

Université Assane Seck de Ziguinchor



UFR : Sciences et Technologies

Département de Chimie



Spécialité : Chimie du Solide et des Matériaux

Mémoire de Master

Mention : Sciences des Matériaux

Caractérisations minéralogique et physico-chimique d'une argile de Sébikotane.

Présentation : Mamadou Lamine NDIAYE

Soutenu publiquement le 29 Novembre 2019 devant le jury composé de :

Président :

Pr Magatte CAMARA

Enseignant, chercheur, UASZ

Rapporteur

Dr Papa Aly GAYE

Enseignant, chercheur, UASZ

Examineurs

Dr Insa BADIANE

Enseignant, chercheur, UASZ

Dr Albert Manga BADIANE

Chercheur au LCPM, UASZ

Directeur de stage

Dr Abdou MBAYE

Enseignant, chercheur, UASZ

Dédicaces

Je rends grâce à ALLAH l'UNIQUE LE TOUT PUISSANT qui m'a donné la santé la force le courage ... et m'a permis de tenir bon pour faire ce travail.

Je dédie ce travail

Au Prophète Mouhamed Paix et Salut sur Lui

A mon papa Daouda NDIAYE

A ma maman Sadio MANE

A mon épouse Oumou DIALLO

A ma fille Fatima NDIAYE

A mon fils Seydina Mouhamed NDIAYE

A mes frères et sœurs

A mon directeur de stage, Docteur Abdou MBAYE et à toute sa famille

A tous mes professeurs

A mes camarades de promotion

A mes principaux

A mes collègues

A mes élèves

A tous ceux qui ont de près ou de loin contribué à ma réussite

Remerciements

Mes premiers remerciements les plus sincères vont à l'endroit de mon encadreur Docteur Abdou **MBAYE** d'avoir bien voulu diriger ce travail. C'est grâce à ses qualités humaines et scientifiques que j'ai pu mener à bien ce travail. J'ai apprécié beaucoup ses précieux conseils, son soutien permanent, ses encouragements, surtout la pertinence des jugements scientifiques, le bien fondé de ses suggestions et son sens de la compréhension humaine qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude au professeur Magatte **CAMARA**, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime ma vive reconnaissance au Docteur Papa Aly **GAYE** d'avoir accepté d'être le rapporteur de ce travail et de le juger.

J'exprime aussi ma vive reconnaissance aux Docteurs Insa **BADIANE** et Albert Manga **BADIANE** d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à tous les enseignants et les professeurs qui ont contribué à ma formation de l'élémentaire à nos jours et plus particulièrement aux

Professeurs Abdoulaye **GASSAMA**, Chérif **BALDE**, Magatte **CAMARA**, Yao Jonas **ANDJI-YAPI**, Diouma **KOBOR**, Ibrahima **SAKHO**, aux Docteurs Abdou **MBAYE**, Saïdou Nourou **DIOP**, Papa Aly **GAYE**, Mamadou **LO**, Samo **DIATTA**, Modou **TINE**, Moustapha **THIAME**, Insa **BADIANE** et à monsieur Mamoudou **DIALLO**.

Mes remerciements les plus profonds au Docteur Cheick **FAYE** et à l'étudiant Bouly **SANE** du département de géographie de l'université Assane Seck de Ziguinchor pour avoir actualisés la carte géologique de la zone d'étude de Sébikotane.

Mes remerciements vont également à l'endroit de tous les étudiants du département de chimie et du département de physique plus particulièrement à mes camarades de promotion Fallou **NGOM**, Amadou **DIEYE**, Ndiaye Kane **BADIANE**, Ange Mari **BASSENE** et Edy **DIOCKOU** pour leurs soutiens.

Mes remerciements vont également à l'endroit de toute l'équipe de SURF de CIRIMAT-Toulouse pour leur soutien sans faille à la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements à mes principaux, mes collègues et à mes élèves.

Résumé

Le travail réalisé dans ce manuscrit nous a permis de faire une caractérisation minéralogique et physico chimique de l'argile brute de Sébikotane ainsi que sa fraction argileuse.

Les différentes techniques expérimentales comme la Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la Spectrométrie en Dispersion d'Énergie (EDS); la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge (IR), l'analyse chimique et les Analyses Thermiques (ATG/ATD) utilisées lors de la caractérisation nous ont permis de mettre en évidence les phases phylliteuses et minérales. L'argile brute de Sébikotane ainsi que sa fraction extraite sont composées de montmorillonite, de kaolinite, d'illite associées à des impuretés comme le quartz, la calcite et la goethite.

D'après le bilan minéralogique, l'argile brute de Sébikotane (ArgséB) est constituée de montmorillonite (18,40%), de kaolinite (1,03%), d'illite (2,29%), de quartz (54,24%), de calcite (5,58%) et de goethite (3,29%) et sa fraction extraite de montmorillonite (24,72%) de kaolinite (14,71%), d'illite (4,91%) de quartz (29,49%) et de goethite (6,16%).

Ces résultats montrent que la fraction argileuse est plus riche en minéraux argileux (44,34%) comparée à l'argile brute (21,72%). La présence de la montmorillonite dans le sol de Sébikotane peut impacter négativement sur la construction des habitats et des routes.

TABLE DES MATIERES

Dédicaces	i
Remerciements	iii
Résumé	iv
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	ix
Abréviations	x
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique des argiles	2
I. Généralités sur les argiles.....	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Origine	4
II. Structuration et classification des argiles	5
II.1. Structuration des argiles	5
II.2. Classification des argiles	7
II.2.1. Minéraux phylliteux	7
II.2.1.1. Minéraux de type 1/1(ou T-O).....	7
II.2.1.2. Minéraux de type 2/1(ou T-O-T).....	8
II.2.1.3. Minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O).....	10
II.2.4 Les minéraux fibreux : Palygorskites et Sépiolites	11
II.2.5 Les minéraux à structure complexe: interstratifiés.....	11
III. Propriétés et réactivités des minéraux argileux.....	12
III.1. Propriétés des minéraux argileux.....	12
III.2. Réactivité des minéraux argileux	13
III.3. Charge des surfaces argileuses.....	13
III.4. Forme et surface spécifiques.....	14
III.5. Capacité d'échange cationique : CEC	15

IV. Domaine d'application	17
Chapitre II : Matériels et méthodes de caractérisation	18
I. Sites de prélèvement.....	19
II. Contexte géologique.....	19
III. Technique de prélèvement	21
IV. Préparation de la fraction argileuse	21
IV.1. Purification des argiles	21
IV.2. Conversion homoionique.....	21
IV.3. Extraction de la fraction argileuse	21
V. Matériels et méthodes d'analyses des matériaux	22
V.1. La Microscopie Electronique à Balayage	22
V.2. Analyse BET (Brunauer, Emmett et Teller) des isothermes d'adsorption-désorption	23
V .2.1. Principe.....	23
V.2.2. Classification des isothermes	23
V.3. La diffraction des rayons X.....	24
V.3.1. Principe de la diffraction des rayons X	25
V .3.2. Conditions expérimentales	25
V.4 Détermination de la surface spécifique	26
V.5. Mesure de la microporosité des matériaux par la méthode t-plot.....	27
V.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	28
V.6.1. Principe.....	28
V.6.2. Conditions expérimentales	29
V.7. Analyse thermique.....	29
V.7.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	29
V.7.2. Analyse thermique différentielle (ATD)	30
Chapitre III : Résultats et discussions	31

I. Analyses chimiques.....	32
II. Microscopie électronique à Balayage : MEB.....	33
III. Spectrométrie en Dispersion d'Energie: EDS.....	33
IV. Diffraction des rayons X	34
V. Spectroscopie Infrarouge.....	35
VI. Analyses thermiques	36
VI.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) et Analyse thermique différentielle (ATD) de l'ArgsebB.....	37
VI.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) et Analyse thermique différentielle (ATD) de l'ArgsebF	38
VII. Surface spécifique et volume des pores (BET).....	40
VIII. Bilan minéralogique.....	40
Conclusion générale	42
Références Bibliographiques.....	43
Annexes.....	49

Liste des figures

Figure I 1 : Tétraèdre de silice (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique ...	6
Figure I 2 : Octaèdre d'alumine (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique....	6
Figure I 3: Structure d'un minéral de type 1/1 : cas de la kaolinite.....	7
Figure I 4: structure (a) et morphologie (b) d'une kaolinite bien cristallisée.....	8
Figure I 5: Structure d'un minéral de type 2/1 : cas de l'illite.....	9
Figure I 6: structure (a) et morphologie (b) d'un mica muscovite.....	9
Figure I 7 : Structure des smectites.....	10
Figure I 8: Image d'une montmorillonite au MEB.....	10
Figure I 9: Structure des chlorites.....	10
Figure I 10: Structure des minéraux fibreux : (a) palygorskite ; (b) sépiolite.....	11
Figure I 11: Association au sein d'une même cristallite, de feuillets de nature différente ; Illite/Smectite.....	12
Figure I 12: Forme des particules argileuses.....	14
Figure I 13: Surface des particules argileuses (smectite), interne et externe.....	15
Figure II 1: Carte de situation du Sénégal et ses principales formations géologiques	20
Figure II 2: Classification des isothermes d'adsorption définie par l'IUPAC	24
Figure II 3: Schéma de la diffraction des rayons X.....	25
Figure III 1: Micrographies MEB de l'ArgsebB et de l'ArgsebF.....	33
Figure III 2: morphologie d'une kaolinite pure bien cristallisée	33
Figure III 3: structure d'une illite	33
Figure III 4: Image d'une smectite de type montmorillonite	33
Figure III 5: Spectre EDS de l'argile ArgsebB.	34
Figure III 6: Diffractogramme de l'argile ArgsebB.	34
Figure III 7: Spectre infrarouge de l'argile ArgsebB et ArgsebF.	35
Figure III 8: courbe ATG et courbe ATD de l'ArgsebB	37
Figure III 9: courbe ATG et courbe ATD de l'ArgsebF.	38

Liste des tableaux

Tableau I 1: Surface spécifique des argileuses.....	15
Tableau I 2 : Capacité d'échange de cations (C.E.C) et surface spécifique totale (Sst) de quelques argiles	16
Tableau III 1: données de l'analyse chimique des échantillons ArgsébB et ArgsébF.	32
Tableau III 2: bandes IR caractéristiques de l'argile ArgsébB et de l'argile ArgsébF.	36
Tableau III 3: Tableau ATG et ATD de l'ArgsébB.	38
Tableau III 4: Tableau ATG et ATD de l'ArgsébF.	39
Tableau III 5: Surface spécifique de l'Argséb B et ArgsébF	40
Tableau III 6: donnée du bilan minéralogique	41

Abréviations

AIPEA : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles

ANSTS : Académie Nationale des Sciences et Techniques du Sénégal

Argseb F : Fraction argileuse de l'argile de Sébikhotane

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BET : Brunauer Emmett and Teller

C.E.C : Capacité d'échange cationique

CMS : Clay Mineral Society

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS ou EDX : Energy Dispersive X-ray Spectrometry

IR : Infra Rouge

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)

LCPM : Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

MPa : Méga pascal

PF : Perte au Feu

S_{st} : Surface spécifique totale

T-O : Tétraédrique- octaédrique

T-O-T : Tétraédrique- octaédrique- Tétraédrique

T-O-T-O : Tétraédrique- octaédrique- Tétraédrique- octaédrique

Introduction générale

Depuis l'antiquité, l'humanité n'a cessé d'extraire du sol diverses matières minérales dont elle a besoin pour vivre et se développer. Bien que l'homme soit en contact permanent avec le sol, son support de vie, ce dernier reste un mystère pour le grand public.

L'argile fraction du sol est une matière première largement utilisée de la haute antiquité à nos jours du fait de son abondance naturelle, de sa disponibilité et de ses propriétés.

Aujourd'hui l'utilisation des argiles connaît un nouvel essor : en construction, en céramique, en industrie pharmaceutique, en énergie renouvelable, en traitement des eaux etc.

Alors que la consommation des matériaux argileux tend à se généraliser, leur production reste très peu développée dans certains pays en voie de développement, du fait de la non connaissance de leurs propriétés.

Au Sénégal, les quelques rares travaux sur les argiles, portent sur leur genèse et surtout sur leurs propriétés géologiques [1-5]. Cependant depuis quelques années des études visant à déterminer les propriétés de ces argiles ont fait l'objet de quelques travaux parmi lesquels on peut citer celui de DIOP et al qui ont utilisé les rejets d'attapulгите de Allou Kagne comme boue de forage [6].

C'est dans ce contexte que nous avons entrepris, la caractérisation minéralogique et physico-chimique de l'argile de Sébikotane pour mieux connaître sa composition et ses propriétés, mais surtout pour pouvoir agir sur ces dernières afin d'améliorer et d'élargir leurs applications.

Le travail présenté dans ce manuscrit comporte trois chapitres :

- le premier chapitre est consacré à une revue bibliographie portant sur les différents types d'argile, leurs structures, leurs propriétés et leurs utilisations,
- le second chapitre expose, la géologie de la zone d'étude, la technique d'échantillonnage, le protocole de préparation de la fraction argileuse ainsi que les techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser les argiles,
- le chapitre trois porte sur la caractérisation minéralogique et physico-chimique de l'argile de Sébikotane.

Chapitre I : Etude bibliographique des argiles

I. Généralités sur les argiles

I.1. Définition

Le terme « argile » est défini comme : « matériau naturel qui est composé essentiellement de minéraux finement divisés, plastique après hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcit au séchage ou à la cuisson. Ainsi l'argile contient généralement des phyllosilicates et peut aussi contenir d'autres matériaux (incluant la matière organique) qui peuvent agir ou non sur la plasticité ou le durcissement ».

Les argiles et les minéraux argileux sont étudiés dans de nombreux domaines :

- pour les géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse ...)
- les ingénieurs pétroliers, déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation) ;
- les ingénieurs civils, s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matière industrielle (réfractaires, matériaux de construction) ;
- les agronomes, analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants [7].

Il n'existe pas de définition universelle du terme "argile" et il y a souvent confusion entre argile et minéral argileux. En effet, il existe autant de définitions que de disciplines.

Ces dernières se fondent sur les propriétés physiques étudiées :

- au sens commun, l'argile est une terre grasse composée principalement de silicates d'aluminium hydraté qui sert à la fabrication de briques, de tuiles, de poteries etc ;
- au sens pétrographique, c'est une roche sédimentaire plus ou moins cohérente présentant des propriétés de plasticité à l'état humide ;
- au sens granulométrique, c'est un ensemble de particules fines ayant un diamètre apparent inférieur ou égal à $2\ \mu\text{m}$;
- au sens minéralogique, ce sont des minéraux appartenant à la famille des phyllosilicates c'est-à-dire des minéraux en feuillets formés par la juxtaposition de couches de silice et d'hydroxydes.

