliquer le cas particulier de K^+ , qui tantôt se comporte comme Na^+ , tantôt comme Ca^{2+} (Faisandier, 1997). Le potassium, perdant sa sphère d'hydratation et se logeant dans l'interfeuille, crée des ponts entre les couches. Certains essais faits avec des cations d'un grand rayon ionique tels que le plomb ou le césium ont montré le rôle des «grands cations» à la diminution de la capacité d'hydratation interfoliaire (Güven, 1991, Bereket et al., 1997; Aboiroux,1998).

les cations monovalents les plus fortement hydratés (Li^+ et Na^+) se lient moins fortement à la surface argileuse, les ions moins hydratés (Rb^+ , Cs^+) se lient plus fortement à la surface. Le comportement des alcalins de la surface pourrait être lié à l'énergie d'hydratation des cations beaucoup plus élevée dans le cas des ions de petite taille que pour les gros cations. Ainsi ces derniers, se déshydratant plus facilement au contact de la surface

chargée, ont une meilleure affinité pour les sites de surface que les petits ions, qui conservent leur sphère d'hydratation et interagissent plus faiblement avec la surface chargée (**Horikawa.Y. ,Murray.R.S., et Quick.J.P. ;1988**).

Les rayons des ions hydratés des principaux métaux et les énergies d'hydratation des cations alcalins et Ca^{2+} sont (**M^{lle} Sutra, 1946 cité par Millot ;1964**) dans l'ordre décroissant :

Tableau.1.1 : Rayon d'hydratation des ions .

Cations	Al^{3+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
Rayons Hydraté (Å)	4,57	4,02	3,45	3,42	3,42	3,07	3.82	3.58	3.31	3.29

Tableau.1.2 : Energie d'hydratation des ions .

Cations	Li^+	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Cs^+
Energie d'hydratation (en kj /mol)	506	421	356	342	280

I.3.4.3. L'adsorption :

Définition de l'adsorption :

De manière générale, l'adsorption se définit comme "un processus résultant d'une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës" (**Sposito, 1984**). Il s'agit donc d'un phénomène de surface. Les ions et molécules adsorbés ne deviennent en aucun cas partie intégrante de la structure du solide sur lequel elles viennent s'adsorber. Le terme "adsorption" ne précise pas la nature de la réaction entre le constituant adsorbé et la phase solide.

Isothermes d'adsorption :

Les processus d'adsorption se décrivent au moyen d'isothermes d'adsorption reliant la concentration C_{eq} de la substance en solution à l'équilibre (mg.l^{-1}) et la quantité (q) adsorbée sur la phase solide (mg.g^{-1}) à température constante. On distingue 4 grands types d'isothermes : **S, L, H et C (Figure.I.9) :**

- **L'isotherme en S** : est caractérisé par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance considérée en solution. Elle traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée.
- **Les isothermes en L** : sont caractérisés par une pente qui décroît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est le résultat d'une affinité relativement haute de la phase solide pour la substance adsorbée, couplée avec une diminution du nombre de sites adsorbants.
- **La courbe H** : est une version extrême de la courbe L traduisant une très grande affinité de la phase solide pour la substance adsorbée.
- **La courbe C (linéaire)** : est caractérisée par une pente constante quelle que soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum d'adsorption. Ce type d'isotherme peut être produit, soit par une répartition constante de la substance entre la région interfaciale et externe, soit par une croissance proportionnelle du nombre de sites adsorbants avec la concentration de l'adsorbat.

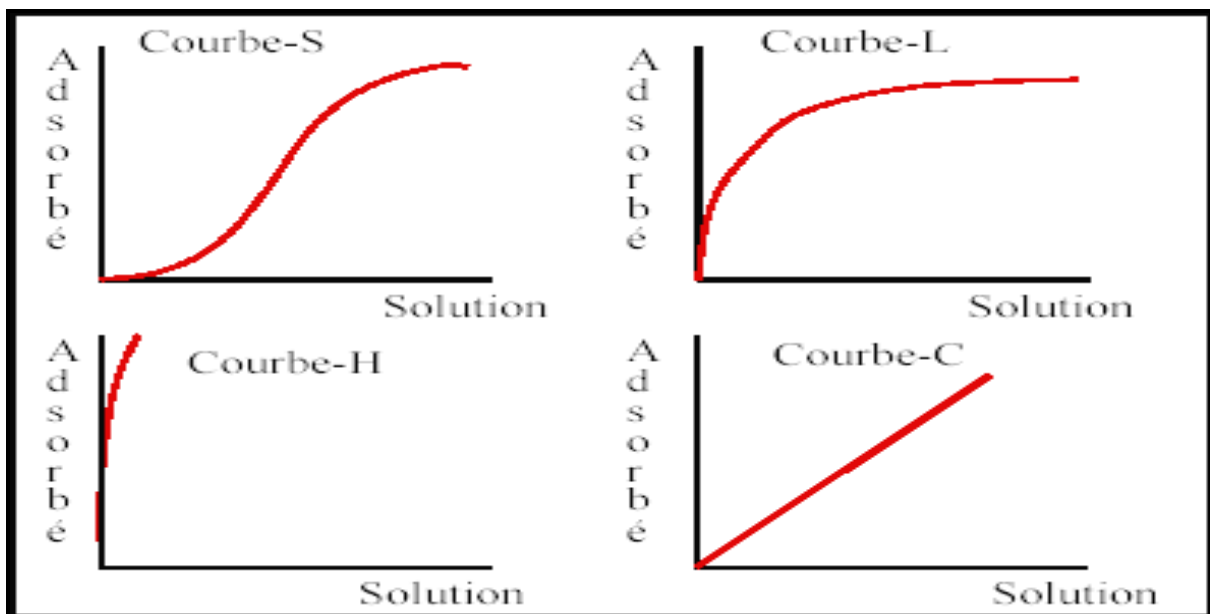


Fig.I.9: Représentation des différents types d'isothermes.

L'isotherme en L est de loin le plus répandue dans la littérature de la chimie des sols (**Sposito, 1984**). Plusieurs équations d'isothermes sont utilisées pour reproduire les données expérimentales. De nombreux ouvrages et articles décrivent ces modèles (**Barrow, 1978 ; Sposito, 1984 ; Sanyal et al., 1991 ...**).

I.4. Propriétés thermiques des sols :

On trouvera les coefficients de conductivité thermique et capacité calorifique ainsi que la masse volumique de la plupart des matériaux dans des tables .

Le cas des sols naturels, un peu moins connu par les thermiciens, sera brièvement traité ici sur la base d'un ouvrage de référence (**Musy.A, Soutter.M ; 1991**).

✓ **Capacité calorifique :**

La capacité thermique C_S d'un sol s'exprime par une moyenne pondérée des capacités calorifiques respectives de ses constituants (minéraux, matière organique, air, eau) :

$$C_S = \sum \chi_i \cdot \rho_i \cdot C_i \quad (\text{I.1})$$

où χ_i , ρ_i , C_i représentent respectivement la teneur (en m^3/m^3 total), la masse volumique et la capacité calorifique d'un des constituants.

Ainsi, comme l'eau et la matière organique se distinguent par une capacité calorifique supérieure à celle des éléments minéraux, un sol humide emmagasinera mieux la chaleur qu'un sol sec, effet parfois utilisé pour accroître la performance d'échangeurs air/sol.

Soit dit en passant, ce phénomène a également son importance en agriculture, où le réchauffement printanier d'un sol sera d'autant plus lent que sa teneur en eau et sa teneur en matière organique seront élevées. Par ailleurs, pour un sol sec, ce réchauffement sera d'autant plus rapide que sa porosité est grande.

Ces quelques considérations soulignent l'intérêt d'un drainage efficace à la sortie de l'hiver, un réchauffement accéléré du sol permettant en effet un démarrage plus précoce des cultures et allongeant d'autant la période végétative, ce qui favorise le développement des plantes.

✓ **Conductivité thermique :**

D'autre part, la conductivité thermique d'un sol dépend non seulement de sa composition (teneur en matières minérales et organiques, dont on trouve les coefficients de conductivité dans le **(Tableau.I.3)**, mais également de l'arrangement et de la forme de ses particules constitutives, des liaisons entre ces particules (ponts d'eau), ainsi que de sa teneur en air (faiblement conducteur). Le sol apparaît ainsi comme conducteur de chaleur d'autant meilleur qu'il est humide (**Figure.I.10**), effet qui se cumule au précédent et milite, lorsque c'est possible, pour l'humidification d'un sol utilisé dans un échangeur air/sol.

Tableau I.3 : Propriétés thermiques des principaux constituants d'un sol (Musy , Soutter ; 1991).

matière	masse volumique ρ , kg/m ³	cap. calorifique C, kJ/K. kg	cap. calor. vol. $\rho.c$, MJ/K.m ³	conductivité λ , W/K.m
minéraux (moyenne)	2.65 10 ³	0.80	2.10	2.90
matière organique	1.30 10 ³	1.90	2.47	0.25
eau	1.00 10 ³	4.20	4.20	0.585
glace	0.92 10 ³	2.10	1.93	2.20
air	1.25 10 ³	1.00	1.25	0.023

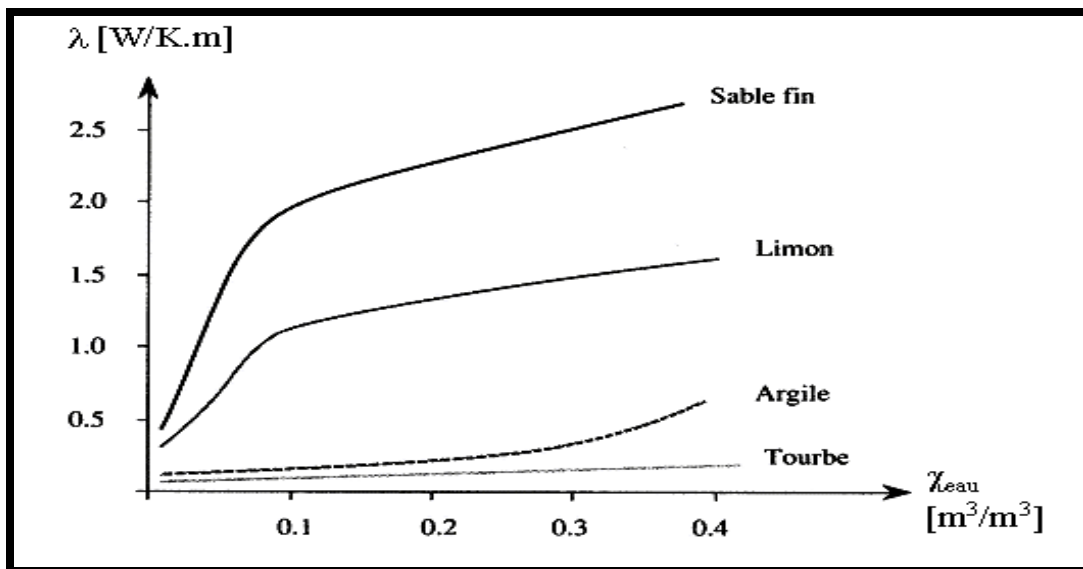


Fig. I.10. Conductivité thermique de quelques sols en fonction de la teneur en eau (Musy , Soutter ; 1991).

I.4.1. Stockage d'énergie solaire thermique :

Le stockage de l'énergie est une exigence fondamentale de pratiquement tout système solaire actif. Ce stockage peut se faire sous forme thermique ou chimique. Nous n'aborderons ici que le problème du stockage direct de l'énergie solaire sous forme de chaleur. Il y a lieu de distinguer parmi les modes de stockage :

- a. le stockage par **chaleur sensible** : la chaleur stockée augmente la température du corps récepteur situé dans le réservoir (solide , liquide , ou gaz) , sans changement d'état pour ce dernier .
- b. le stockage par **chaleur sensible et latente** : la chaleur stockée entraîne une variation de température et un changement d'état du corps récepteur (solide – liquide par exemple) ; la restitution de la chaleur correspond au changement d'état inverse .
- c. le stockage par **chaleur de réaction** : la chaleur stockée entraîne une modification chimique du corps récepteur par réaction endothermique réversible. La réaction inverse, naturellement exothermique, restitue la chaleur emmagasinée. Par exemple :



Cette méthode n'en est qu'au stade expérimental par suite des températures et des pressions très élevées qui sont souvent nécessaires.

I.4.2. Stockage direct de la chaleur dans le sol :

Le stockage de la chaleur dans le sol pose des problèmes bien particuliers, et son développement futur mérite que l'on en expose ici le principe.

I.4.2. 1. Stockage dans un sol sec :

Le principe est d'introduire de la chaleur dans un sol ne contenant pas d'eau , en faisant en sorte que la chaleur ne diffuse pas trop vite vers l'extérieur de la zone de stockage et qu' à volume donné, la quantité de chaleur stockée soit maximale .

La première condition impose que la diffusivité thermique du matériau de stockage $a = \lambda / \rho.c$ soit faible, le deuxième condition que sa chaleur massique c soit forte.

La conductivité thermique λ des roches sèches est faible, de l'ordre de $1 \text{ kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{k}^{-1}$; d'autre part leur chaleur massique c et leur masse volumique ρ sont relativement élevées. Donc, en général un stockage dans un sol rocheux permet de satisfaire les deux conditions posées initialement.

Tout revient donc en fait à :

- introduire la chaleur dans le sol après avoir fait choix d'un terrain favorable (**a** faible, **c** grand),
- dimensionner le stockage en tenant compte de la chaleur à stocker, sans oublier que les pertes extérieures sont proportionnelles à la surface externe, d'où l'importance du rapport surface/volume,
- récupérer ensuite la plus grande partie de la chaleur introduite dans le sol.

I.4.2.2. Stockage dans un sol avec présence d'eau :

Un tel type de stockage présente des avantages et des inconvénients. La présence d'eau représente un élément favorable car la répartition de la chaleur se fait aisément par circulation d'eau chaude.

Les aspects négatifs sont assez nombreux :

- Le coefficient de conductivité thermique du sol λ varie avec la teneur en eau.
- Dans le cas d'une nappe qui s'écoule, il peut y avoir entraînement de chaleur par mouvement horizontal de l'eau.
- Il peut y avoir des mouvements de convection dans la nappe par remontée des masses plus chaudes et donc pertes de chaleur dans les zones supérieures du stockage.

Le traitement théorique de ces problèmes se fait à partir des équations de propagation de la chaleur par conduction en régime variable, qui s'écrivent :

- Pour un sol sec :

$$\text{div.} (\lambda \nabla \vec{T}) = \rho \cdot c \partial T / \partial t \quad (\text{I.2})$$

- Pour un sol avec eau :

$$\text{div} (\lambda' \nabla \vec{T}) - \rho_f \cdot c_f \cdot \text{div} (\mathbf{u} \cdot \vec{T}) = \rho \cdot c \cdot \partial T / \partial t \quad (\text{I.3})$$

C_f : chaleur massique du fluide (eau) .

λ' : conductibilité équivalente du milieu .

\vec{u} : vitesse de Darcy de l'écoulement .

Nous ne développerons pas ici les méthodes de résolution de telles équation mais il faut signaler que la méthode des différences finies semble la mieux adaptée à ce type de problèmes.

Chapitre II
Techniques expérimentales

II.1.Introduction :

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant . Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique.

Aujourd'hui les méthodes d'analyse sont beaucoup plus accessibles grâce à des logiciels fonctionnels donnant des informations directement exploitables par des personnes non spécialistes. L'analyse n'est plus uniquement le fait des laboratoires de recherche et de développement et est à l'heure actuelle largement utilisée dans l'industrie des procédés. En entreprise, l'analyse permet de contrôler l'efficacité des procédés du début à la fin du processus de fabrication.

L'analyse des aluminosilicates comme les argiles nécessite l'association de plusieurs techniques. Les rapports centésimaux des constituants majeurs (concentration supérieure à **0,1%**) tels que **SiO₂** ; **Al₂O₃** ; **TiO₂** ; **Fe₂O₃** ; **K₂O** ; **Na₂O** peuvent varier dans des proportions considérables ; aussi toute méthode générale d'analyse est difficilement applicable à la grande diversité de produits alumino-silicatés issus du sol.

Les traces ou les faibles quantités inférieure à **0,1%** présentes dans ces minéraux (**Mn, Cu, Zn**, les sulfates et les chlorures), nécessitent des techniques analytiques appropriées, suffisamment spécifiques et directes pour qu'il y ait le minimum d'interférences dues au nombre important d'oxydes présents dans ces matières (**Voinovitch.I.A , Debras.G.J. , Louvrier.J ;1962**).

Dans une première partie, nous avons décrit les principales méthodes d'analyse utilisées dans notre thèse.

Plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyse des argiles ont été utilisées afin de caractériser au mieux l'argile, nous citerons en particulier :

1. Diffraction des rayons X (**DRX**).
2. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (**IRTF**).
3. Analyse Thermique (**DSC**).

II.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une étape essentielle dans l'étude d'une argile. Elle permet, entre autre, la détermination des différentes phases minérales du matériau et de la distance interfoliaire. Elle fait partie des connaissances indispensables pour l'analyse de l'évolution structurale du matériau.

II.2.1.Principe :

Les rayons X, créés par la collision d'électrons sur des atomes de matière, sont des ondes électromagnétiques, de même nature que la lumière visible ou les ondes radiophoniques, mais de longueur d'onde très courte, comprise entre 10^{-7} et 10^{-11} mètres, et dotées d'une grande énergie. Ces longueurs d'onde de l'ordre de l'Angström (10^{-10} m), sont proches des distances inter-atomiques, ce qui permet le passage du rayonnement à travers la matière, alors qu'un rayonnement de plus grande longueur d'onde se trouve réfléchi par la surface du matériau étudié.

la Loi de Bragg :

L'équivalence entre l'angle de réflexion et la distance interréticulaire d (h, k, l) est donnée par la **Loi de Bragg** :

$$2d * \sin \theta = n * \lambda \quad (\text{II.1})$$

avec

d : équidistance entre les plans cristallographiques (h, k, l) ;

θ : angle du rayon incident;

n : ordre de la réflexion;

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Lorsqu'un rayon X , incident, de longueur d'onde λ , arrive sur une famille de plans réticulaires (h, k, l), séparés d'une distance d , sous un angle θ , il y a le phénomène de diffraction obéissant à la loi de Bragg. Le rayon diffracté est dévié d'un angle 2θ .

En somme, pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence θ d'une préparation représentative d'un échantillon (E), permet d'accéder à tous les espacements réticulaires (d) de l'échantillon. La **Figure II.1** illustre la loi de Bragg et les conditions nécessaires à sa validité.

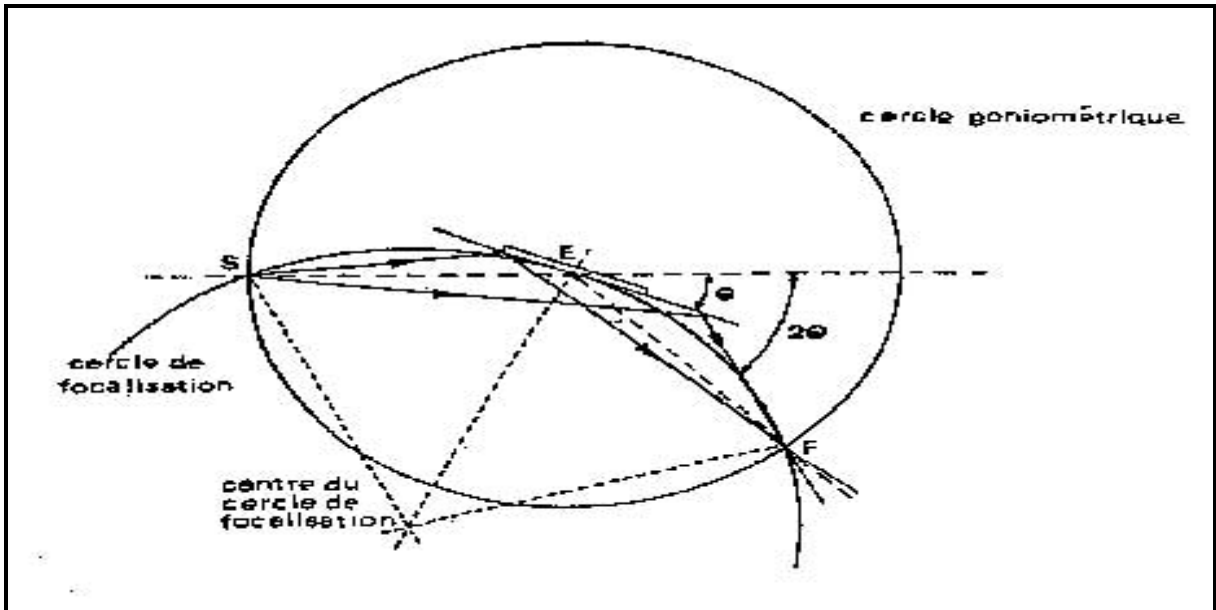


Fig.II.1. Illustration de la loi de Bragg (Klugh. P. et Alexander. L. E ; 1974).

Les points S (Source) et F (récepteur) appartiennent au cercle goniométrique. Ils doivent être strictement alignés avec le point E (échantillon) pour $\theta = 0$, et appartenir au cercle de focalisation, pour θ non nul.

La réflexion basale des minéraux argileux correspond à l'équidistance d , somme des épaisseurs du feuillet et de l'interfeuillet.

Les réflexions harmoniques correspondent aux divisions successives par un nombre entier, de la valeur de l'équidistance basale.

II.2.2. Diffraction des Rayons X en Réflexion (DRX-R) :

Dans le cas de la DRX en Réflexion, toutes les réflexions (h, k, l) sont observables, sauf si l'échantillon est orienté suivant l'axe c^* . Alors, seules les réflexions $00l$ sont visibles.

Ce type de montage est bien adapté si on veut étudier le mode d'empilement suivant la normale au plan des feuillets du phyllosilicate étudié à condition d'avoir un échantillon orienté.

Le principe de fonctionnement du diffractomètre utilisé est le suivant : à chaque pas, l'échantillon pivote d'un angle θ tandis que le détecteur tourne d'un angle 2θ . Les paramètres expérimentaux (angles de début et fin d'expérience, pas de discrétisation et temps de comptage) sont fixés par l'utilisateur.

II.2.3. DRX et cristallinité des minéraux :

Les diffractogrammes de poudres indiquent l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction caractéristiques: des raies intenses et fines deviennent

diffuses, et mal résolues, avec l'augmentation du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets.

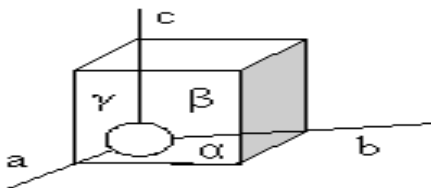
De nombreuses relations empiriques ont été établies afin d'estimer ce désordre cristallin. Elles sont basées sur l'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffraction des bandes (**hk0**). Lorsque le désordre cristallin augmente dans le plan (**a, b**), les raies correspondantes deviennent plus larges et leur intensité diminue. Elles peuvent même constituer des ensembles sans pics distincts. L'indice de cristallinité le plus utilisé est celui décrit par **Hinckley**.

II.2.4. Rayons X des Montmorillonites :

Si l'empilement des feuillets était régulier, un phyllosilicate 2:1 appartiendrait au système cristallin monoclinique. L'irrégularité dans l'empilement des feuillets réduit le nombre des réflexions *h, k, l*, et donne seulement un «caractère» monoclinique à la maille tridimensionnelle.

Le réseau monoclinique :

La maille d'un réseau monoclinique est un prisme droit dont la base est un parallélogramme quelconque: elle est définie par 4 paramètres: *a, b, c* et β



$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \text{et} \quad \beta > 90^\circ$$

Fig.II.2: Représentation du système cristallin monoclinique.

Le réseau réciproque est également monoclinique. Ses paramètres de maille sont:
 $a^* = 1/a \sin \beta$ $b^* = 1/b$ et $c^* = 1/c \sin \beta$, $\beta^* = \pi - \beta$

On a alors *d*, la distance inter réticulaire, telle que :

$$d(h \ k \ l) = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}}} \quad (\text{II. 2})$$

Dans ce cas , l'épaisseur de chaque feuillet , correspondant à la distance *d*(001) se calcule par a relation $d(001) = c^* = 1/c \sin \beta$.

Voici les raies de diffraction des RX de la Montmorillonite de Wyoming d'après Reynolds Jr. R. C. (1980) , Brown G. (1980) , Moore D. M. et Reynolds Jr. R. C. (1997) , Aparicio. P. et Ferrell Jr. R. E. (2001) , Greenwood L. L. (2000).

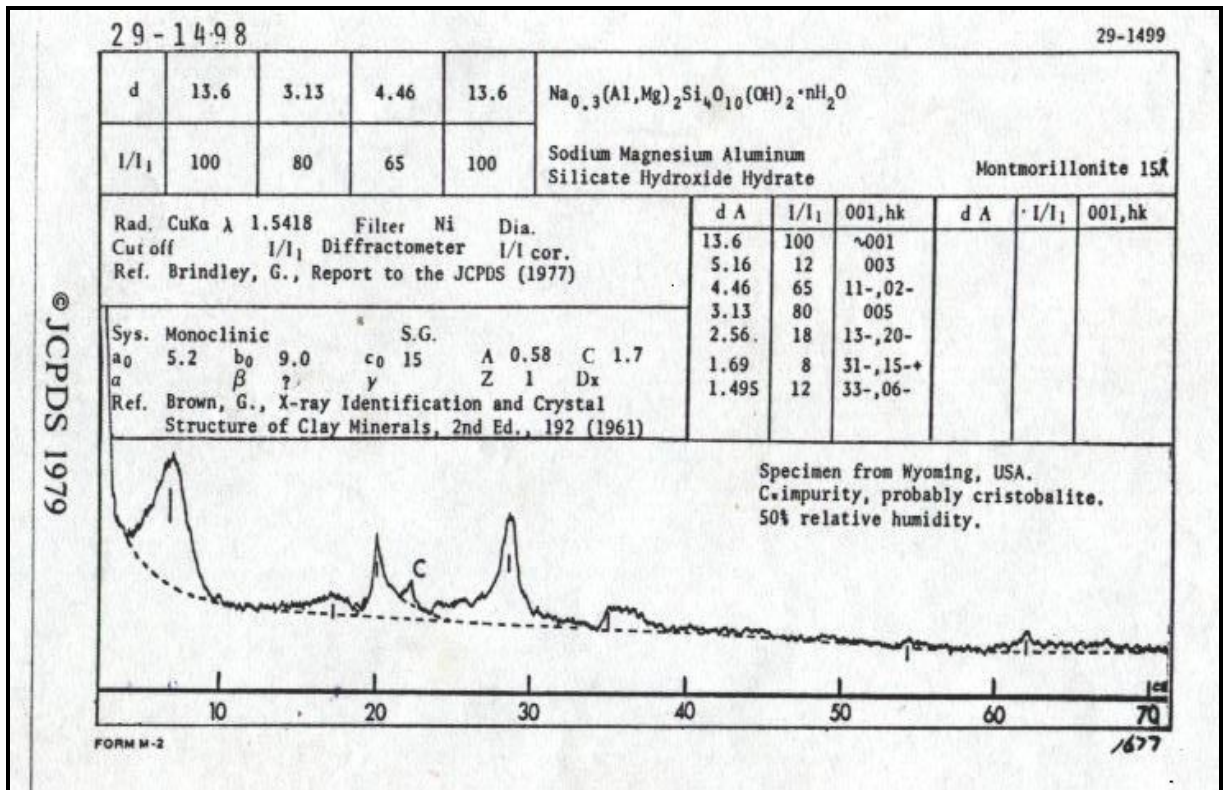


Fig.II.3.Spectre de DRX de la montmorillonite de Wyoming.

