



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**CENTRE UNIVERSITAIRE AHMED BEN YAHYA EI**  
**WANCHARISSI TISSEMSILT**  
**INSTITUT DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE**



Visa du chef de département des  
Sciences et technologies

Signature

Date

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme

De Master en **Génie du Raffinage**

**Préparation et caractérisation d'une argile modifiée.**  
**Application à l'adsorption d'un colorant.**

Encadreur : Mr. BIDAOUI Mourad

Signature

Date

Réalisé par :

TICHOUDAD ahlam.

TAMOUM fatima.

**Membre du jury**

Mr. LOUCIF Mohamed	MAA	Président	Centre universitaire Tissemsilt
Mr. CHAKER Yassine	MCB	Examineur	Centre universitaire Tissemsilt
Mr. BIDAOUI Mourad	MCA	Encadreur	Centre universitaire Tissemsilt

Tissemsilt -2018 /2019

## **REMERCIEMENTS**

*Tout d'abord, nous rendons grâce à allah le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour achever ce modeste travail.*

*On exprime notre profonde gratitude à notre encadreur, Monsieur Mourad. Bidaoui, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de ce travail., ses encouragements, ses précieux conseils. qui ont permis à cette recherche de prendre forme.*

*On remercie très respectueusement Monsieur Mohamed belhocine pour sa contribution à la direction et la réalisation de ce travail. Ses conseils et son aide nous beaucoup aidées.*

*Notre reconnaissance s'adresse aussi à tout le personnel du Laboratoire de centre universitaire Tissemsilt et de Synthèse et Catalyse de l'université IBN Khaldoun-Tiaret.*

*Et enfin on remercie nos familles pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ce qui nous ont soutenues et aidées tout au long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.*

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce travail :*

*A mes parents qui me sont très chers et dont le soutien m'a toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fiers de moi et de mon travail.*

*A mes chères sœurs : Rym et Manal*

*Mon cher frère : Abderaouf*

*A mon oncle Abd elkader et sa famille.*

*A tous mes amis et mes collègues, surtout Saada, Liza, Mahjouba, Sabrina, Fatiha, Ratiba, Amina, Khaoula*

*A tous ceux et celles qui sont chers à mon cœur.*

*A tous ceux qui m'ont aidée, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*

***Ahlam***

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.*

*A tous ceux qui me sont chers :*

*A Mes sœurs*

*A Mes frères*

*A tous mes amis et mes collègues*

*A toute ma famille*

*A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom*

***Fatima***

## Résumé

Ce travail a pour objectif d'appliquer le procédé d'adsorption du colorant méthyle violet sur la bentonite sodique préparée à base de l'argile brute de gisement de Maghnia et caractérisé par le DRX et IR-TF. Les essais d'adsorption ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres. Le temps d'équilibre est de 30 minutes à pH=3. D'après les coefficients de corrélation, La cinétique d'adsorption du colorant suit le modèle de pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption est très bien décrite par le modèle de Freundlich. L'étude de l'effet de la température indique que la réaction est endothermique avec un désordre du milieu et les valeurs de l'énergie libre montrent que la sorption est spontanée et de nature physique ( $\Delta G < 0$ ).

Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation de l'argile algérienne dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

**Mots clés :** bentonite sodique, adsorption, colorant méthyle violet, DRX et IR-TF.

## Abstract

This work aims to apply the process of adsorption of methyl violet dye on sodium bentonite prepared from crude clay of Maghnia deposit, and characterized by the DRX and IR-TF. The adsorption tests have shown that the adsorption capacity is influenced by various parameters. The equilibrium time is 30 minutes at pH = 3. According to the correlation coefficients, the adsorption kinetics of the dye follows the pseudo-second order model and the adsorption isotherm is very well described by the Freundlich model. The study of the effect of temperature indicates that the reaction is endothermic with disorder medium and the values of free energy show that sorption is spontaneous and physical nature ( $\Delta G < 0$ ).

The results obtained showed the practical interest of the use of the Algerian clay in the field of the depollution of waters contaminated by organic pollutants.

**Key words:** sodium bentonite, adsorption, methyl violet dye, DRX and TF-IR.

## المخلص

يهدف هذا العمل إلى تطبيق عملية امدصاص صبغة المثل البنفسجي على بنتونيت الصوديوم المحضرة من رواسب الطين الخام و المميزة بنظام DRX و IR-TF. أظهرت اختبارات الامدصاص أن قدرته تتأثر بعوامل مختلفة. وقت التوازن هو 30 دقيقة في درجة الحموضة = 3.

وفقاً لمعاملات الارتباط ، تتبع حركية الإمدصاص للصبغة نموذج الرتبة الثانية ، ويتم وصف درجة حرارة الإمدصاص بالامتصاص جيداً بواسطة نموذج Freundlich. وتشير دراسة تأثير درجة الحرارة إلى أن التفاعل يكون ماصاً للحرارة مع عدم ترتيب في الوسط وأن قيم الطاقة الحرة تظهر أن الإمدصاص لحظي وطبيعته فيزيائية ( $\Delta G < 0$ ).