Pour les géologues, les roches argileuses, ont un toucher assez doux à l'état sec, une malléabilité à l'état humide et une affinité avec l'eau. Les céramistes caractérisent les argiles par leur comportement au feu. Pour les agronomes et les ingénieurs de génie civil, les argiles sont constituées par l'ensemble des particules minérales ayant une taille inférieure à $2\ \mu\text{m}$. Les cristallographes définissent les argiles comme entité minérale appelée phyllosilicates (structure

en feuillets). La notion d'argile couvre une grande variété de minéraux et les spécialistes parlent plutôt d'argiles (au pluriel) ou de minéraux argileux. Le terme "argile" se réfère au matériau naturel (la roche), qui comporte majoritairement des minéraux argileux associés à d'autres minéraux qui n'induisent aucune plasticité tels que le quartz, le calcaire, la dolomie, le gypse, les oxydes, les hydroxydes etc.) et qui ne durcissent pas forcément au séchage et à la cuisson. Dans l'ensemble il faut retenir que le caractère argileux est lié à quatre critères principaux :

- du point de vue chimique, les minéraux concernés sont des phyllosilicates ;
- du point de vue granulométrique, ils sont très divisés et constituent un ensemble de particules de très petites tailles ayant moins de $2\mu\text{m}$ de diamètre apparent ;
- du contact de l'eau, leurs particules doivent pouvoir se glisser les unes sur les autres pour rendre compte du phénomène de plasticité. La structure lamellaire est celle qui convient particulièrement à ce phénomène ;
- enfin ces minéraux doivent pouvoir se disperser dans l'eau c'est-à-dire former des suspensions colloïdales plus ou moins stables et même des gels. Ce comportement nécessite l'intervention de forces ioniques au sein du système minéral-eau.

On estime généralement que tous les minéraux microphylliteux encore appelés phyllosilicates répondent à ces critères et sont habituellement considérés comme minéraux argileux. Il convient toutefois, selon une prescription des comités de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et de la "Clay Mineral Society" (CMS) d'établir une distinction nette entre les termes "minéraux argileux" et "argile".

Dans le cadre de cette étude, nous définissons l'argile comme une matière première minérale présentant une plasticité à l'état humide et qui durcit par séchage ou par chauffage, comportant majoritairement des minéraux argileux (appartenant à la famille des phyllosilicates) et dont le diamètre moyen des particules est relativement fin ($\leq 2\mu\text{m}$). Leur formule générale est de la forme suivante : $(\text{SiO}_2)_m (\text{Al}_2 \text{O}_3)_n (\text{H}_2 \text{O})_p$ [8].

I.2. Origine

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètre ($2\mu\text{m}$). Dans les deux cas, il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau [7]. D'une manière générale, la décomposition de la roche est traduite par la réaction suivante: Roche + eau (ou fluide) \longrightarrow Argiles + ions en solution

Cette hydrolyse de la roche feldspathique conduit :

- soit à la décomposition du feldspath en silice et alumine colloïdale ; ces produits vont subir ensuite une recombinaison pour former des silicates d'alumine ;

- soit à la formation de « solution ionique vraie » ; suivie d'une recristallisation.

Les minéraux argileux obtenus dépendent non seulement de la nature et la composition des minéraux présents dans les roches initiales mais également :

✓ du pH du milieu :

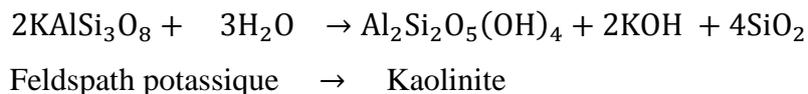
● **en milieu acide** ; les minéraux formés sont pauvres en silice du fait de la prédominance de l'alumine en solution ; la silice étant insoluble ;

● **en milieu neutre** ; les minéraux formés sont plus riches en silice du fait de la prédominance de la silice en solution ; l'alumine étant peu soluble ;

● **en milieu basique** ; la dissolution de l'alumine et celle de la silice se font en proportions importantes ;

✓ de la concentration des ions en solution :

par exemple, si tous les ions potassium sont évacués d'un feldspath potassique au cours de l'altération, la kaolinite se forme selon la réaction suivante :



Par contre, si les ions potassium restent présents pendant la transformation, c'est l'illite qui se forme selon la réaction suivante [9] :



II. Structuration et classification des argiles

II.1. Structuration des argiles

Les argiles sont des minéraux qui se caractérisent par une structure en feuillets.

Différentes classifications des phyllosilicates ont été proposées :

- la première, établie par l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972), se base uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique;
- la deuxième, établie par Mering et Pedro (1969) prend en compte la localisation des substituants, leurs distributions et le type des cations compensateurs;
- la classification la plus classique utilisée dans notre recherche est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdre siliceux (SiO_4) et d'une couche d'octaèdre alumineux, ferrifères et magnésiens [7].

- La **couche tétraédrique** (coordinance 4) est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central Si^{4+} (SiO_4^{4-} , dominant) et/ou Al^{3+} (AlO_4^{5-} , fréquent) et/ou Fe^{3+} (FeO_4^{5-} , occasionnel). Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygène basaux, le quatrième étant l'oxygène apical). Les oxygènes basaux forment un plan d'oxygène de symétrie hexagonale.
- La **couche octaédrique** (coordinance 6) est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement Al^{3+} et/ou Fe^{3+} et/ou Mg^{2+} et/ou Fe^{2+} . Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins. La couche est dite trioctaédrique. Si les cations des octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins. La couche est dite dioctaédrique [8].

Les assemblages de couches T et O sont séparés par des espaces appelés espaces interfoliaires. Ces espaces peuvent être vides ou contenir une couche de cations, hydratés ou non, qui assurent la stabilité de la structure.

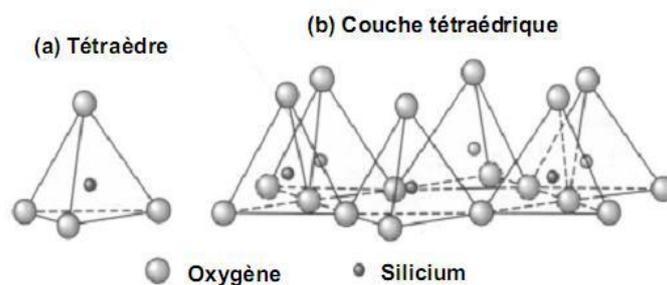


Figure I 1 : Tétraèdre de silice (a) et agencement de tétraèdres en couche tétraédrique (b) [9]

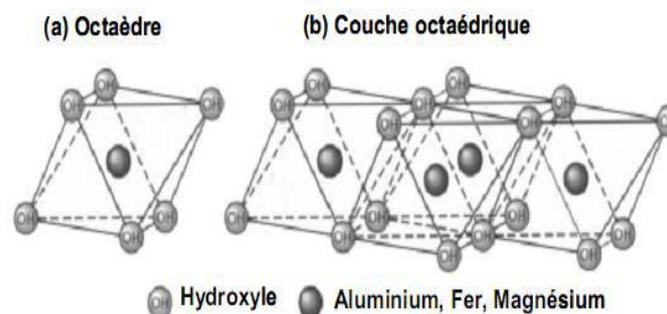


Figure I 2 : Octaèdre d'alumine (a) et agencement d'octaèdres en couche octaédrique (b) [9].

II.2. Classification des argiles

Selon l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), ainsi que d'autres auteurs internationaux comme Brindley et Brown, Caillière et Henin et Grim ont classés les phyllosilicates selon des critères bien définis :

- type de combinaison des feuillets : 1/1 ou T/O ; 2/1 ou T/O/T et 2/1/1 ou T/O/T/O
- charge de la couche
- contenu de l'espace interfoliaire (cations, molécule d'eau...)

Cette classification se base sur l'épaisseur de l'espace et la structure des feuillets, ainsi on définit l'existence de trois classes :

- ✓ les minéraux phylliteux,
- ✓ les minéraux fibreux,
- ✓ les minéraux interstratifiés.

II.2.1. Minéraux phylliteux

Ces minéraux sont les plus connus et sont composés de trois familles :

II.2.1.1. Minéraux de type 1/1(ou T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite (la kaolinite, la dickite et la nacrite) [10].

Les kaolinites ont pour formules $(Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ou $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$).

Le feuillet élémentaire a une épaisseur comprise entre 7 et 7,4 Å, composé d'une couche tétraédrique à cœur de silicium (SiO_4) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium $Al(OH)_3$.

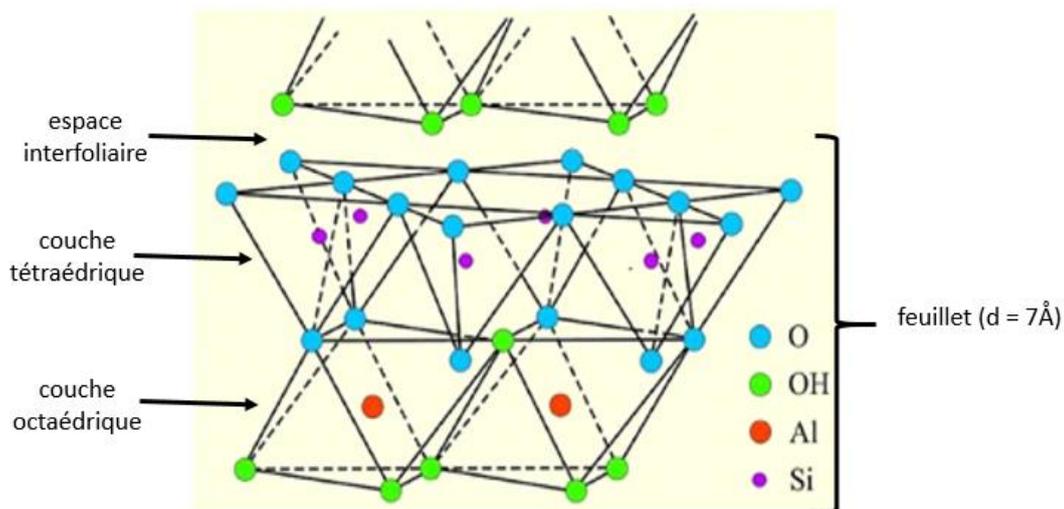


Figure I 3: Structure d'un minéral de type 1/1 : cas de la kaolinite [11].

Le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique, alumineux. La composition chimique massique d'une kaolinite pure correspondant à la formule structurale est : $\text{SiO}_2 = 46,5 \%$; $\text{Al}_2 \text{O}_3 = 39,5 \%$; $\text{H}_2 \text{O} = 13,9 \%$ [12]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de plaquettes hexagonales constituées par empilement de feuillets (Figure I 4 b). Elle a une grande surface spécifique comprise entre 10 et 30 m^2/g et une masse volumique d'environ 2,6 g/cm^3 [13].

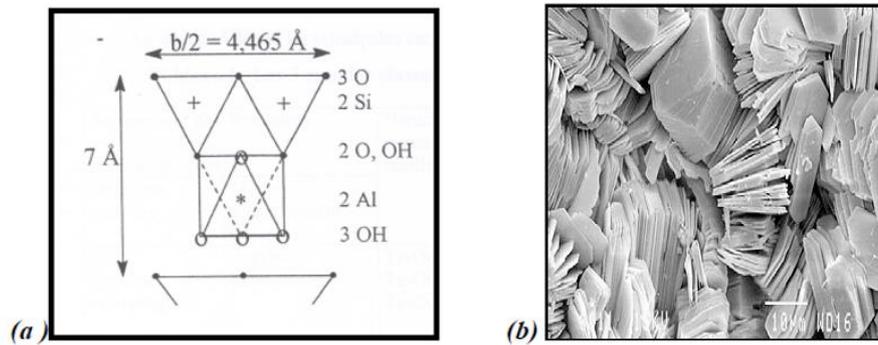


Figure I 4: Structure (a) et morphologie (b) d'une kaolinite bien cristallisée [14].

II.2.1.2. Minéraux de type 2/1(ou T-O-T)

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes des illites, des talcs, des smectites, des vermiculites et celui des micas [13].

➤ **Les illites ont pour formule $\text{KAl}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$.**

Elles sont produites par l'altération des feldspaths potassiques sous l'effet de processus physiques et/ou chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre. Dans le cas de l'illite, le déficit de charge provient de substitutions dans les couches tétraédriques et la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire des ions K^+ non hydratés. Ces gros cations assurent la liaison ionique des feuillets adjacents et bloquent la distance basale à 10 Å quel que soit l'état d'hydratation. L'illite renferme de faibles quantités d'eau entre les feuillets et par conséquent ne présente pas de phénomène de gonflement [14].

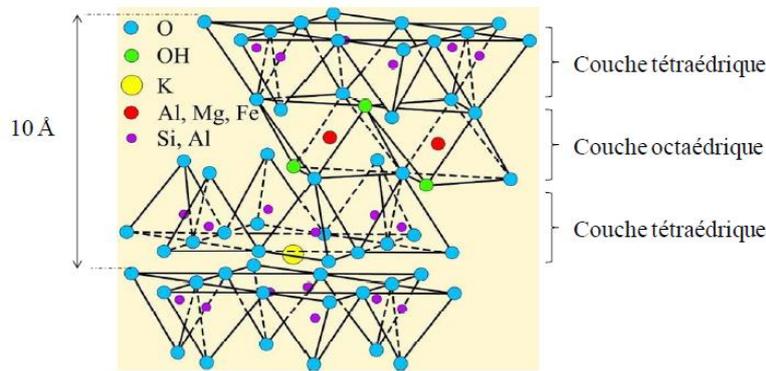


Figure I 5: Structure d'un minéral de type 2/1 : cas de l'illite [14].

Une illite pure présente la composition chimique massique ci-dessous :

$\text{SiO}_2 = 45,2 \%$; $\text{Al}_2 \text{O}_3 = 38,4 \%$; $\text{K}_2\text{O} = 11,8 \%$; $\text{H}_2\text{O} = 4,5 \%$.

Comme la plupart des phyllosilicates, l'illite se présente au MEB sous forme de plaquettes, ces dernières sont plus grandes (Figure I 6 b) que celles de la kaolinite [15].