Tableau.II.1 : Raies de DRX de la Montmorillonite de Wyoming.

d_{hkl}	Position 2θ Cu K α
13.6	6.5
5.16	17.18
4.46	19.90
3.13	28.52
2.56	35.05
1.69	54.28
1.495	62.08

II.3. La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier :

II.3.1. Introduction :

La lumière infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique située dans le domaine de nombres d'onde ($\bar{\nu}$) inférieurs à 12500 cm^{-1} . Ce domaine est sous divisé en trois catégories :

$12500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$: Proche IR

$4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$: IR Moyen

Inférieur à 400 cm^{-1} : IR Lointain

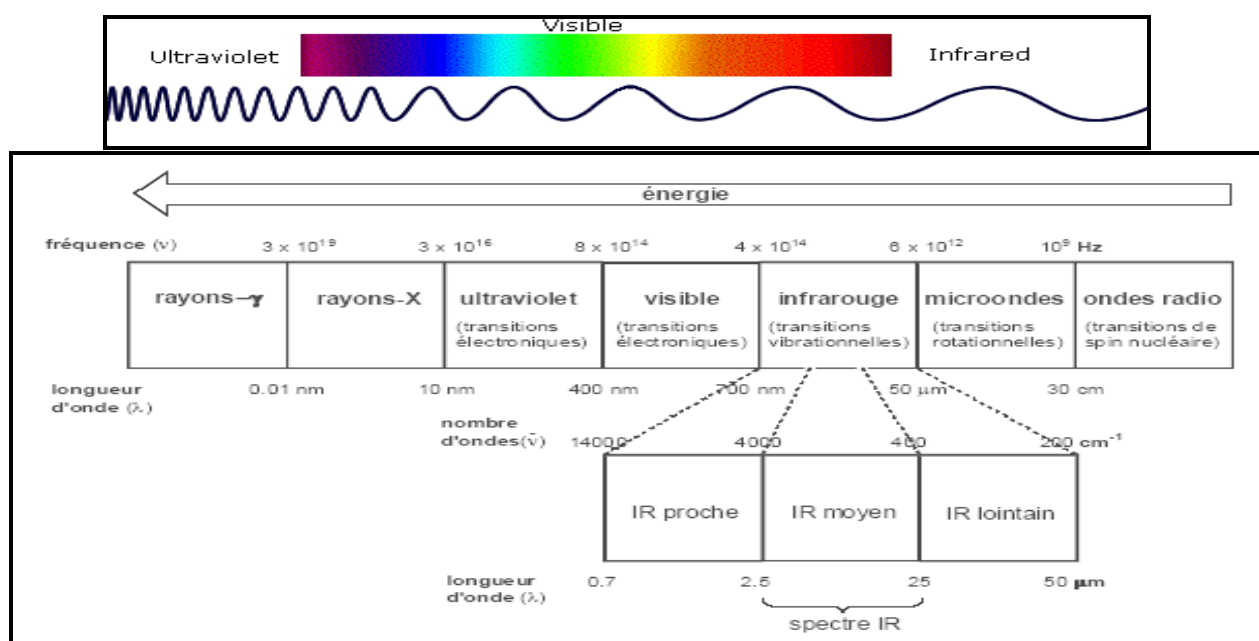


Fig. II.4 : Domaine de la lumière Infrarouge.

II.3.2.Principe :

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\bar{\nu})$ avec I = intensité absorbée, I_0 = intensité initiale, $\bar{\nu}$ nombre d'onde = $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} .

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmittance (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche.

Pour rappel, les relations entre les diverses grandeurs sont présentées par (**l'équation II.3**)

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu / c \quad (\text{II.3})$$

ou : $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (exprimé en cm^{-1})

λ est la longueur d'onde (exprimée en μm)

ν est la fréquence (exprimée en Hz ou s^{-1})

c est la vitesse de la lumière (3.10^8 ms^{-1})

Ces techniques sont basées sur le fait que chaque liaison chimique dans un échantillon absorbe les radiations infrarouges à des fréquences Caractéristiques. L'analyse chimique quantitative repose sur la loi de **Beer-Lambert** :

$$A_i = \epsilon_i \cdot l \cdot C_i \quad (\text{II.4})$$

Cette loi exprime la relation de proportionnalité existant entre l'absorbance A_i (déterminée grâce à la hauteur ou à l'aire du pic) et les trois paramètres que sont l'absorptivité ϵ_i de la solution absorbant la lumière, l'épaisseur l de la cellule de mesure et la concentration C_i de l'espèce chimique analysée. (**Le Quéré. J. L. , Sémon. E. ; 1998**).

Pour interpréter le spectre infrarouge, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques. Pour le domaine IR, les transitions d'énergie observées sont de types vibrationnels ou rotationnels. On peut en fait distinguer trois régions principales:

-Zone des fonctions ($4000\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$) : C'est dans cette région que se trouvent les pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'élongation.

-Empreinte digitale ($1500\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$): Il s'agit d'une région complexe comportant de nombreux petits pics correspondant notamment aux transitions vibrationnelles de déformation, ainsi qu'au couplage de différentes autres transitions vibrationnelles. Ces pics sont très difficilement interprétables, mais cette région est totalement caractéristique de la molécule. Il est donc possible d'identifier cette dernière par comparaison directe de son empreinte digitale .

-Région de faible énergie ($1000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$): A ces énergies, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan. Il s'agit en fait d'une région moins importante que les deux précédentes.

II.3.3. Théorie Vibrationnelle :

Une radiation IR est constituée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique H perpendiculaires de haute fréquence qui se déplacent dans la direction de la lumière.

L'amplitude du champ électrique ou magnétique peut être représenté comme un mouvement ondulatoire de type sinusoïdal (équation II.5).

$$E = E_0 \sin (2 \pi c t / \lambda) = E_0 \sin (2 \pi c t \cdot \bar{\nu}) \quad (\text{II.5})$$

La Figure.II.4 schématise une onde sinusoïdale, de longueur d'onde λ et d'amplitude E_0 .

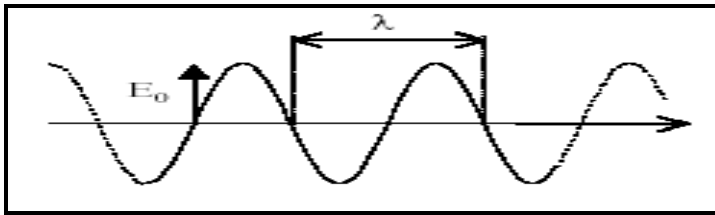


Fig.II.5 : Onde sinusoïdale d'amplitude E_0 et de longueur d'onde λ .

L'infrarouge moyen est le plus utilisé car la plupart des fréquences caractéristiques des groupement fonctionnels y sont situées. L'énergie de vibration des liaisons inter atomiques correspond à l'énergie de rayonnements infrarouge. Il existe plusieurs modes de vibrations :

- les vibrations de valence :

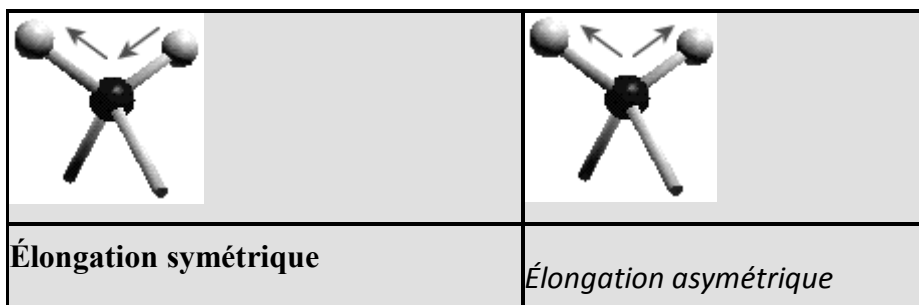


Fig.II.6. les vibrations de valence symétriques et antisymétriques .

- les vibrations de déformation : déformation angulaire dans le plan (bending, d) et hors du plan (scissoring, g) ; les torsions (twisting), les balancements dans le plan (rocking, r) et hors du plan (wagging, w).

Cisaillement	Torsion	Rotation plane	Balancement

Fig.II.7. les vibrations de déformation.

Toute vibration donne naissance à une bande d'absorption des rayonnements infrarouges à partir de l'instant où il y a modification du moment

dipolaire de la liaison : seules les liaisons inter atomiques sont actives en infrarouge et une vibration antisymétriques est souvent plus intense (**Bellamy.L.J.; 1980**).

II.3.3.1.Vibration des molécules polyatomiques :

Considérons une molécule composée de N atomes. $3N$ coordonnées sont alors nécessaires pour repérer les différentes positions des atomes. Le mouvement global de cette molécule est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de celui-ci) ou seulement 5 dans le cas des molécules linéaires (la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique), il reste par conséquent $3N-6$ (ou $3N-5$ pour les molécules linéaires) variables attribués aux mouvements de vibration.

Cas d'une molécule non linéaire : la molécule d'eau : La molécule d'eau (H_2O) est composée de trois atomes et est de géométrie coudée, elle possède par conséquent 3 modes propres de vibration (**Figure II.7**).

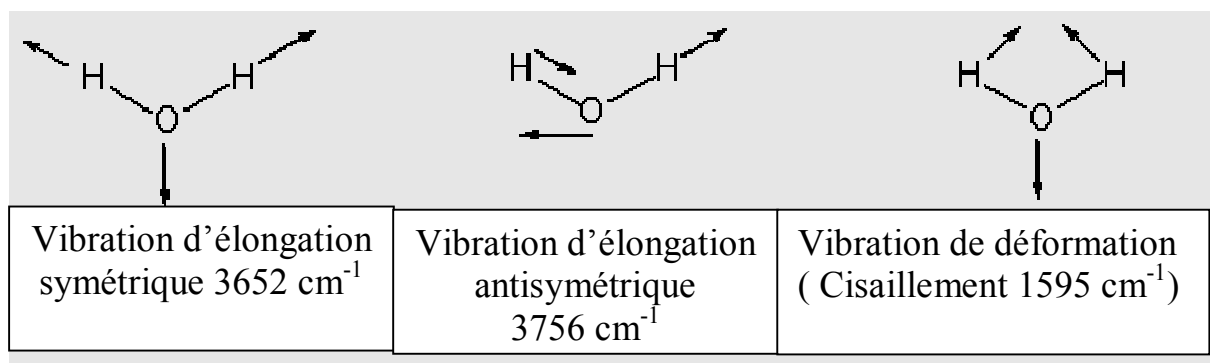


Fig.II.8. Les modes propres de vibration de la molécule d'eau.

II.3.3.2. La vibration d'élongation des liaisons O-H :

En phase gazeuse, la vibration d'élongation de la liaison O-H se présente sous la forme d'une bande fine entre 3590 et 3650 cm^{-1} . En solution ou en liquide pur, les hydrogènes sont engagés dans des liaisons H, ce qui a pour effet,

d'une part d'affaiblir la liaison (baisse du nombre d'onde) et d'autre part de provoquer un élargissement des raies par effet de solvation.

Pendant longtemps, l'infrarouge a permis de quantifier la force des liaisons H, les nombres d'onde de vibration dépendant largement de l'atome avec lequel le pont était engagé :

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouge. La première, et la plus ancienne, est dite à onde continue (*Continuous Wave ou CW*) et est relativement simple à mettre en oeuvre et à comprendre, la seconde est dite à transformée de Fourier (*Fourier's Transform ou FT*), beaucoup plus précise, rapide.

II.3.4. Description d'un spectromètre IRTF :

Un spectromètre comporte quatre parties essentielles.

- une source lumineuse : le global est utilisé pour le moyen IR. Il est constitué d'un bâtonnet en carbure de silicium (SiC) et fonctionne à des températures de l'ordre de 1500°C . Il rayonne un spectre continu entre 1000 et 250 cm^{-1} (**Gaussorgues ; 1984a**).

- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre de Michelson pour l'IRTF.
- Un système de présentation de l'échantillon : ce système dépend de la technique spectroscopique employée. Pour l'étude, des accessoires de transmission et de réflexion totale atténuée (ATR) ont été utilisés.
- Un ou plusieurs capteurs photosensibles : le spectromètre utilisé comporte un détecteur MCT. Il est constitué d'un monocristal en alliage de mercure cadmium tellure déposé sur un support inerte. Pour une plus grande sensibilité, ce détecteur est maintenu à la température de l'azote liquide (77 °K) (**Gaussorgues ; 1984b**).

Suite à cette description succincte du spectromètre IRTF, il semble intéressant de donner un schémas du spectromètre et de l'interféromètre de Micheson .

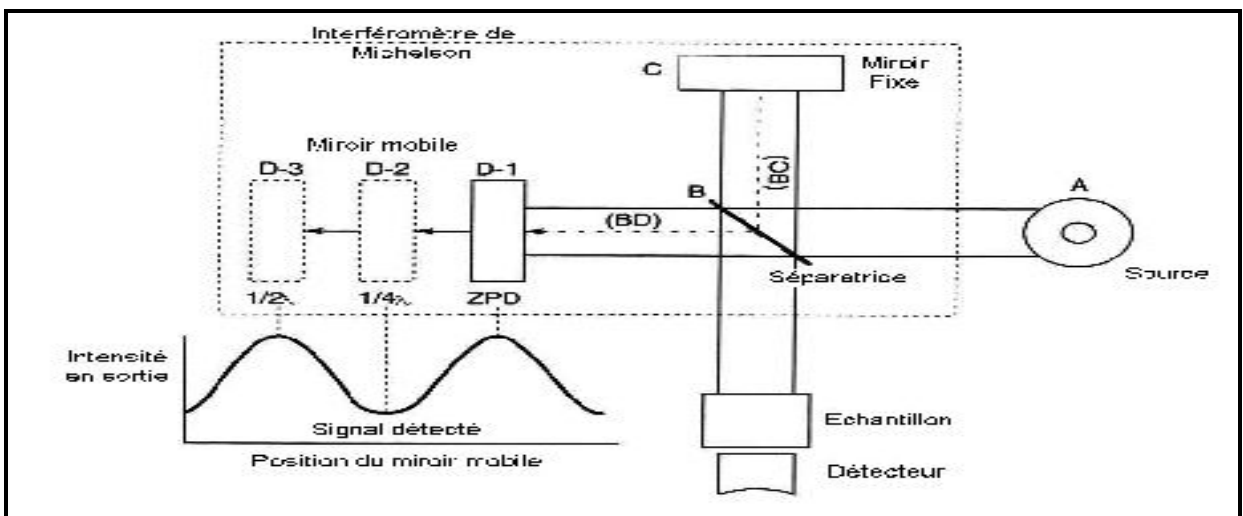
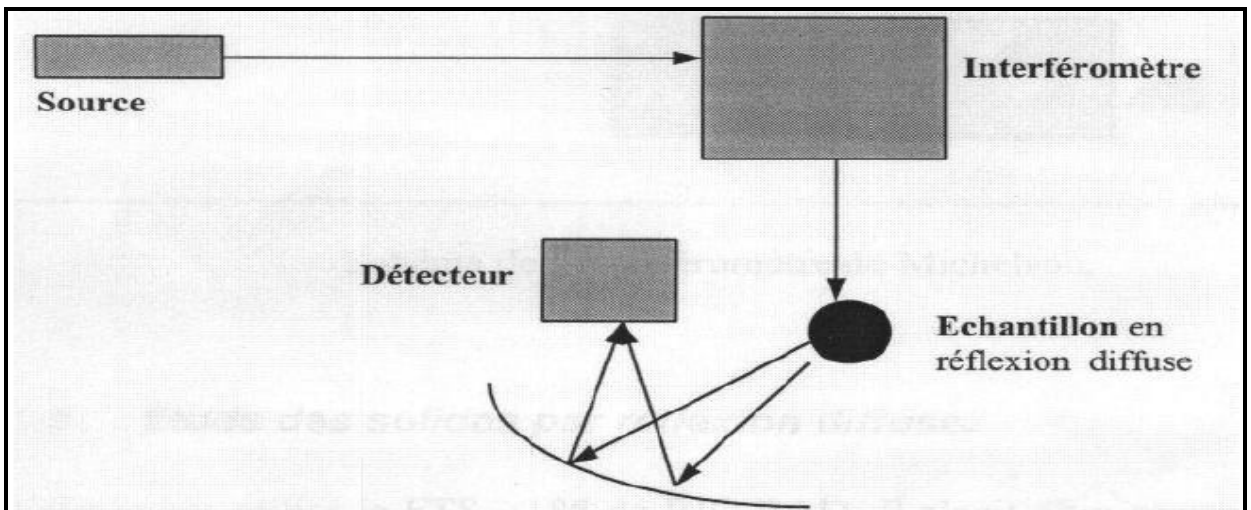


Fig.II.9.Spectromètre IRTF

II.3.5. Infrarouge de La Montmorillonite :

L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit (**Farmer, 1974 ; Salerno *et al.*, 2001**):

Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} .

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}).

- les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1}

- la bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (montm-Na), elle est située vers 1030 cm^{-1} entre 1115 et 1020 cm^{-1}

- les bandes situées à 525, 468 et 425 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAlVI, SiOMgVI et Si-O-Fe.

Liaisons M (VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} (**Schofield. R. K. , Samson. H. R. ; 1953**)

II.4. DSC – Differential Scanning Calorimetry :

La DSC est une technique déterminant la variation du flux de chaleur perdu ou gagné par l'échantillon par suivi de la température sous atmosphère contrôlée. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation du produit s'accompagne d'un échange de chaleur.

La DSC permet de déterminer la température à laquelle se produit la transformation et d'en quantifier la chaleur dégagée ou absorbée.

II.4.1. Théorie :

La DSC est une méthode d'analyse thermique qui permet l'étude des réactions de décomposition. Ces réactions ne peuvent être envisagées que sur des quantités très faibles. Cette méthode est aujourd'hui l'une des plus utilisées. Les paramètres accessibles sont la chaleur, la vitesse et l'énergie de d'activation des réactions. Cette méthode est une méthode rapide pour la détection des phénomènes de décomposition. Elle permet l'étude de l'influence de la pression et de l'atmosphère sur ces phénomènes. Elle permet aussi la détection des effets auto-catalytiques.

La DSC permet l'analyse des produits liquides et solides. Cette méthode présente des limites car il n'est pas possible d'étudier des mélanges dynamiques et la quantité mise en jeu lors de l'analyse est très faible, on parle de microcalorimétrie. La DSC est une méthode découlant de l'ATD. Elle permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre une référence et l'échantillon à tester dans une large gamme de température. Contrairement à l'ATD, les échantillons à analyser sont toujours placés dans des cellules fermées (**Hhne . G. , Hemminger. W., Flammersheim. H.-J**).

II.4.2. Types de DSC :

On distingue deux types de DSC :

- La DSC à flux de chaleur,
- **La DSC à pouvoir de compensation.**

Ces deux types de DSC utilisent une méthode différentielle de mesure qui se distingue par une méthode de mesure comparant le produit à un échantillon dont la masse est du même ordre et dont on connaît les caractéristiques. On mesure la différence de température entre les deux produits. La DSC se distingue également des autres méthodes calorimétriques dites "classiques" par une autre caractéristique : son fonctionnement en mode dynamique.

La DSC peut fonctionner en mode chauffe comme en mode refroidissement. Le mode isotherme est également possible. La méthode DSC est souvent couplée à l'ATD. En effet, ces deux méthodes sont semblables en de nombreux points. On mesure la

différence de température entre deux cellules, l'une contenant un échantillon et l'autre une référence.

II.4.2.a. DSC à flux de chaleur :

Cette méthode permet de mesurer l'échange de chaleur via une résistance thermique. Le signal mesuré correspond à la différence de température. Cette mesure donne l'intensité de l'échange de chaleur et est proportionnelle à la vitesse du flux de chaleur ϕ .

En DSC, la qualité des mesures est fonction du matériel utilisé lors des mesures et notamment des cellules renfermant les deux produits, la référence et l'échantillon. Il existe deux types de cellules, les creusets et les cylindres.

- Les creusets permettent de faire des mesures avec des rampes de températures élevées (montée constante) mais avec des masses de produits très faibles. Ce système suppose par ailleurs que les produits contenus dans les creusets ont une sensibilité par unité de volume élevée.

- Les cylindres ont l'avantage de mettre en œuvre des quantités plus importantes de produits, aussi bien pour l'échantillon que pour la référence ce qui oblige à travailler à de faibles rampes de montée en température et suppose une plus faible sensibilité par unité de volume.

La mesure du flux de chaleur peut être faite soit par un thermocouple soit par une couronne de thermocouples.

▪ Mesure par un thermocouple :

Deux creusets identiques dans un four sont chauffés selon un gradient de température. Un thermocouple mesure la température de chaque creuset. Si un phénomène thermique a lieu dans un creuset, l'enregistrement de la différence de température permet de la mettre en évidence et l'intégration de la courbe donne la chaleur mise en jeu.

▪ Mesure par une couronne de thermocouples :

Les creusets sont installés dans deux tubes entourés chacun d'une couronne de thermocouples, ce qui augmente la sensibilité de l'appareil ($10\mu\text{W}$).

II.4.2.b. DSC à pouvoir de compensation :

Ce type de DSC appartient à la classe des calorimètres à compensation de chaleur. La chaleur mesurée est, presque totalement, compensée par une énergie électrique, par augmentation ou diminution d'une régulation de quantité de chaleur (en Joules).

Cette méthode est fréquemment utilisée pour des appareils fonctionnant en mode isopéribolique. Le système de mesure consiste en deux micro-fours de même composition (alliage en platine-iridium), chacun équipé d'un capteur de température et d'une résistance de chaleur. Les micro-fours ont des diamètres de près de 9 mm, 6 mm de hauteur et un poids d'approximativement 2g. Le temps de réception du signal est inférieur à 2 secondes et le bruit du signal est d'environ 2 μ W.

La puissance maximale de ces fours est de 14 W et la rampe maximale de température peut atteindre 500 Kmin⁻¹ (Perkin-Elmer DSC 7). Les deux fours, thermiquement découplés (séparés l'un de l'autre), sont placés dans des cellules en aluminium maintenues à température constante. L'échelle de température pouvant être mesurée s'étend de - 175 °C à + 725 °C (Cette température peut être atteinte par refroidissement de la cellule à l'aide d'azote).

Pendant la phase de chauffage, le même pouvoir de chauffe est transmis aux deux fours à l'aide d'un système de contrôle du circuit. La température est constamment régulée dans les deux fours par comparaison avec la température donnée par la rampe de température programmée. La symétrie thermique idéale voudrait que les deux fours soient constamment à la même température.

II.4.3. Matériel :

Les appareils de DSC fonctionnent globalement sur le même principe. La distinction se fait sur :

- le domaine de température de l'analyse,
- la possibilité de faire une analyse sous gaz inerte ou sous pression,
- le type de capteur utilisé pour la mesure (capteur plan ou capteur de type CALVET),
- la sensibilité de l'appareil,
- la stabilité de la ligne de base....

En ce qui concerne le type de capteur utilisé pour la mesure de température, il existe des capteurs dits " capteur plan " et des capteurs dits "capteur CALVET ".

- les capteurs plan sont des capteurs qui sont placés sous les cellules de test (cellule de référence et cellule de l'échantillon). Ils sont parfois en très grand nombre, répartis sur l'ensemble de la surface des cellules.
- les capteurs CALVET sont des thermocouples enroulés autour des cellules de test.

La mesure qui est faite avec les capteurs de type Calvet est plus précise puisqu'elle permet de capter près de 90 % du flux de chaleur émis alors que dans le cas de capteurs plan, seuls 40 % du flux sont enregistrés (Martin. J.L., Cadinato . A., Salla. J.M., 1997).

II.4.4. Exploitation des courbes :

En effet, la DSC délivre des thermogrammes à partir desquels on obtient la température ONSET, la chaleur de la réaction ainsi que la température maximum de la réaction .

Dans l'hypothèse où l'on se trouve dans des conditions très défavorables c'est à dire qu'il n'existe aucun échange avec l'extérieur, le système se trouve dans des conditions adiabatiques. L'augmentation de température est alors donnée par la relation suivante :

$$\Delta T_{ad} = \Delta H / m \cdot C_p \quad (II.6)$$

Avec

ΔH : la quantité de chaleur dégagée par le milieu réactionnel [J/kg]

m : la masse du milieu réactionnel [kg]

C_p : la capacité calorifique du milieu réactionnel [J/(kg.K)]

La chaleur de décomposition du milieu réactionnel, ΔH , est obtenue par intégration de l'aire du pic exothermique observé sur le thermogramme de DSC.

La température ONSET est déterminée comme correspondant à l'intersection entre la tangente au pic et l'axe des abscisses.