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها الأهمية العملية لاستخدام الطين الجزائري في مجال تصفية المياه الملوثة بالمركبات العضوية.

**الكلمات الرئيسية:** بنتونيت الصوديوم ، الإمدصاص ، صبغة المثل البنفسجي، DRX و IR-TF ،

# Sommaire

## Contents

Abréviations et symboles utilisés .....	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux .....	
Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques .....	3
Chapitre I : Généralités sur les argiles.....	4
I.2. Définition .....	4
I.3. Minéralogie et cristalochimie .....	4
I.3.a. Les plans .....	4
I.3.b. Les couches .....	5
I.3.c. Les feuillets.....	5
I.3.d. Espace interfoliaire.....	5
I.3.e. La Maille.....	5
I.3.f. La couche tétraédrique .....	5
I.3.j. La couche octaédrique.....	6
I.4. Classification des argiles.....	7
I.4.1. Classification selon la structure chimique.....	8
I.4.1.1. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates .....	8
I.4.1.2 Type 1/1 (Minéraux à 7 Å) .....	8
La kaolinite.....	8
I.4.1.3. Type 2/1 (Minéraux à 10Å) .....	9
Les Smectites .....	9
Les illites.....	9
I.4.1.4. Type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å) .....	9
Les chlorites.....	10
Des vermiculites .....	10
I.4.2. Les argiles interstratifiés .....	11

I.4.3. Les argiles fibreuses .....	11
I.5. Classification selon la couleur .....	11
I.5.a. Les argiles vertes .....	11
I.5.b. Blanche .....	11
I.5.c. Rose .....	11
I.5.d. Rouge .....	11
I.5.e. Jaune .....	12
I.6. Propriétés des argiles .....	12
I.6.1. La capacité d'échange cationique .....	12
I.6.2. Le gonflement .....	12
I.6.2.1. Le gonflement cristallin (interfoliaire) .....	12
I.6.2.2. Le gonflement osmotique .....	13
I.6.3. La surface spécifique .....	13
I.6.4. La densité de charge spécifique .....	13
I.6.5. Plasticité des argiles .....	14
I.6.6. Colloïdalité .....	14
I.7. Les bentonites .....	14
I.8. Origine de la Bentonite .....	15
I.9. Structure de la Montmorillonite .....	15
I.10. Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite .....	16
I.12. Caractéristiques physiques des montmorillonites .....	17
A) La capacité d'échange cationique .....	17
B) Le gonflement .....	18
c) La surface spécifique .....	18
I.13. Domaines d'application de la Bentonite .....	18
Références bibliographiques .....	20
Chapitre II : Généralités sur l'adsorption .....	23
II.1 Introduction .....	23
II.2 Définition .....	23

II.3. Types d'adsorption .....	24
II.3.1. Adsorption physique .....	24
II.3.2. Adsorption chimique.....	24
II.4. Description du mécanisme d'adsorption .....	25
II.5. Différents types d'adsorbants .....	25
II.6. Cinétique d'adsorption.....	26
II.7. Isothermes d'adsorption.....	27
II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	28
II.8. Modèles des isothermes .....	29
II.8.1. Isothermes de Langmuir.....	29
II.8.2. Modèle de Freundlich .....	30
II.9. Etude thermodynamique .....	31
II.10. Paramètres influençant l'adsorption .....	31
II.11. Les critères de choix d'adsorbants industriels .....	32
II.12. Domaines d'application de l'adsorption .....	32
Références bibliographiques .....	33
Chapitre III : Généralités sur les colorants .....	35
Introduction .....	35
III .1. Définition.....	35
III .2. Classification des colorants .....	36
III .2.1. Classification chimique des colorants .....	36
III .2.2. Classification tinctoriale.....	38
III .4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	40
Références bibliographiques .....	42
Chapitre IV : Matériels et méthodes.....	43
Introduction .....	43
IV.1. Matériels.....	43
IV.1.1. Petit matériel.....	43
IV.1.2. Appareillages.....	43

IV.1.3. Produits utilisés .....	44
IV.2. Méthodes .....	45
IV.2.1. Préparation des adsorbants .....	45
IV.2. 2. Application à l'adsorption du méthyle violet .....	47
Références bibliographiques .....	45
Chapitre V : Résultats et discussions .....	50
V.1.Caractérisation physico-chimiques des argiles.....	50
V.1.1. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX) .....	50
V.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF).....	51
V.2. Adsorption du colorant MV.....	53
V.2.1 : Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale .....	53
V.2.2 - Vérification de la loi de Beer –Lambert .....	53
V.2.3. Etude de l'adsorption du colorant MV .....	54
Références bibliographiques .....	64
Conclusion Générale .....	65
Annexe .....	66