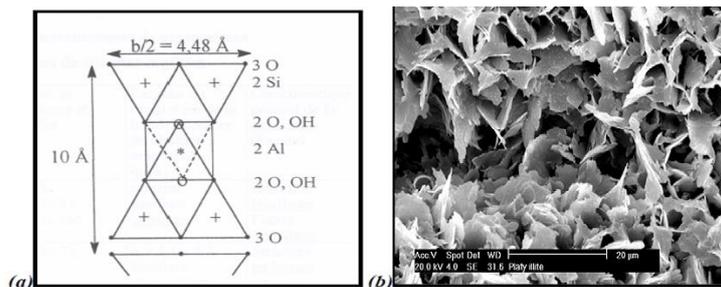


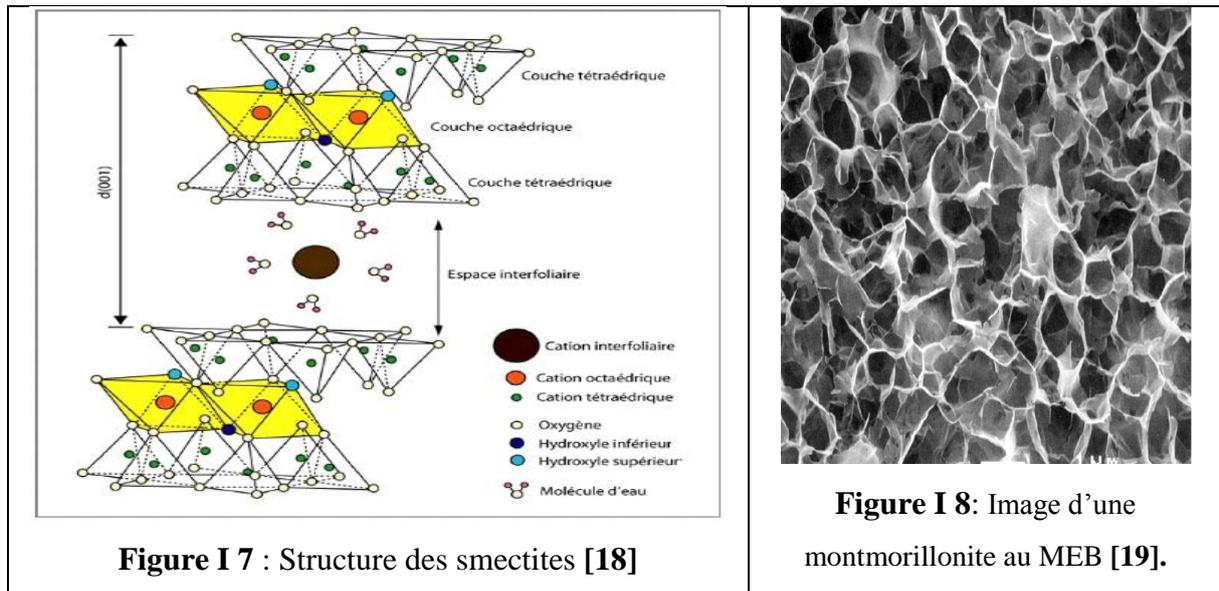
Figure I 6: Structure (a) et morphologie (b) d'un mica muscovite [15].

➤ **Les smectites ont pour formule $[(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2 \cdot \text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot (\text{HO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$.**

Elles sont constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. La liaison entre les feuillet de base est très faible de types Van der Waals de telle sorte que des molécules d'eau peuvent s'y intercaler, il peut y avoir jusqu'à six molécules d'eau. Ainsi les sols dont la teneur en Montmorillonite est élevée sont susceptibles de gonflement et de retrait important suivant la variation de la teneur en eau [16].

Par ailleurs, la couche interfoliaire est également de nature variable (cations mono ou divalents avec 1 ou 2 couches d'eau). Les cations qui assurent la compensation du déficit de charge du feuillet T.O.T. sont principalement Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ . Il est possible d'augmenter la distance basale des smectites en remplaçant l'eau de l'espace interfoliaire par un composé organique. Le plus utilisé est l'éthylène glycol car il confère aux smectites une distance basale de 1,7 nm environ, quelle que soit la nature du cation interfoliaire [17].

Au MEB, la smectite brute présente une large distribution des tailles des grains allant approximativement d'un diamètre de 15 à 107 μm [18].



II.2.1.3. Minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å. A ce type correspond le groupe du chlorite [19]. La formule des chlorites est $(\text{Mg,Al,Fe})_6 (\text{Si,Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$. Leur couche octaédrique est encadrée par deux couches tétraédriques et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdre [20].

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes de Mg ou Al chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température [21].

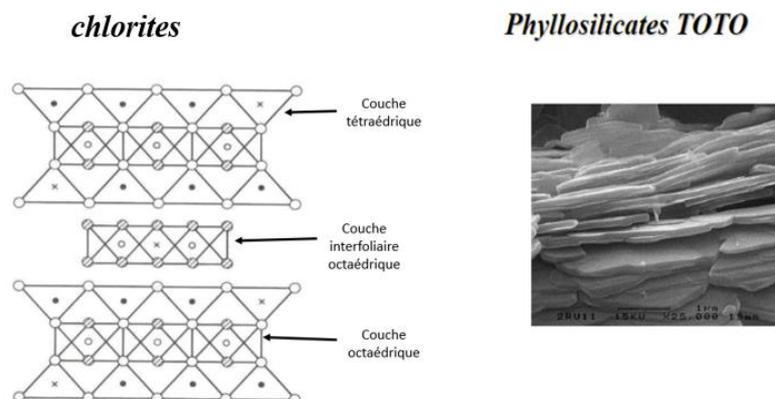
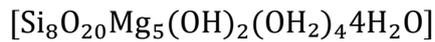


Figure I 9: Structure des chlorites [21].

II.2.4 Les minéraux fibreux : Palygorskites et Sépiolites

La famille des argiles fibreuses se compose de deux types de minéraux: les palygorskites et les sépiolites. Ces deux minéraux diffèrent par leurs compositions chimiques et suivant la longueur du ruban :

-les palygorskites (**figure I 10 a**), comprenant des rubans à 5 octaèdres et dont la maille cristalline monoclinique contient deux motifs de composition :



-les sépiolites (**figure I 10 b**), comprenant des rubans à 8 octaèdres et qui diffèrent des palygorskites non seulement par la longueur du ruban mais aussi par le nombre de molécules d'eau zéolithique présent dans les canaux. Leur maille cristalline contient deux motifs de composition [23]:

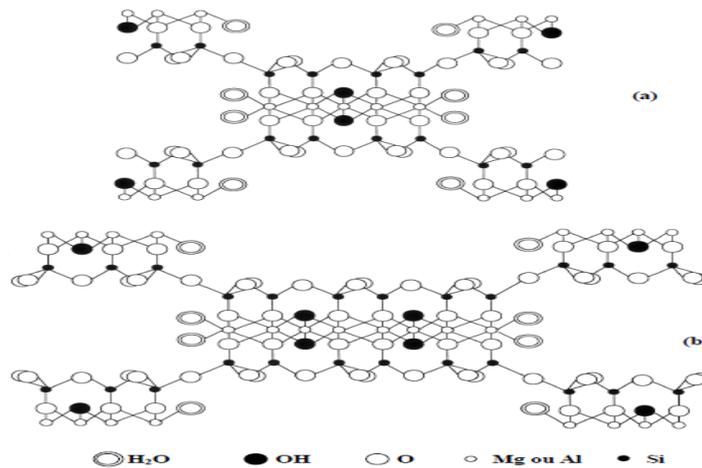


Figure I 10: Structure des minéraux fibreux : (a) palygorskite ; (b) sépiolite [24]

II.2.5 Les minéraux à structure complexe: interstratifiés

L'épaisseur des feuillets est variable. Dans certaines matières argileuses, il y a alternance de feuillets de natures différentes. On peut alors distinguer : les interstratifiés réguliers, à alternance régulière (ABABAB) par exemple la bravaisite (illite- montmorillonite) et les interstratifiés irréguliers à alternance aléatoire (ABBAABAA) par exemple la sudoite (chlorite- montmorillonite) ; A et B étant des feuillets de natures différentes appartenant aux groupes ci-dessus formant une même particule. Du fait de la présence d'une espèce gonflante, la particule dans son ensemble présente également une capacité de gonflement ; celle-ci est cependant

amoindrie et varie en fonction de la proportion de la phase gonflante. L'ensemble des autres propriétés de ces phases mixtes dépend également de l'abondance de chacune des phases [25]



Figure I 11: Association au sein d'une même cristallite, de feuillets de nature différente ; Illite/Smectite [25].

III. Propriétés et réactivités des minéraux argileux

Toute valeur permettant de déterminer une caractéristique donnée est appelée propriété. La connaissance des propriétés des matériaux permet de prévoir leur capacité à résister sous des conditions diverses et leurs utilisations.

III.1. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières physiques ou chimiques des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable.

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés principales :

- leur surface spécifique ;
- leur capacité d'adsorption ;
- la charge de leurs surfaces ;
- leurs multiples possibilités d'échanges ioniques ;
- leur gonflement dans des milieux organiques ;
- la possibilité de greffage des molécules organosilanes ;
- leurs propriétés de barrières [26] ;
- leurs résistances à l'agression chimique ;
- leurs bonnes résistances aux chocs thermiques [27] ;
- leurs déformabilités,
- leurs propriétés de transformabilité,
- leurs propriétés adhérentes ;
- leurs propriétés d'écoulement,
- leurs propriétés de glissement,
- leurs propriétés de fixation.

III.2. Réactivité des minéraux argileux

La « réactivité » des argiles dépend fortement du type de minéraux (phylliteux 1/1 ou 2/1) qui les constituent et correspond à des réactions de protonation-déprotonation, précipitation-dissolution, fixation ou libération de cations organiques et cations inorganiques. Dans les minéraux phylliteux 1/1, il n'y a pas de substitutions, la maille est électriquement neutre, la charge du réseau est nulle et l'espace interfoliaire figé. Quant aux phyllites 2/1, l'espace interfoliaire contient des cations échangeables de diverses natures. La présence de ces cations induit une réactivité élevée comparée aux phyllites 1/1. Cette réactivité est due d'une part à la grande surface spécifique que possèdent ces particules et d'autre part à l'existence de charge en bordure de feuillet. Ces réactions peuvent être couplées ou non à des réactions d'oxydation. La réactivité des argiles dépend donc du pH, de la composition chimique de la solution et de la stabilité des espèces chimiques de surface qui se forment durant les réactions. On appelle site une entité chimique de la surface susceptible de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, anions, molécules neutres...). On distingue de manière classique deux types de sites :

- Les oxygènes des cavités siloxanes constituent le premier type de site de surface. La charge structurale des feuillets est délocalisée sur ces oxygènes. Cette charge est dite permanente car elle est indépendante du pH, et de la concentration en électrolytes (ou force ionique) de la suspension. En revanche, elle peut varier avec le potentiel redox de la solution, suite à des réactions d'oxydoréduction impliquant des cations structuraux, notamment le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. Du fait de cette charge, les sites interfoliaires sont susceptibles d'attirer et de retenir des cations de la solution.
- Les oxygènes insaturés présents en bordure des feuillets constituent le deuxième type de sites de surface. L'insaturation des oxygènes est compensée par des interactions de différents types, soit avec les molécules du solvant soit avec les cations ou anions présents en solution. Avec l'eau ils forment des ions OH^- dont la dissociation varie avec les conditions de pH de la solution environnante. Les réactions ayant lieu sur les sites de bordure des feuillets dépendent fortement du pH et de la composition chimique de la solution [28].

III.3. Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre:

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre);

- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationique et/ ou anionique.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus entre Si-O et Al-OH le long des surfaces :

- à faible pH, l'argile a une capacité d'échange anionique: H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe.
- à fort pH, une capacité d'échange cationique CEC se développe et une charge négative se développe.
- à l'équilibre ou «au point de charge zéro» (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange [28].

III.4. Forme et surface spécifiques

Les argiles se présentent sous trois formes (Figure I.12) :

- en flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20ième de la longueur.
- en latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20ième de la longueur.
- en aiguilles, deux dimensions identiques et la 3ième beaucoup plus grande (assez rare).

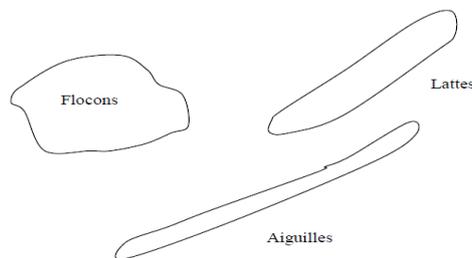


Figure I 12: Forme des particules argileuses [29]

La surface spécifique exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures. La fine taille des argiles leur confère une surface spécifique importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celle des minéraux de même taille mais de formes différentes. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leurs surfaces. Les particules d'argiles présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent de ce fait attirer un grand nombre de molécules d'eau et d'ions, et exercer entre elles

d'importantes forces d'interactions. Ces forces influent amplement sur le comportement mécanique des argiles.

L'intensité de la charge électrique est liée à la surface spécifique de la particule. Dans le cas des argiles, cette surface varie entre 10 et 20 m²/g et peut atteindre 800 m²/g dans le cas de la montmorillonite sodique. Warkentin et Bozozuk (1961), ont noté que le gonflement est d'autant plus fort que la surface spécifique de l'argile est grande.

Le tableau I.1 indique les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire. Les smectites ont les surfaces totales maximales : surface Smectites > Vermiculites >>> Illites = Chlorites > Kaolinites [29].

Tableau I 1: Surface spécifique des argileuses [21]

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)
Kaolinite	0	10 à 30	10 à 30
Illite	20 à 55	80 à 120	100 à 175
Smectite	600 à 700	80	700 à 800
Vermiculite	700	40 à 70	760
Chlorite	-	100 à 175	100 à 175

La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais résorbée en totalité lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux. Cette surface apparente croît au fur et à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile [22].

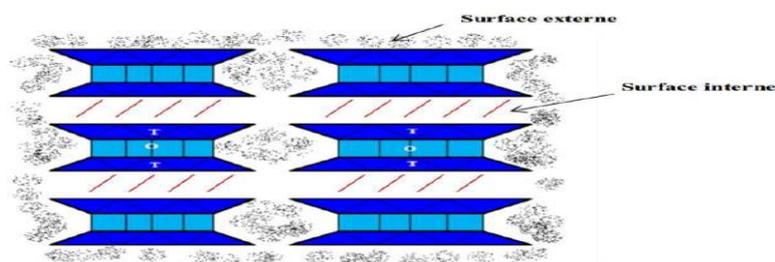


Figure I 13: Surface des particules argileuses (smectite), interne et externe [25].

III.5. Capacité d'échange cationique : CEC

Les atomes de coordinence « X » substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. Il peut

exister des substitutions isomorphes du silicium et de l'aluminium par d'autres cations de valences inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative.

- Couche tétraédrique : l'atome de silicium en coordination (IV) peut être substitué par Al^{3+} ou Fe^{3+} .
- Couche octaédrique : on peut avoir une substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} principalement ou par Ti, Ni, Zn, Cr, Mn.

Ces substitutions créent un déficit de charge dans la structure, ce déficit doit être compensé par des cations interfoliaires généralement des cations (K^+ , Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}). Le nombre et la nature du cation échangeable caractérisent l'argile. Par ailleurs certains auteurs citent une capacité d'échange supplémentaire liée aux phénomènes de bordure (CAILLERES et al, 1982), c'est-à-dire que chaque fois qu'un cristal est brisé, les valences situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées. Les éléments de charge opposée viennent généralement neutraliser ces charges.