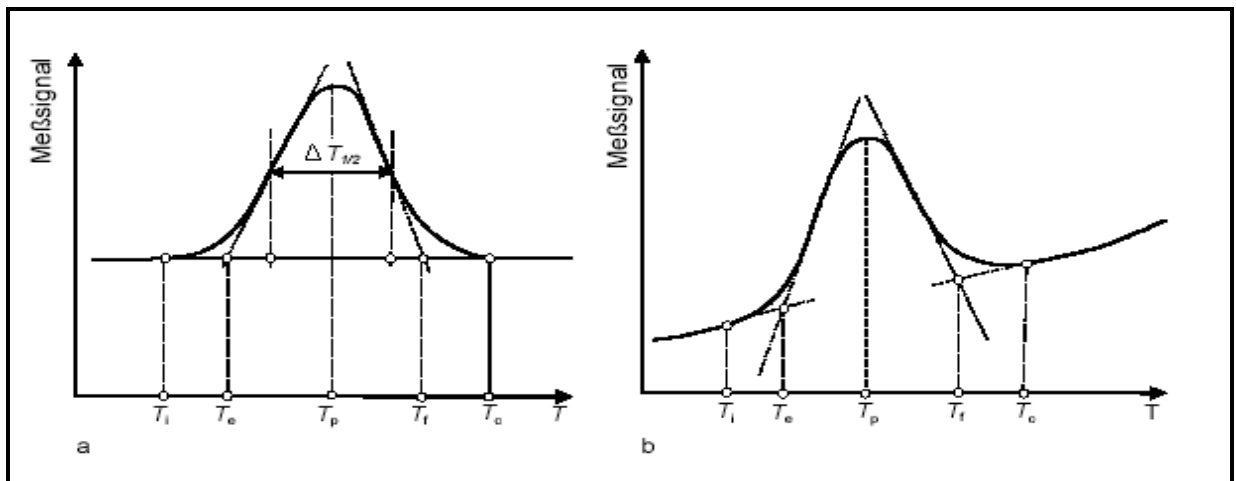


Fig.II.10. Thermogramme de transformation exothermique

Les quantités mises en œuvre sont très faibles comme c'est le cas en ATD. D'une manière globale, on peut considérer que l'analyse par DSC est peu coûteuse. Les creusets

sont même parfois réutilisables après un bain de soude. Le temps d'analyse est relativement court et leur mise en œuvre relativement simple tout comme l'interprétation des résultats.

Bien que les résultats obtenus soient approximatifs, l'analyse par DSC apparaît comme étant une étape préliminaire importante dans l'étude de la stabilité d'un produit.

II.4.5. DSC de la montmorillonite :

Les courbes de DSC des montmorillonites comportent une suite de trois phénomènes endothermique, suivie d'un accident exothermique.

Le premier pic se termine en générale entre 200 et 250°C, traduit le départ de l'eau faiblement liée ; quelque fois on observe un dédoublement du signal qui met en évidence la présence de cation divalent tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} , perdant leurs eau d'hydratation.

Le seconde crochet endothermique (650°C) est due à la déshydratation au sein des feuillets ; il est suivi d'un phénomène de même signe vers 856-900 °C.

Ces deux manifestations thermiques correspondent au départ des radicaux hydroxyles.

Enfin un dernier signal exothermique vers 950°C, il peut être absent ou au contraire très marqué.

- très marqué dans les échantillons saturés en cations monovalents et Al^{3+} .
- absent pendant le lessivage des échantillons avec les acides

En outre, il est intéressant de noter que l'énergie exigée pour la déshydratation de l'eau adsorbée est déterminée à partir de l'air du pic endothermique entre 50 et 200°C.

Dans cette région, la chaleur est adsorbée par l'argile, pour la déshydratation (désorption) de l'eau adsorbé sur la surface de la bentonite et l'eau coordonnée avec le cation Ca^{2+} échangeable.

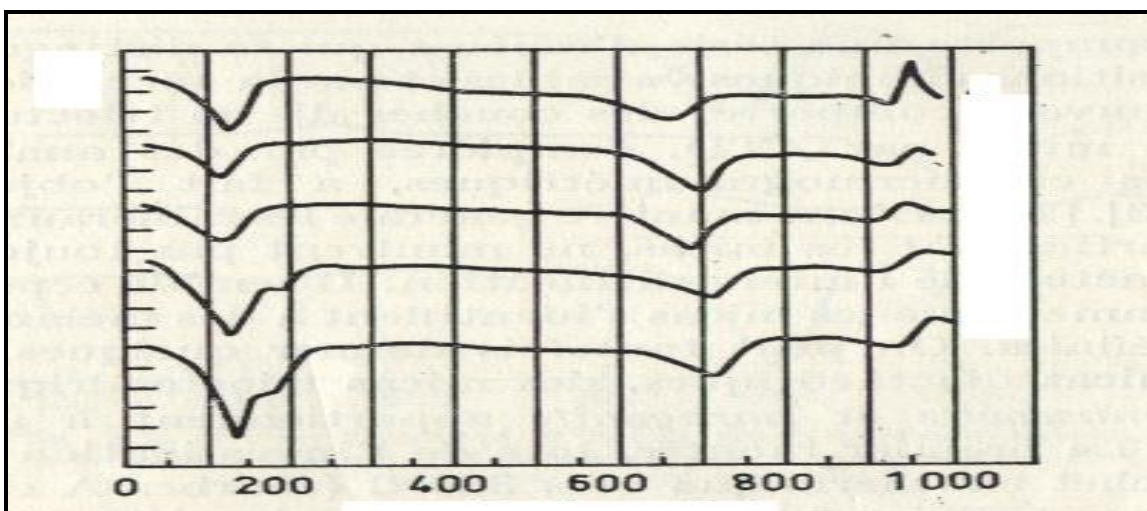


Fig.II.11. Thermogrammes de montmorillonites (D'après Bradley et Grim, 1937)

Chapitre III
Caractérisations
physicochimiques

La caractérisation a porté, tout d'abord, sur les échantillons à l'état brut et puis sur les mêmes échantillons purifiés et échangés avec sodium et calcium (fraction $<2 \mu m$).

III.1. Caractérisation du matériau à l'état brut :

III.1.1. Choix du matériaux :

Comme indiqué dans l'introduction générale, ce travail de thèse s'inscrit dans une problématique centrée sur l'étude des propriétés du matériaux pour le stockage de l'énergie thermique. Dans un premier temps, parmi les bentonites naturelles qui se trouvent en Algérie et surtout la région Ouest où nous avons choisi la bentonite commercialisée sous le nom de « bentonite de Fonderie et céramique ». Elle provient du gisement de Maghnia (Hammam-Bougrara), elle a été choisi à la suite d'un test de gonflement au laboratoire.

III.1.2. Analyse chimique élémentaire :

Dans le **tableau III.1**, sont données les compositions chimiques de la bentonite de Maghnia comparées à celles de M'zila et du Wyoming.

Tableau III.1 : Compositions chimiques élémentaires (Haouzi .A 1997, Khalaf *et al.*, 1997).

Composition En (%)	Bentonite de wyoming	Bentonite de Mzila de Mostaganem	Bentonite de Maghnia
SiO₂	57.35	57.33	65.2
Al₂O₃	20.02	15.39	17.25
Fe₂O₃	3.93	2.21	2.10
Na₂O	1.27	0.17	2.15
K₂O	0.22	2.22	0.20
CaO	0.07	2.23	3.10
MgO	2.49	1.90	1.20
TiO₂	0.3	0.21	0.20
Σ %	85.65	81.66	91.4

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.86	3.73	3.78
--------------------------------------	------	------	------

L'analyse chimique est une méthode directe qui permet d'évaluer la composition des échantillons en terme de pourcentage d'oxydes. Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement (Maghnia-Algérie).

L'échantillon est de type bentonite calcique relativement pauvre en Fe_2O_3 (2.10 %), contient plus de 65 % de SiO_2 et a une teneur en Al_2O_3 17.25%. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.78$. Il s'agit de matières silico-alumineuses avec prédominance de SiO_2 .

III.1.3. Détermination de la teneur en eau (W) :

la teneur en eau (**W**) est définie comme la masse de l'eau $M_{\text{H}_2\text{O}}$ utilisée par la masse du solide M_{S} exprimée en pourcentage :

$$W (\%) = M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{SOLIDE}} * 100$$

La masse humide de l'échantillon de l'argile de Maghnia est **1g** après séchage à l'étuve à **110 °C** , la masse n'est plus que de **0.8929g** donc la masse de l'eau est :

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0.8929 = 0.1071\text{g.}$$

$$W = M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{Solide}} * 100 = 0.1071 / 0.8929 * 100$$

$$W = 11.9946 \% .$$

La valeur de la teneur en eau de l'échantillon est de 11,9946%. Cette valeur est à comparer à celle d'une bentonite qui peut varier entre 8 et 20 % (**Comega ; 1997**) valeur jugée bonne pour l'utiliser au laboratoire dans le cadre de notre étude.

III.1.4. Détermination de la teneur en Montmorillonite :

Mode Opérateur :

On met 1g de bentonite brute séchée à 110 °C pendant 2 heures dans une éprouvette graduée, contenant 10 ml de solution alcoolisée de bromoforme (CH_3Br) de masse volumique égale à 2.1 g/cm^3 . Le mélange est agité jusqu'à dispersion (2 heures). Par la suite on laisse le mélange au repos , pendant 30 minutes, pour sédimenter . En fin , on relève le volume de matière flottante sur un échelle graduée qui est de 2.5 ml. La teneur en montmorillonite est déterminée, en utilisant une courbe d'étalonnage . Après projection sur cette courbe (**figure III.1**), on trouve une teneur en montmorillonite égale à 75 %. Pour la montmorillonite de Wyoming (80-85%). Nous sommes devant un matériau hétérogène, comprenant une phase gonflante et une phase non gonflante.

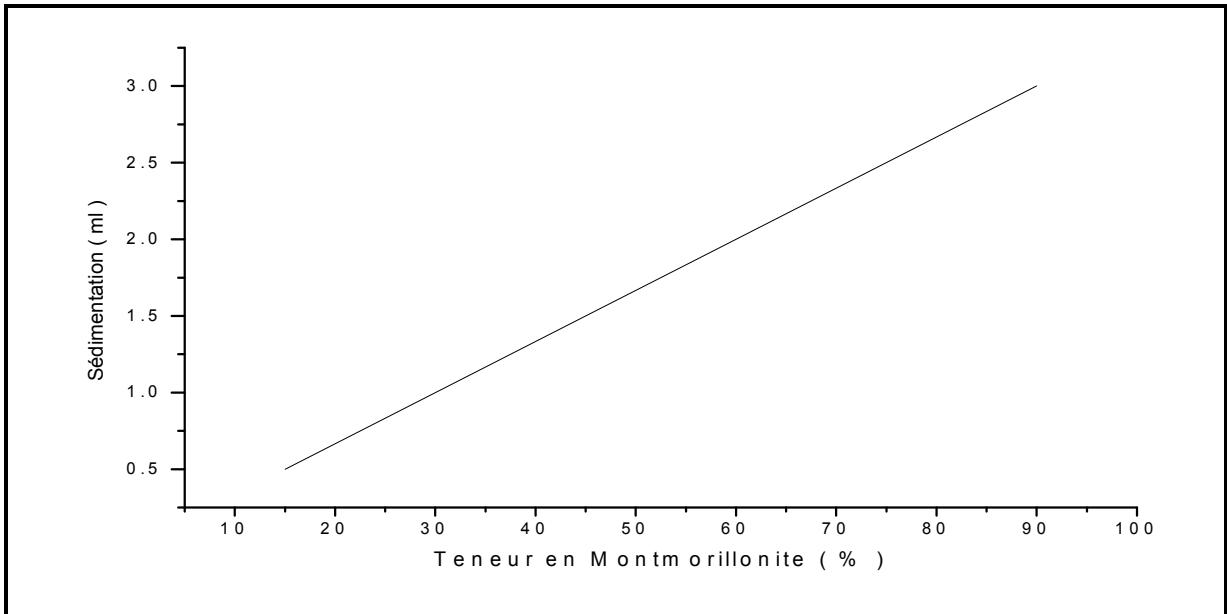


Fig. III.1. Variation de la sédimentation en fonction de la teneur en Montmorillonite.

III.1.5. Détermination de l'indice de gonflement (I_g):

On verse très lentement 2 g de bentonite , dont la teneur en humidité est connue, dans une éprouvette graduée contenant 100 ml d'eau distillée. L'argile est ajouté très lentement, afin de permettre le gonflement et la sédimentation

L'indice de gonflement (I_g) se calcule ainsi :

$$I_g = (V \cdot 100) / (100 - W) \quad (\text{III.1})$$

Avec

V : volume d'argile gonflée, après 24 heures.

W : teneur en humidité d'argile.

Les résultats obtenus sont :

$$V = 19 \text{ ml} ; \quad W = 11.9946 \% ; \quad \text{donc} \quad I_g = 21,59$$

On trouve un volume de **19 ml** occupé par l'argile, une valeur de gonflement élevée. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus sur des bentonites. (Dixon et al ,1996) trouve des valeurs nettement plus élevées , entre **9 et 26 ml** (S.F.B.D AVRIL 1994 . Paris).

III.1.6. pH et Conductivité électrique :

L'utilisation d'un appareil électrique type Tacussel CD6N dont la fonction est double, pH-mètre et conductimètre, a permis de mesurer le pH (avec une électrode de

verre) et la conductivité électrique χ (avec une électrode Ag /AgCl) de la bentonite brute et purifiée. Dans le cas de l'argile brute, on note que le pH est de 8.1 pour 10g/l et la Conductivité électrique χ (en μs) est 41.9 pour 0.5 g/l

III.1.7. Étude Diffractométrique des rayons X de l'échantillon brut :

Préparation des échantillons et méthodes expérimentales :

La diffraction des rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des bentonites. Dans les spectres DRX, des argiles, les raies les plus intenses correspondent aux réflexions perpendiculaires aux plans des feuillets et donc sont représentatives des distances réticulaires d_{001} . Ces distances permettent, après soustraction des épaisseurs des feuillets, d'accéder aux distances inter feuillets.

Nous avons utilisé l'analyse sur poudre. L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips type PW 1800 d'une chambre cylindrique de 36 mm. La tension de cet appareil est de 40kV, le courant est de l'ordre de 30mA. La raie utilisée est la K_{α} du cuivre (1.54056 Å). Les spectres obtenus sont indexés selon le fichier JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Les résultats DRX de la bentonite brute sont représentés dans **le tableau III.2 et la figure III.2.**

Afin de mieux définir la composition minéralogique des matériaux argileux, nous avons besoin de déterminer la nature et la quantité des différentes impuretés qu'ils contiennent. Leur quantification est difficile. Certaines d'entre elles sont abondantes, tandis que d'autres sont à peine détectables aux rayons X.

Les diffractogrammes* ont été obtenus à partir des échantillons désorientés (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique). Le spectre obtenu de l'échantillon brut nous donne des informations sur les impuretés et les autres constituants présents.

* DRX est réalisé à l'université de Laghouat

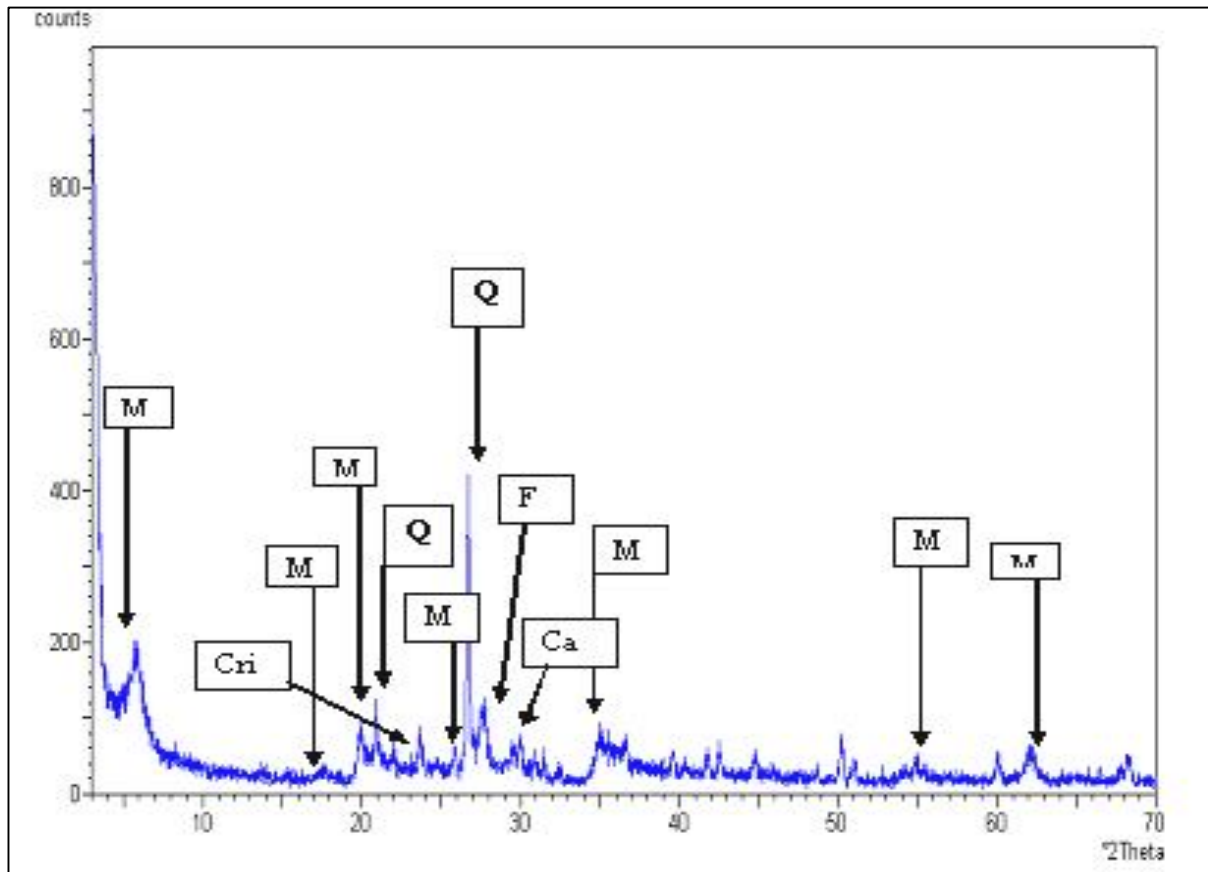


Fig.III.2. Diffractogramme DRX de la Bentonite de Magnesia brute.

Tableau III.2. Les principales intensités du DRX de la Bentonite de

Magnesia brute d'après Reynolds Jr. R. C. (1980) , Brown G. (1980) , Moore D. M. and Reynolds Jr. R. C. (1997) , Aparicio. P. and Ferrell Jr. R. E. (2001) , Greenwood L. L. (2000).

<i>Position 2θ Cu Kα</i>	d_{hkl} (Å)	hkl	Phase identifiée
6.00	14.72	001	Montmorillonite (M).
17.50	5.06	002	Montmorillonite (M).
20.00	4.44	110	Montmorillonite (M).
20.90	4.25	001	Quartz (Q).
22.00	4.04	--	Cristobalite(Cri).
26.00	3.75	020	Montmorillonite (M).
26.60	3.35	002	Quartz (Q).
27.35	3.21	--	Feldspath (F).
29.50	3.03	--	Calcite(Ca).
35.00	2.56	200	Montmorillonite (M)..
55.00	1.67	009	Montmorillonite (M)..
62.00	1.50	060	Montmorillonite(M)..

La phase majoritaire non gonflante mise en évidence dans ces matériaux est le quartz (sable). Ensuite, les spectres indiquent la présence de Feldspaths, Cristobalite et carbonate (calcite). La fraction argileuse de notre matériau est constituée en grande proportion de montmorillonite.

III.1.8. Etude Spectroscopique Infrarouge de l'échantillon brut :

Préparation des échantillons et méthodes expérimentales :

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre (Perkin-Elmer Fourier Transform), sur une gamme de 500 à 4500 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 40 scans sont réalisés. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (3/100 en poids).

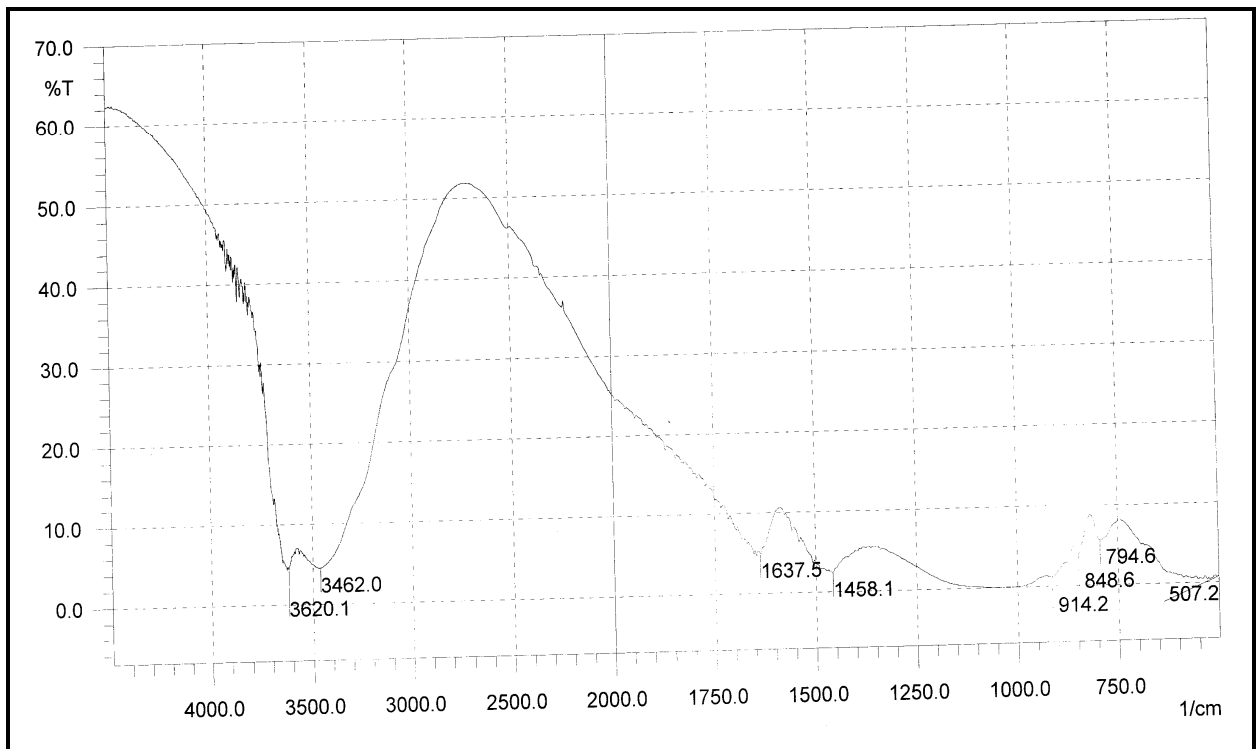


Fig. III.3. Spectre IR de la bentonite de Magnia brute*

Tableau III.3. Attribution des bandes de vibration infrarouge de l'argile brute.

Bandes IRTF caractéristique en (cm^{-1})	<i>Liaison et nature de vibrations</i>
3620.1	ν O-H vibrations d'élongation
3462.0	H-O-H vibrations de déformation
1637.5	H-O-H vibrations de valence
1458.1	ν C-O vibration d'élongation
914.2	δ Al-Al-OH liaison de déformation
848.6	δ Al-Mg-OH liaison de déformation
794.6	Quartz.
507.2	δ Si-O-Al vibrations de déformation

Le dépouillement du spectre IRTF :

- repéré les bandes d'absorption caractéristiques de chaque constituant,
- attribué ces bandes à des liaisons chimiques.

- la bande située dans l'intervalle $3200\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense .

* Les spectres IR sont réalisés aux universités de Sidi-Bel-Abbès et Msila.

et des épaulements à 3620.1 et 3462.0 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite.

- 3620 cm^{-1} Al-Al-OH correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

- la bande 3462.0 cm^{-1} caractérise les vibrations de déformation des molécules H_2O (**Lerot et Low , 1976**).

- la bande 1637.5 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

- une bande de faible intensité à 1458.1 cm^{-1} , caractéristique des modes de vibration d'élongation des liaisons C-O (cette bande d'absorption est révélatrice de la présence de la matière organique) (**Salerno et al, 2001**).

- la bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1037.6 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

De plus, cette bande d'absorption, large et intense, tend à masquer l'absorption de toutes les autres liaisons interatomiques.

- Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al et Mg en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} (**Russel et Farmer , 1964**).

* 914.2 cm^{-1} correspond à Al-Al-OH (**Schewring et al , 1995**).

* 848.6 cm^{-1} correspond à Al-Mg-OH (**Johnston , 1992**).

- la bande faible 794.6 cm^{-1} est attribuée aux vibrations du quartz.

- 507.2 cm^{-1} , Si-O-Al liaison de vibration de déformation .

Conclusion :

La phase majeure (montmorillonite) représente en pourcentage pondéral environ 75% du matériau à l'état brut, les principales impuretés sont le Quartz, le feldspath, carbonates et cristobalite ainsi que la matière organique. Cette argile a de bonnes propriétés de gonflement au contact de l'eau.

III.2. Préparation et caractérisation du matériau à l'état purifié :

III.2.1. Sédimentation de la bentonite :

La séparation se base sur le principe de sédimentation différentielle (loi de stocks). Qui établit une relation entre la taille des particules et leur vitesse de sédimentation.

$$V = \frac{2gr^2(\rho-\delta)}{9\eta} \quad (\text{III.2})$$

Où :

r : rayon de la particule supposée sphérique

ρ : masse volumique de la particule.

δ : masse volumique de l'eau (1g/ cm³ à 20 °C)

η : coefficient de viscosité de l'eau (10⁻² poise à 20 °C)

la vitesse de sédimentation peut s'écrire en fonction du diamètre **d** des particules.

$$V = 10^{-4}d^2 \quad \text{(III.3)}$$

La sédimentation permet de séparer l'argile à **2μm**. Le temps de sédimentation est alors beaucoup trop long , en effet la présence d'impuretés organiques et la floculation perturbent le processus de sédimentation pour les particules de faibles dimensions.

L'utilisation d'une centrifugeuse a permis d'obtenir des séparations très rapides.