# Liste des abréviations utilisées

## Abréviations et symboles utilisés

**µm** : Micromètre.

**Å** : Angströms.

**AIPEA** : l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles.

**T-O** : Couche Tétraédrique et Couche Octaédrique.

**T-O-T** : Deux Couches Tétraédriques et Couche Octaédrique.

**nm** : Nanomètre.

**CEC** : Capacité d'échange cationique.

**pH** : Potentiel d'Hydrogène.

**meq/100g** : Milliéquivalents pour 100 grammes d'argile.

**S** : Surface spécifique.

**σ** : Densité de charge spécifique.

**Ce** : Cations échangeables.

**Qe** : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

**Qt** : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

**K<sub>1</sub>** : Constante de vitesse de premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**qe** : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

**Ci** : Concentration initiale de soluté en (mg/l).

**Ce** : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l).

**V** : volume du soluté en litre (L).

**m** : masse d'adsorbant en gramme (g).

**R%** : pourcentage d'adsorption.

**qm** : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono-moléculaire (mg/g).

**K** : Constante de Langmuir (l/mg).

# Liste des abréviations utilisées

---

**RL** : facteur de séparation.

**A** : absorbance

**UIPAC** : Union internationale de chimie pure et appliquée.

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\theta$  : Angle.

# Liste des figures et tableaux

---

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Disposition des feuillets dans un grain argileux	5
<b>Figure I.2</b> : couche tétraédrique.	6
<b>Figure I.3</b> : Structure de la couche octaédrique.	6
<b>Figure I.4</b> : Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile.	7
<b>Figure I.5</b> : Schéma représentatif des cristaux de kaolinite vus au microscope électronique à balayage.	8
<b>Figure I.6</b> : Schéma représentatif de la structure de minérale argileux (Illite).	9
<b>Figure I.7</b> : Représentation de la structure du Chlorite.	10
<b>Figure I.8</b> : La bentonite de Maghnia.	15
<b>Figure I.9</b> : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.	16
<b>Figure I.10</b> : Structure multi échelle de la Montmorillonite.	17
<b>Figure I.11</b> : Nano feuillet de montmorillonite.	17
<b>Figure II.1</b> : Le phénomène d'adsorption.	23
<b>Figure II.2</b> : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	25
<b>Figure II.3</b> : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	28
<b>Figure III.1</b> : Molécule d'un colorant azoïque.	36
<b>Figure III.2</b> : Structure du colorant triphénylméthane.	37
<b>Figure III.3</b> : Molécule d'un colorant anthraquinonique.	37
<b>Figure III.4</b> : Structure d'un colorant nitros.	38
<b>Figure III.5</b> : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	38
<b>Figure IV.1</b> : Structure du MV.	44
<b>Figure IV.2</b> : argile brute.	45

# Liste des figures et tableaux

---

<b>Figure IV. 3 :</b> la mode de purification de la bentonite naturelle.	46
<b>Figure IV. 4 :</b> Représentation de la Bentonite en suspension.	46
<b>Figure IV.5 :</b> les solutions de colorant MV préparés.	48
<b>Figure V. 1 :</b> Spectre DRX de la bentonite brute.	50
<b>Figure V .2 :</b> Spectre DRX de la bentonite-Na.	50
<b>Figure V. 3 :</b> Spectre IR-TF de l'argile brute.	51
<b>Figure V. 4 :</b> Spectre IR-TF de l'argile purifié.	52
<b>Figure V. 5 :</b> Spectre UV-visible du méthyle violet à différentes concentrations.	53
<b>Figure V. 6 :</b> Courbe d'étalonnage du colorant MV à $\lambda_{\max}= 587\text{nm}$ .	54
<b>Figure V.7 :</b> Cinétique d'adsorption de colorant sur la bentonite.	54
<b>Figure V .8 :</b> Détermination des constantes de diffusion interparticulaire.	55
<b>Figure V. 9 :</b> Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre.	56
<b>Figure V .10 :</b> Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre.	57
<b>Figure V.11 :</b> Influence du pH sur l'adsorption.	58
<b>Figure V.12 :</b> Effet de la concentration initiale du colorant sur le taux d'adsorption.	59
<b>Figure V.13 :</b> Isotherme d'adsorption du colorant sur la bentonite-Na.	59
<b>Figure V.14 :</b> Modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption du colorant.	60
<b>Figure V.15 :</b> Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant selon Freundlich.	61
<b>Figure V.16 :</b> comparaison entre les modèles d'adsorption.	62
<b>Figure V .17 :</b> l'effet de la température de solution sur la quantité adsorbée du colorant.	62
<b>Figure V. 18 :</b> Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du	63

# Liste des figures et tableaux

---

colorant.