L'ensemble de ces charges mobiles peut être estimé et son calcul donne ce qu'on appelle la capacité d'échange cationique (C.E.C) [24].

Il existe différentes méthodes de mesure de C.E.C :

- saturer une argile naturelle avec une solution contenant un excès de cations, ensuite on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité des cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec des cations NH_4^+ ou Ba^{2+} .
- le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile permet de déterminer la C.E.C [26]. La mesure de la C.E.C se fait par remplacement de ces cations internes par des cations externes et est exprimée en milliéquivalents grammes/cent grammes d'argiles [29].

Le tableau I.2 regroupe, les valeurs de surface spécifique et de la capacité d'échange des différentes familles d'argile pour une solution neutre ($Ph = 7$).

Tableau I 2 : Capacité d'échange de cations (C.E.C) et surface spécifique totale (S_{st}) de quelques argiles [26]

Argiles	C.E.C (meq/100g)	S_{st} (m^2/g)
Montmorillonite Na^+	150	800
Montmorillonite Ca^{2+}	80	300
Chlorite	10 à 40	100 à 175
Illite	10 à 40	40 à 60
Kaolinite	3 à 15	5 à 20
Éléments non argileux	-	1 à 3

IV. Domaine d'application

Selon son abondance, sa variété, ces multiples propriétés, l'argile se révèle être un minéral très utile dans une variété d'applications. De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaît de nouvel essor dans la construction, la céramique industrielle et artisanale, l'industrie pharmaceutique, la poterie...

Leur résistance à de hautes températures permet de les utiliser pour les parois des fours à céramique et pour les plaques d'enfournement, par exemples : les fours d'affinage ; les fours des laboratoires [29].

En construction les argiles sont utilisées pour la production de briques, tuiles, ciment, carreaux, verres... Dans les ménages, elle sont utilisées pour la fabrication des fourneau comme fourneau « diambar » [26]. Elle est aussi utilisée dans la fabrication des canaries, vaisselle, des récipients pour la conservation d'eau, d'aliments les « ande thiourayes », construction des pierres pour maintenir des filets en profondeur. En agroalimentaire on s'en sert pour purifier des huiles. L'industrie pétrolière utilise l'argile dans le cadre des forages et du raffinage du pétrole en essence. Des couches argileuses sont également retrouvées dans le stockage des déchets radioactifs. Dans le traitement des eaux, les argiles peuvent adsorber des toxines : virus, bactéries, antibiotiques, acides organiques, gaz intestinaux, alcaloïdes,...L'argile par ses capacités de capteur de minéraux est une ressource pour la dépollution des eaux [28]. L'industrie papetière a connue depuis une cinquantaine d'années, un développement considérable qui la place au premier rang des consommateurs de kaolins [25]. L'argile est utilisée dans la beauté comme fond de teint (maquillage). Le kaolin est utilisé en peinture il est aussi ajouté aux aliments des porcs et des poissons, comme supplément, et pour la prévention des maladies diarrhéiques [27].

Les utilisations des argiles dans l'industrie céramique sont multiples et varient d'un domaine d'exploitation à un autre.

- industrie automobile : disques de freinage, roulement acier, bougies d'allumage ... ;
- électronique : circuits intégrés des portables, ordinateurs, hautparleurs... ;
- technologie médicale : chimiquement inerte, leurs compositions, voisines de celles des tissus osseux, permettent aux céramiques de conserver leurs propriétés une fois implantées dans l'organisme. L'argile est utilisée pour la fabrication de céramiques pour prothèses dentaire ou osseux, implant cannière [30] ;
- **nucléaire** : combustible nucléaire ou enfouissement des déchets nucléaires [25].

Chapitre II : Matériels et méthodes de caractérisation

Dans ce chapitre nous allons présenter les techniques analytiques physico-chimiques qui ont permis de caractériser l'argile brute de Sébikotane dénommée ArgsébB et sa fraction argileuse ArgsébF et les protocoles expérimentaux utilisés.

I. Sites de prélèvement

L'argile brute (ArgsebB) et sa fraction argileuse (ArgsebF) étudiées dans ce manuscrit proviennent de Sébikotane : ville du Sénégal, proche de Dakar, département de Rufisque, population : 27 400 (2 013), Superficie : 29,7 km², densité : 708 hab/km².

II. Contexte géologique

La géologie du bassin sénégal-mauritanien a été abordée par plusieurs auteurs, une synthèse des travaux et une proposition de l'histoire géodynamique du bassin ont été élaborées par Bellion. Le bassin sénégal-mauritanien (Figure II 1) est le plus occidental d'un ensemble de bassins côtiers situés le long de la marge atlantique de l'Afrique. Il s'étend du Cap Blanc en Mauritanie jusqu'au Cap Roxo en Guinée Bissau. A l'Ouest, il est largement ouvert sur l'Atlantique central. A l'Est, il est limité par la chaîne hercynienne des Mauritanides et le bassin de Taoudéni d'âge Protérozoïque supérieur à Mésozoïque. Le bassin sénégal-mauritanien est constitué d'assises sédimentaires mésozoïques et cénozoïques reposant sur un substratum d'âge et de nature imprécis dans ses parties centrales et occidentales et sur du Protérozoïque et du Paléozoïque sédimentaire et métamorphique ou granitique dans ses parties méridionales et orientales [31]. A première vue, ce bassin présente une structure simple. Le socle s'y abaisse d'Est en Ouest et les couches ont un pendage général vers l'Ouest. Le fond est néanmoins affecté par des failles normales en touches de piano (Figure II.1) qui ont pu rejouer à différentes reprises [32]. Le maestrichtien du horst de Diass est connu depuis les travaux de Tessier [33]. Pour Martin, il se présente sous trois faciès principaux qui dénotent dans le temps des variations des conditions de sédimentation. Il s'agit de bas en haut d'une série sableuse azoïque, d'une série grésocalcaire organogène et d'un ensemble d'argiles et de marnes surmonté de grès argileux. Seul le dernier ensemble nommé « série du Cap Rouge- Cap de Naze » [33, 34]. Les ammonitoides découverts dans ce banc (*Roudaieria drui*, *Daradiceras gignouxii*, *sphenodiscus corroyi*) lui donnent un âge maestrichtien [36, 37]. Au Crétacé supérieur, le horst de Diass a occupé une position tout à fait externe par rapport à la plate-forme du bassin sénégalais, près de la limite supérieure du talus continental. Cette limite a migré au cours de la sédimentation maestrichtienne [34] et passait par l'axe de l'actuel horst de Diass (ligne Popenguine-Diass-Ouabine) pendant le dépôt des sables azoïques. Ce faciès de plate-forme devient un faciès de haut fond (intercalation de grès grossiers coquilliers) à la verticale de Pout avant de passer immédiatement à l'Ouest à un faciès

argileux qui reflète une sédimentation de pied de talus continental. La série gréso-calcaire organogène, de tendance subrécifale, déborde largement vers l'Ouest l'aire d'extension des sables azoïques (ligne à l'Ouest de Pantior-Kayar), ce qui correspond à un déplacement vers l'Ouest de la limite supérieure du talus continental. Ce déplacement serait dû à la remontée du fond marin par la formation d'une ride anticlinale responsable pour [34] de l'installation du calcaire organogène. Une partie, au moins, de cette ride serait émergée pendant le dépôt de la série du « Cap Rouge de Naze » limitée à l'actuel horst de Diass et au lac Tanma. L'émersion aurait conduit à l'érosion et à l'altération continentale du grès calcaire qui a fourni les matériaux détritiques nécessaires à la construction de la série du « Cap Rouge de Naze » [34]. Les sédiments, à l'origine continentaux, ont pris leur cachet marin littoral consécutivement aux oscillations du niveau marin. Les argilites à gypse de la base de la série seraient d'origine lagunaire. Les grès à chenaux du Cap Rouge correspondraient à une sédimentation deltaïque [38]. La ride anticlinale émerge largement à la fin du Maastrichtien. L'exposition à l'air libre de la série du « Cap Rouge de Naze » a conduit à l'oxydation des grès qui ont pris leur teinte rouge actuelle avant le dépôt du Paléocène.

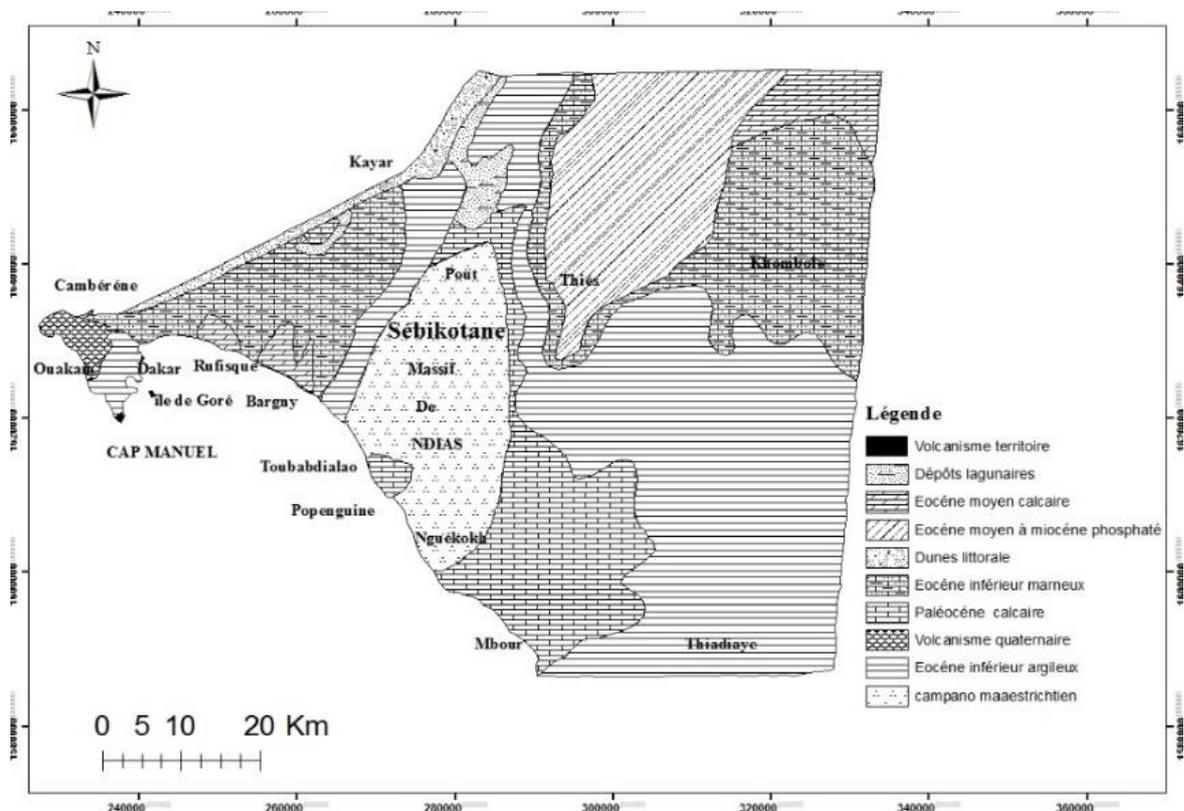


Figure II 1: Carte de situation du Sénégal et ses principales formations géologiques [38].

III. Technique de prélèvement

L'extraction de l'argile d'une façon générale se fait à ciel ouvert. Des échantillons simples sont prélevés dans plusieurs endroits et mélangés pour donner l'échantillon d'étude noté ArgsébB.

IV. Préparation de la fraction argileuse

IV.1. Purification des argiles

Une masse de 25g de l'échantillon est mise dans un erlenmeyer avec de l'eau distillée et on agite à l'aide d'une baguette en verre et par décantation successive on élimine le matériel grossier qui se dépose au fond. Une fois le matériel grossier éliminé, l'échantillon subit une attaque à l'acide chlorhydrique (1 N) pour enlever les carbonates. L'acide chlorhydrique est ajouté goutte à goutte à la suspension soumise à une agitation magnétique continue afin que l'acide ne soit pas agressif vis à vis des argiles. Le pH est contrôlé tout au long de l'attaque acide, à l'aide de papier pH universel lorsque celui-ci vire au rose (indiquant que tous les carbonates sont dissous) l'attaque est arrêtée. Ensuite la suspension est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide. Le lavage est fait par agitation successive et après chaque agitation le liquide surnageant est éliminé et le culot est remis en suspension dans l'eau distillée. On a effectué six cycles agitation – remise en suspension.

IV.2. Conversion homoionique

L'échantillon d'argile est rendu homoionique sodique grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). La procédure consiste à mettre l'argile dans une solution de NaCl (1 M). La suspension est agitée et à l'aide d'une centrifugeuse on récupère le dépôt. On répète l'opération pendant quatre fois pour que la fraction argileuse soit considérée comme pleinement chargée en cation Na^+ .

Enfin la fraction argileuse saturée en Na^+ est lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la présence de Cl^- ne soit plus révélée par l'addition de AgNO_3 . Le traitement préliminaire de l'échantillon naturel par homo-ionisation sodique consiste, non seulement, à le débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ..), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium.

IV.3. Extraction de la fraction argileuse

Les suspensions d'argile sont mises dans des erlenmeyers gradués à la température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction. Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires

pour que les particules de diamètre inférieur à 2 μm se trouvent à une profondeur x . La fraction d'argile dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une seringue [39].

$$t = 190x/d^2$$

t : le temps de sédimentation en minute (mn) ;

x : la profondeur de prélèvement en centimètre (cm) ;

d : diamètre de la particule argileuse en micromètre (μm).

V. Matériels et méthodes d'analyses des matériaux

V.1. La Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 et 20 nanomètre. Le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire d'une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide.

V.2. Analyse BET (Brunauer, Emmett et Teller) des isothermes d'adsorption-désorption

La théorie Brunauer, Emmett et Teller (**BET**) est une théorie qui a pour but d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide... Cette théorie est devenue la base de la méthode standard pour la mesure de la surface spécifique, que l'on nomme très souvent méthode **BET**.

V .2.1. Principe

L'isotherme d'adsorption / désorption d'un gaz constitue un outil privilégié pour l'étude des propriétés texturales des solides. En effet, lorsqu'une substance gazeuse est au voisinage d'une surface solide, sa concentration augmente au voisinage de l'interface. Les atomes en surface n'ont pas le même environnement qu'au sein du solide. Ils présentent une charge résiduelle qui attire les molécules gazeuses. Ces molécules se fixent sur la surface de l'échantillon selon divers processus plus ou moins intenses, on distingue la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. Si l'échantillon est poreux, les molécules de gaz se condensent dans les pores dont la taille est supérieure au diamètre cinétique de l'adsorbat. La pression de condensation du gaz dans le pore est fonction de l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. Inversement, pour une taille de pore donnée, le mécanisme d'adsorption est fonction de l'adsorbat. L'azote est le gaz généralement utilisé dans les études de texture.