20g de bentonite brute sont dispersés dans **1 litre** d'eau distillée par agitation forte pendant **2 h** jusqu'à dispersion totale. Ensuite on laisse reposer le tout pendant **24 h** dans des éprouvettes graduées de **1 litre**, ensuite on siphonne les **400 cm³** supérieurs qui contient les particules inférieures à **2 μm**. Le filtrat est versé dans des tubes de la centrifugeuse, chaque tube de capacité **15cm³**. Pour recueillir les particules argileuses il suffit de centrifuger **20 min à 4500 tours/mn**. La pâte argileuse est récupérée à l'aide d'une spatule et séchée dans une étuve à **110°C**. On obtient **2 à 3 g** d'argile pure par **20g** d'argile brute, on répète le procédé plusieurs fois jusqu'à avoir une quantité suffisante **50g** par exemple.

III.2.2. Epuration chimique de la bentonite :

En général, La bentonite comprend des composés amorphes, des oxydes et hydroxydes de fer, des minéraux alumineux ou ferrique, il est donc nécessaire d'effectuer un traitement chimique complémentaire.

50g d'argile sédimentée sont dispersées dans un bêcher contenant 750 ml d'eau distillée, le tout est maintenu sous agitation mécanique pendant 30mn. On ajoute ensuite une solution tampon de pH 7.3 composée de :

- **Citrate de sodium 0.3 M, pour enlever l'aluminium en position liée aux feuillets 2 :1 (espace interfeuillets) par des liaisons plus au moins fortes.**
- **Bicarbonate de sodium 1M, pour la dissolution des composés amorphes minéraux et organiques.**

Le mélange est chauffé à une température de 75°C pendant 30mn. On ajoute ensuite lentement 15 g de Thiosulfate de sodium, le mélange est refroidi puis filtré. L'argile est ensuite lavée deux fois par HCl 0.5 M pendant deux heures (Traitement pour la destruction des carbonates), après chaque opération l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à élimination de chlore.

10g d'argile récupérée est ensuite re-dispersée dans un demi litre d'eau distillée, cette dernière est mélangée à l'eau oxygénée à 110 volumes dans les proportions suivantes : 1volume de suspension argileuse et 0.5 volume d'H₂O₂.

la solution ainsi obtenue est agitée pendant 3 heures puis laissée au repos pendant 24 heures .Elle est ensuite chauffée à 90°C pendant 5 heures, pour terminer l'argile est lavée ensuite centrifugée. Dans le cas de l'argile purifiée, on note que le pH est de 9.7 pour 10g/l et la Conductivité électrique χ (en μ s) est 66.4 pour 0.5 g/l .

III.2.3. Etude spectroscopique Infrarouge de l'échantillon purifié :

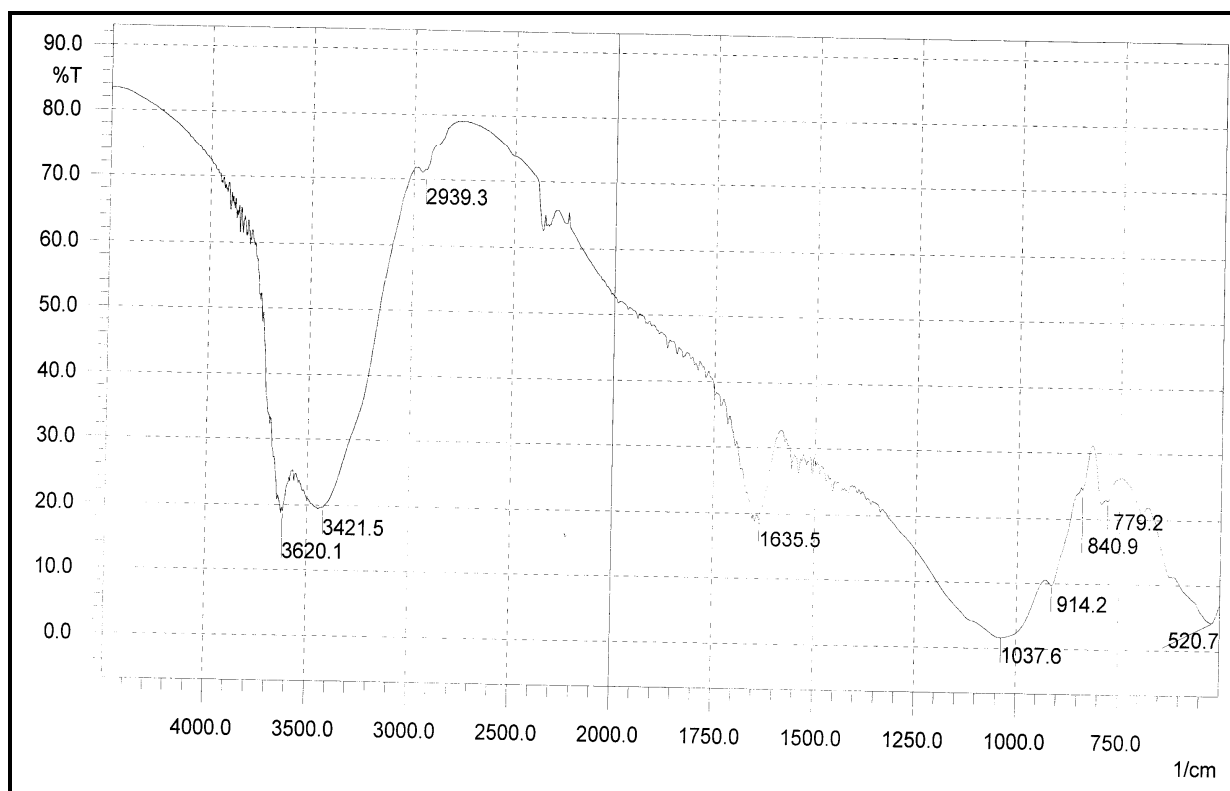


Fig.III.4. Spectre IR de la bentonite de Magnia purifiée.

Tableau III.4 : Bandes caractérisation de la bentonite de Maghnia purifiée.

Bandes IRTF caractéristique en (cm⁻¹)	<i>Liaison et nature de vibrations</i>
3620.1	v O-H vibrations d'élongation
3421.5	δ H-O-H vibrations de déformation
1635.5	v H-O-H vibrations de valence
1037.6	v Si-O-Si vibrations de valence dans le plan
914.2	δ Al-Al-OH liaison de déformation
840.9	δ Al-Mg-OH δ liaison de déformation
779.2	δ Si-O vibrations de déformation
520.7	δ Si-O-Al vibrations de déformation

Le plus important à remarquer :

- La disparition de la bande 1458.1 cm⁻¹ qui caractérise (la matière organique), La disparition de la bande 794.6 cm⁻¹ qui est attribuée aux vibrations du quartz .
- l'apparition de la bande 1037.61 cm⁻¹ (de la liaison Si-O) masquée par la bande large intense située entre 900-1200 cm⁻¹, l'apparition de la bande 779.2 cm⁻¹ δ Si-O ⊥ à la surface.
- La diminution de la bande 3462.0 à 3421.5 cm⁻¹ caractérise les vibrations de déformation des molécules H₂O, la diminution de la bande 1637.5 à 1635.5 cm⁻¹ du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée, la diminution de la bande 848.9 à 840.9 cm⁻¹ correspond à Al-Mg-OH et la diminution de la bande 520.7 à 507.2 cm⁻¹ (Si-O-Al).

Conclusion :

Le but de purification a été atteint avec l'élimination de la matière organique et des minéraux non argileux .

III.3. Préparation et caractérisation du matériau à l'état échangé :

III.3.1. Préparation de Mont-Na :

Environ 10g de montmorillonite obtenue après purification, sont dispersés 24 heures à la température ambiante dans 1 litre d'une solution 1M de NaCl. La solution ainsi obtenue est centrifugée. Cette opération est reproduite trois fois jusqu'à saturation de la

montmorillonite par le sodium. Un lavage à l'eau distillée ensuite est effectué par dispersion et centrifugation. Le lavage est répété jusqu'à disparition complète du chlore (test au nitrate d'argent) .

III.3.2. Préparation de Mont –Ca :

Le même travail que pour préparer la Mont-Na sauf que la solution de dispersion un 1 litre d'une solution 0.5M de CaCl₂. Cette opération est reproduite trois fois jusqu'à saturation de la montmorillonite par le calcium . Un lavage à l'eau distillée ensuite est effectué par dispersion et centrifugation. Le lavage est répété jusqu'à disparition complète du chlore (test au nitrate d'argent).

III.3.3. Mesure de la variation des pH et des conductivités électriques des échantillons au cours des échanges cationiques :

Tableau III. 5: pH et conductivité électrique pendant l'échange cationique

	Mont-Na			Mont-Ca		
	1 ^{ier} échange	2 ^{ième} échange	3 ^{ième} échange	1 ^{ier} échange	2 ^{ième} échange	3 ^{ième} échange
pH pour 10 g/l	10.07	10.50	10.86	9.91	10.03	10.21
Conductivité χ (en μ s) pour 0.5 g/l	70.3	72.8	74.2	67.13	68.6	69.5

Dans la plupart des cas, l'échange cationique augmente avec le pH acide , alors que l'adsorption de sphère interne prépondérante à pH neutre ou alcalin .

Deux facteurs expliquent ce phénomène, lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nombreux sites réactionnels peuvent se protoner . **Marcos, (2001) ; Alberga et al.,(1994) ; Alloway,(1990) ; Sigg et al.,(1994) ; Barbier et al., (2000).**

III.3.4. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) :

On caractérise les phyllosilicates par leur capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux

cations compensateurs de charge pour équilibrer la charge électrique de 100g d'argile (C.E.C en meq/100g d'argile). On distingue les phyllosilicates à la fois par leur densité de charge et par leur capacité d'échange cationique. Dans le cas des smectites, les cations compensateurs sont échangeables en quasi totalité.

III.3.4.1. Détermination de la Capacité Totale d'Echange par une Micro-

Méthode :

Le principe appliqué est le même que pour la détermination de la capacité totale d'échange des sols : saturation par un sel d'ammonium, dosage des ions ammonium déplacés. Mais dans le cas des argiles, des aménagements sont nécessaires du fait que l'on dispose toujours de faibles quantités de matière. Aux méthodes par percolation quelquefois employées (Blakemore.L.C, Metson.A.J ; 1960) mais difficiles de mise en œuvre, nous avons préféré la méthode par centrifugation, présentant l'avantage que toutes les manipulations se font dans un même tube, ce qui supprime les risques de perte .

Le point faible des micro-méthodes reste le dosage de l'ammonium déplacé. Il s'agit en effet de déterminer de petites quantités d'élément et comme cela nécessite la mise en œuvre d'une méthode à la fois sensible et surtout très reproductible, nous avons laissé de côté la distillation préférant un dosage colorimétrique. Nous avons envisagé le dosage de (Lubochinsky.B, Zalta.J.B ; 1954) (long mais il est trop sensible, et oblige fi de fortes dilutions, amenant l'emploi de grands coefficients de multiplication. Nous nous sommes arrêtés au dosage par le réactif de NESSLER ; mais dans ce cas, le dosage ne présente toutes ses qualités que lorsque le milieu ne contient plus que l'élément à doser.

Pour arriver à ce résultat, le meilleur procédé nous a semblé être l'extraction par la méthode (Schloesing.T ; 1851) ou (Lange.B ; 1947) par microdiffusion , à laquelle nous avons amené quelques modifications inspirées des travaux de (Blachere.H , Ferry.P ; 1957).

III.3.4.2. Réactifs nécessaires :

- 1 - Solution d'Acétate d'Ammonium normal, ajustée à pH 7 (77 g par litre de sel pur)
- 2 - Solution de Chlorure de Sodium à 10% dans HCl, 0.005 N
- 3 - Alcool neutre, à 95%.

4 - Réactif de NESSLER, préparé comme suit :

dissoudre ensemble 45.5g d'Iodure mercurique et 35g d'Iodure de Potassium, dans le minimum d'eau d'autre part, dissoudre 112 g de Potasse dans environ 500 ml d'H₂O,

après refroidissement, mélanger les Iodures et la solution de Potasse, compléter à 1000 ml .

5 - Solution étalon de Sulfate d'Ammonium pur pour analyse, à 1.945 g / litre.

6 - Solution alcaline de CONWAY : Solution saturée de Carbonate de Potassium (3 parties Solution de Potasse à 40 % - 1 partie).

III.3.4.3. Les Techniques :

a) Echange :

Une prise d'essai d'argile, de 20 mg est mise dans un tube à centrifuger de 25 cm³ de capacité.

- ajouter 15 cm³ de solution d'acétate d'ammonium (**sol . 1**),
- mettre soigneusement l'argile en suspension,
- laisser en contact une nuit,
- le lendemain, centrifuger et siphonner le liquide clair surnageant en se servant du dispositif figure III.5.

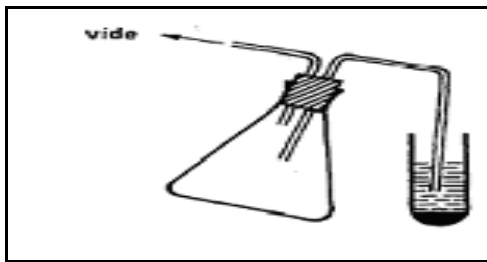


Fig. III.5. Siphonage après centrifugation

- remettre l'argile en suspension dans 5cm³ d'alcool à 95° (introduire l'alcool avec une pipette dont on dirigera le jet vers le dépôt d'argile.
- centrifuger et siphonner comme précédemment, faire 3 lavages identiques.

Il est bon de vérifier si le dernier lavage donne une réaction avec le réactif de NESSLER .

- après le dernier siphonage, introduire 5cm³ de solution de Chlorure de Sodium à 10 %, mettre l'argile en suspension, laisser en contact une nuit. Ensuite, centrifuger.

b) Extraction :

Prélever 1 cm³ du liquide clair surnageant **Fig.III.6** puis le mettre dans un erlenmeyer de 500 cm³ .

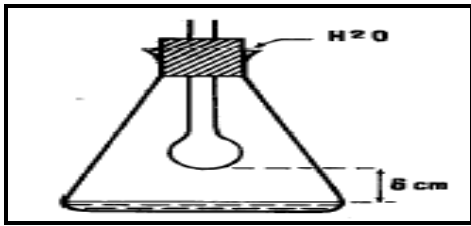


Fig.III.6. Schéma d'extraction

4 cm³ de solution de Chlorure de Sodium à 10% et 5 cm³ d'eau (pour faire un volume total de 10 ml), introduire 0.8 cm³ de solution alcaline de CONWAY, boucher rapidement avec un bouchon de caoutchouc, traversé par un tube de verre de 8 mm de Φ terminé par une boule de 2 cm de Φ .

Avant de boucher, cette boule aura été trempée dans une solution 1N d'acide sulfurique (veiller ce que la boule soit suffisamment égouttée, pour éviter ultérieurement de perdre une goutte).

La solution d'acide sulfurique n'a besoin d'exister que sous forme d'un mince film à la surface de la boule (il peut être utile de laver la boule au mélange sulfo-chromique).

- améliorer l'herméticité en versant un peu d'eau dans la rigole formée entre le bouchon et les bords de l'erlenmeyer,
- agiter légèrement,
- laisser en repos 48 heures (limite de sécurité),
- après ce temps, ouvrir les erlenmeyer, avec précaution, sortir la boule, en évitant de toucher les parois de la fiole,
- amener la boule au-dessus d'un petit entonnoir coiffant une fiole jaugée de 25cm³,
- entraîner l'ammoniaque diffusé, fixé par l'acide sulfurique normal, par un jet de pissette, rincer bien toutes les parties de la boule (**Fig.III.7**)

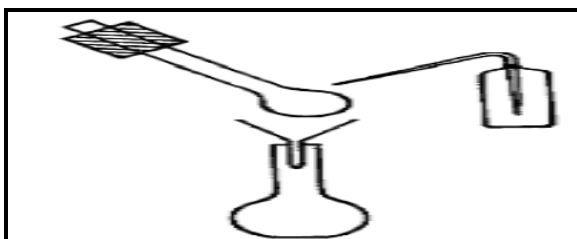


Fig. III.7. Récolte de NH₃ diffuse

c) Colorimétrie :

- mettre dans la fiole jaugée de 25 cm³ contenant le rinçat de la boule 0.8 cm³ de réactif de NESSLER,

- compléter à 25 ml avec de l'eau distillée, l'ion ammonium dans surnageant est dosé au laboratoire par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotométrie d'adsorption moléculaire à simple faisceau HITACHI U-1100 .

On se référant à une droite d'étalonnage établie à partir des solutions étalons. Dans ce cas, la formule reliant l'absorbance mesuré au maximum de la bande à 4100Å et la CEC est la suivante :

$$CEC = (C_i - C_f) \cdot (v/m) \cdot 100 \quad (III.4)$$

Avec

CEC : exprime en meq/100g d'argile

C_i : concentration initiale exprimée en normalité

C_f : concentration finale déterminée à partir de l'absorbance à 4100Å

V : volume de la solution en ml

m : masse d'échantillon en g.

III.3.4.4. Résultats :

V=25ml , m=0.02g , $C_i=1N$

Le tableau III.6 rassemble les différents résultats obtenus :

**Tableau .III.6 : Les capacités d'échange cationique de l'argile de
Maghnia brute, purifiée, et échangées sodique et calcique**

	Argile brute (meq/100g)	Argile purifiée (meq/100g)	Argile échangée Na^+ (meq/100g)	Argile échangée Ca^{2+} (meq/100g)
C_f (N)	0.9155	0.9077	0.8817	0.8843
CEC	65	71	91	89

Nous avons déterminé les CEC des échantillons brut, purifié et échangés. Dans le tableau III.7 figurent les valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques couramment rencontrées (Dejou ; 1987).

**Tableau.III.7: Valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques
d'après (Dejou, 1987)**

échantillon	Echantillon Ca CEC(méq/100g)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150
chlorite	10-40

La valeur de la CEC de l'échantillon brut est inférieure à celle généralement admis pour des smectites (80 à 150 méq /100g ; **Grim ,1953**) et cela est due à la présence d'impuretés. Après purification et échange cationique les valeurs des CEC sont élevées pour être comparables avec celles des smectites. Dans le cas de la Montmorillonite du Wyoming, elle est de 90-100 méq/100g d'argile calcinée.

III.3.5. Mesure de la surface spécifique :

La détermination des surfaces spécifiques apporte une aide précieuse dans l'estimation des compositions minéralogiques des phases fines telles que les silicates lamellaires. Il existe deux méthodes d'adsorption pour mesurer la surface spécifique.

III.3.5.1. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote

(Isothermes B.E.T.) :

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. **Brunauer, Emmet et Teller (BET)** ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote. Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote n'a pas accès aux espaces interfoliaires. La surface accessible à l'azote va dépendre de la texture et de la taille des particules des matériaux.

Pour une montmorillonite du Wyoming-Ca, (**Gaboriau.H ;1991**), a trouvé une valeur de **39 m²/g**, tandis que (**Auboiroux.M ;1998**) a estimé cette valeur de **46 m²/g**. Comme la surface externe est liée à la taille des particules accessibles, une forte valeur de **S.S** laisse prévoir une faible taille des particules pour cet échantillon..

III.3.5.2. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'éthylène - glycol.:

Cette méthode permet d'accéder à la surface totale de la phase gonflante et cela indépendamment du mode d'association des feuillet. En particulier, elle permet une

estimation rapide des proportions de feuillets gonflants au sein d'un mélange (**Beaulieu.J ; 1979**).

Nous avons mis à profit ces mesures pour évaluer les proportions relatives de feuillets gonflants/feuillets non gonflants.

a. Principe de la méthode :

Les molécules polaires, telles que les polyalcools, ont accès à l'espace interfoliaires des argiles, et sont donc utilisées pour mesurer la surface spécifique totale des argiles. Cette méthode a été proposée par Dyal et Hendriks (1950). Ces mesures peuvent permettre d'évaluer les proportions relatives des feuillets expansibles/non expansibles par référence à la surface totale développée par les smectites pures (Beaulieu.J ; 1979).

Parmi les nombreux protocoles expérimentaux qui sont proposés (**Dyal et Hendriks, 1950; Chassin.P ; 1976**), nous avons sélectionné celui proposé par **Eltantawy et Arnold (1974)**, pour la détermination de la surface spécifique totale. L'intérêt de ce protocole est que la valeur d'encombrement moléculaire de l'éthylène glycol est indépendante de la nature du cation compensateur de charge. Elle est égale à **2.22 m²/mg** d'éthylène glycol.

b. Protocole expérimental

Les échantillons d'argile environ 1g sont séchés d'abord en étuve à **120°C**. Ils sont ensuite pesés et placés dans un dessiccateur refermant deux récipients; l'un contenant 100 g de CaCl₂ anhydre et l'autre 20 ml d'éthylène glycol (E-g). Après évacuation sous vide dynamique d'une heure, les échantillons sont laissés sous atmosphère d'éthylène glycol pendant différentes durées (1h, 2h, 4h, 24h 48h, etc.). A la fin de chaque contact à l'éthylène - glycol, les argiles sont pesées pour déterminer les quantités d'éthylène glycol adsorbées. Les mesures ont été réalisées sur les échantillons brut et échangé au calcium.

c. Résultats expérimentaux :

On trace ainsi une courbe d'adsorption éthylène - glycol en fonction du temps de contact avec l'éthylène glycol **Fig.III.8**. La valeur correspondant au plateau de la courbe est considérée comme représentative de la quantité d'éthylène - glycol nécessaire pour le recouvrement monomoléculaire de la surface accessible. La valeur de l'encombrement

moléculaire de l'éthylène glycol proposé par **Eltantawy et Arnold (1974)**, permet de calculer la surface spécifique accessible (ST).

Tableau. III.8 : Adsorption d' éthylène- glycol en fonction du temps de contact pour argile brute et échangée calcique.

Temps en (heures)	00	24	48	72	96	120	144	168	192
éthylène- glycol adsorbée (mg/g)Argile brute	00	95.67	110.88	125.35	138.04	145.68	152.51	157.70	159.33
éthylène- glycol adsorbée (mg/g)Argile Calcique	00	120.17	185.67	233.43	270.82	281.06	286.93	288.7	289.51

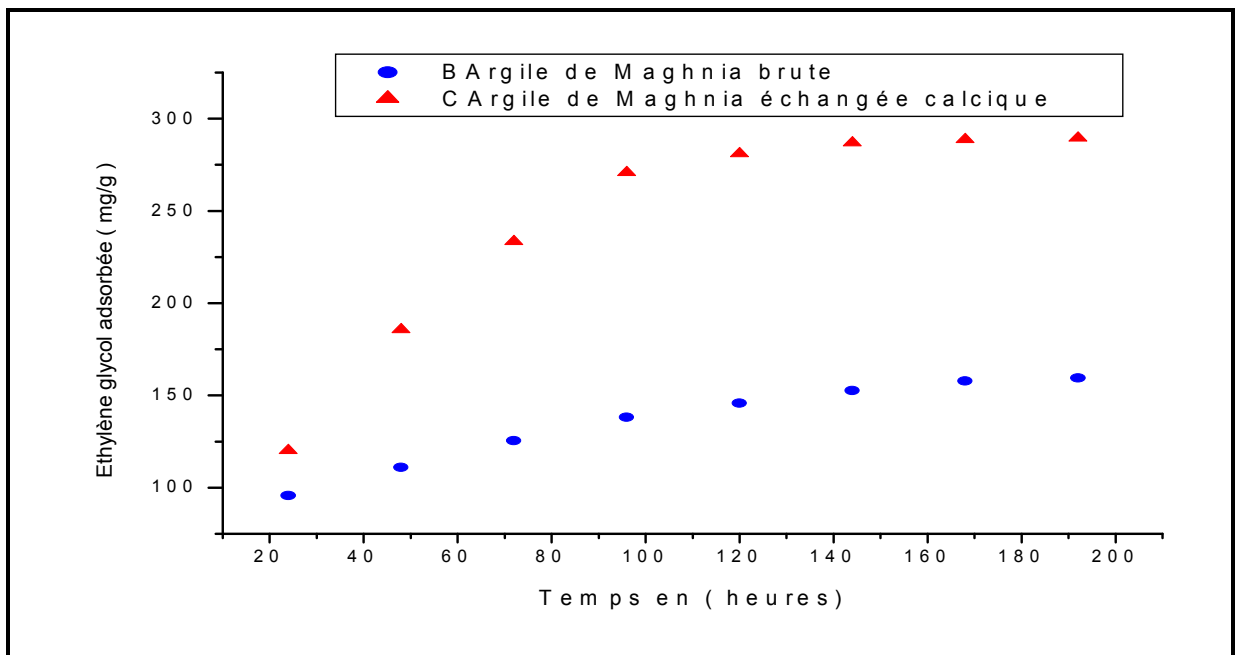


Fig. III.8. Adsorption d' éthylène- glycol en fonction du temps de contact pour l'argile brute et échangée au calcium.

La surface totale est donnée par :

$$S_{Tot} = 2.22 * p \quad (III.5)$$

où p est le poids d'éthylène glycol retenu en mg par gramme d'échantillon. Les valeurs expérimentales des surfaces spécifiques totales calculées par adsorption d'éthylène glycol obtenues sur nos échantillons sont reportées dans le **Tableau.III.9**.

Tableau III.9 : Surface spécifique totale des échantillons brut et échangée

Calcique.

Surface spécifique totale (m^2/g) Argile de Maghnia brute	Surface spécifique totale (m^2/g) Argile de Maghnia échangée calcique
350.1	636.9

Conclusion :

Le but de purification a été atteint avec l'élimination des grosses particules solides organiques et minéraux non argileux.

La valeur de la CEC de l'échantillon brut est inférieure à celle généralement admise pour des smectites 65 méq/100g d'argile sèche et cela est due à la présence d'impuretés dans l'argile brute mais après purification et échange cationique Na^+ et Ca^{2+} , les valeurs des CEC sont élevées à 71, 91, 89 respectivement pour être comparables avec celles des smectites.

La valeur de la surface spécifique mesurée avec l'éthylène glycol atteint 350.1 m^2/g pour l'échantillon brut et 636.9 m^2/g une fois purifié et échangé. Ces mesures peuvent permettre d'évaluer les proportions relatives des feuillets expansibles/non expansibles par référence à la surface totale développée par les smectites pures. Ces caractéristiques sont comparables avec celles des bentonites de références.