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Classification des principaux types de minéraux argileux.	10
<b>Tableau I.2</b> : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.	12
<b>Tableau I.3</b> : Surface spécifique des familles argileuses.	13
<b>Tableau II.1</b> : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	24
<b>Tableau II.2</b> : Signification du facteur de séparation RL.	30
<b>Tableaux III.1</b> : Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante.	36
<b>Tableau III. 2</b> : classification tinctoriale des colorantes.	40
<b>Tableau IV .1</b> : Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).	45
<b>Tableau V. 1</b> : Etalonnage du MV.	53
<b>Tableau V. 2</b> : Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire.	56
<b>Tableau V 3</b> : Paramètres cinétiques de pseudo second ordre.	57
<b>Tableau V .4</b> : Paramètres des isothermes d'adsorption.	61
<b>Tableau V. 5</b> : les paramètres thermodynamiques $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ et $\Delta S^\circ$ relatif à l'adsorption du MV.	63

# *Introduction générale*

# Introduction Générale

---

## Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution [1].

Le premier responsable de cette pollution est l'industrie, car avec le développement technologique, plusieurs produits chimiques tels que les hydrocarbures, les phénols, les pesticides, les colorants et d'autres substances toxiques représentent un réel danger pour l'environnement.

Les colorants auxquels on s'intéresse dans notre recherche sont utilisés particulièrement dans de nombreux secteurs tels que la teinture des textiles, du papier, du cuir et des produits alimentaires et cosmétique [2]. Les eaux résiduaires de l'industrie textiles sont chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment les détergents et les colorants dont la faible biodégradabilité rend le traitement biologique difficilement applicable [3].

Certains colorants ont la réputation d'être des substances cancérigènes, des produits toxiques et persistants dans l'environnement. Par conséquent leur traitement ne dépend pas seulement de la dégradation biologique [4]. Dans cette optique, différentes techniques ont été utilisées : l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc [5].

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération [1]. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. C'est ainsi qu'ont été utilisés des matériaux comme les zéolites naturels ou synthétiques, les tufs, et surtout les argiles dans certains domaines comme la catalyse et le traitement des effluents [6].

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel [4]. L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature [7].

L'argile utilisée dans ce travail est la bentonite (argile type 2 :1 famille de la montmorillonite) issu du gisement de Maghnia dans la wilaya de Tlemcen Algérie.

# Introduction Générale

---

Ce travail a donc pour objectif de préparer et de caractériser des argiles échangées par le sodium ce matériau est testé pour l'adsorption du colorant méthyle violet.

Ainsi, ce manuscrit sera présenté de la manière suivante :

Deux grandes parties, dont la première comportera 3 chapitres :

- Chapitre I : Etude bibliographique sur les argiles et sur les caractéristiques de la bentonite.
- Chapitre II : Notions théoriques sur l'adsorption, principe et isothermes d'adsorption.
- Chapitre III : Généralités sur les colorants.

Quant à la deuxième partie, elle sera divisée en 2 chapitres :

- Le chapitre IV présente l'ensemble d'appareillage utilisé et les modes opératoires suivis lors de cette étude.
- Le chapitre V sera consacré à la discussion de nos résultats.

Enfin, une conclusion générale synthétisant les résultats obtenus et les perspectives.

## Références bibliographiques

- [1] KHALFAOUI A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels, Thèse de Doctorat, Université de Mentouri - constantine, 2012.
- [2] Mahammedi F. Adsorption des polys organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de Tlemcen, thèse de Doctorat, université Abou bekr belkaid-Tlemcen, 2017
- [3] Bendou S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère, Université M'Hamed bougara boumerdes, 2009.
- [4] Errais E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques., thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [5] Meroufel B. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [6] Belbachir I. Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, thèse de Doctorat, université Abou bekr belkaid-Tlemcen, 2018.
- [7] Amirouche L. Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou, 2011

# *Etude bibliographique*

*Chapitre I*

*Généralités sur les argiles*

## Chapitre I : Généralités sur les argiles

### I.1. Introduction

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $2\mu\text{m}$ ) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [1].

### I.2. Définition

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante ".

La première définition des argiles est granulométrique, c'est à dire les argiles correspondent à la fraction inférieure à  $2\mu\text{m}$  d'un sol ou d'une formation géologique, et Minéralogiquement.

Les argiles correspondent à des minéraux aluminosilicates le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés des particules dont les unités de bases sont des feuillets de très faible épaisseur (7, 10 ou  $14 \text{ \AA}$ ).

Les deux définitions (granulométrique et minéralogique) se recoupent mais ne sont pas équivalentes. En effet si les minéraux argileux sont le plus souvent constitués de particules inférieures à  $2\mu\text{m}$ , la fraction granulométrique inférieure à  $2 \mu\text{m}$  d'un sol ou d'une formation géologique comprend très souvent d'autres minéraux que les seuls minéraux argileux (quartz, silice colloïdale, carbonates, etc.). Compte tenu de la granulométrie des particules et de leur structure (association de feuillets de très faible épaisseur). Les matériaux argileux développent des surfaces spécifiques très élevées, comprises entre 5 et  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui leur confère des propriétés d'adsorption très importantes [2].