V.2.2. Classification des isothermes

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'absorbât contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat fixée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Selon la nomenclature de l'IUPAC [40-41], il existe six types d'isothermes (figure II.2).

L'isotherme de type I : elle présente un plateau horizontal jusqu'à $P/P_0=1$ avec P qui représente la pression d'équilibre d'adsorption et P_0 la pression de vapeur saturante à la température d'adsorption. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire.

L'isotherme de type II : ces isothermes sont très répandus pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche) et une montée continue et la quantité adsorbée, est le signe

d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis-à-vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où il existe un point traduisant une adsorption monocouche, ici il y'a pas superposition de l'adsorption monocouche et multicouche. On distingue le type II_a qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type II_b qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

L'isotherme de type III : elle correspond à de solides non poreux ou macroporeux caractéristiques de faibles interactions adsorbat ; adsorbant comparés aux interactions adsorbant/adsorbant (surface /surface).

L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface.

L'isotherme de type IV : il y a remplissage de méso-pores et condensation capillaire des pores. Ce type d'isotherme peut présenter différentes hystérèses. Le type H₁ où les branches d'adsorption et de désorption est quasiment parallèle, et à H₂ où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption.

L'isotherme de type V : il y a remplissage de méso-pores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

L'isotherme de type VI : Ce type d'isotherme est très rare, il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes [42].

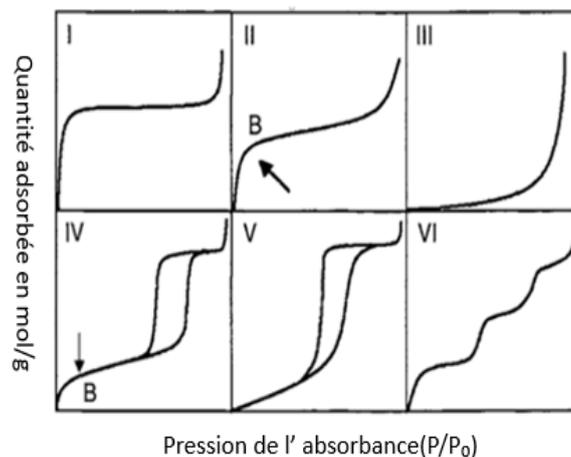


Figure II 2: Classification des isothermes d'adsorption définie par l'IUPAC [42].

V.3. La diffraction des rayons X

La DRX permet de caractériser la structure de nos matériaux argileux renforcés par objets diffusants de type feuillets silicates [43]. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau cristallin [44].

La diffraction des rayons X est une méthode classique d'étude des aluminosilicates.

Elle met en évidence l'écartement entre les feuillets [45].

V.3.1. Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction. L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde :

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

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : l'angle de réflexion. ;

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

n : l'ordre de réflexion.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé.

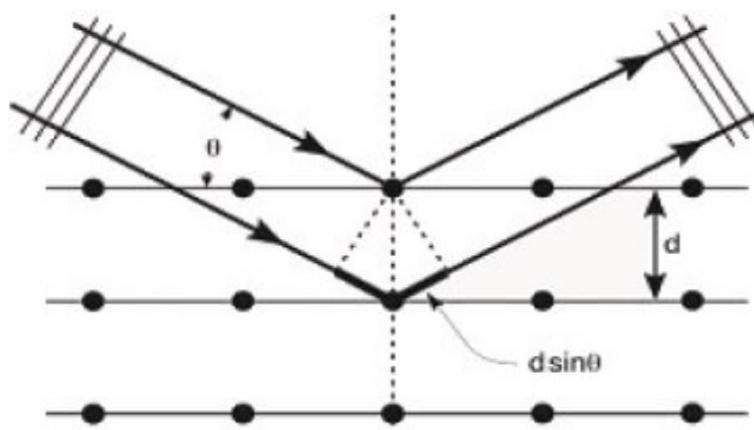


Figure II 2: Schéma de la diffraction des rayons X [46].

V.3.2. Conditions expérimentales

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses permettent de déterminer qualitativement et / ou quantitativement les minéraux argileux :

- ❖ La première méthode, dite méthode des poudres, consiste à l'analyse d'une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.

- ❖ La deuxième méthode consiste à l'analyse de la fraction argileuse (fraction à 2µm) extraite du matériau. Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants.

Dans le cadre de ce travail, les mesures de diffraction X ont été effectuées sur l'Argseb F soit en préparation orientée ou sous forme de dépôt. Le rayonnement monochromatique utilisé pour les mesures est la raie Kα du cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$). L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 de Brucker opérant par réflexion et muni d'un détecteur pas à pas. Les diagrammes ont été réalisés au Laboratoire CIRIMAT de Toulouse Cu-ka radiation.

V.4 Détermination de la surface spécifique

La transformée BET est la méthode la plus couramment utilisée pour évaluer la surface spécifique d'un matériau. Elle consiste en une linéarisation de l'équation réduite BET. C'est un modèle pour décrire les isothermes d'adsorption /désorption en s'appuyant sur le concept de couches monomoléculaires développé par Langmuir. Un certain nombre d'hypothèses permettent le développement mathématique. Le nombre total de sites d'adsorption est identique pour toutes les couches et au sein d'une même couche, tous les sites d'adsorption sont équivalents. L'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.

En appliquant ce modèle mathématique aux isothermes expérimentales, il est possible de calculer la surface spécifique des matériaux ainsi que le volume poreux. Le développement mathématique basé sur ces hypothèses est traduit par l'équation (II.1) [47].

$$A = \frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad \text{II.1}$$

V_m (cm^3/g) : est le volume d'une monocouche,

V_a (cm^3) : volume adsorbé à la pression relative P/P_0 ;

P : pression relative d'équilibre de l'échantillon ;

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience ;

C : constante à l'enthalpie d'adsorption ;

A : surface occupée par une monocouche d'adsorbat.

La courbe $A = f(P/P_0)$ est une droite de pente $(C-1)/V_m C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m C$. La relation $A = f(P/P_0)$ n'est valable que dans un domaine restreint de pression ($0,05 < P/P_0 < 0,2$).

La surface spécifique BET (m^2/g) est par la suite déterminée à partir de l'expression II.2:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N A_m}{M_v} = V_m A_m N \cdot 10^{-20} (\text{m}^2/\text{g}) \quad \text{II.2}$$

N : constante d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

M_v volume moléculaire par gramme,

A_m surface occupée par chaque molécule de l'adsorbat.

Dans le cadre de ce travail l'adsorbat (azote) a été utilisé pour établir les isothermes d'adsorption et de désorption. Les propriétés texturales et énergétiques superficielles des échantillons sont caractérisées par volumétrie discontinue et ou de quasi-équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. Les surfaces spécifiques sont calculées en considérant des encombrements moyens de 0,162 nm². Dans le cas de solides microporeux, les quantités adsorbées, données dans les Conditions Normales de Température et de Pression, peuvent être converties en volume liquide en considérant la densité de l'azote liquide égale à 0,808.

V.5. Mesure de la microporosité des matériaux par la méthode t-plot

Un pore est une cavité fermée ou ouverte. Selon la nomenclature de l'IUPAC, on distingue différentes classes de pores [48],

- ❖ Micropores : $d_{\text{pore}} < 2\text{nm}$
- ❖ Mésopores : $2\text{nm} < d_{\text{pore}} < 50\text{nm}$
- ❖ Macropores : $d_{\text{pore}} > 50\text{nm}$
- ❖ Mégapores : $d_{\text{pore}} > 5000\text{nm}$

La méthode de calcul repose sur le tracé du volume de gaz en fonction de l'épaisseur du film monomoléculaire du même gaz. Le diagramme obtenu dit d'épaisseur, est utilisé par la suite pour évaluer de façon qualitative et quantitative la porosité de l'adsorbant. L'épaisseur du film est calculée soit par l'équation de Halsey (II.3), soit par celle de Harkins et Jura (II.4)

$$t = 3,54 \sqrt[3]{\frac{5}{2,031 \log(\frac{P_0}{P})}} \quad \text{II.3}$$

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{\log(\frac{P_0}{P} + 0,034)}} \quad \text{II.4}$$

En traçant la courbe représentant le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur calculée du film, l'ordonnée à l'origine (Y) de cette courbe (t-plot) est convertie du volume de gaz au volume de liquide pour donner celui des micropores. La pente α de la section linéaire du graphe sert au calcul de l'aire spécifique des mésopores ou micropores. Les formules correspondantes sont les suivantes.

Volume des micropores = (0,001547).Y

Aires spécifiques mésopores = 1547. α

Les calculs permettent également d'obtenir l'aire spécifique (A) des micropores
A = Aire spécifique BET - Aire spécifique des mésopores.

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil qui permet la mesure automatique par manométrie d'adsorption des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote. L'appareil contient une chambre de dégazage et une chambre d'analyse à deux cellules : une cellule de référence et le porte-échantillon. Dans une première étape, l'échantillon est dégazé sous vide pendant 2h à 50°C, puis la cellule est plongée dans un Dewar rempli d'azote liquide (77K). L'injection progressive de l'hélium, permet dans un premier temps, grâce à la loi des gaz parfaits, de mesurer le volume de la cellule d'analyse non occupé par l'échantillon. Dans une seconde étape, l'azote est injecté dans la cellule après avoir mis l'échantillon une fois de plus sous vide. L'isotherme est tracée en représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression relative du gaz par rapport à la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience (P/P_0).

V.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

V.6.1. Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1})
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

La fréquence de vibration entre deux atomes A et B assimilable à celle d'un oscillateur harmonique, est donnée par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K_{AB}}{\mu_{AB}}} \quad \text{II.5}$$

Où $\bar{\nu}$ est la fréquence de vibration (cm^{-1}), C est la vitesse de la lumière (cm/s), K_{AB} est la constante de force de la liaison AB et μ_{AB} est la masse réduite du couple d'atomes AB.

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{II.6}$$

Appliquée aux argiles, la spectroscopie infrarouge est devenue une technique essentielle. Elle complète les résultats des analyses chimiques, thermiques et de diffraction des rayons X. Son efficacité dans le domaine des atomes ou des ions très légers (hydrogène), est précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence d'hydroxydes structuraux et de molécules d'eau adsorbées. En effet, ces éléments sont difficilement mis en évidence par les études à l'aide des rayons X. La spectroscopie infrarouge permet de connaître à travers les vibrations des groupements OH, la distribution cationique dans les couches octaédriques et tétraédriques, la nature des liaisons formées avec les molécules adsorbées ou absorbées dans l'espace interfoliaire et l'identification des groupements fonctionnels des molécules organiques greffées ou intercalées.

V.6.2. Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr (30 mg d'échantillon pour 270 mg de KBr) pour atténuer les pertes en énergie. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet 5700 FT-IR). Les mesures ont été réalisées au Laboratoire CIRIMAT de Toulouse.

V.7. Analyse thermique

L'Analyse Thermique est une technique basée sur la mesure d'une propriété physique en fonction de la température. Les différentes techniques d'analyse thermique utilisées dans ce travail sont la thermogravimétrie (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

V.7.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérise par des variations de masse des échantillons lorsque ces derniers sont soumis à un chauffage. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure et l'enregistrement de la variation de la masse de l'échantillon au cours de son chauffage suivant une loi de chauffe précise entre la température ambiante et 900°C pour les échantillons d'argile étudiés. La thermo-balance permet de porter un solide à des températures déterminées, enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables, la masse m , le temps t et la température T . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la

température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie la variation de poids accompagnant les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

V.7.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

La méthode d'analyse thermique différentielle permet, comme la calorimétrie, d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur, le transfert de masse étant associé à une libération ou une absorption d'énergie. La méthode ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée comme une fonction de la température. La substance et le matériau de référence sont soumis à un même programme de température contrôlée. Comme résultat, on reçoit une information énergétique sur l'échantillon qui renseigne sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes. Le principe de la méthode ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposés symétriquement. Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier : c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle DT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t .

Chapitre III : Résultats et discussions

Pour identifier les minéraux argileux présents et leurs proportions dans de l'argile de Sébikotane (ArgsébB et ArgsébF), une caractérisation minéralogique et physico-chimique a été réalisée aux moyens de différentes techniques expérimentales comme l'Analyse Chimique (AC), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la Spectrométrie en Dispersion d'Énergie (EDS), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge (IR), les Analyses Thermiques (ATG/ATD) et la détermination de la surface spécifique par « BET ».

I. Analyses chimiques

La composition chimique de l'argile brute (ArgsébB), et celle de la fraction argileuse (ArgsébF) est donnée dans le tableau III 1.

Tableau III 1: Données de l'analyse chimique des échantillons ArgsébB et ArgsébF.

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Tot
ArgsébB %	66,08	6,55	2,96	0,02	3,47	3,85	0,10	0,27	0,60	0,33	15,18	99,
ArgsébF %	51,44	13,60	5,54	0,02	4,66	0,72	0,21	0,58	1,26	0,15	22,34	100

Les résultats révèlent que l'échantillon brut est essentiellement constitué par l'oxyde de silicium (66,08%). La faible teneur en oxydes d'aluminium (6,55 %) et de magnésium(3,47 %) montre la faible quantité des minéraux argileux dans l'échantillon brut. Par contre la diminution de l'oxyde de silicium SiO_2 (51,44 %) et de la calcite (0,72 %) accompagnée par une augmentation des oxydes d'aluminium (13,60 %), de fer (5,54 %) et de magnésium (4,46 %) dans la fraction argileuse (ArgsébF) montrent que celle-ci est fortement constituée de minéraux argileux. L'augmentation de la teneur en Na_2O et la faible présence de CaO indique que les cations interfoliaires n'ont pas été complètement échangés avec Na^+ . Cependant, il faut souligner que le pourcentage de Al_2O_3 est encore faible en comparaison avec celui de la kaolinite pure (37,30 et 40,46 %) [40]. Ce phénomène peut être assimilé, à un processus de kaolinisation faible ou/et à la présence de phases minérales de type 2/1. Il peut également être lié à la silicification de la kaolinite et à la substitution isomorphe de l'aluminium dans la kaolinite par le fer.

Le rapport SiO_2/Al_2O_3 de l'ArgsébB et de l'ArgsébF respectivement égale à 10,09 et à 3,78 sont supérieurs au rapport de SiO_2/Al_2O_3 d'une kaolinite pure qui est égale à environ 1,1[41]. Cet écart suggère la présence de silice libre sous forme de quartz ou de phyllosilicates de type 2/1 comme l'illite et la smectite.

II. Microscopie électronique à Balayage : MEB

Le MEB permet d'avoir la morphologie des particules. Les clichés de la Figure III 1 montrent la morphologie des particules de l'ArgsebB et de l'ArgsebF et ceux des figures III 2, III 3 et III 4 montrent respectivement la morphologie des particules d'une kaolinite pure d'une illite et d'une smectite de type montmorillonite.