Chapitre IV

Résultats Et discussion

IV.1. Etudes des isothermes d'adsorption :

Le comportement de la vapeur d'eau adsorbée sur la Montmorillonite a été étudié pour découvrir les facteurs, qui peuvent déterminer la capacité d'adsorption de l'eau. Pendant le pré séchage de l'argile, certains types d'eau adsorbés seront perdus selon la température, T, de pré séchage, et l'argile devient partiellement déshydratée.

A 250 °C, l'argile perd toute l'eau adsorbée sur la surface et autour du cation, mais à une T <250°C elle perd seulement l'eau de surface.

Au delà de 250°C, et quand la T de pré séchage atteint 500 °C, l'argile perd son pouvoir d'adsorption, en raison de la rupture de la structure. Pour différentes températures de pré séchage, nous allons étudier les isothermes d'adsorption montrant l'évolution des quantités des molécules d'eau fixées sur

l'argile en fonction du temps d'équilibre.

IV.1.1. Isothermes d'adsorption dans le cas de la Mont-Na :

Approximativement 2.5 g d'argile Mont-Na ont été pesés dans un bêcher de 800 ml à côté d'un bêcher de 30 ml remplie à moitié avec de l'eau distillée. Le grand bêcher a été couvert de papier d'aluminium et la prise de Vapeur d'eau a été déterminée en pesant l'argile à différentes durées (Sadek.O.M, Mekhamer. W.K ;2000). Ce système a été employé pour déterminer la courbe d'isotherme d'adsorption sous l'équilibre statique.

L'adsorbant a été saturé la première fois avec de la vapeur d'eau et ensuite séché à l'air, 125, 160, 200, et à 250 °C pour 24 heures dans une étuve de température sous contrôle. Après que le processus de séchage a eu lieu, une second adsorption a été effectuée. Ce système est employé comme simulation à l'énergie solaire à différents états et à divers types de capteurs solaires.

Pour différentes températures de pré séchage, des quantités d'eau (g H₂O / g argile sèche) adsorbées sont données sous forme de valeurs dans le **tableau IV.1** et sous forme de graphe dans **figure IV.1**.

L'isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau à la température ambiante en fonction du temps de la Mont-Na pré séchée à différentes température l'Air libre, 125, 160, 200, 250 °C, pour 24 heures dans l'étuve.

Tableau.IV.1 : Quantités de la vapeur d'eau adsorbée (g H₂O / g argile

sèche) à différentes températures de pré séchage pour Mont-Na.

Temps en (heures)	Pré séchée à l'Air libre	Pré séchée à 125°C	Pré séchée à 160°C	Pré séchée à 200°C	Pré séchée à 250°C
24	0.0401	0.0711	0.0916	0.1020	0.1102
48	0.0681	0.1309	0.1716	0.1904	0.2113
72	0.0917	0.1801	0.2415	0.2704	0.3011
96	0.1100	0.2210	0.3010	0.3436	0.3799
120	0.1239	0.2516	0.3401	0.4133	0.4409
144	0.1300	0.2705	0.3810	0.4458	0.4584
168	0.1386	0.2909	0.4015	0.4681	0.4712
192	0.1419	0.3199	0.4152	0.4712	0.4727
216	0.1467	0.3215	0.4201	0.4716	0.4745
240	0.1495	0.3316	0.4236	0.4717	0.4746
264	0.1505	0.3317	0.4244	0.4717	0.4746
288	0.1510	0.3318	0.4253	0.4718	0.4747

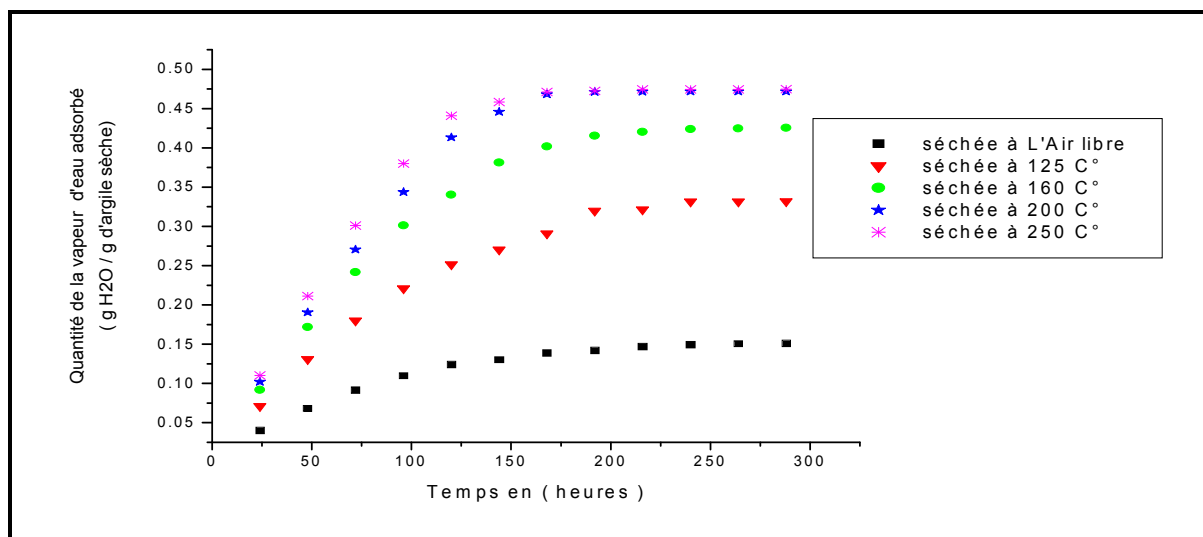


Fig.IV.1 :Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur Mont-Na pré séchée à différentes températures.

IV.1.2. La capacité d'adsorption de Mont-Na :

La capacité d'adsorption de l'argile a été calculée et exprimée comme la quantité maximum de l'eau adsorbée sur certaine quantité d'argile (g vapeur d'eau / g d'argile sèche). Le **tableau IV.2** montre les quantités d'eau adsorbée sur les montmorillonites au temps de saturation et au temps minimum de saturation à différentes températures de pré séchage. La capacité d'adsorption de la mont-Na pré séchée à l'Air libre est 0.1505 g H₂O/g d'argile sèche au temps de saturation (264 heures). Cette Valeur a été augmentée pour atteindre 0.4712 g H₂O/g d'argile sèche quand l'échantillon a été pré séchée à 250°C.

A la température de pré séchage 250°C, la capacité d'adsorption atteint son maximum à 168h. Pour des raisons comparatives, nous avons rassemblé es capacités d'adsorption après cette durée (168h) et à différentes températures de pré séchage dans le **tableau .IV.2**.

Tableau .IV.2 : La quantité de la vapeur d'eau adsorbée sur Mont-Na à différentes températures de pré séchage.

Température de Séchage (°C)	Capacité d'adsorption Maximum au temps de saturation (g H ₂ O/g d'argile)	Temps de saturation (heures)	Capacité d'adsorption Après 168 h (g H ₂ O/g d'argile sèche)
Air libre	0.1505	264	0.1386
125	0.3316	240	0.2909
160	0.4201	216	0.4015
200	0.4712	192	0.4681
250	0.4712	168	0.4712

L'insertion de l'eau se poursuit au-delà de 2 couches par un deuxième processus, continu cette fois, qui est le gonflement proprement dit. Il est principalement dû à la formation, entre feuillets adjacents, d'une «double couche diffuse». Les distances interfoliaires passent brusquement de 15.6 Å (hydrate à 2 couches d'eau) à 21.6 Å et au-delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprises entre ces deux valeurs.

Dans le cas d'une Montmorillonite-Na il existe aussi un gonflement osmotique qui résulte de la formation d'une couche diffuse. L'épaisseur de celle-ci, qui dépend de l'ion considéré et des caractéristiques de la solution, peut atteindre 100 nm. La raison du

gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace interfeuillet) et externe, avec une concentration inférieure en Na^+ . Cause de la fixation électrostatique de Na^+ , cette différence ne peut être compensée que par une quantité supplémentaire d'eau entrant dans l'espace interfeuillets.

La pression de gonflement P dépend de la distance entre les feuillets et de la valence des cations échangeables. Dans le cas d'une bentonite sodique les pressions de gonflement sont approximativement de 2 MPa pour la première couche d'eau adsorbée, 100 MPa pour la deuxième et 27 MPa pour la troisième et la quatrième.

IV.1.3. Isothermes d'adsorption dans le cas de la Mont-Ca :

L'adsorbant, (approximativement 5 g), ont été pesés dans un bûcher (800 cm^3) avec un bûcher 30 cm^3 remplie à moitié avec de l'eau distillée. Les deux bûchers ont été couverts de papier d'aluminium et la prise d'eau a été déterminée en pesant le grand bûcher contenant l'argile à différentes périodes (Sadek.O.M, Mekhamer. W.K ; 2000). Ce système a été employé pour déterminer la courbe d'isotherme d'adsorption sous l'équilibre statique.

L'adsorbant a été saturé la première fois avec de la vapeur d'eau et en suite sécher à l'air, 125, 160, 200, et 250 °C pour 24 heures dans une étuve à température sous contrôle. Après le processus de séchage, une seconde adsorption a été effectuée, et l'argile est re-saturé avec de la vapeur d'eau. Ce système est employé comme simulation de divers types de capteurs solaires, rassemblant l'énergie solaire à différentes conditions. Pour différentes températures de pré séchage, des quantités d'eau ($\text{g H}_2\text{O} / \text{g argile sèche}$) adsorbées sont données sous forme de valeurs dans le **tableau IV.3** et sous forme de graphe dans **figure IV.2**. La quantité d'eau adsorbée ($0.1252 \text{ g H}_2\text{O/g d'argile sèche}$) indiquée par l'isotherme, suggère qu'une mono-couche d'hydrate se forme à la température de pré séchage (l'Air libre). Selon la théorie de BET (Moony.R.W et al ; 1952), l'énergie d'interaction entre la première mono-couche d'eau et les sites actifs de la surface de l'argile est plus grande que l'énergie de la condensation des couches suivantes, mais une fois la première couche se forme, il intervient le phénomène (condensation /évaporation).

Tableau.IV.3 : Récapitulatif des quantités de la vapeur d'eau adsorbé à

différentes températures de pré séchage pour Mont-Ca.

Temps en (heures)	Pré séchée à l'Air libre	Pré séchée à 125 °C	Pré séchée à 160 °C	Pré séchée à 200 °C	Pré séchée à 250 °C
24	0.0207	0.0502	0.0703	0.0914	0.1104
48	0.041	0.1104	0.1305	0.1505	0.1806
72	0.0618	0.158	0.1801	0.2001	0.2403
96	0.0819	0.2011	0.2213	0.2403	0.2699
120	0.0904	0.2308	0.2403	0.2582	0.2898
144	0.1031	0.2413	0.2508	0.2709	0.2898
168	0.1198	0.2444	0.2571	0.271	0.2909
192	0.1252	0.2497	0.2604	0.2716	0.292
216	0.1236	0.2519	0.2605	0.2719	0.2921
240	0.1229	0.2529	0.2614	0.272	0.2921
264	0.1221	0.2561	0.2624	0.2761	0.294
288	0.121	0.2614	0.2624	0.2783	0.2943

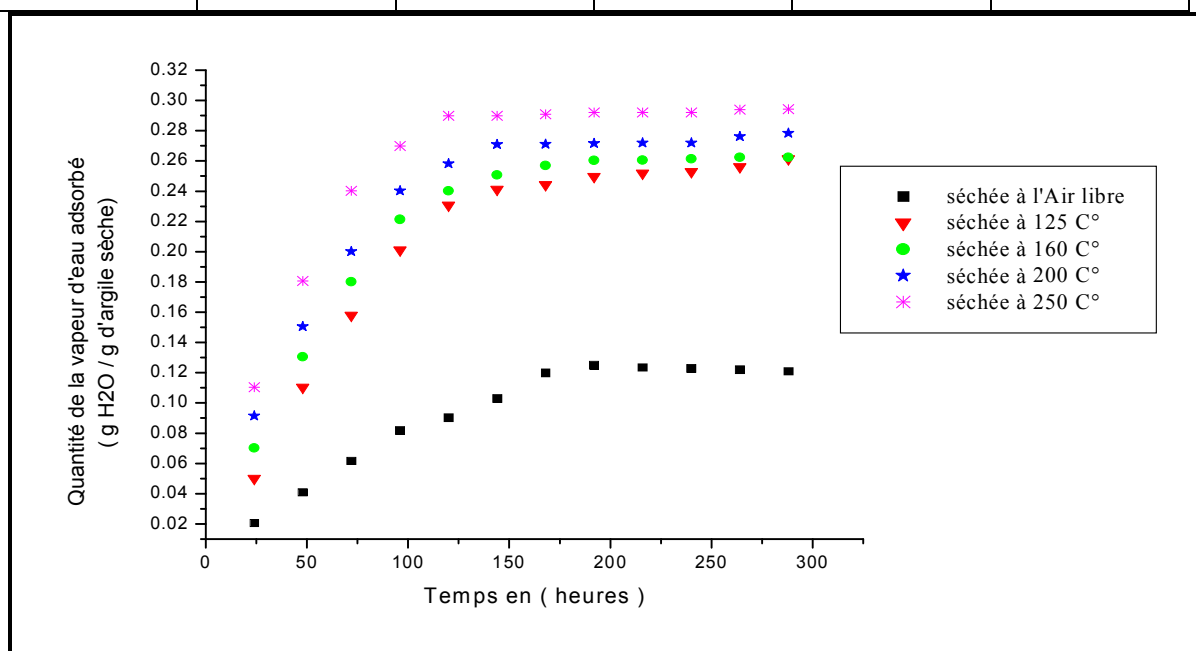


Fig.IV.2 :Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur Mont-Ca pré séchée à différentes températures.

IV.1.4. La capacité d'adsorption de Mont-Ca :

La capacité d'adsorption maximum de l'argile qui a été pré séchée à 125, 160, 200 et 250 °C varie entre 0.25 et 0.29 g H₂O/g d'argile sèche, mais toujours très loin de celle pré séchée à l'Air libre (0.1 g H₂O/g d'argile sèche). Un état de deux couches d'eau

semble être formé pour la Mont-Ca. Le **tableau IV.4** montre les quantités d'eau adsorbée sur les montmorillonites au temps de saturation et au temps minimum de saturation à différentes températures de pré séchage

Tableau.IV.4 : Les quantité de la Vapeur d'eau adsorbée sur Mont-Ca à différentes températures de pré séchage.

Température de Séchage (°C)	Capacité d'adsorption maximum au temps de saturation (g H ₂ O/g d'argile)	Temps de saturation (heures)	Capacité d'adsorption A 120 h (g H ₂ O/g d'argile sèche)
Air libre	0.1252	192	0.0904
125	0.2519	216	0.2308
160	0.2604	192	0.2403
200	0.2709	144	0.2582
250	0.2898	120	0.2898

IV.1.5. Conclusion :

La différence entre les quantités de la vapeur d'eau d'adsorption est plus marquée dans le cas de Mont-Na que dans celui de la Mont-Ca.

Pendant l'hydratation d'une montmorillonite initialement sèche, l'espace interfoliaire va augmenter suite à l'hydratation. Lors de ce phénomène, l'écartement des feuillets d'argile sera d'autant plus faible que le rayon ionique hydraté du cation compensateur sera petit. Il s'agit d'un gonflement intracristallin. Dans le cas d'une Montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce mécanisme. La quantité totale de l'eau dans la montmorillonite représente la somme de la teneur en eau initiale et de la quantité adsorbée de la vapeur d'eau. Ainsi, au fur et à mesure que la température de pré séchage augmente ; la teneur en eau initiale de l'argile diminue laissant des pores vides pour une condensation critique. Ces pores seront prêts à adsorber plus de vapeur d'eau. Ceci mène aux augmentations des capacités d'adsorption de la vapeur d'eau (tableau IV.4).

Les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau par l'argile de Maghnia sont semblables à d'autres types d'argiles montmorillonitiques (**Moony .R.W et al ; 1952**). Mais, en raison des formes irrégulières des isothermes, chaque isotherme peut être

assignée à un certain type d'isotherme selon la température de pré séchage .C'est également du au mécanisme complexe de l'adsorption d'eau.

En général la sorption de l'eau par la montmorillonite est régie par la taille et la charge du cation de l'interfeuille, par la valeur et la localisation de la charge sur le feuillet (**Chiou.C.T , Rutherford.D.W ; 1997**).

La quantité de vapeur d'eau adsorbée suggère que la formation de deux couches d'hydrates est réalisable pour toutes les montmorillonites correspondant à une quantité de l'eau adsorbée plus haut que (0.24 g H₂O/g d'argile sèche).

En outre la forme des isothermes indique que la différence entre la première monocouche des molécules d'eau adsorbées et les surfaces actives n'est pas significative avec celle de l'énergie de la condensation des couches suivantes comme approuvé par (**Bérend . I, Cases. J, Francois . M et al ; 1995**).

Le modèle proposé pour la configuration de l'association des molécules d'eau aux cations échangeable est semblable à la structure Hexagonale de la glace , pour les cations monovalent à cause de l'énergie d'hydratation faible de Ca²⁺ par rapport à Na⁺ , pour une adsorption élevée (0.15-0.47g H₂O/g d'argile sèche) .

L'augmentation de la capacité d'adsorption de l'argile avec l'augmentation des températures de pré séchage est attribué principalement à deux raisons :

1. la perte de l'eau conservée initialement par l'argile pendant le pré séchage qui augmentera les capacités d'argile à la re-hydratation.
2. l'augmentation de la surface spécifique de l'argile après le pré séchage.

En général, ceux-ci pourraient être dus à la nature de l'énergie d'adsorption des molécules d'eau qui se classifient en trois catégories :

- i) les molécules d'eau qui occupent les pores interstitiels , cette eau est éliminée par séchage à 80-90 °C (physisorption).
- ii) les molécules d'eau coordonnées directement aux cations échangeables (énergies d'hydratation ou de solvation), cette eau s'évapore entre 100-250 °C.
- iii) enfin, l'eau de cristallisation, qui se trouve liée à la structure sous forme groupement hydroxyle, et a besoin de T > 500 °C pour être libérée.

A deux échelles différentes, on observe les processus suivants:

-la pénétration des molécules d'eau entre les particules élémentaires ; c'est la dispersion interparticulaire.

-la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets qui constituent une particule (**Hendricks *et al*, 1940; Méring, 1946; Pons, 1980; Cases et François, 1982**).

Ce phénomène d'hydratation interfeuillelet augmente la distance entre les feuillets. Des études par Diffraction des Rayons X (DRX) de phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes (**Ben Brahim, 1985**). D'autres auteurs ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6; 15,6; 18,6; 21,6 Å respectivement (**Bradley *et al.*, 1937, Méring, 1949; Douglas *et al.*, 1980; Pons, 1980; Ben Rhaïem *et al.*, 1986, Bérend, 1991; Gaboriau, 1991**).

La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires détermine une augmentation du volume, et donc l'apparition d'une pression de gonflement. Il peut y avoir d'une à quatre couches d'eau en fonction de la quantité d'eau entre les feuillets.

Du point de vue morphologique, les particules de l'argile ne sont pas constituées d'un grand nombre de feuillets de grande extension latérale. Ces feuillets ne sont pas très souples, ni délamérés les uns par rapport aux autres et avec des empilements non quasi parallèles.

Les distances entre feuillets premiers voisins peuvent être différentes d'un feuillet à l'autre à l'intérieur d'une même particule (**Pons *et al*, 1981; Ben Rhaïem *et al*, 1987; Gaboriau 1991; Faisandier *et al*, 1998**).

IV.2. Etude spectroscopique (IR) de l'adsorption/désorption de la vapeur d'eau des Mont-Na et Mont-Ca :

Introduction :

La spectroscopie infrarouge est une technique particulièrement sensible à l'eau. C'est cette sensibilité qui en fait un moyen intéressant pour l'étude de l'hydratation des argiles. De nombreux travaux fondés sur cette technique, ont déjà abordé l'hydratation de différents phyllosilicates de type 2 :1(hectorite, Vermiculite et montmorillonite).

Cependant, aucune spéciation précise des molécules d'eau n'a encore été réalisée. Notre but est donc de caractériser les différentes familles de molécules d'eau d'hydratation dans des conditions d'équilibres (**Lerot, Low ; 1976**). Les montmorillonites utilisées sont la Mont-Na et Mont-Ca entre l'état hydraté et déshydraté. L'étude du spectre réalisé en transmission, en particulier l'évolution des bandes de vibrations de l'eau va permettre de mieux comprendre la répartition des molécules d'eaux lors des premiers stades de

l'hydratation des argiles. Les résultats rapportés ici concernent les mont-Na et mont-Ca après traitement des spectres, trois familles d'eaux ont été mises en évidence.

- les molécules d'eaux directement en interaction avec le cation compensateur
- l'eau d'hydratation entre les cations hydratés.
- Cette dernière n'est pas encore confirmée mais il pourrait s'agir des molécules d'eau en interaction avec certains sites de la surface.

IV.2.1. Caractérisation spectroscopique (IR) de la Mont-Na :

L'analyse spectroscopique Infrarouge a été employée pour confirmer le comportement de l'argile vis à vis de l'adsorption de la vapeur d'eau , et cela en utilisant les résultats de l'isotherme d'adsorption. Les spectres Infrarouges de la Mont-Na hydratées après un pré séchage à l'air libre et 125 °C sont représentés dans les **figures.IV.3** et **IV.4**.

Les bandes caractéristiques d'IR de l'hydratation de la Montmorillonite sont attribuées au :

- *groupement OH structural de la couche octaédrique , et*
- *à l'eau adsorbée sur les surfaces des particules et*
- *l'eau adsorbée ou liée dans l'espace interfeuillet .*

L'eau a trois modes de vibrations :

- symétrique – antisymétrique – déformation (**Bishop.J.L, Pieters.J.O ; 1994**).

Le caractère de ces molécules d'eau dans l'interfeuillet dépend considérablement du taux de l'hydratation des cations interfoliaire .

1. *Une faible bande à environ 3620.1 cm^{-1} est due au mode de Vibration d'élongation de l'hydroxyle OH .*
2. *En outre la bande large et forte entre 3200 et 3800 cm^{-1} avec des épaulements à 3620.1 et 3446.6 cm^{-1} :*
3. *En outre la bande large et forte à 3446.6 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation H-O-H de l'eau aisément perdue avec séchage , cette bande caractérise l'eau libre interfeuillet et sur les bords (**Johnston ;1992**) .*
4. *La bande près de 1635.5 cm^{-1} est due à la vibration de déformation de l'eau de cristallisation .*
5. *La forte bande qui s'étend de 900 à 1200 cm^{-1} caractérise :*
 - *Une forte bande de vibration de déformation de la liaison Si-O près de 1100 cm^{-1} .*
 - *Une forte bande de vibration d'élongation de Si-O-Si près de 1006.8 cm^{-1} .*

6. les bandes de 914 et 848.6 cm^{-1} sont dues à Al-Al-OH et Al-Mg-OH respectivement
7. la faible bande proche de 794.6 cm^{-1} est attribuée aux vibrations du Quartz (**Russel et Farmer ; 1964**).

IV.2.1.1. Mont-Na Pré séchée à l'air libre et saturée de vapeur d'eau :

Tableau.IV.5: Bandes caractéristiques de la Mont-Na
Pré séché à l'air libre et saturée de vapeur d'eau

Bandes IRTF caractéristique en (cm^{-1})	<i>Liaison et nature de vibrations</i>
3620.1	v O-H Vibrations d'élongation
3446.6	δ H-O-H Vibrations de déformation
1635.5	v H-O-H Vibrations de Valence
1006.8	v Si-O-Si Vibrations de Valence dans le plan
777.3	δ Si-O Vibrations de déformation \parallel à la surface
694.3	δ Si-O Vibrations de déformation \perp à la surface
516.9	δ Si-O-Al Vibrations de déformation

Remarque :

On remarque après avoir effectuer l'échange cationique avec le sodium qu'il y a :

- **diminution de l'intensité de la fréquence de la bande de Vibration de déformation Si-O-Si .**
- la disparition des fréquences 914.2, 840.9, 794.6 cm^{-1} , correspondants aux bandes de Al-Al-OH et Al-Mg-OH et le Quartz.
- l'apparition de 777.3 et 694.3 cm^{-1} des vibrations de déformation de la liaison Si-O \parallel et \perp à la surface.

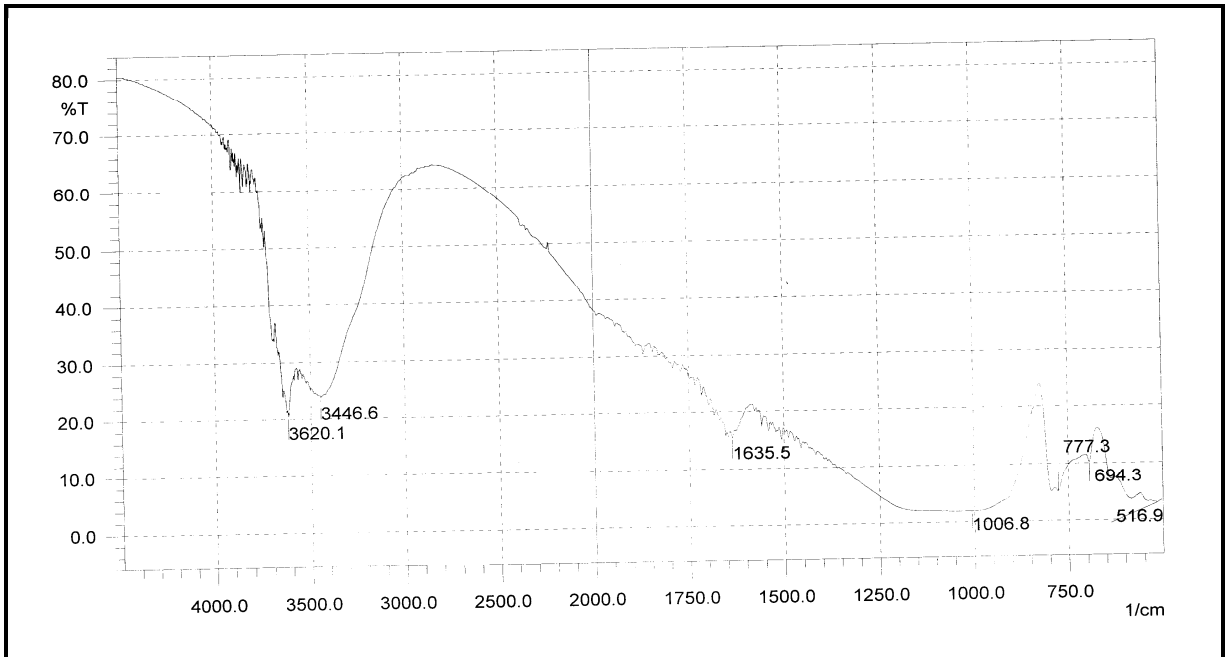


Fig.IV.3: Spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Na pré séchée à l'air libre et saturée de vapeur d'eau

IV.2.1.2. Mont-Na Pré séchée à 125 °C et saturée de Vapeur d'eau :

Tableau.IV.6 : Bandes caractéristique de la Mont-Na pré séchée à 125 °C et saturée de Vapeur d'eau .