### I.3. Minéralogie et cristallographie

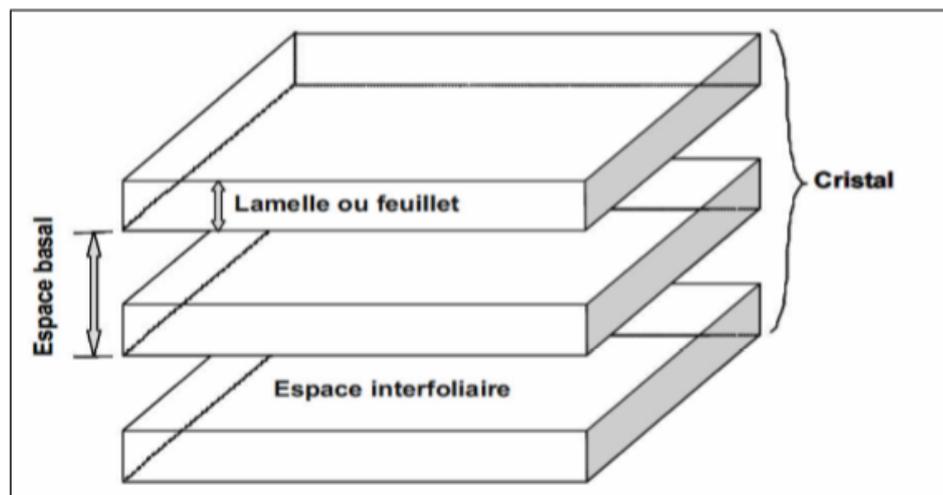
En 1980, les comités des nomenclatures de l' A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux. Les termes plan, couche, et feuillet se référant à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante :

I.3.a. Les plans : (planes) sont constitués par les atomes.

I.3.b. Les couches : (Sheets), tétraédrique ou octaédrique, sont formés par une combinaison de plans.

I.3.c. Les feuillets : Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante [3].

I.3.d. Espace interfoliaire : L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement (figure I.1). Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ...). L'ensemble de feuillet espace inter foliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux [2].

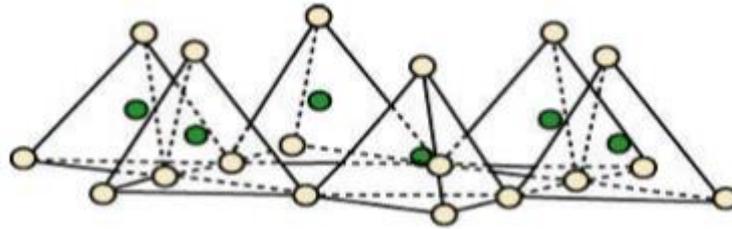


**Figure I.1 : Disposition des feuillets dans un grain argileux [4].**

I.3.e. La Maille : C'est le plus petit volume présentant toutes les caractéristiques du cristal électriquement neutre. Les éléments de la maille sont répartis dans les couches du feuillet de l'argile suivant des plans ioniques parallèles [5].

I.3.f. La couche tétraédrique : Dans chaque couche tétraédrique (figure I.2), un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou d'hydroxyles.

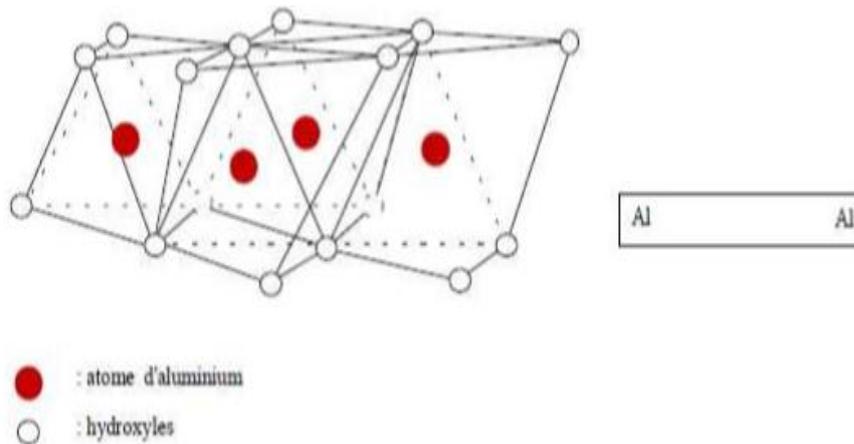
Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition  $Si(OH)_4$  [6].