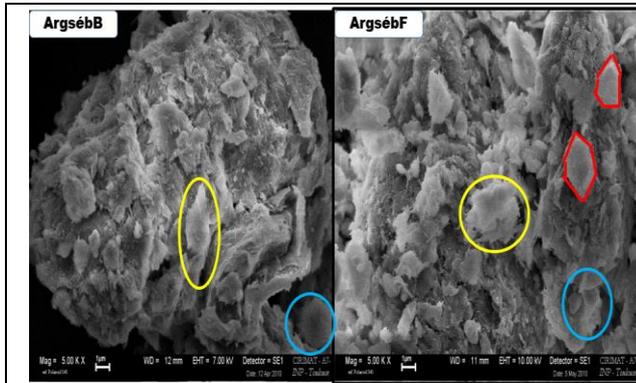


Figure III 1: Micrographies MEB de l'ArgsebB et de l'ArgsebF.

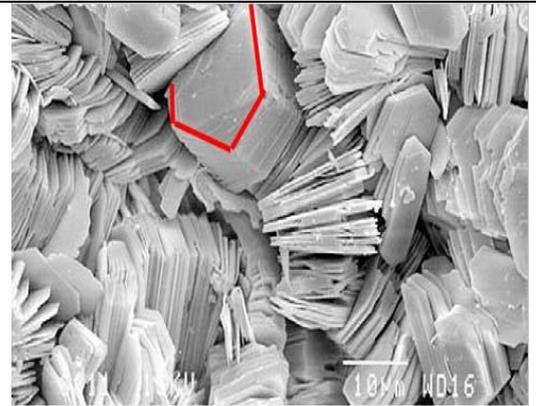


Figure III 2: Morphologie d'une kaolinite pure bien cristallisée [40].

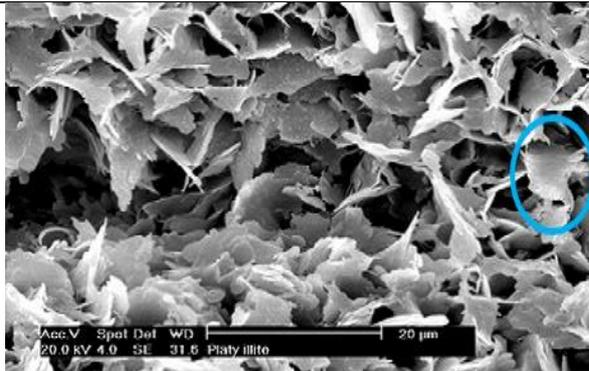


Figure III 3: Structure d'une illite [41].

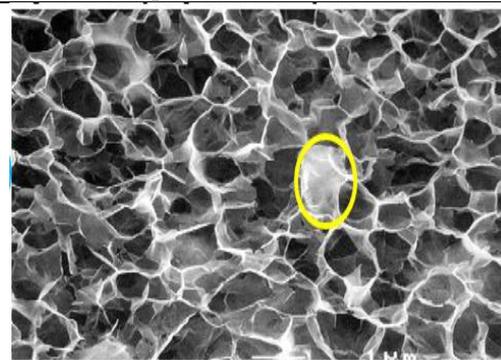


Figure III 4: Image d'une smectite de type montmorillonite [41].

La forme des particules des argiles ArgsebB et ArgsebF est presque identique. Les observations révèlent des agrégats constitués par de plaquettes ovoïdes et subanguleuses de taille micrométrique. Les particules de la fraction argileuse (ArgsebF) sont sous la forme de plaquettes, mais semblent plus irrégulières en comparaison avec l'argile brute à la suite de la purification. Cette morphologie des particules est différente de celle de la kaolinite pure, de l'illite et d'une smectite de type montmorillonite et est caractéristique des matériaux à faible cristallinité.

III. Spectrométrie en Dispersion d'Énergie: EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) est souvent accompagnée de l'EDS, raison pour laquelle nous présentons le spectre de l'ArgsebB sur la **figure III 5**.

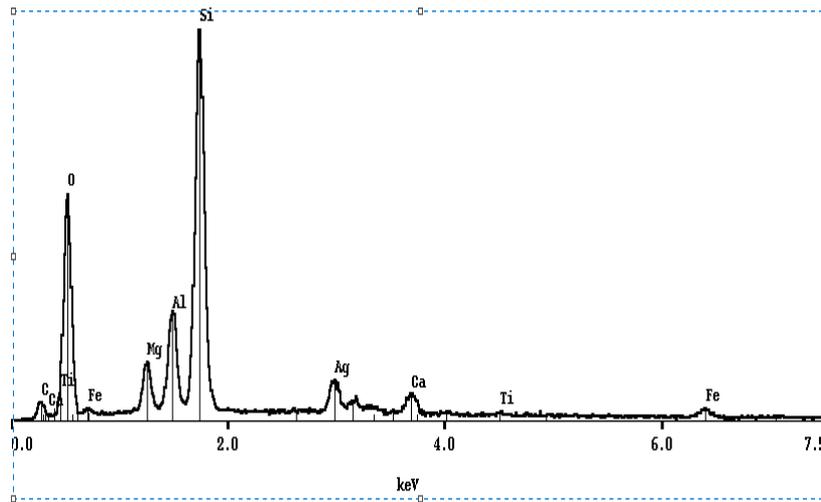


Figure III 5: Spectre EDS de l'argile ArgsebB.

L'analyse des spectres EDS (figure III 5) de l'argile ArgsebB montre la présence de Si et Al en tant que constituants principaux et Mg, Fe, Ti, Ca comme des éléments mineurs. Le pic intense de Si pourrait être attribué aux minéraux argileux et de la silice libre éventuellement. Le Titane et le fer proviennent d'impureté comme l'oxyde de titane et l'oxyde de fer par contre le calcium et le magnésium sont dus probablement à des carbonates comme la dolomite et / ou de calcite.

Cette analyse vient appuyer les résultats de l'analyse chimique élémentaire qui ont révélé que nos argiles sont majoritairement composées d'oxydes de silicium et d'aluminium.

IV. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans les argiles.

Le diffractogramme de DRX de l'ArgsebB est représentée sur la Figure III 6.

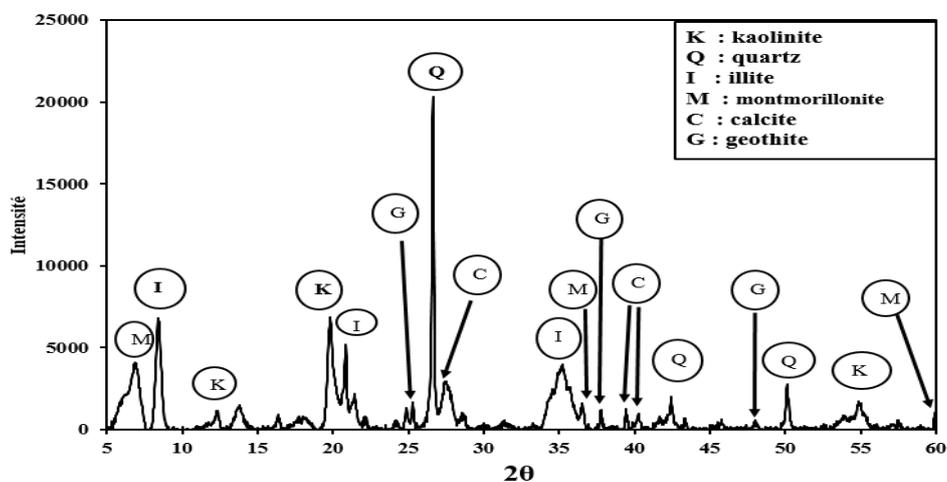


Figure III 6: Diffractogramme de l'argile ArgsebB.

Chaque famille argileuse se caractérise par une valeur de la distance basale d .

Les principales raies observées sur le diffractogramme de l'ArgsebB sont celles à $12,60^\circ$ ($7,02 \text{ \AA}$) ; 20° ($4,44 \text{ \AA}$) ; 50° ($1,82 \text{ \AA}$) et 55° ($1,66 \text{ \AA}$) attribuées aux plaques d'aluminosilicates qui correspondent à celle de la kaolinite.

Le pic le plus intense à $26,63^\circ$ ($3,35 \text{ \AA}$) accompagné des pics à $42,39^\circ$ ($2,13 \text{ \AA}$) et à 50° ($1,82 \text{ \AA}$) confirment la présence du quartz [42].

Les pics caractéristiques de l'illite sont observés à 9° ($9,83 \text{ \AA}$), à $20,85^\circ$ ($4,26 \text{ \AA}$) et à 35° ($2,56 \text{ \AA}$) [43].

Le pic à 6° ($14,73 \text{ \AA}$) correspond à une montmorillonite, argile de type gonflable confirmé par les pics à 36° ($1,31 \text{ \AA}$) et à 60° ($0,89 \text{ \AA}$) [44].

Les raies [28° ($3,19 \text{ \AA}$) ; $39,60^\circ$ ($2,27 \text{ \AA}$) et $40,45^\circ$ ($2,22 \text{ \AA}$)] sont caractéristiques de la calcite (CaCO_3) [45].

Les pics caractéristiques de la goethite sont observés à 25° ($3,56 \text{ \AA}$), à 37° ($2,43 \text{ \AA}$) et à 48° ($1,90 \text{ \AA}$) [46].

Le diffractogramme montre que notre échantillon est principalement composé de kaolinite ($\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$), de quartz (SiO_2), d'illite [$(\text{KAl}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$), de montmorillonite [$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{HO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], de calcite (CaCO_3) et de goethite (FeOOH).

V. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges de l'ArgsebB et de l'ArgsebF sont représentés sur la **figure III 7**.

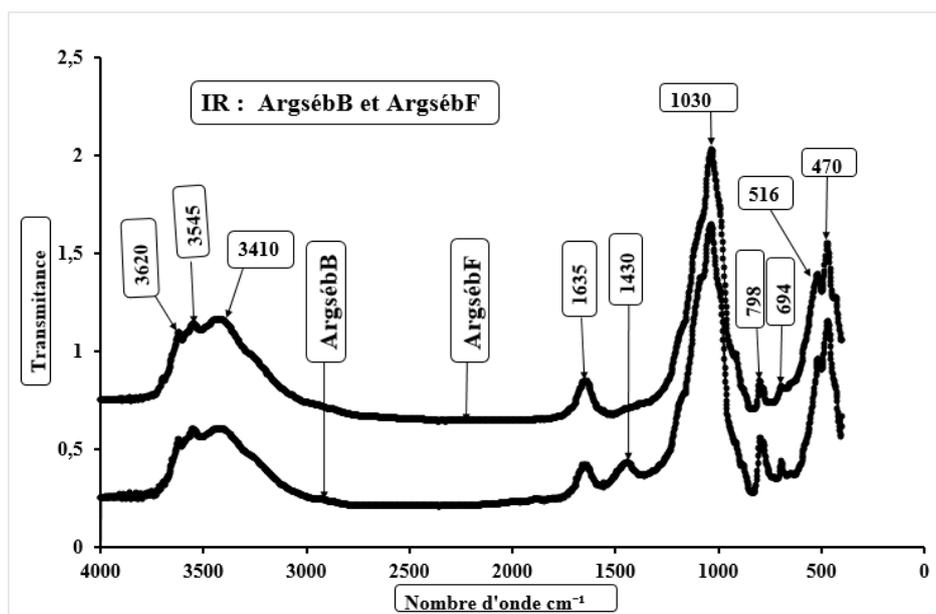


Figure III 7: Spectre infrarouge de l'argile ArgsebB et ArgsebF.

Sur les spectres infrarouges nous observons dans le domaine allant de $3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ à $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$

➤ trois bandes de vibrations de valence des groupements OH qui sont les bandes à $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$ à $3\ 545\ \text{cm}^{-1}$ et à $3\ 410\ \text{cm}^{-1}$ [47].

Le domaine de fréquence allant de $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ à $400\ \text{cm}^{-1}$ fournit de nombreuses informations sur les groupements structuraux :

- une bande caractéristique aux vibrations de déformation O-H des molécules d'eau à $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ [48]
- une bande à $1\ 430\ \text{cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence du groupement CO de la calcite [49] ;
- une bande intense de vibration de valence du groupement Si-O-Si à $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ [50];
- une bande de vibration de valence du groupement Si-O-Al à $798\ \text{cm}^{-1}$ [51].
- une bande à $694\ \text{cm}^{-1}$ caractéristique du groupement Si-O-Si [52] ;
- une bande à $516\ \text{cm}^{-1}$ qui correspond à la déshydroxylation OH-Al [53]
- une bande à $470\ \text{cm}^{-1}$ correspond la déshydroxylation OH-Al ou OH-Fe [54].

Le tableau III 2 regroupe les différentes bandes IR caractéristiques de l'argile ArgsebB et de l'argile ArgsebF ainsi que les vibrations correspondantes.

Tableau III 2: Bandes IR caractéristiques de l'argile ArgsebB et de l'argile ArgsebF.

Les bandes cm^{-1}	Interprétations
3 620 3 545 et 3 410	Vibrations de valence de la liaison O-H des argiles
1 635	Vibrations de déformation de la liaison O-H de H ₂ O
1 430	vibrations de valence du groupement CO ₂ de la calcite (CaCO ₃)
1 030	Vibrations de valence de la liaison Si-O-Si
798	Liaisons Si-O-Al
694	Caractéristique du groupement Si-O-Si
516	Déshydroxylation OH-Al
470	Déshydroxylation OH-Al ou OH-Fe

VI. Analyses thermiques

L'analyse thermique permet de suivre la perte en masse de l'argile en fonction de la température. Cette technique est d'habitude utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique de matériaux, mais aussi étudier la cinétique de dégradation par un processus

physicochimique par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc.....

VI.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) et Analyse thermique différentielle (ATD) de l'ArgsébB

La courbe thermogravimétrique et différentielle de l'ArgsébB est représentée sur la **figure III 8**

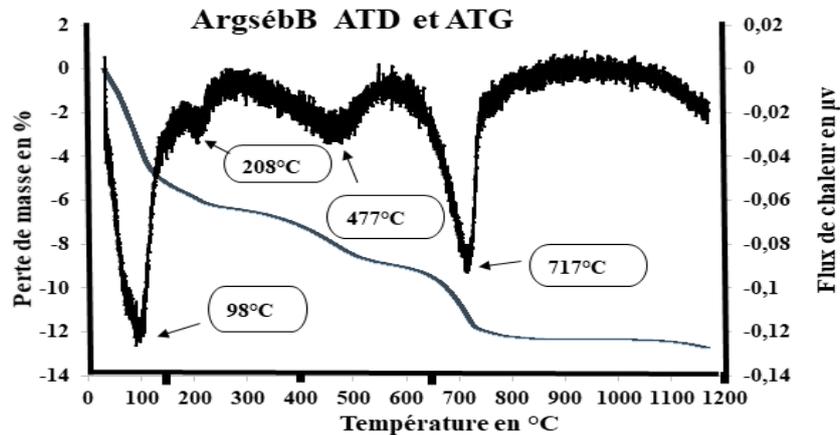


Figure III 8: Courbe ATG et courbe ATD de l'ArgsébB

La courbe thermogravimétrique de l'ArgsébB montre quatre paliers de perte de masse correspondants à des phénomènes thermiques:

- le premier palier qui s'étend de 30 °C à 135 °C correspond au départ des molécules d'eau de surface absorbées. Ce qui se traduit par une perte de masse de 5 % [55] ;
- le second palier entre 135 °C à 400 °C est du à la décomposition des matières organiques et à la transformation de la goethite en hématite selon la réaction :
 $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ avec une perte de masse 2,5 % [53];
- le troisième palier allant de 400 °C à 650 °C avec une perte de masse de 5,5 % est dû à l'élimination de l'eau de constitution (déshydroxylation) suivant l'équation :
 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ [56] ;
- le quatrième palier qui s'étend de 650 °C à 1 200 °C avec une perte de masse de 5 % correspond à la décarboxylation de la calcite selon la réaction ci-dessous :
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ [57].