Bandes IRTF caractéristique en (cm⁻¹)	<i>Liaison et nature de vibrations</i>
3620.1	ν O-H Vibrations d'élongation
3421.5	δ H-O-H Vibrations de déformation
1635.5	ν H-O-H Vibrations de Valence
995.2	ν Si-O-Si Vibrations de Valence dans le plan
777.3	δ Si-O Vibrations de déformation \parallel à la surface
694.3	δ Si-O Vibrations de déformation \perp à la surface
507.2	δ Si-O-Al Vibrations de déformation

Remarque :

- la diminution de la fréquence de la bande ν Si-O-Si de 1006.8 à 995.2 cm⁻¹ en même temps que la diminution de la fréquence de δ Si-O-Al de 516.9 à 507.2

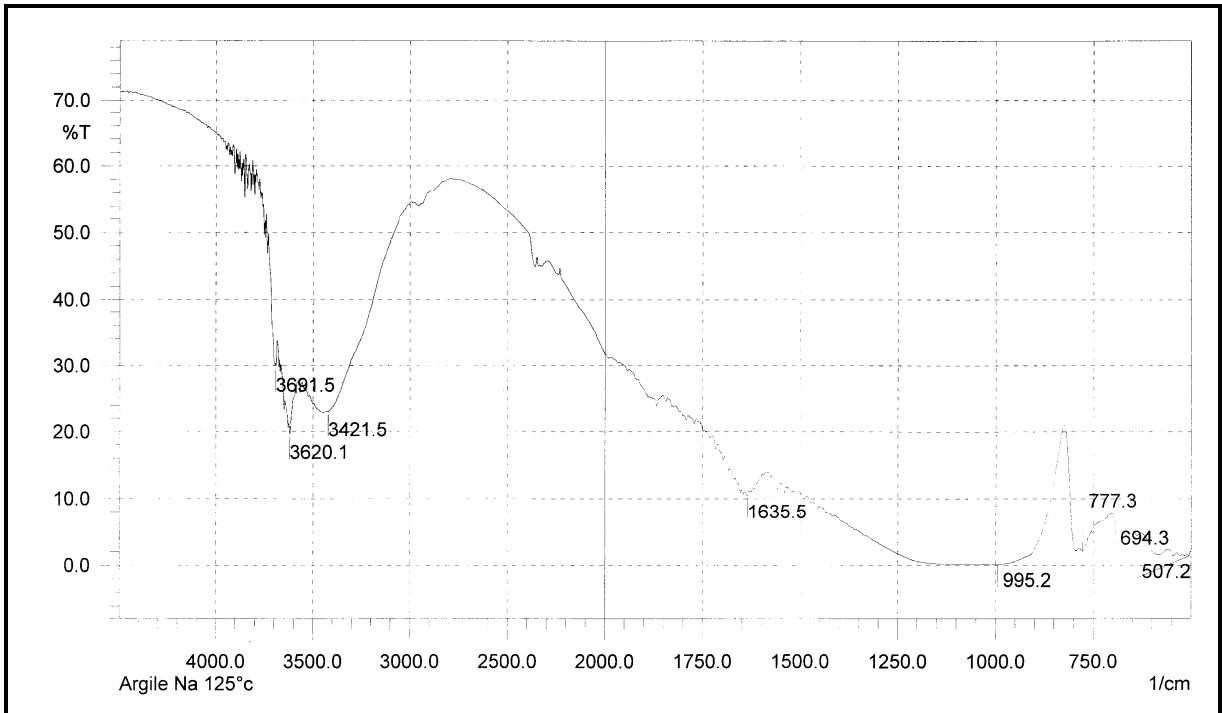


Fig.IV.4: Spectre IR de la bentonite de Magnia Mont-Na pré séchée à 125 °C et saturée de Vapeur d'eau

IV.2.1.3.Mont-Na pré séchée à 125 °C :

Tableau .IV.7 : Bandes caractéristique de la Mont-Na séchée à 125 °C.

Bandes IRTF caractéristique en (cm⁻¹)	<i>Liaison et nature de vibrations</i>
3627.9	v O-H Vibrations d'élongation
3431.1	δ H-O-H Vibrations de déformation
1637.4	v H-O-H Vibrations de Valence
1037.6	v Si-O-Si Vibrations de Valence dans le plan
779.2	δ Si-O Vibrations de déformation à la surface
430.1	δ Si-O-Fe

Remarque :

le séchage de l'échantillon à 125 °C montre très clairement les bandes caractéristiques tels que 1037.6 cm⁻¹.

Le plus important à tenir la variation de la fréquence de vibrations d'élongation v O-H de 3620.1 à 3627.9 cm⁻¹ de la couche octaédrique.

IV.2.2.Caractérisation spectroscopique (IR) de la Mont-Ca :

Les spectres infrarouge de la Mont-Ca hydratée et déshydratée à une température de 125°C.

Une faible bande à 3620,1 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration d'élongation de l'hydroxyle OH qui résulte de la vibration de H_2O fortement liée à la structure.

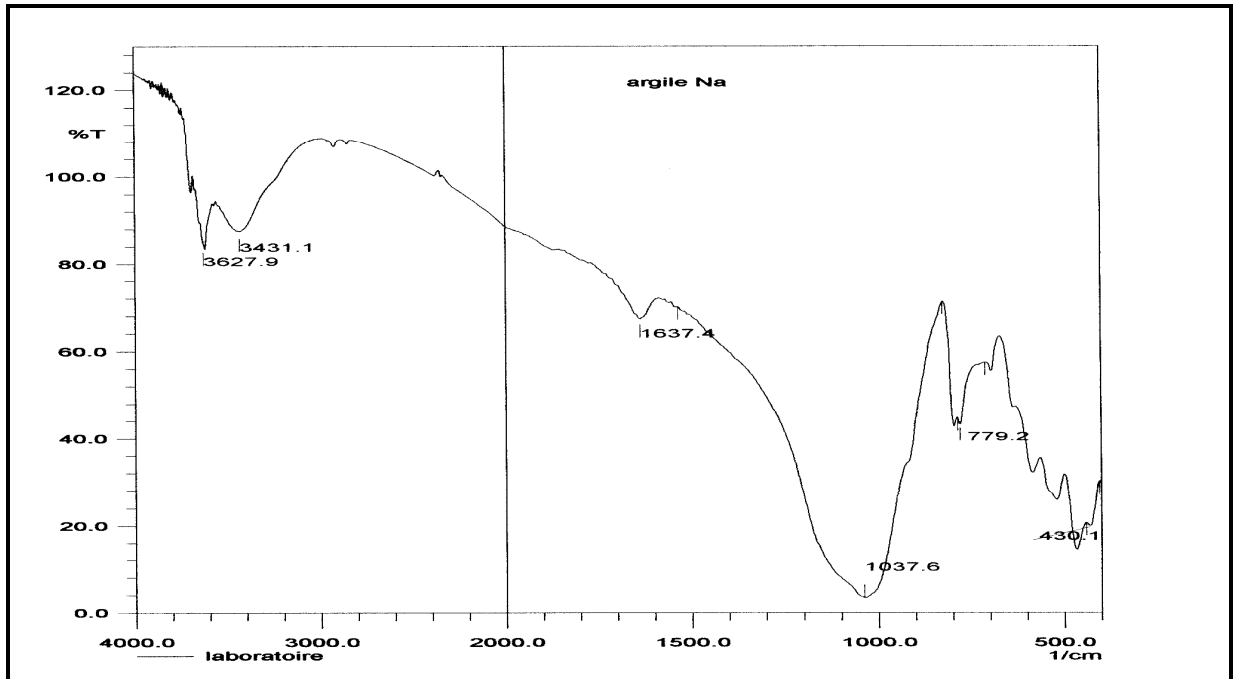


Fig.IV.5: Spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Na séchée à 125 °C(Université de Msila).

En outre une bande large et forte qui est apparue à 3433.1 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de H-O-H de H_2O . Cette bande qui est perdue après séchage représente l'eau libre adsorbé sur la structure, et l'eau inter lamellaire.

- La bande de 1635.5 cm^{-1} vibration de déformation est due à l'eau de cristallisation.
- La bande forte près de 1033.8 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation de Si-O-Si .
- La bande 914.2 cm^{-1} est attribuée aux groupes Al-Al-OH .

Les restes des bandes à :

- 779.2 cm^{-1} δ Si-O
- 524.6 cm^{-1} Si-O-Al

IV.2.2.1. Mont-Ca Pré séchée à l'air libre et saturée de vapeur d'eau :

Tableau .IV.8 : Bandes caractéristique de la Mont-Ca pré séchée à l'air libre et saturée de vapeur d'eau .

Bandes IRTF caractéristique en (cm⁻¹)	<i>Liaison et nature de vibrations</i>
3620.1	v O-H Vibrations d'élongation
3433.1	δ H-O-H Vibrations de déformation
1635.5	v H-O-H Vibrations de Valence
1033.8	v Si-O-Si Vibrations de Valence dans le plan
914.2	δ Al-Al-OH liaison de déformation
779.2	δ Si-O Vibrations de déformation à la surface
524.6	δ Si-O-Al Vibrations de déformation

Remarque :

On remarque après avoir effectué l'échange cationique avec le Calcium qu'il y

a :

- diminution de l'intensité de la fréquence de la bande de Vibration de déformation Si-O-Si .

- la disparition des fréquences 840.9 et 794.6 cm⁻¹ correspondants aux bandes de Al-Mg-OH et le Quartz .
- l'apparition de 777.3 cm⁻¹ vibration de déformation de la liaison Si-O || à la surface .

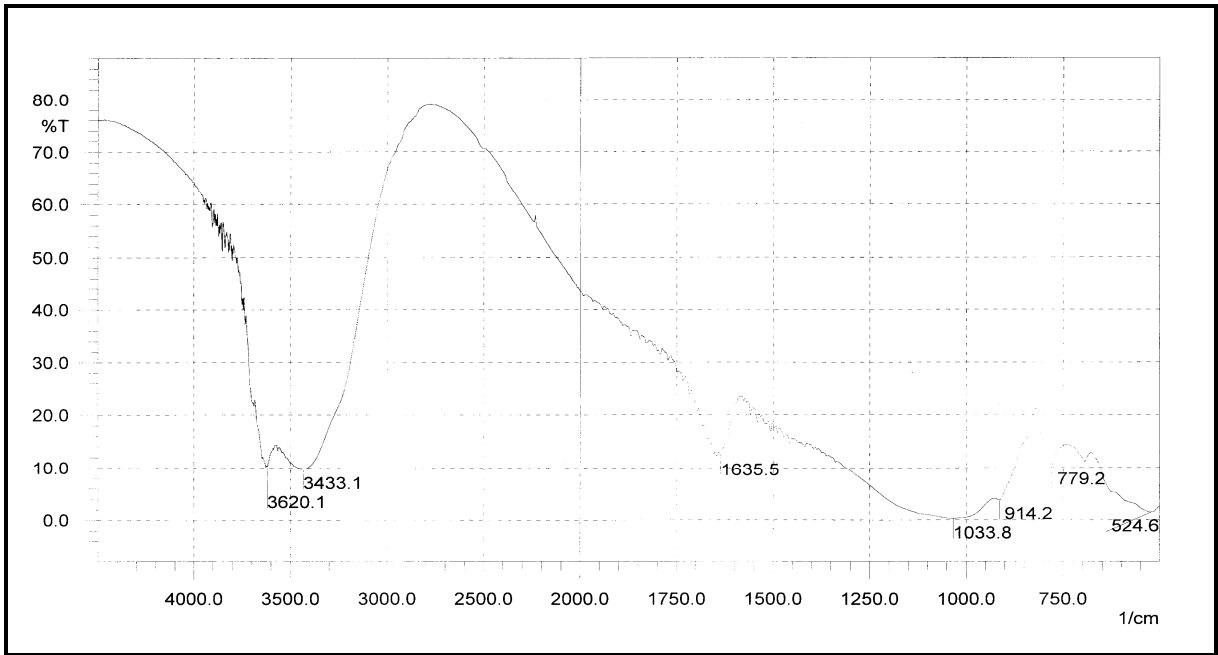


Fig.IV.6 :Spectre IR de la bentonite de Magnia Mont-Ca pré séchée à l'air libre et saturée de Vapeur d'eau

IV.2.2.2.Mont-Ca Pré séchée à 125 °C et saturé de Vapeur d'eau :

Tableau .IV. 9 :Bandes caractéristique de la Mont-Ca pré séchée à 125 °C et saturée de Vapeur d'eau

Bandes IRTF caractéristique en (cm⁻¹)	<i>Liaison et nature de vibrations</i>
3620.1	v O-H Vibrations d'élongation
3421.5	δ H-O-H Vibrations de déformation
1635.5	v H-O-H Vibrations de Valence
1035.7	v Si-O-Si Vibrations de Valence dans le plan
914.2	δ Al-Al-OH liaison de déformation
779.2	δ Si-O Vibrations de déformation à la surface
694.3	δ Si-O Vibrations de déformation ⊥ à la surface
524.6	δ Si-O-Al Vibrations de déformation

On remarque seulement l'apparition de la bande 694.3 cm⁻¹ de la Vibration de déformation ⊥ à la surface.

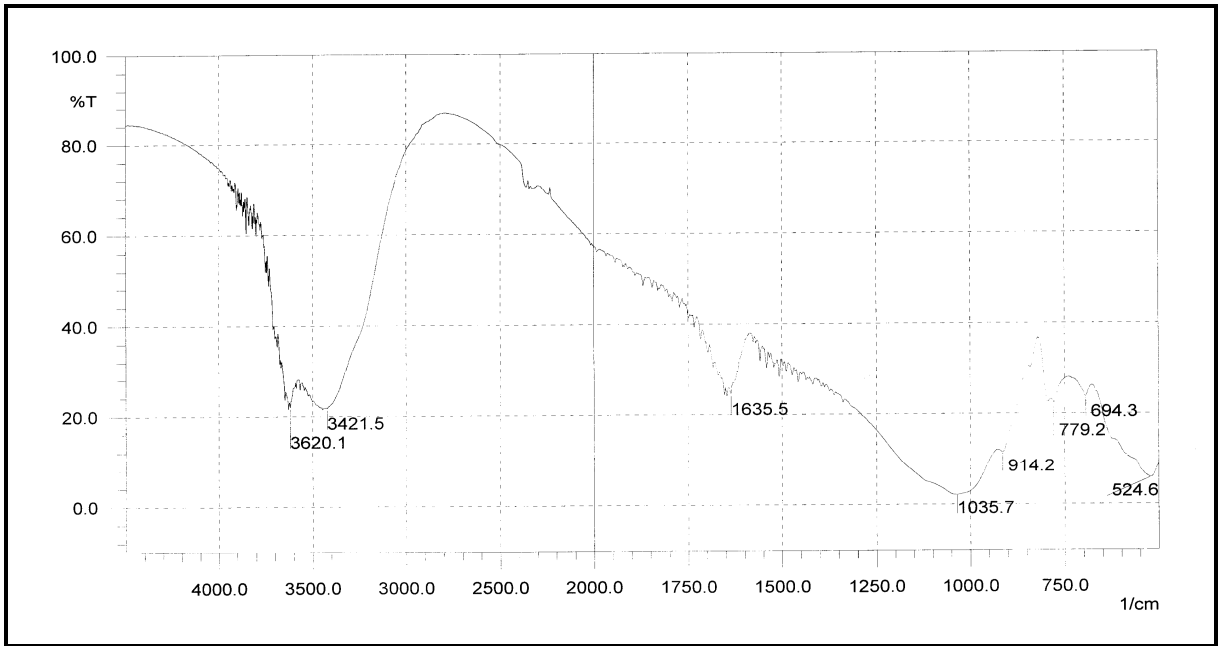


Fig.IV.7: Spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Ca pré séchée à 125 °C et saturé de Vapeur d'eau .

IV.2.2.3. Mont-Ca séchée à 125 °C :

Tableau .IV.10 :Bandes caractéristique de la Mont-Ca séchée à 125 °C .

Bandes IRTF caractéristique en (cm⁻¹)	<i>Liaison et nature de vibrations</i>
3620.1	v O-H Vibrations d'élongation
3427.3	H-O-H Vibrations de déformation
1637.4	H-O-H Vibrations de Valence
1037.6	v Si-O-Si Vibrations de Valence dans le plan
916.1	δ Al-Al-OH liaison de déformation
790.8	v Si-O Quartz
775.3	δ Si-O Vibrations de déformation
692.4	δ Si-O Vibrations de déformation ⊥ à la surface
522.7	δ Si-O-Al Vibrations de déformation
466.7	δ Si-O-Mg Vibrations de déformation

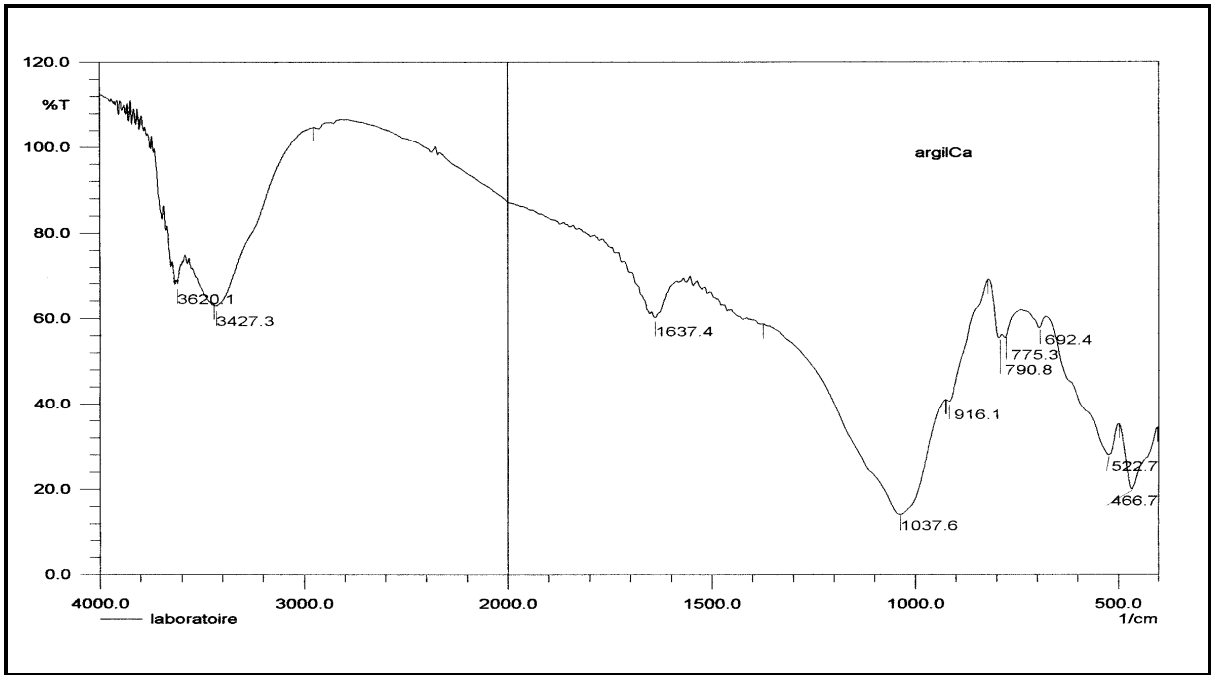


Fig.IV.8: Spectre IR de la bentonite de Magnia Mont-Ca séchée à 125 °C.

IV.2.3. Comparaison des spectres IR de la Mont-Na et de la Mont-Ca séchées à 125°C :

Les Mont-Na et Mont-Ca ont presque les mêmes bandes d'infrarouge caractéristique. Le mouvement le long de l'axe cation échangeable- hydrogène- oxygène, devant influencer les modes de Vibrations d'élongations symétrique de l'eau. L'humidité contenue dans l'argile influence les modes de Vibration de déformation près de (1635cm^{-1} - 1637cm^{-1}).

Lors du séchage de la montmorillonite à 125°C un décalage vers l'énergie de vibration inférieure de 1637.4 à 1635.5cm^{-1} . En revanche, la bande 3427.3cm^{-1} de la Mont-Ca hydratée à l'air libre est décalée à un nombre plus élevé 3433.15cm^{-1} quand l'échantillon a été soumis à la déshydratation. Ceci implique que le nombre des liaisons hydrogène (bond d'hydrogène) entre les molécules d'eau de la montmorillonite augmente à mesure que la teneur en eau de la montmorillonite augmente.

Tableau.IV.11 : Superposition des spectre IR de la bentonite de Magnia Mont-Na et Mont-Ca séchés à 125°C .

Bandes IRTF	Bandes IRTF	

caractéristique en (cm ⁻¹) de la Mont-Na	caractéristique en (cm ⁻¹) de la Mont-Ca	Liaison et nature de vibration
3627.9	3620.1	v O-H Vibrations d'élongation
3431.1	3427.3	δ H-O-H Vibrations de déformation
1637.4	1637.4	v H-O-H Vibrations de Valence
1037.6	1037.6	v Si-O-Si Vibrations de Valence dans le plan
...	916.1	δ Al-Al-OH liaison de déformation
...	790.8	v Si-O Quartz
779.2	775.3	δ Si-O Vibrations de déformation
...	692.4	δ Si-O Vibrations de déformation ⊥ à la surface
...	522.7	δ Si-O-Al Vibrations de déformation
430.1	466.7	δ Si-O-Si Vibrations de déformation

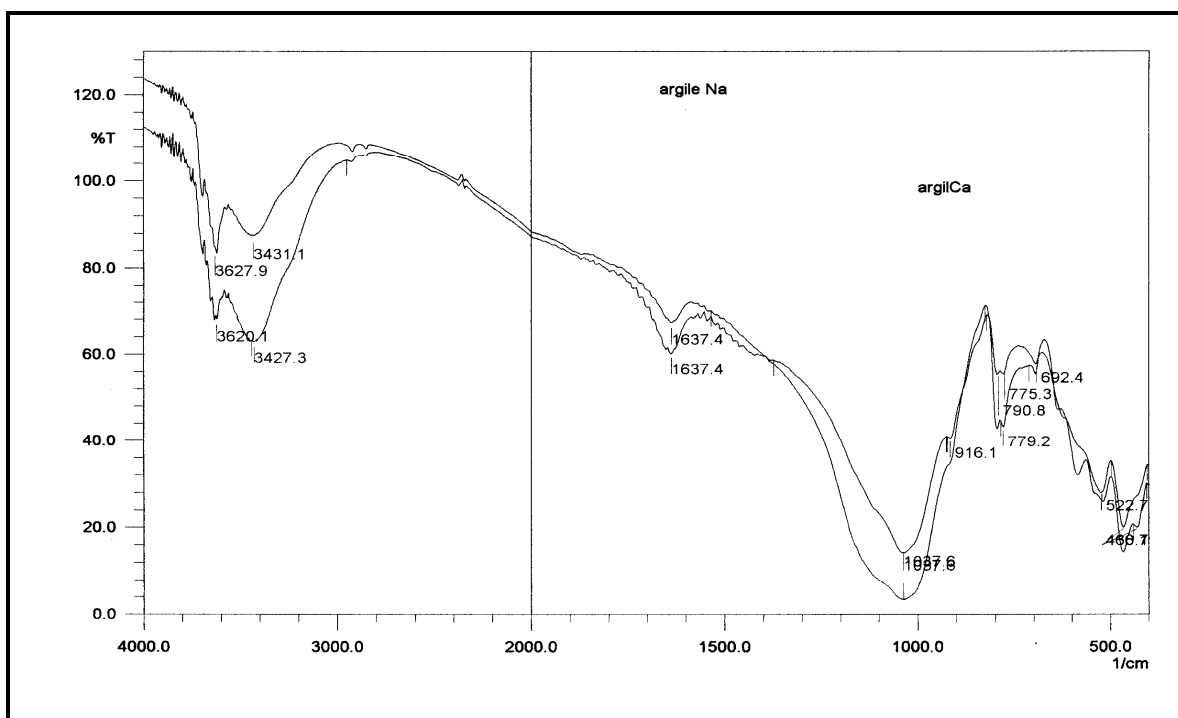


Fig.IV.9: Superposition des spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Na et Mont-Ca séchée à 125°C

Les résultats obtenus indiquent que la fréquence des vibrations d'élongations de OH diminue avec la force de la liaison d'hydrogène. On note une augmentation de l'intensité de Vibration d'élongation de H₂O avec l'augmentation de la liaison d'hydrogène.

Résultats :

Ces résultats indiquent la présence au moins de deux genres d'eau dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

- eau qui se perd facilement à une température de séchage inférieure à 125°C
- eau fortement liée qui ne se libère pas à cette température.

On pense que l'eau fortement liée c'est l'eau d'hydratation des cations

interfoliaire (eau lié directement au cations sphère interne d'hydratation), alors que l'eau facilement libéré c'est l'eau du sphère externe d'hydratation des cations (eau libre), ces molécules sont liées par liaison d'hydrogène.

IV.3. Etudes thermiques de l'adsorption de la Vapeur d'eau :

IV.3.1. Analyse calorimétrique différentielle :

a) Introduction :

Un microcalorimètre permet d'étudier le comportement thermique de divers composés, les transitions de phases, la détermination des enthalpies et de la capacité calorifique associées aux phénomènes observés ainsi que la mesure du degré de pureté de certains composés.

Nous avons utilisé cette technique pour l'étude du comportement thermique de nos échantillons et pour la détermination de la température de déshydratation.

b) Appareillage :

L'analyse calorimétrique différentielle (ACD ou en anglais "DSC") a été effectuée au moyen d'une cellule de mesure DSC 131. Le calorimètre fonctionne de - 150°C (par refroidissement à l'azote liquide) jusqu'à 700°C.