**Figure I.2: couche tétraédrique [29].**

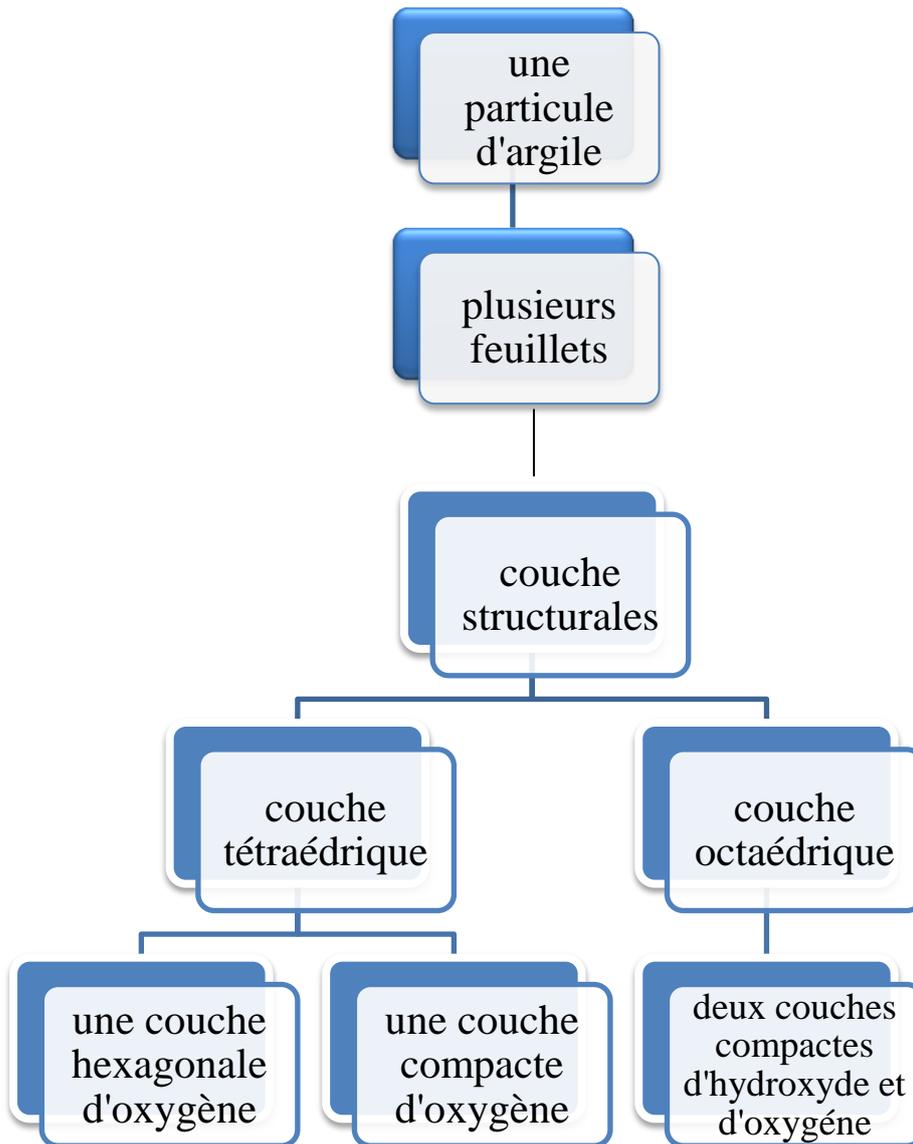
I.3.j. La couche octaédrique : Cette structure (figure I.3) est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compact dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et magnésium incrustés [6].

Dans certains cas, d'autres cations sont présents au lieu de  $\text{Al}^{+3}$  et  $\text{Mg}^{+2}$ , tel que  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ . Les octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs et forment une couche plane (figure I-3). La distance oxygène-oxygène est de 2,60 Å, et l'espace disponible pour le cation coordonné octaédrique est 0,61 Å. L'épaisseur de la couche est de 5,05 Å dans les argiles [7].



**Figure I.3 : Structure de la couche octaédrique [1].**

La structure minéralogique d'une particule d'argile est représentée dans la figure I.4



**Figure I.4 : Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile [13].**

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

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, .....). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, deux grandes classes sont définies :

- Les argiles phylliteuses .
- Les argiles fibreuses [8].

## I.4.1. Classification selon la structure chimique

### I.4.1.1. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates

Le terme « phyllosilicate » rassemble une grande famille de minéraux qui diffèrent par leur structure cristalline et leur morphologie. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2 :1 ou 1 :1. Les phyllosilicates sont également appelés silicates lamellaires. Généralement, les argiles qui appartiennent à la famille des phyllosilicates [9].

L'argile algérienne appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique, il existe trois types d'argiles phyllosilicates :

- type 1/1 (Minéraux à 7 Å).
- type 2/1 (Minéraux à 10-18 Å).
- type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å) [10].