L'analyse thermique différentielle représente la variation de la dérivée de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de déterminer la température maximale où s'effectue la réaction de la perte de masse.

L'analyse thermique différentielle de l'ArgsébB enregistrée sur l'intervalle [0 °C à 1 200 °C] révèle quatre pics endothermiques :

- le premier pic à environ 98 °C montre le départ de l'eau de surface (déshydratation). La forte intensité du pic indique la présence d'une phase gonflante (montmorillonite) [58 59] ;
- le second pic à environ 208 °C correspond à l'élimination de la matière organique et à la transformation de la goethite en hématite [60] ;
- le troisième pic à environ 477 °C correspond au départ des hydroxyles structuraux [61] ;
- le quatrième pic à environ 717 °C indique la décomposition de la calcite [62].

Le tableau III 3 donne les données de l'ATG et de l'ATD de ArgsébB

Tableau III 3: Tableau ATG et ATD de l'ArgsebB.

Zone	Température ° C	pertes de masse	Observations
de 30 °C à 135 °C	98	5 %	déshydratation (eau de surface)
de 135 °C à 400 °C	208	2,5 %	élimination de la matière organique et transformation de la goethite en hématite
de 400 °C à 650 °C	477	5,5 %	déshydroxylation (eau de constitution)
de 650 °C à 1.200 °C	717	5 %	décarbonatation

VI.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) et Analyse thermique différentielle (ATD) de l'ArgsebF

Sur la **figure III 9** nous avons la courbe thermogravimétrique et différentielle de l'ArgsebF.

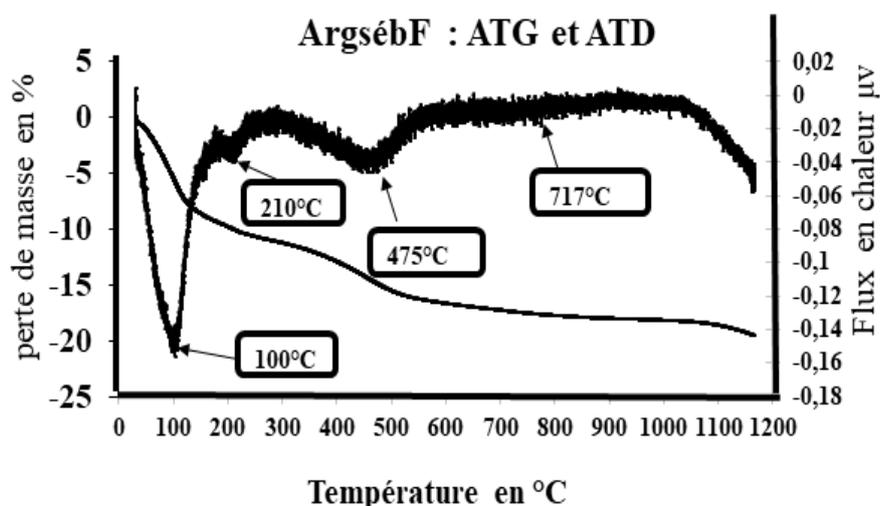


Figure III 9: Courbe ATG et courbe ATD de l'ArgsebF.

La courbe thermogravimétrique de l'ArgsebF montre quatre paliers de perte de masse correspondants à des phénomènes thermiques:

- le premier palier qui s'étend de 30 °C à 135 °C est attribué au départ des molécules d'eau de surface [62] confirmé par une perte de masse de 5,5 %.
- le second palier entre 135 °C à 400 °C révèle la présence de la matière organique et la transformation de la goethite en hématite avec une perte de masse 5 % [63];
- le troisième palier allant de 400 °C à 650 °C avec une perte de masse de 4,5 % est due à l'élimination des molécules d'eau incorporés [64] ;
- le quatrième palier allant de 650 °C à 1 200 °C avec une faible perte de masse de 1 % est du à l'élimination de la calcite restante [65].

L'analyse thermique différentielle de l'ArgsebF enregistrée sur l'intervalle [0 °C à 1 200 °C] révèle quatre pics endothermiques:

- le premier pic à environ 100 °C correspond à la déshydratation [66] ;
- le second pic à environ 210 °C correspond à l'élimination des matières organiques et à la transformation de la goethite en hématite [67] ;
- le troisième pic endothermique à environ 475 °C, correspond au départ des hydroxyles structuraux [68].
- le quatrième pic à environ 717 °C est presque absent avec une perte de masse de 1 %. Cette absence est du à l'élimination de calcite dans l'ArgsebF qui se présente sous forme de trace [69].

Le tableau III 4 donne les données de l'ATG et de l'ATD de ArgsebF

Tableau III 4: Tableau ATG et ATD de l'ArgsebF.

Zone	Température °C	pertes de masse	Observations
de 30 °C à 135 °C	100	5,5 %	déshydratation (eau de surface)
de 135 °C à 400 °C	210	5 %	élimination de la matière organique et transformation de la goethite en hématite
de 400 °C à 650 °C	475	4,5 %	déshydroxylation (eau de constitution)
de 650 °C à 1.200 °C	717	1 %	décarbonatation

Les composés argileux (ArgsebB et ArgsebF) montrent des comportements différents en termes de perte de masse dans certaines zones :

- de 30 °C à 135 °C les pertes de masse sont presque égales,

- de 135 °C à 400 °C on a une augmentation de 2,5 % de la perte de masse (ArgsébB 2,5 % et ArgsébF 5 %). Cette augmentation est en rapport avec celle de la goethite dans la fraction argileuse,
- de 400 °C à 650 °C les pertes de masse sont presque égales.
- de 650 °C à 1 200 °C la perte de masse de ArgsébB est de 5 % et celle de ArgsébF 1 %. Cette diminution de 4 % est due à l'absence de la calcite dans la fraction argileuse.

VII. Surface spécifique et volume des pores (BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption multicouche de gaz qui a été développée par Braunauer Emmett et Teller en 1938 [70].

L'équation BET a été appliquée pour la gamme de pression relative comprise entre 0,05 et 0,2 pour déterminer la surface spécifique et le volume des pores.

La surface spécifique BET de l'échantillon ArgsébB est de 72,83 m²/g, supérieure à celle de la kaolinite et inférieure à celle de l'illite et de la smectite (montmorillonite). La surface spécifique de ArgsébF est de 103,97 m²/g, supérieure à celle de la kaolinite et inférieure à celle de la montmorillonite [71]. Cette surface spécifique est proche de celle des argiles de type illite. Le Tableau III 5 donne les données de la surface spécifique de l'ArgsébB et de l'ArgsébF.

Tableau III 5: Surface spécifique de l'Argséb B et ArgsébF [71].

Echantillon	Surface spécifique	Echantillon	Surface spécifique
ArgsébB	72,83 m ² /g	Kaolinite	10 à 22 m ² /g
ArgsébF	103,97 m ² /g	Illite	100 à 175 m ² /g
		Montmorillonite	750 à 800 m ² /g

Les surfaces spécifiques montrent que nos argiles sont mixtes.

VIII. Bilan minéralogique

Les minéraux argileux identifiés dans les échantillons sont : la kaolinite, le quartz, l'illite montmorillonite, la calcite et la goethite.

Pour déterminer les proportions de ces différents minéraux dans les échantillons, des calculs minéralogiques ont été effectués à partir des données d'analyse chimique en utilisant la relation suivante :

$$Ta = \sum Mi . Pi (a)$$

Ta = teneur (%) en élément a dans le matériau ;

Mi = teneur en minéral i dans le matériau ;

Pi(a) = proportion de a dans le minéral i.

Hypothèses de calcul

Les formules chimiques suivantes ont été utilisées:

- pour la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$;
- pour l'illite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$;
- pour le quartz SiO_2 ;
- pour la montmorillonite $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$;
- pour la calcite CaCO_3
- pour la goethite FeO.OH .

Pour les deux échantillons :

- K_2O est utilisé pour déterminer la teneur en illite (ill) ;
- la montmorillonite (mont.) est calculée à partir de MgO ;
- la calcite est calculée à partir de CaO ;
- la goethite est calculée à partir de Fe_2O_3 ;
- la kaolinite (kaol.) est déterminée par différence entre le pourcentage de Al_2O_3 de l'analyse chimique et la proportion de Al_2O_3 correspondant à l'illite et à la montmorillonite ;
- la calcite est déterminée par différence entre le pourcentage de CaO de l'analyse chimique et la proportion de CaO correspondant à la montmorillonite ;
- le quartz est calculé par différence entre le pourcentage de SiO_2 de l'analyse chimique et les proportions de SiO_2 correspondant à l'illite, à la montmorillonite et à la kaolinite.

Les résultats des calculs sont représentés dans le tableau III.6.

Tableau III 6: Données du bilan minéralogique

Echantillon	Kao %	Mont %	Ill %	Qua %	Cal %	Goe %	Total %
ArgsébB	1,03	18,40	2,29	54,24	5,58	3,29	84,83
ArgsébF	14,71	24,72	4,91	29,49	00	6,16	79,99

Kao : kaolinite ; **Ill** : Illite ; **Qua** : quartz ; **Goe** : Goethite ; **Mont** : montmorillonite,

Cal : calcite.

Ce tableau nous donne une estimation du bilan minéralogique qui est inférieure à 100%. Ceci se justifie par le fait que dans le calcul du bilan minéralogique on utilise les formules réelles des minéraux. Or il est très difficile voire impossible de trouver dans la nature des minéraux argileux qui ont la formule chimique que celle utilisée dans le calcul des pourcentages.

Conclusion générale

Le travail réalisé dans ce manuscrit nous a permis de faire une caractérisation minéralogique et physico chimique de l'argile brute de Sébikotane ainsi que sa fraction argileuse.

Les différentes techniques expérimentales comme la Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la Spectrométrie en Dispersion d'Énergie (EDS); la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge (IR), l'analyse chimique et les Analyses Thermiques (ATG/ATD) utilisées lors de la caractérisation nous ont permis de mettre en évidence les phases phylliteuses et minérales. L'argile brute de Sébikotane ainsi que sa fraction extraite sont composées de montmorillonite, de kaolinite, d'illite associées à des impuretés comme le quartz, la calcite et la goethite.

D'après le bilan minéralogique, l'argile brute de Sébikotane (ArgsébB) est constituée de montmorillonite (18,40%), de kaolinite (1,03%), d'illite (2,29%), de quartz (54,24%), de calcite (5,58%) et de goethite (3,29%) et sa fraction extraite de montmorillonite (24,72%) de kaolinite (14,71%), d'illite (4,91%) de quartz (29,49%) et de goethite (6,16%).

Ces résultats montrent que la fraction argileuse est plus riche en minéraux argileux (44,34) comparée à l'argile brute (21,72%). La présence de la montmorillonite dans le sol de Sébikotane peut impacter négativement sur la construction des habitats et des routes.

Dans la suite de notre travail, nous comptons renforcer les argiles naturelles du Sénégal avec des fibres végétales pour des applications diverses (constructions, céramiques, traitement de l'eau, santé). De plus, la fraction argileuse riche en minéraux argileux notamment en montmorillonite (24,72%) peut être utilisée dans le traitement des eaux polluées par des métaux lourds et la décoloration des boissons dans l'industrie agroalimentaire.

Références Bibliographiques

- [1]- L. Zhoua & L. Wang: Selective removal for Pb²⁺ in aqueous environment by using novel macroreticular PVA beads. *Journal of Hazardous Materials*; vol 181, p 898-907, **2010**.
- [2]- K.G. Bhattacharyya & S.S Gupta: Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*; vol 140, p 114–131, **2008**.
- [3]- A. Sari., M. Tuzen., D. Citak & M. Soylak: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*; vol 149, p 283-29, **2007**.
- [4]- M.Q. Jiang., Q.Q. Wang., X.Y. Jin & Z.L. Chen: Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*; vol 170, p 332-339, **2009**.
- [5]- M. Erdemoğlu., S. Erdemoğlu., F. Sayılkan., M. Akarsu., S. Şener., H. Sayılkan: Organofunctional modified pyrophyllite: Preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property. *Applied Clay Science*; vol 27, p 41-52, **2004**.
- [6]- M. B. Diop., A. D. Kane., A. D. Sarr., A. Ndiaye., M. Gomina., A. Bouguerra: Valorisation des rejets de traitement d'attapulgit de Allou Kagne en boue de forage : caractérisation et études expérimentale. *J. Soc. Ouest- Afr.Chim* ; vol 21, p 19 -27, **2006**.
- [7]. B. Hassina : Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia, thèse de doctorat de l'Université de M'hamed Bougara-Boumerdas ; **2015**.
- [8]. M. T. Diatta : Matières premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion, thèse de doctorat de l'Université de Assane Seck de Ziguinchor et de l'Université de Limoges ; **2016**.
- [9]. H. Mohamed : Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site, mémoire de master de l'Université Kasdi Merbah Ouargla ; **2007**.
- [10]. E. Kohler : La réactivité des matériaux argileux sous gradient thermique, thèse de doctorat de l'université d'Evry d'Essonne ; **2005**.
- [11]. M. E. Ouahabi : Valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc, Thèse de doctorat de l'Université de Liège **2013**.
- [12]. F. Hubert : Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère. Implications minéralogique et pédologique, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers ; **2008**.