Le calorimètre se compose principalement :

- d'un four en argent chauffé par une résistance et refroidi par un flux d'azote provenant d'un Dewar pressurisé. En ajustant les débits chaud et froid, le programmeur contrôle la température afin qu'à chaque instant, elle soit égale à la consigne .
- de deux nacelles de volume standard (40 à 150 μ L) qui sont en contact thermique avec le four grâce à une plaque en céramique. Cette plaque, constituant la tête de mesure, comporte 14 thermocouples or-or/palladium.
- d'un ensemble informatique de traitement du signal calorimétrique.

c) Principe de mesure :

Les transferts de chaleur entre le four et l'échantillon se font par conduction grâce à la plaque et au gaz de balayage. Les transferts de chaleur four-nacelle sont régis par l'équation suivante :

$$W = K \cdot \Delta U = F_1 - F_2$$

K est la constante d'étalonnage du calorimètre (en $W \cdot V^{-1}$)

ΔU est le signal calorimétrique (en V)

F_1 est le flux de chaleur entrant dans la nacelle produit (en W)

F_2 est le flux de chaleur entrant dans la nacelle référence (en W)

Cette différence de flux de chaleur est traduite par une différence de tension

$\Delta U = U_1 - U_2$ donnée par le capteur constitué des thermocouples.

L'exploitation quantitative des effets thermiques nécessite la détermination de la constante d'étalonnage du calorimètre K qui varie en fonction de la température.

Nous utilisons pour cela la fusion de corps purs dont l'enthalpie de fusion et la température de fusion sont parfaitement connues .

Le calcul des aires des pics de déshydratation se fait par intégration numérique du signal. Un lissage des points expérimentaux permet d'obtenir la fonction $K = f(T)$. La conversion du signal calorimétrique après acquisition en chaleur spécifique peut être étudiée puisque l'équation représentant les évolutions de la puissance différentielle s'écrit :

$$W = K \cdot \Delta U = (C_1 - C_2) dT/dt$$

où C_1 et C_2 représentent respectivement les termes de chaleurs spécifiques de l'ensemble nacelle + produit et de l'ensemble nacelle + référence.

$$C_1 = m_{A1} \cdot C_A + m_e \cdot C_e$$

$$C_2 = m_{A2} \cdot C_A + m_r \cdot C_r$$

où m_{A1} , m_e , m_{A2} et m_r sont les masses respectives de la nacelle + échantillon, de l'échantillon, de la nacelle + référence et de la référence..

C_A , C_e et C_r représentent les chaleurs spécifiques respectives des nacelles, de l'échantillon et de la référence.

d) Protocole expérimental :

Les masses de produit 10 mg et sont sous forme de pastille comprimée à la presse . Les creusets utilisés lors de cette étude sont en aluminium, métal inerte vis à vis de l'échantillon et de l'atmosphère gazeuse choisie. Ils ont un volume de 20 μL .

L'atmosphère qui entoure les creusets peut être choisie grâce à un dispositif de mise sous vide ou un balayage de gaz. Dans notre cas, de l'air sec est employé comme gaz .

Les courbes DSC ont été enregistrées entre l'ambiante et 200°C (intervalle de déshydratation des argiles se trouve entre 100 et 250 °C) avec une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹. Sur les courbes de DSC, plusieurs endroits peuvent être pris en considération pour la détermination de la température de la transition observée (quelle qu'elle soit). Nous avons choisi la température du point d'inflexion du signal calorimétrique pour des raisons de faisabilité et de reproductibilité.

IV.3.2. Caractérisation thermique de la Mont-Na :

Le séchage de l'argile cause la perte de poids qui dépend de l'eau conservée à l'intérieur ou sur la surface d'argile (**Bujdak.J , SlosiarikoIVa.H ; 1994**). Sur les figures qui vont suivre seront représentés les comportements thermiques des produits étudiés. Des observations seront portées sur chaque courbe avant une discussion globale des phénomènes observés.

IV.3.2.1. DSC de l'argile de Maghnia Mont-Na pré séchée à 125 °C et saturée de Vapeur d'eau :

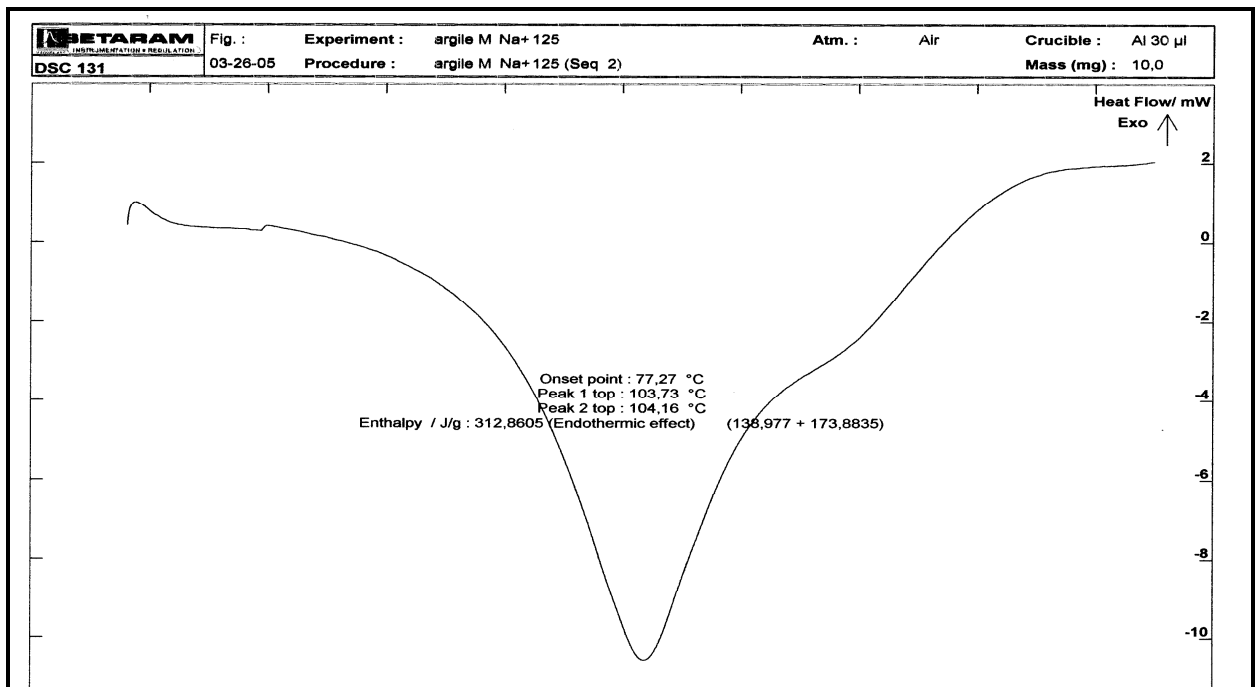


Fig.IV.10 : Thermogramme de DSC de la Mont-Na ayant subit un pré-séchage à 125 °C et saturation avec de la Vapeur d'eau .

Un pic endothermique large et intense apparaît sur la **Figure IV.10**. La température de début de pic est de 103.73°C. L'énergie associée à ce phénomène est de l'ordre de 312.8605 J.g⁻¹. Le large effet endothermique observé correspond à la déshydratation de notre échantillon.

IV.3.2.2. DSC de l'argile de Maghnia Mont-Na pré séchée à 200°C et saturée de vapeur d'eau :

Cet échantillon présente un effet endothermique semblable à celui de l'échantillon précédent mais un peu plus important. La température de début de pic est de 104.94°C et l'énergie associée de l'ordre de 410.58 j/g .

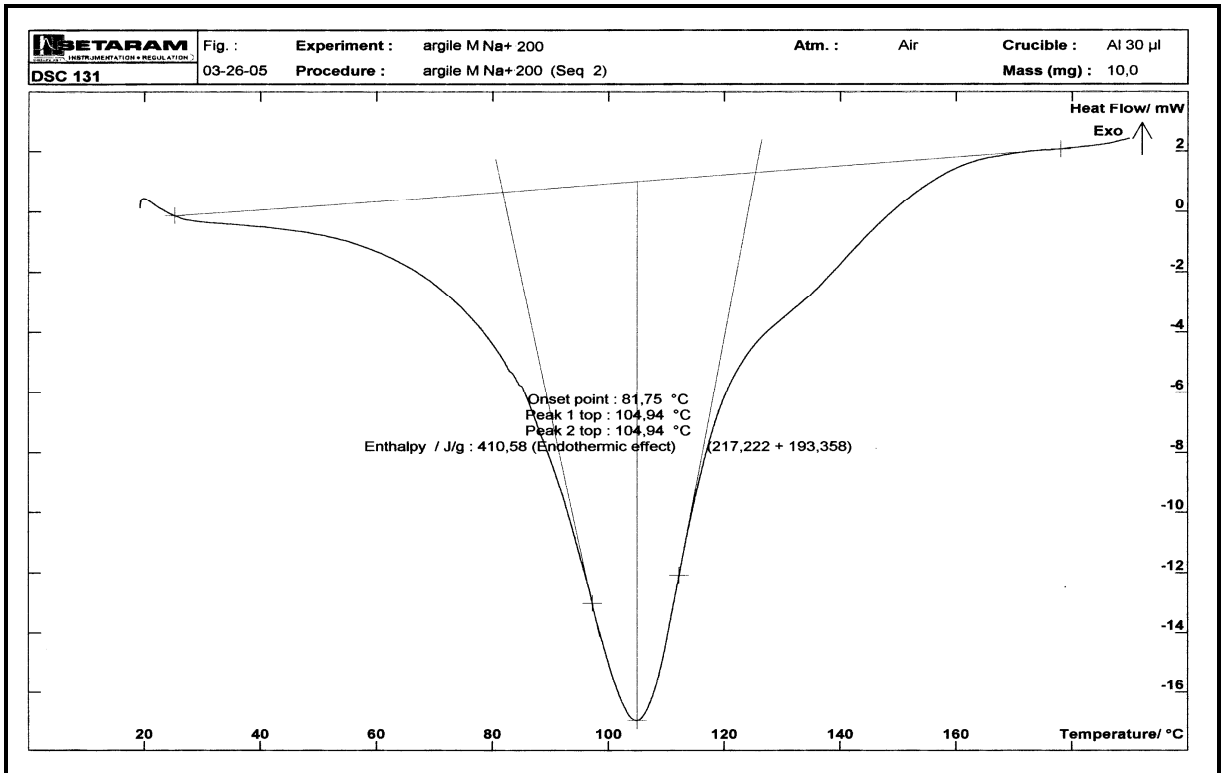


Fig.IV.11: Thermogramme de DSC de la Mont-Na ayant subi un pré-séchage à 200 °C et saturation avec de la Vapeur d'eau .

L'analyse thermique (semi quantitative) peut être appliquée supposant que l'aire du pic endothermique est proportionnelle à la quantité de l'eau adsorbée qui pourrait être libérée de la surface de l'argile (**Daniels.T ; 1973**).

Tableau.IV.12 : Les résultats de DSC de Mont-Na .

T de pré séchage en °C	Température du pic endothermique	L'énergie en (j/g)
125	103.73	312.8605
200	104.94	410.58

L'intégration de l'équation de l'enthalpie du système mont-eau pourrait être calculée en employant les résultats de la DSC ou le changement d'énergie du système entier (

argile- cation échangeable et l'eau adsorbé). Les résultats prouvent que la quantité de l'eau libérée de l'argile humide est augmentée avec l'augmentation de la température de pré séchage. Les valeurs obtenues sont entre (312.8605 et 410.58 j/g) pour des températures de pré séchage à 125 et 200°C respectivement

IV.3.3. Caractérisation thermique de la Mont-Ca :

IV.3.3.1. DSC de l'argile de Maghnia Mont-Ca pré séchée à 125 °C et saturée de Vapeur d'eau :

La courbe sur la **Figure.IV.12** montre : un pic endothermique à base température 109°C qui correspond à la désorption de l'eau physisorption.

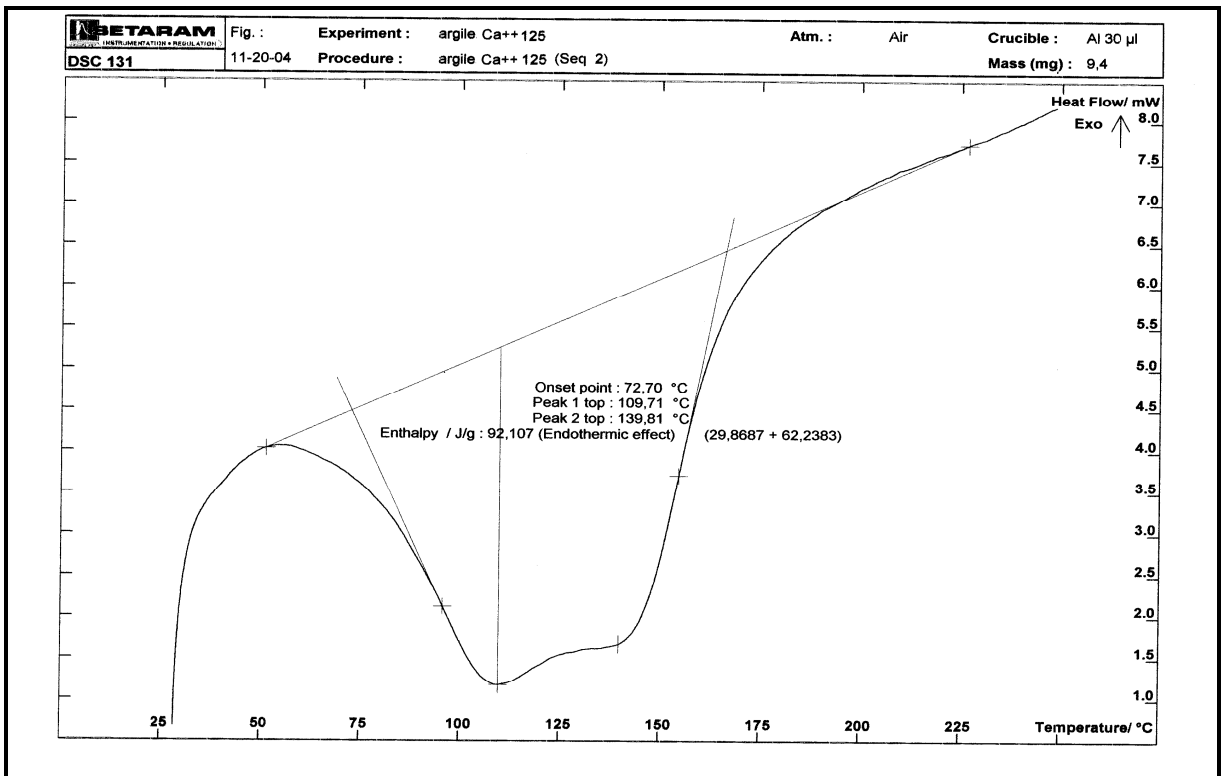


Fig.IV.12 : Thermogramme de DSC de la Mont-Ca ayant subi un pré-séchage à 125 °C et saturation avec de la vapeur d'eau .

Ce type d'eau a une énergie cinétique très élevée. Il est faiblement lié et se trouve sur la surface de l'argile, dans les vides et fissures de la couche silicatée. L'eau physiquement adsorbée est habituellement présente en petite quantité, qui est proportionnelle à la

surface spécifique externe de l'argile. L'épaulement endothermique très faible autour de 139.81°C concerne les cations divalents.

Un autre type d'eau expulsé à une température supérieur à 100°C c'est l'eau liée aux cations échangeables, montre une énergie cinétique très basse.

L'eau externe est collé moins fortement que l'eau interfeuillet liée aux cations, et il s'évapore à une plus basse température.

IV.3.3.2. DSC de l'argile de Maghnia Mont-Ca pré séchée à 200 °C et saturer de Vapeur d'eau :

Les valeurs obtenues sont respectivement 92.107 et 184.1633j/g pour des températures de pré séchage à 125 et 200°C

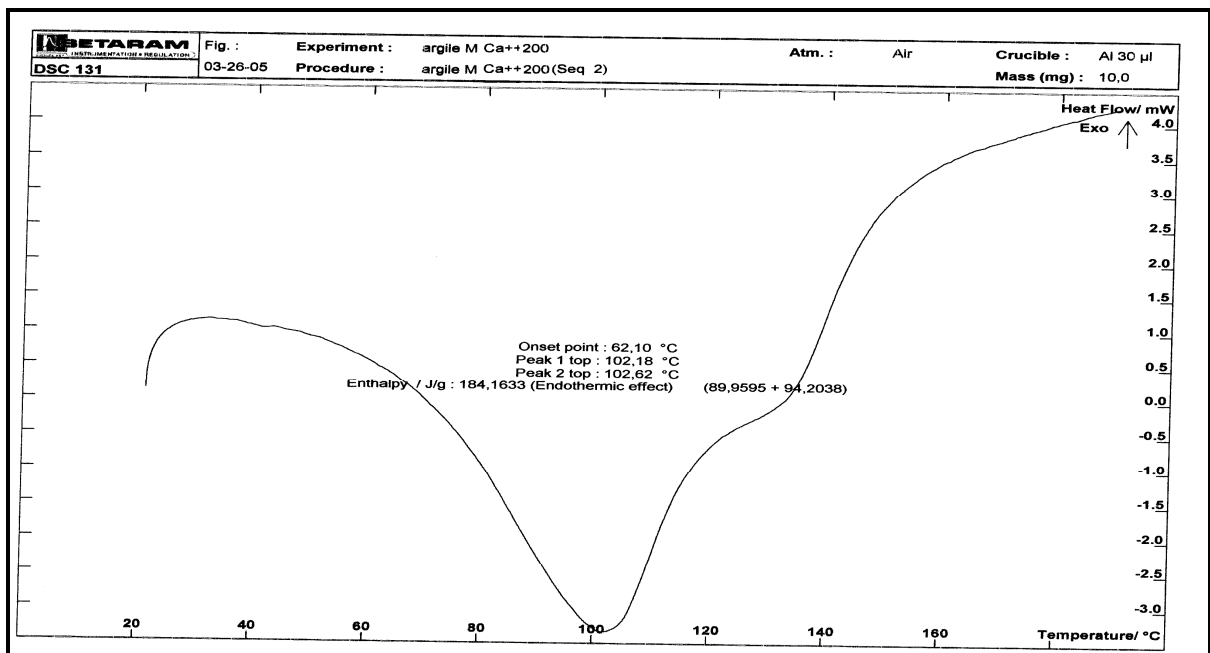


Fig.IV.13 : Thermogramme de DSC de la Mont-Ca ayant subit un pré-séchage à 200 °C et saturation avec de la Vapeur d'eau .

Tableau.IV.13 : Les résultats de DSC de Mont-Ca .

T de pré séchage (en	Température du pic	L'énergie stockée
----------------------	--------------------	-------------------

°C)	endothermique	en (j/g)
125	109.71 - 139.81	92.107
200	102.18 - 102.62	184.1633

IV.3.4 . Discussion :

Les composés étudiés présentent tous un phénomène, généralement réversible et d'énergie entre (92 et 410 J.g-1), ces énergies ne sont pas proportionnelles à la masse de l'échantillon mais à la teneur en eau .

La température de début de phénomène croît avec la teneur en eau présente dans le produit ou avec la température de pré séchage. Le pic endothermique localisé vers 100°C plus intense et bien visible dans tous les échantillons, traduit toujours la perte de l'eau d'hydratation hygroscopique (déshydratation) et montre encore une fois le caractère hydrophile de notre matériau en accord avec les résultats de la spectroscopie IRTF.

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. (**Mammy ;1968**) a montré que l'aptitude d'un phyllosilicate à s'hydrater résultait de la concurrence entre :

E_A - l'énergie d'attraction des molécules d'eau (la somme des interactions eau-cations, eau-eau et eau-feuillets)

E_C - l'énergie de cohésion interfeuillets (qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets).

On peut, donc, expliquer l'existence de divers modes de gonflement sur une base énergétique:

- Lorsque la cohésion reste élevée, l'hydratation est limitée à quelques couches d'eau. Le cas typique est la montmorillonite-Ca, pour laquelle $E_C > E_A$ dès l'adsorption de la deuxième couche d'eau.

- Lorsque la cohésion interfeuillets devient très faible, on a toujours $E_A > E_C$ et le nombre de couches d'eau insérées peut devenir très élevé, conduisant, comme dans le cas de la montmorillonite-Na, à la dispersion des feuillets.

Les courbes de DSC des montmorillonites comportent un premier phénomène endothermique. Le pic relatif à ce phénomène se termine en général entre 200 et 250°C. Il traduit le départ de l'eau faiblement liée; quelque fois on observe un dédoublement du signal qui met en évidence la présence de cation divalent tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} , perdant leurs eau d'hydratation.

En outre, il est intéressant de noter que l'énergie exigée pour la déshydratation de l'eau adsorbée est déterminée à partir de l'air du pic endothermique entre 50 et 250°C. Dans cette région, la chaleur est absorbée par l'argile, pour la déshydratation (désorption) de l'eau adsorbée sur la surface et de l'eau coordonnée avec le cation échangeable est remarquée.

Les résultats montrent l'augmentation du stockage de l'énergie avec l'augmentation de la température de pré séchage. Les valeurs des densités des énergies de stockage pour mont-Ca est faible une fois comparée à d'autres matériaux appliqué pour le stockage d'énergie, mais son utilisation reste toujours en réserve à cause (44.58cal/g).

Conclusion générale

Conclusion générale

Comme indiqué dans l'introduction générale, ce travail de thèse s'inscrit dans une problématique centrée sur l'étude des propriétés des matériaux pour le stockage de l'énergie thermique. Les problèmes de l'énergie ne se limitent pas à la production ou à la consommation. Il faut aussi stocker l'énergie et la transporter. Cette présente étude avait pour objectif principal l'application de l'argile pour le stockage de l'énergie thermique.

La bentonite de Maghnia (Tlemcen) a été sélectionnée comme matériau de stockage de l'énergie thermique. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.78$. Il s'agit de matières silico-alumineuses avec prédominance de SiO_2 . La valeur de la teneur en eau de l'échantillon est de 11,9946%. Valeur jugée bonne. Cette bentonite se caractérise par la présence majoritaire d'une phase gonflante smectite (Montmorillonite). Dont le pourcentage pondéral environ est d'environ 75%.

Les montmorillonites utilisées sont purifiées et rendues homoioniques avec deux cations compensateurs différents (Na^+ , Ca^{2+}) suivant un protocole expérimentale classique.

La valeur de la CEC de l'échantillon brut est inférieure à celle généralement admise pour des smectites 65 méq/100g d'argile sèche. Après purification et échange cationique Na^+ et Ca^{2+} , les valeurs des CEC sont élevées à 71, 91, 89 respectivement pour être comparables avec celles des smectites. La valeur de la surface spécifique mesurée avec l'éthylène glycol atteint $350.1 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon brut et $636.9 \text{ m}^2/\text{g}$ une fois purifié et échangé. Ces caractéristiques sont comparables avec celles des bentonites de références.

Les échantillons soumis à différentes température de pré séchage à l'air, 125, 160, 200 et 250 °C sont ensuite saturés par la vapeur d'eau. A la température de pré séchage 200°C, les capacités d'adsorption sont respectivement 0.4681 et 0.2582 g H_2O /g d'argile sèche pour les montmorillonites sodique et calcique. La différence entre les quantités de la vapeur d'eau d'adsorption est plus marquée dans le cas de Mont-Na que dans celui de la Mont-Ca. Pendant l'hydratation d'une montmorillonite initialement sèche, l'espace interfoliaire va augmenter suite à l'hydratation. Lors de ce phénomène, l'écartement des feuillets d'argile sera d'autant plus faible que le rayon ionique hydraté du cation compensateur sera petit. Il s'agit d'un gonflement intracristallin. Dans le cas d'une Mont-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce mécanisme.

L'étude des spectres réalisés en IR et en particulier l'évolution des bandes de vibration de l'eau nous ont permis de mieux comprendre la répartition des molécules d'eau lors des premiers stades de l'hydratation et d'obtenir des informations sur la densité de l'eau interfoliaire à différents états d'hydratation.

Les résultats obtenus indiquent que la fréquence des vibrations d'élongations de OH diminue avec la force de la liaison d'hydrogène. Une augmentation de l'intensité de vibration d'élongation de H₂O avec l'augmentation de la liaison d'hydrogène est constatée.

Après traitement des spectres, trois familles d'eau ont été mises en évidence, la première population est à mettre en relation avec les molécules directement en interaction avec le cation compensateur, la seconde correspond à l'eau d'hydratation entre les cations hydratés. L'attribution de la troisième population n'est pas encore confirmée, mais il pourrait s'agir des molécules d'eau en interaction avec certains sites de la surface.

L'aspect quantitatif de l'adsorption d'eau est étudié par Analyse thermique qui permet de définir de façon précise l'état de l'échantillon en terme de contenu en eau. Les valeurs obtenues sont entre (312.8605 et 410.58j/g) ou (74.76et 98.11cal/g) pour des température de pré-séchage à 125 et 200°C respectivement pour Mont-Na et Les valeurs obtenues pour Mont-Ca sont entre (92.107 et 184.1633j/g) ou (22.035 et 44.058cal/g) pour des température de pré-séchage à 125 et 200°C respectivement.

Les valeurs des densités des énergies de stockage pour Mont-Ca sont faible une fois comparées à d'autres matériaux appliqués pour le stockage d'énergie, mais son utilisation reste toujours en réserve à cause (44.58cal/g).

Il est préférable d'utiliser une bentonite sodique pour le stockage d'énergie thermique.