#### I.4.1.2 Type 1/1 (Minéraux à 7 Å) :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique il est qualifié de T/O ou (1/1), son épaisseur est d'environ 7Å. A ce type correspond le groupe de Kaolinite [11][12].

#### La kaolinite

À une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres, l'épaisseur du feuillet élémentaire est de 0.7nm. Ces feuillets élémentaires adhèrent assez fortement entre eux par leurs faces basales, des liaisons hydrogènes existantes entre les hydroxyles de la base d'un feuillet et les oxygènes du haut du feuillet en dessous [13]. Figure I.5 représente des cristaux de kaolinite

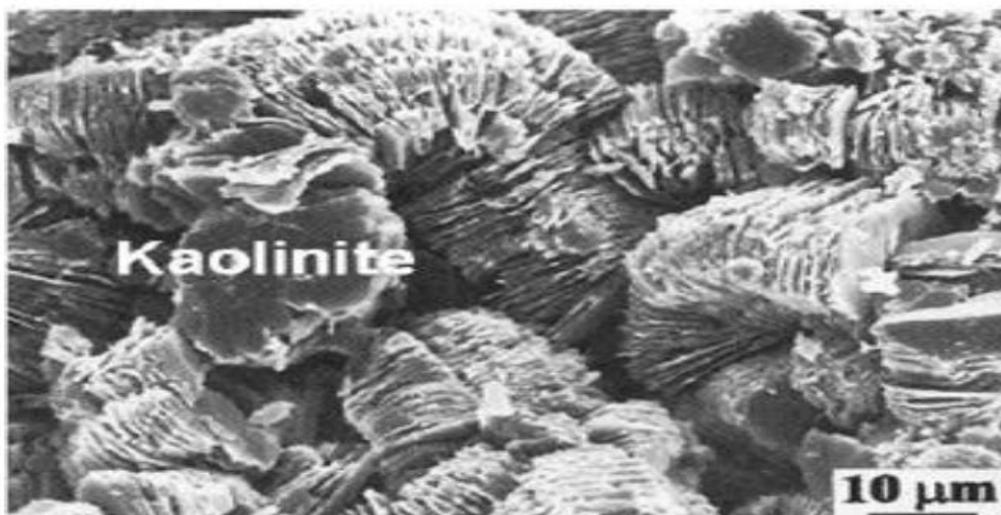


Figure I.5 : Schéma représentatif des cristaux de kaolinite vus au microscope électronique à balayage [2].

## I.4.1.3. Type 2/1 (Minéraux à 10Å)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, il est qualifié de T/O/T ou de type (2/1), son épaisseur est d'environ 10 Å, a ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas [11][12].

### Les Smectites

Cette famille d'argile regroupe les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les nontronites, les beidellites, Ces différentes argiles sont connues pour leur capacité à piéger les molécules d'eau. Elles sont appelées argiles gonflantes. Sous l'action de l'eau, elles peuvent augmenter leur volume jusqu'à 30% [14].

### Les illites

Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2 :1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible [15].