- [13]. F. Nacereddine : Etude spectrométrique de la matière argileuse de la région de Hammam Boukhara, thèse de master de l'Université de Abou Bekr Belkaid-Tlemcen ; **2017**.
- [14]. N. E Yakoubi: Potentialités d'utilisation des argiles marocaines dans l'industrie céramique, thèse doctorale de l'université de Mohammed V-Agdal ; **2006**.
- [15]. B Fayza : Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, mémoire de master de l'Université de Abou Bekr Belkaid-Tlemcen ; **2012**.
- [16] J. A. Mbey : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films: Films composites amidon de manioc-kaolinite, thèse de doctorat de l'Université de Lorraine Géosciences; **2013**.
- [17]. I. Khay : Impact sur la rhéologie des mortiers et sur les propriétés mécaniques, thermiques et hydriques du matériau composite, thèse de doctorat de l'Université de Limoges ; Etude physico-chimique des interfaces chaux/chanvre/argile ; **2012**.
- [18]. L. Bouna : Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organique des milieux aqueux, thèse de doctorat de l'Université de Toulouse ; **2012**.
- [19]. A. Sevagen - Imerys Ceramic Centre : Qualité de la ressource & exigence des usages, l'exemple des minéraux pour céramique, Collège de France ; **2015**.
- [20]. O. Grauby, J. Berthonneau, R. Pellenq & A. Baronnet : Minéralogie des roches mères ; **2013**.
- [21]. H. François : L'argile, son utilisation à l'officine, thèse de Doctorat de l'Université de Angers ; **2016**.
- [22]. M. I. Ghazala : Synthèse des complexes organo et inorgano pyrophyllite et leurs applications dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds), thèse de doctorat de l'Université de Mohammed V – Agdal ; **2009**.
- [23]. B. Chahnaz, A. Homouche, B. Chahira et A. Amel : Adsorption des métaux lourds (chrome et cardium) par l'utilisation des adsorbants naturels : argile (bentonite), Mémoire de master de l'Université de M'hamed Bougara-Boumerdas ; **2018**.
- [24]. A. Melki : Etude analytique des caractères physico-chimiques et hydriques des deux types de bentonite (exemple de la bentonite de Maghnia et de la bentonite de Mostaganem), mémoire de master de l'Université de Abou Bekr Belkaid-Tlemcen ; **2012**.
- [25]. S. Kherfi : Caractérisation physico-chimique des Géomatériaux, Mémoire de master de l'Université de Mentouri-Constantine ; **2012**.

- [26]. K. Naziha : Contribution à la synthèse d'une membrane à base d'argile pour le traitement des effluents liquides, mémoire de master de l'Université de Abou Bekr Belkaid-Tlemcen ; **2017.**
- [27]. G. Hicham : Le thiabendazole et ses dérivés : synthèse, réactivité, propriétés physico-chimiques, antibactériennes et leurs utilisations dans la préparation de composites et de biocomposites à base d'argile, thèse de doctorat de l'Université de Mohammed V – Raba ; **2017.**
- [28]. N. Ibrahima : Programme de micro-programme fianacement du fonds pour l'environnement mondial (GEF / SGP), **2008**
- [29]. N. Bouzidi : Génie des procédés Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson Soutenu à Bejaia, Thèse de doctorat entre l'Université de Bejaia, Algérie et l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne Spécialité ; **2012.**
- [30]. P. Blanchart : Les argiles : une richesse insoupçonnée, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle Université de Limoges **2005.**
- [31]. Y. Bellion, B. Guiraud : Le bassin sédimentaire du Sénégal : synthèse des connaissances actuelles. Vol.1, p. 4-63, « bibliographie » ; vol. 2 p.576-589, « fiches programmes » ; vol. 3, p. 641-669 in « plan minéral de la République du Sénégal » BRGM et DMG Dakar (éd.) vol.1, p 273 ; **1984.**
- [32]. Y. Bellion: Histoire géodynamique post-paléozoïque de l'Afrique de l'ouest d'après l'étude de quelques bassins sédimentaires (Sénégal, Taoudéni, lullemeden, Tchad). Thèse univ. Avignon et des pays de Baucluse, p 292, **1987.**
- [33]. F. Tessier : Contribution à la stratigraphie et à la paléontologie de la partie Ouest du Sénégal (Crétacé et Tertiaire), thèse Marseille **1952.**
- [34]. A. Martin : Alimentation en eau de Dakar. Etude hydrogéologique du horst de Diass. Thèse 3^{ème} cycle et rapp. BRGM, 2 vol., p 238, **1967.**
- [35]. A. Martin : Les nappes de la presqu'île du Cap Vert (République du Sénégal). Leur utilisation pour l'alimentation en eau de Dakar. Rapp. BRGM, 56 p., 4cartes à 1/50.000ht.
- [36]. F. Tessier : Sur l'existence d'un niveau maastrichtien du Sénégal. C.R. Acad. Sci., t.222, p. 505-506, **1970.**
- [37]. J. Sornay et F. Tessier : Ammonites nouvelles du Maastrichtien du Sénégal. Bull. Soc. Géol. Fr., XIX, p. 245-249, **1949.**
- [38]. F. Tessier : Gisement fossilifère nouveau du Crétacé supérieur du Sénégal. C.R. somme. Soc. Géol.Fr. p.25, **1954.**

- [39]. M. Boutarfa : Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia, Rhéologie et Transport des Fluides Complexes, Université Mohamed Boudiaf Oran ; **2012**.
- [40]. P. Amarelis : Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle – silicates lamellaires. Influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI ; **2005**.
- [41]. E. ERRAIS : Réactivité de surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorants anionique, géochimie de l'environnement, Strasbourg. **2011**.
- [42] - A Guignier : Théorie et technique de la radiocristallographie, 3eme ed.,Dunod, Paris.
- [43]. F. Rouquerol, L Luciani, P Liewllyn, R. Denoyel & J. Rouquerol: Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation.
- [44]. B. Zehira: Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT², mémoire de master en Physique Sciences des Matériaux.
- [45]. S. Brunauer., P. H. Emmet and E. Teller : Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of American Chemical Society.
- [46]. E. Sow : Etude sédimentologique et révision chronostratigraphique du crétacé terminal du horst de Diass (Sénégal occidental), thèse de doctorat de l'Université Cheick Anta Diop de Dakar ;, **1992**.
- [47]. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L Moscou, R A Pierotti, J Rouquerol and T. Siemieniewska: Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure & Applied Chemistry.
- [48]. A. Mbaye: Caractérisations minéralogiques et physico-chimiques d'argiles naturelles du Sénégal. Silanisation et utilisation dans le piégeage des métaux lourds, Thèse de doctorat de l'Université Cheick Anta Diop de Dakar ; **2013**.
- [49]. Y. Millogo: Etude géotechnique, chimique et minéralogique de matières premières argileuse et latéritique du Burkina Faso améliorées aux liants hydrauliques : application au génie civil (bâtiment et route), Thèse de doctorat de l'Université de Ouagadougou ; **2008**.
- [50].A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N.Hajjaji, A.Srhiri: Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay] ,**2016**.
- [51]. M. Lietard : Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins, Thèse de doctorat d'état, Université de Nancy Institut National Polytechnique de Lorraine ; **1977**.
- [52]. N .Jopwouo : Minéralogie et physicochimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du Styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel. Thèse de doctorat d'Etat, Université Yaoundé, Cameroun 300 p, **1984**.

- [53]. F. Nacereddine : Etude spectrométrique de la matière argileuse de la région de Hammam Boughrara, Thèse de master ; **2017**.
- [54]. C. S. Henin et M. Ratureau : Minéralogie des argiles (tomes I et II), Ed. Masson, Paris, **1982**.
- [55]. B. Zohra : Recupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée, mémoire de magister de l'Université d'Oran ; **2006**.
- [56]. S. Khemakhem : Elaboration de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en céramique à base d'argile tunisienne, Thèse de doctorat l'Université de Montpellier II ; **2005**.
- [57] : Y. Y. J Andji: Contribution à la caractérisation minéralogique et physico-chimique des argiles de Gounioubé, Thèse de doctorat Abidjan, Cote d'Ivoire, pages 28 et 29 ; **1998**.
- [58]. N. C Amin, Y. Y. J Andji, M, Ake, F. YolouS, A. A Touré et G. Kra : Minéralogie et physicochimie d'argiles de traitement de l'ulcère de Buruli en côte d'ivoire, **2009**.
- [59]. A. Mbaye, C. A. K. Diop, B. Rhouta, J. M. Brendle, F. Senocq, F. Maury Et D. P. Diallo : Mineralogical and physico-chemical characterizations of clay from Keur Saer (Sénégal) ; Clay Minerals, **2012**.
- [60]. K. Traoré : Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformation thermique et réorganisation structurale, thèse de l'Université de Limoges : **2003**.
- [61]. N. Choufa : Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux, Mémoire de master de l'Université Mohammed Cherif Messaadia Souk Ahras **2013**.
- [62]. M. Gourouza ; A. Zanguina; I. Natatou, A. Boos: Caractérisation d'une argile mixte du Niger, Université Abdou Moumouni, Niamey, Niger ; Rev. CAMES – Sciences Struct. Mat. Vol. 1, Déc. **2013**.
- [63]. A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhiri : Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine, Université Ibn Tofail de Kénitra ; **2016**.
- [64]. N. Koumtoudji, L. G Laure : Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, thèse de doctorat de l'Université de Limoges ; **2004**.
- [65]. G. B Fayza: Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite, thèse de doctorat de l'Université de Limoges ; **2007**.
- [66]. R. S. Nicolas : Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash, thèse de doctorat de l'Université de Toulouse ; **2011**.
- [67]. M. A Zenasni : Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue), **2015**.

[68]. C. Hadjer : Valorisation d'une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem) dans le domaine de la dépollution des effluents de l'industrie textile, thèse de doctorat de l'Université de Lorraine : Thèse de master en agronomie de Université Abdelhamid Ben Badis-Mostaganem ; **2016.**

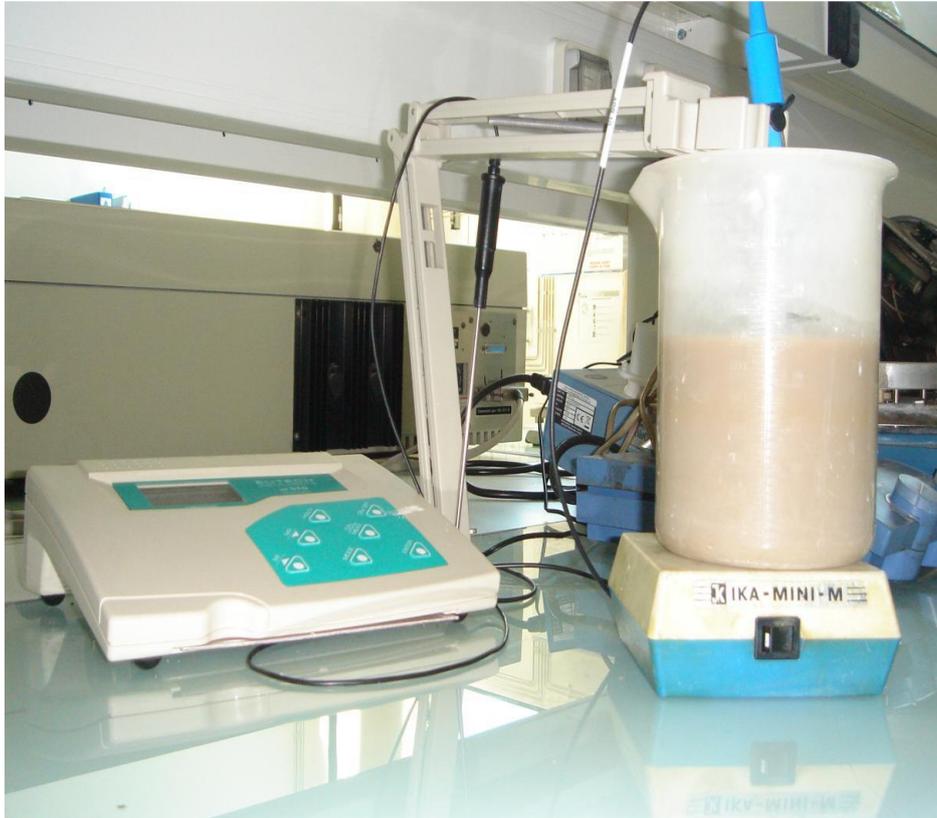
[69]. B. Zohra : Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée, mémoire de master de l'université d'Oran ; **2006.**

[70]. S. Khemakhem : Elaboration de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration en céramique à base d'argile tunisienne, thèse de doctorat l'université de Montpellier II ; **2005.**

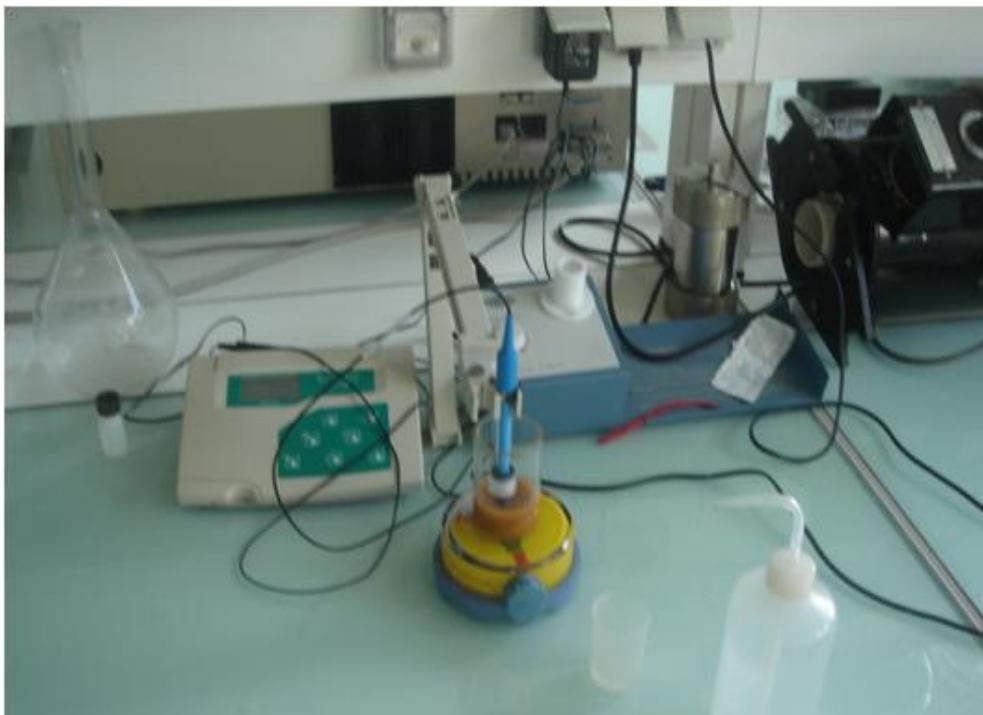
[71]. S. M. P. L. Kouakou : Contribution à la l'étude des argiles utilisées dans la curation de diverses affections en Côte d'Ivoire : physicochimie, minéralogie et propriétés de service, Thèse de doctorat l'Université Félix Houphouët Boigny ; **2015.**

Annexes

ANNEXE 1 : Homoionisation



ANNEXE 2 : Détermination de la CEC



ANNEXE 3: Réaction de Salinisation



ANNEXE 4: Centrifugeuse



ANNEXE 5: Appareil DRX



ANNEXE 6: Four électrique