A titre de comparaison, les hydrates de sels de sodium qui sont considérés en tant que matériaux thermiques appropriés de stockage d'énergie, peuvent stocker environ 43.0-65.0cal/g. Les zéolites peuvent montrer une densité thermique relativement élevée de stockage d'énergie de 40 à 70 cal/g selon la température de pré-séchage avant l'hydratation.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

- Alberga L., Holm T., Tiravanti G., Petruzelli D. (1994)** –Environ. Technol. 15, 245.
- Alloway B. J. (1990)** –Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press pp62, Second edition.
- Aparicio. P. and Ferrell Jr. R. E. (2001) - **An application of profile fitting and CLAY++ for the quantitative representation (QR) of mixed-layer clay minerals. Clay Minerals 36, 501- 514.**
- Auboiroux M. (1998) -**Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse Université d'Orléans. France**
- Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M. (2000)** –Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces*, 166, 153-159.
- Barrow, 1978 Bernard, R. et al. (1979).** Le rayonnement solaire: conversion thermique et applications. Edit Technique et Documentation, Paris, France.
- Beaulieu. J. (1979)** –Identification géotechnique des matériaux argileux naturels par la mesure de leur surface au moyen du bleu de méthylène. Thèse 3me cycle. Univ. Orsay.
- Bellamy. L. J. ,(1980)** - The infrared spectra of complex molecules, volume two, Chapman and Hill , London (1980) pp 221-239.
- Ben Brahim J. (1985)** –Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na. Thèse de doctorat ès Sciences, Université d'Orléans, 183p.
- Ben Rhaïem. H., Tessier. D. , Pons. C. H. (1986)** -Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. PartI. Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*, 21, 9-29.
- Ben Rhaïem H., Pons C. H., Tessier D. (1987)** -Factors affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stresses. Proceeding of international Clay Conference, Denver, 1985, ed. Schults L.G., Van Olphen H. And Mumpton F.A., 292-297.
- Bereket G., Aroguz A. Z., Ozel M. Z. (1997)** -Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and interface science.* Vol 187, Iss 2, pp 338-343.

- Bérend. I. (1991)** –Mécanismes d’hydratation des montmorillonites pour des pressions relatives inférieures à 0.95. *Thèse d’Université, INPE.*
- Bérend . I , Cases . J , Francois . M et al .(1995)** –Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites : $2.Na^+$, K^+ , Rb^+ and Cs^+ - exchanged forms , *Clays Clay Minerals* 43 (1995) 324-336.
- Besson. G. (1980)** -Structures des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d’empilement des feuillets. Thèse de doctorat. Université d’Orléans.
- Bishop. J. L. , Pieters. C. M., Edwards. J. O. (1994)** , Infrared spectroscopic analysis on the nature of water in montmorillonite , *Clays Clay Minerals* 42 (1994) 702 –716 .
- Blachere . H. , Ferry. P. (1957)** - Dosage de l’azote minéral dans les sols par micro diffusion. *Ann . , Agron . , 1957, 8, 1, p.111-118.*
- Blakemore. L. C. , Metson. A. J. (1960)** - Micro determination of cation exchange capacity and total exchangeable bases. *Soil Sci . , 1960, 89, 4, p.202-208.*
- Bradley W. F., Clark G. F., Grim R. E. (1937)** –A study of the behavior of montmorillonite on wetting. *Z. Krist* 97, 216-222.
- Brown G. (1980)** - Associated Minerals. In *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification* (ed. G. W. Brindley and G. Brown), pp. 361-410. Mineralogical Society.
- Bujdak. J , Slosiarikova. H .(1994)** – Hydration and dehydroxylation of reduced charge montmorillonite , *J .Thermal Anal.* 41 (1994) 825-831 .
- Cailleres. S. , Hennin.S , Ratureau.M. ,(1982),** *Minéralogie des Argiles, Tomes I et II, 2ème édition Masson et Cie, 1982.*
- Cases J. M., François M. (1982)** –Etude des propriétés thermodynamiques de l’eau au voisinage des interfaces. *Agronomie, 2 (10), 931-938.*
- Chassin P. (1976)** –Signification de la mesure des surfaces totales des argiles avec l’étane 1- 2 diol. *Clay Minerals, 11, 23-29.*
- Chiou.C.T , Rutherford.D.W . (1997)** – Effet of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays , *Clays Clay Minerals* 45 (1997) 867-880 .
- Coméaga L. (1997)** -Dispositifs d’étanchéité par géosynthétiques bentonitiques dans les centres de stockage de déchets. Thèse de l’Université de Lyon. France. 297 p.
- Conway. E. J. (1962)** - Microdiffusion analysis and volumetric error. London, 1962, 5^e édit.

- Daniels . T . (1973)** - Thermal Analysis , Kogan Page , UK 1973
- Daoud F.Z (1996)** « La perméabilité des sols fins compactés. » thèse de l'INPL, 17/06/96.
- Dejou, J. (1987)** –La surface spécifique des argiles, sa mesure, relation avec la CEC et son importance agronomique. In : La capacité d'échange cationique et la fertilisation des sols. Amyet Y. ed., 72-83.
- Delon. J. F, Lietard. O, Cases. J. M, Richard. M, Sauret. G, Maume. J. P.(1982),** Possibilités d'emploi des kaolins de Charente dans le coulage des papiers et cartons, Bull. Minéral., 1982, 105.
- Dixon D. A., Gray M. N., Graham J. (1996)** –Swelling and hydraulic properties of bentonites from Japan, Canada and USA. In : Environmental geotechnics, Kamon ed., Rotterdam, Balkema, ISBN, 43-48.
- Douglas. M.C, McEwan. C, Wilson. M.J. (1980)** – interlayer and interaction complexes of clay minerals. In: Crystal structure of clays minerals and their identification, Brindley G. W. and Brown G. eds. Mineralogy society, London, 167-248p.
- Dyal R. S., Hendriks S. B. (1950)** –Total surface of clay in a polar liquid as a characteristic index. Soil Sci., 69, 421-432.
- Eltantawy I. M., Arnold P. M. (1974)** –Ethyleneglycol sorption by monoionic montmorillonites. J. of Soil Science, 25, 99-110.
- Emploi de la bentonite en fonderie(1994).** , Document Edité par S.F.B.D Avril 1994 . Paris.
- E.N.O.F . ,** Site internet de l' ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux).
- Faisandier K. (1997)** –Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse, Université d'Orléans.
- Faisandier K., Pons C. H., Tchoubar D., Thomas F. (1998)** –Structural organization of Na and K-montmorillonite suspension in response to osmotic and thermal stresses. Clays and Clay Minerals, 46, 636-648.
- Farmer. V. C. (1974),** The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, Monograph 4,London, 539 p.
- Fontanille et Gnagnou, in techniques de l'Ingénieur.** « Structure moléculaire et morphologie des polymères » Techniques de l'Ingénieur-traité matériaux non métalliques A 3 042 pp1-27.

- Gaboriau. H. (1991)** -Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. Thèse Université d'Orléans. France, 273 p.
- Gaussorgues . P. (1984a) ;.** La thermographie infrarouge, principes-technologies-applications, Tec et doc Lavoisier, Paris (1984a) pp 63-72.
- Gaussorgues . P. (1984b) .,** La thermographie infrarouge, principes-technologies-applications, Tec et doc Lavoisier, Paris (1984b) pp 296-314
- Greenwood L. L. (2000)** - Ca²⁺ and Mg²⁺ Exchange Selectivity in an Acid Soil in Southwest Louisiana. Master of Science, Louisiana State University.
- Grim. R.E. (1953),** Clay mineralogy, édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres), et références incluses.
- Güven. N. (1988),** Smectites, Rev. Mineral., **19**, 497-559
- Güven N. (1991)** –Smectites. In : Hydrous phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, Vol. 19,ed., S. W. Bailey, 497-559.
- Haouzi .A.(1997) . ,** Etude par relaxation diélectrique de l'adsorption de vapeur d'eau sur une montmorillonite calcique .Thèse de doctorat , Université de Montpellier II.
- Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T. (1940)** –Hydratation mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. J. Am. Chem. Soc., 62, 1457-1464.
- Hhne.G. , Hemminger.W. , Flammersheim.H..J.(1993)** , Differential scanning calorimetry An introduction for Practitioners . Edition Springer
- Horikawa.Y. ,Murray.R.S., et Quick.J.P. (1988),** The effect of electrolyte concentration on the zeta potentials of homoionic montmorillonite and illite, Colloids and surfaces, **32**, 181-195
- Jacquin.C. (1965)** « Etude des écoulements et des équilibres de fluides dans les sables argileux », Revue de l'Institut Français du Pétrole, , 20 (4) pp1475-1501.
- Johnston. C. T. , Sposito. G. , Erickson. C. (1992)** , Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite , Clays and Clay Minerals 40 (1992) 722 -730.
- Khalaf . H., Bouras . O., et Perrichon . V. (1997) -,** Synthesis and characterisation of Alpillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite, Microporous Mater., **8**, 141-150.
- Klug.H.P., Alexander.L.E. (1974) .,** X-Ray Diffraction Procedures of Polycrystalline and Amorphous Materials, Editions John Willey and Sons.

Lange. B. (1947) - **Analyse calorimétrique. Dunod, Paris, 1947.**

Le Quéré. J. L. , Sémon. E. (1998) ;. Les couplages Chromatographie en Phase Gazeuse -Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (CPG/IRTF) dans l'analyse des acides gras d'origine biologique. *Analisis Magazine* , 1998, v26, n°3.

Lerot. L. , Low. P. F. (1976) - **Effect of swelling on the infrared absorption spectrum of montmorillonite , Clays and Clay Minerals 24 (1976) 191-199.**

Lubochinsky. B. , Zalta. J. B. (1954) - **Microdosage calorimétrique de l'azote ammoniacal. Bull. Soc. chim. biol. , 1954, 36, 9, p.1363-1366.**

Mamy J. (1968) –Recherche sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris.

Marcos L. (2001) –Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. *Thèse*, Ecole des Mines de Nantes, 281p.

Martin . J.L., Cadinato . A. , Salla . J.M.(1997). , Comparative studies on the non-isothermal DSC curing kinetics of an unsaturated polyester resin using free radicals and empirical models, *Thermochim. Acta*, vol. 306, 1997, pp. 115-126.

Méring. J. (1946) -On the hydration of montmorillonite. *Faraday Soc.* 42B, 205-219.

Méring. J. (1949) -L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée. *Acta Cryst.* 2, 371-377.

Méring J., Glaeser R. (1954) –Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la monmorillonite. *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.*, LXXVII, 519-530 .

Millot .G. (1964). - *Géologie des argiles. Masson et Cie, éd., Paris, 499 p.*

Moonay R. W., Keenan A. C., Wood L. A. (1952) –Adsorption of water vapor montmorillonite II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling by X-ray doffraction. *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1371-1374.

Moore D. M. and Reynolds Jr. R. C. (1997) -X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press.

Musy. A. et M. Soutter, 1991, *Physique du sol*, collection gérer l'environnement, Presses polytechniques et universitaires romandes, 335 p

Njopouo.D. , Roques.G., Wandji.R.(1987).,Contribution à l'étude de l'action catalytique des argiles sur la polymérisation du styrène: Caractérisation des polystyrènes, *Industrie Minérale-Mines et Carrières-Les Techniques*, 1987.

- Njopouo.D.(1988)** , Minéralogie de la fraction fine des matériaux argileux de Missélé et de Mussaka (Cameroun) utilisables dans le renforcement du caoutchouc naturel, Ann. Fac. Sci. Chim.,1988, 1(2).
- Norrish K. (1954)** . , The swelling of montmorillonite. Disc. Faraday Soc. 18. 120-133.
- Pédro G. (1994)** –Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.
- Pons C. H. (1980)** -Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans
- Pons C. H., Rouddeaux F., Tchoubar D. (1981)** -Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. Clay Minerals, 16, 23-42.
- Reynolds Jr. R. C. (1980)** - Interstratified clay minerals. In Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification (ed. G. W. Brindley and G. Brown), pp. 249-303. Mineralogical Society.
- Sadek. O. M. , Mekhamer. W. K.,(2000)** ; Ca-montmorillonite clay as thermal energy storage material , publication 2000).
- Salerno. P. , Asenjo. , M. B. et Mendioroz.S. (2001)**. , Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, Thermochemica Acta, **379**, 101-109.
- Sanyal, S.K. and De Datta, S.K. (1991). **Chemistry of Phosphorus Transformations in Soil Adv. Soil Sci.**, 16, **1-120**
- Schofield.R.K.,Samson.H.R. , (1953) ., **Clay Minerals Bulletin**, **2 (1953) pp 45-51.**
- Schloesing. Th. (1851)** - Ann. Chim. Phys., 1851, 31, 153.
- Schoonheydt.R.A .(1995)**., Mineral Surfaces, Edité par D.J. Vaughan et R.A.D. Patrick (Chapman & Hall, Londres), chapitre 9 (Clay mineral surfaces), 303-332.
- Shewring, N.I.E., Jones, T.G.J., Maitland, G. and Yarwood, J. (1995)** Fourier transform infrared spectroscopic techniques to investigate surface hydration processes on bentonite. *Journal of Colloid Interface Science*, **176**, 308–317.
- Sigg L., Stumm W., Behra P. (1994)** –Chimie des milieux aquatiques. Paris : MASSON,391p.
- Sonnfeld. J., Gobel. A. et Vogelsberger W. (1995)**, Surface charge density on spherical silica particles in aqueous alkali chloride solutions. Part I. Experimental results, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 926-931

- Sposito, G. (1984)** - The Surface Chemistry of Soils (Oxford Univ.Press, New York).
- Suquet H. (1978)** –Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 269p.
- Tadros. T.F. et Lyklema. J. (1968)**, Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations, *J lectroanal. Chem.*, **17**, 267-275
- Tessier D. (1978)** –Technique d'étude de l'orientation des particules utilisable sur des échantillons secs ou humides. *Ann. Agron.*, **29**, (2), 193-207.
- Touret O., Pons C. H., Tessier D., Tardy Y. (1990)** –Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, **25**, 217-233.
- Tsipursky S. I. and Drits V. A. (1984)** -The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by obliquetexture electron diffraction. *Clay Minerals* **19**, 177–193.
- Voinovitch.I.A. , Debra.G.J. , Louvrier.J. (1962)** . , L'analyse des silicates , Hermann Editeur .
- Yvon.J. , Garin.P. , Dellon. J. F. , Cases.J.M.(1982).**, Valorisation des argiles kaolinitiques de Charente dans le caoutchouc naturel, *Bull. Minéral.*, 1982, 105.
- Yong. R. N., Mohamed A. M. O. (1992)** –A study of particle interaction energies in wetting of unsaturated expansive clays. *Can. Geotech. J.*, **29**, 1060-1070.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I	Argiles et propriétés thermiques des sols	
------------	---	--

Tableau.1.1 : Rayon d'hydratation des ions	18
Tableau.1.2 : Energie d'hydratation des ions	18
Tableau I.3 : Propriétés thermiques des principaux constituants d'un sol.....	21

Chapitre II	Techniques expérimentales	
-------------	---------------------------	--

Tableau.II.1 : Raies de DRX de la Montmorillonite de Wyoming.....	30
--	----

Chapitre III	Caractérisations physico-chimiques .	
--------------	--------------------------------------	--

Tableau. III.1 : Composition chimique élémentaires de la bentonite de Maghnia et d'autres argiles	44
Tableau. III.2 : Les principales intensités du DRX de la Bentonite de Maghnia brute	49
Tableau. III.3 : Attribution des bandes de vibration infrarouge de l'Argile brute	50
Tableau. III.4 : Bandes caractérisation de la bentonite de Maghnia Purifiée	54
Tableau. III.5 : pH et conductivité électrique pendant l'échange Cationique.....	56
Tableau. III.6 : Les capacités d'échange cationique de l'argile de Maghnia brute ,purifiée , et échangées sodique et calcique.	61
Tableau.III.7 : Valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques....	61
Tableau. IV.8 : Adsorption d'Ethylène Glycol en fonction du temps de contact pour argile brute et échangée calcique.....	64

Tableau IV.9 : Surface spécifique totale des échantillons brut et échangée calcique.....	65
---	----

Chapitre IV	Résultats et discussion
--------------------	--------------------------------

Tableau.IV.1 : Quantités de la vapeur d'eau adsorbée (g H ₂ O/ g argile sèche) à différentes températures de prè-séchage pour Mont-Na.....	67
Tableau .IV.2 : La quantité de la vapeur d'eau adsorbée sur Mont-Na à différentes température de prè-séchage.....	68
Tableau.IV.3 : Quantités de la vapeur d'eau adsorbée (g H ₂ O/ g argile sèche) à différentes températures de prè-séchage pour Mont-Ca	70
Tableau. IV.4 : La quantité de la vapeur d'eau adsorbée sur Mont-Ca à différentes température de prè- séchage.....	72
Tableau.IV.5: Bandes caractéristique de la Mont-Na Pré-sécher à l'air libre et saturé de vapeur d'eau	77
Tableau.IV.6 :Bandes caractéristique de la Mont-Na Pré-sécher à 125 °C et saturé de vapeur d'eau.....	78
Tableau .IV. 7 :Bandes caractéristique de la Mont-Na sécher à 125 °C	79
Tableau .IV. 8 : Bandes caractéristique de la Mont-Ca Pré-sécher à l'air libre et saturé de vapeur d'eau	81
Tableau .IV. 9 :Bandes caractéristique de la Mont-Ca Pré-sécher à 125 °C et saturé de vapeur d'eau.....	82

Tableau .IV. 10 : Bandes caractéristique de la Mont-Ca sécher à 125 °C	83
Tableau. IV. 11 : Superposition des spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Na et Mont-Ca sécher à 125 °C	85
Tableau.IV.12 : Les résultats de DSC de Mont-Na	9
	0
Tableau.IV.13 . Les résultats de DSC de Mont-Ca	9
	2

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I	Argiles et propriétés thermiques des sols
-------------------	--

Figure.I.1: Observation d'un phyllosilicate (montmorillonite) à différentes échelles d'observation.....	
04	
Figure.I.2 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.....	05
Figure.I.3 : Types de structure de feuillets des argiles .	07
Figure.I.4 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.....	09
Figure.I.5 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.....	10
Figure.I.6 : Représentation schématique de la structure feuilletée des smectites.	11
Figure.I.7 : Structure de la montmorillonite (Grim, 1968).....	13
Figure.I.8 : Structure de la montmorillonite selon Tsipursky et Drits . La large position M2 est vacant chez les montmorillonite.....	14
Figure.I.9 : Représentation des différents types d'isothermes.....	19
Figure.I.10 : Conductivité thermique de quelques sols en fonction de la teneur en eau (Musy , Soutter ; 1991).....	21

Chapitre II	Techniques expérimentales
--------------------	----------------------------------

Figure.II.1 : Illustration de la loi de Bragg (Klugh.P. Alexander.L.E;1974)	27
Figure.II.2 : Représentation du système cristallin monoclinique.....	28
Figure.II.3 : Spectre de DRX de la montmorillonite de Wyoming.....	29
Figure.II.4 : Domaine de la lumière Infrarouge	30
Figure.II.5 : Onde sinusoïdale d'amplitude E_0 et de longueur d'onde λ	33
Figure.II.6 : les vibrations de valence symétriques et antisymétriques	33
Figure.II.7 : les vibrations de déformation.....	33
Figure.II.8 : Les modes propres de vibration de la molécule d'eau.....	34
Figure.II.9 :Spectromètre IRTF.....	36
Figure.II.10 : Thermogramme de transformation exothermique	42
Figure.II.11 : Thermogramme de montmorillonites (d'après Bradley et Grim,1937)	43

Chapitre IV	Matériels et méthodes
--------------------	------------------------------

Figure.III.1 : Variation de la sédimentation en fonction de la teneur en Montmorillonite.....	46
Figure.III.2 : Diffractogramme DRX de la Bentonite de Maghnia brute.....	48
Figure.III.3 : Spectre IR de la bentonite de Maghnia brute.....	50
Figure.III.4 : Spectre IR de la bentonite de Maghnia purifiée.....	54
Figure.III.5 : Siphonage après centrifugation	58
Figure.III.6 : Schéma d'extraction.....	59
Figure.III.7 : Récolte de NH_3 diffuse	60
Figure.III.8 : Adsorption d' Ethylène Glycol en fonction du temps de contact pour argile brute et échangée calcique.....	64

Figure.IV.1 : Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur Mont-Na pré-séché à différentes température.....	67
Figure.IV.2 : Isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau sur Mont-Ca pré-séché à différentes température.....	71
Figure.IV.3 : Spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Na pré-sécher à l'air libre et saturé de vapeur d'eau.....	78
Figure.IV.4 : Spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Na pré-sécher à 125 °C et saturé de vapeur d'eau.....	79
Figure. IV.5 : Spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Na sécher à 125 °C.....	80
Figure.IV.6 : Spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Ca pré-sécher à l'air libre et saturé de vapeur d'eau.....	82
Figure.IV.7 : Spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Ca pré-sécher à 125 °C et saturé de vapeur d'eau.....	83
Figure.IV.8 : Spectre IR de la bentonite de Maghnia Mont-Ca sécher à 125 °C.....	84
Figure.IV.9 : Superposition des spectres IR de la bentonite de Maghnia Mont-Na et Mont-Ca sécher à 125 °C.....	85
Figure.IV.10 : Thermogramme de DSC de la Mont-Na ayant subit un pré-séchage à 125 °C et saturation avec de la vapeur d'eau	89
Figure.IV.11 : Thermogramme de DSC de la Mont-Na ayant subit un pré-séchage à 200 °C et saturation avec de la vapeur d'eau ...	90
Figure.IV.12 : Thermogramme de DSC de la Mont-Ca ayant subit un pré-séchage à 125 °C et saturation avec de la vapeur d'eau	91
Figure.IV.13 : Thermogramme de DSC de la Mont-Ca ayant subit un pré-séchage à 200 °C et saturation avec de la vapeur	92

Symboles
et
abréviations

Symboles et abréviations

Chapitre I

d_{hkl} : espace basal ou l'inter feuillet.

T : Couche tétraédrique

O : Couche octaédrique

z : charges des cations compensateur.

x : la charge négative de structure.

CE : les cations échangeables .

R :représente des cations comme (Fe^{2+} , Mg ou Mn^{2+}).

CEC : Capacité d'échange cationique

Ceq : la concentration de la substance en solution à l'équilibre ($g.l^{-1}$) .

q : la quantité adsorbée sur la phase solide ($g.g^{-1}$) .

C_s : La capacité thermique d'un sol.

χ_i : la teneur en eau dans le sol (en m^3/m^3) d'un des constituants.

ρ_i : la masse volumique d'un des constituants.

C_i : la capacité calorifique d'un des constituants.

ρ : masse volumique (kg/m^3)

C : Capacité calorifique (J/K.g)

$\rho.C$: Capacité calorifique volumique (J/K. m^3)

λ : Conductivité thermique (W/K.m)

χ_{eau} : la teneur en eau dans le sol (m^3 /m^3).

$\vec{\nabla} T$: gradient de la température

ρ_f : masse volumique du fluide.

C_f : chaleur massique du fluide..

\vec{u} : vitesse de Darcy de l'écoulement .

Chapitre II

θ : angle du rayon incident;

n : ordre de la réflexion;

h, k, l : les indices de Miler.

a, b, c et β : paramètres de La maille d'un réseau monoclinique .

DRX : Diffraction des rayons X.

DRX-R : Diffraction des rayons X en réflexion.

IRTF : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.

I : intensité absorbée.

I₀ : intensité initiale.

ν : la fréquence (en Hz ou s⁻¹)

A_i : l'absorbance.

ϵ_i : l'absorptivité de la solution absorbant la lumière

l : Epaisseur de la cellule de mesure.

C_i : la concentration de l'espèce chimique analysée.

c : est la vitesse de la lumière (3.10⁸ ms⁻¹)

t : Temps

$\bar{\nu}$: est le nombre d'onde (exprimé en cm⁻¹).

E : Champs électrique.

H : Champ magnétique.

IR : Une radiation infra rouge.

CW : Continuous Wave .

ATR : réflexion totale atténuée

MCT : un détecteur du spectromètre IRTF :

ϕ : la vitesse du flux de chaleur.

CALVET : les capteurs CALVET sont des thermocouples enroulés autour des cellules de test.

ΔH : la quantité de chaleur dégagée par le milieu réactionnel [J/kg]

m : la masse du milieu réactionnel [kg]

C_p : la capacité calorifique du milieu réactionnel [J/(kg.K)]

ONSET : La température ONSET est déterminée comme correspondant à

l'intersection entre la tangente au pic et l'axe des abscisses.

DSC : Differential Scanning Calorimetry.

ATD : Analyse thermique différentielle.

Chapitre III

W : la teneur en eau (%).

M_{H2O} : la masse de l'eau. (g).

M_S : la masse du solide (g).

I_g : l'indice de gonflement.

χ : la conductivité électrique χ (en μs) .

K_α : La raie du cuivre (1.54056 Å).

JCPDS : le fichier Joint Committee on Powder Diffraction Standards

M : Montmorillonite.

Q : Quartz.

Cri : **Cristobalite**.

F: **Feldspath** .

Ca : Calcite.

r : rayon de la particule supposée sphérique.

ρ : masse volumique de la particule.

δ : masse volumique de l'eau (1g/ cm³ à 20 °C).

η : coefficient de viscosité de l'eau (10⁻² poise à 20 °C)

v : la vitesse de sédimentation .

d : diamètre des particules.

Mont-Na : La montmorillonite échangée au Sodium.

Mont-Ca : La montmorillonite échangée au Calcium.

Ø : diamètre

C_i : concentration initiale exprimée en normalité.

C_f: concentration finale.

V : volume de la solution en ml

BET : **Brunauer, Emmet et Teller**.

Wyoming-Ca : La montmorillonite de Wyoming échangée au Calcium.

S.S : Surface spécifique (m²/g).

E-g : **Ethylène - glycol**

P : le poids d'éthylène glycol .

Chapitre IV

Mpa : Méga pascal

ACD : L'analyse calorimétrique différentielle

K : est la constante d'étalonnage du calorimètre (en $W.V^{-1}$)
 ΔU : le signal calorimétrique (en Volt)
F₁ : le flux de chaleur entrant dans la nacelle produit (en Watt)
F₂ : le flux de chaleur entrant dans la nacelle référence (en Watt)
K : la constante d'étalonnage du calorimètre .
C₁ : chaleurs spécifiques de l'ensemble nacelle + produit
C₂ : chaleurs spécifiques de l'ensemble nacelle + référence.
m_{A1} : masse de la nacelle + échantillon.
m_e : masse de l'échantillon.
m_{A2} : masse de la nacelle + référence .
m_r : masse de la référence..
C_A : **chaleur spécifique de la nacelle .**
C_e : **chaleur spécifique l'échantillon .**
C_r : **chaleur spécifique de la référence.**
E_A : l'énergie d'attraction des molécules d'eau .
E_C : l'énergie de cohésion interfeuilletts .