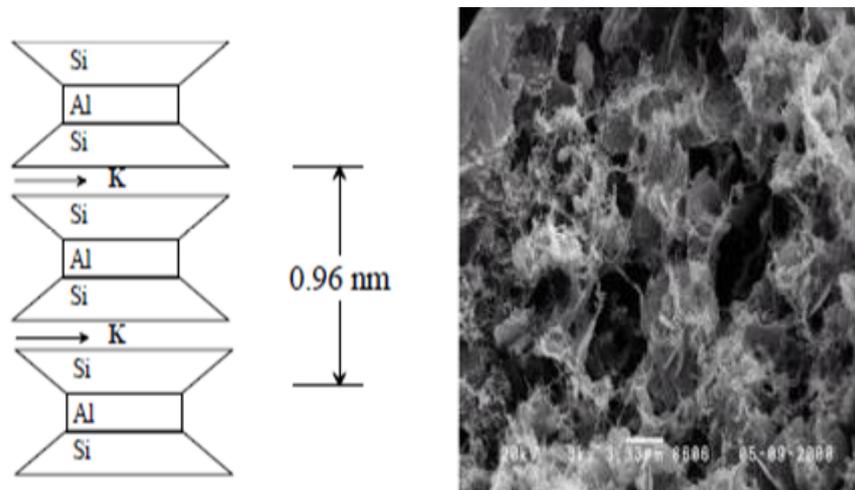


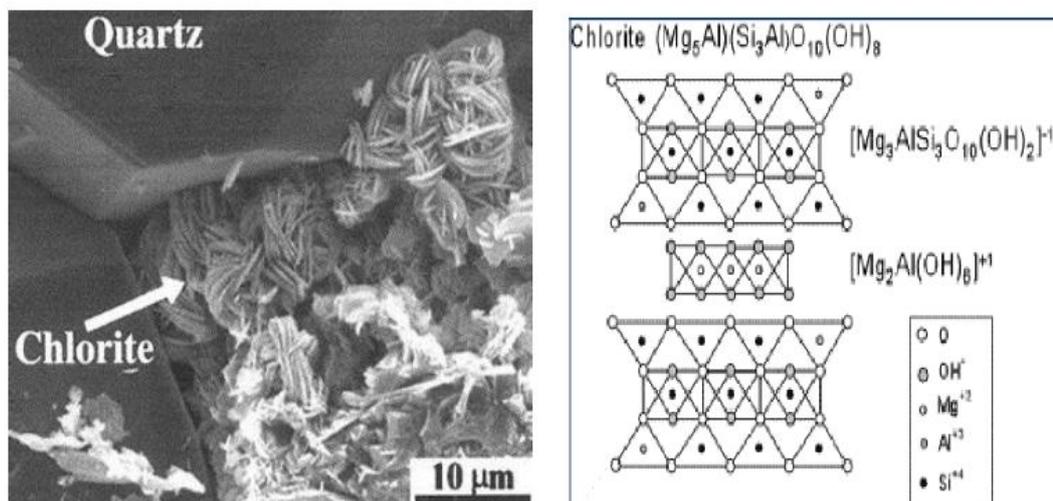
Figure I.6 : Schéma représentatif de la structure de minérale argileux (Illite) [1][2].

## I.4.1.4. Type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å)

Les minéraux de type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O) : Cette famille est caractérisée par un feuillet (2/1/1) composé de la superposition d'un feuillet du type (2/1) et d'une couche octaédrique interfoliaire ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, ce type correspondre au groupe du chlorite [16].

## Les chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite. L'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique accrue par rapport aux vermiculites s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxyles [17].



**Figure I.7 : Représentation de la structure du Chlorite [2].**

## Des vermiculites

Les vermiculites se caractérisent par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. Ils ont une charge (x) comprise entre 0.6 et 0.9, plus faible que les micas (x = 1) mais plus élevée que les smectites (x = 0.2-0.6) [17].

**Tableau I.1. Classification des principaux types de minéraux argileux [18].**

Type	Groupe	Sous -groupe	Espèces
1 : 1	Kaolinite	Kaolinite	Dickite, nacrite, kaolinite
			Métahalloysite, halloysite
2 : 1	Smectites	Smectites di octaédrique	Montmorillonite
		Smectites tri octaédrique	Saponite
2 : 1	Micas	Micas di octaédrique	Muscovite
		Micas tri octaédrique	Phlogofite
2 : 1 : 1	Chlorite	Chlorite di octaédrique	Sudoite
		Chlorite tri octaédrique	Espèces différents

## **I.4.2. Les argiles interstratifiés**

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plusieurs types de feuillets. Il ne s'agit pas d'un simple mélange physique de différents composés mais d'un minéral à part entière. L'interstratification est due :

- Aux liaisons fortes dans les feuillets individuels mais faibles entre les feuillets.
- A la configuration proche de tous les feuillets avec l'oxygène pointant vers l'extérieur.

Les critères de classification sont en fonction de types des couches appliquées, des pourcentages de chaque couche et de la séquence verticale de l'empilement (régulier ou non) [19].

On distingue deux types :

- a) Les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB... ou AABBBAA...),
- b) Les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB... ou BAABABB..., etc.).

## **I.4.3. Les argiles fibreuses**

Les argiles fibreuses appartiennent à deux familles : les sépiolites et les palygorskites. Ces minéraux sont formés par une série de rubans et sont caractérisés par un réseau monodimensionnel [20].

## **I.5. Classification selon la couleur [21]**

Les argiles ne sont pas identifiées par leur couleur. Une couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argiles.

### **I.5.a. Les argiles vertes**

Présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les Montmorillonites, les illites et les smectites.

### **I.5.b. Blanche**

Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. On retrouve le plus souvent des kaolinites mais également des smectites.

### **I.5.c. Rose**

Ces roches d'argile ne sont pas trouvées dans des conditions naturelles, telles quelles. Il s'agit d'un mélange d'argile rouge et d'argile blanche. Ce mélange a pour but d'augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile blanche tout en diminuant la concentration en fer de l'argile rouge.

### **I.5.d. Rouge**

Généralement des illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer. Très reminéralisantes, elles sont idéales en usage externe pour les peaux irritées, fatiguées ou ternes qu'elles adoucissent et purifient.

## I.5.e. Jaune

Ces illites riches en oxyde de fer et magnésie. Vont apaiser de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et tonifier la peau. Appliquées en masques, la peau et les cheveux normaux l'apprécient tout particulièrement.

## I.6. Propriétés des argiles

### I.6.1. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH=7.

Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [22].

**Tableau I.2 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques [22].**

Echantillons	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150

### I.6.2. Le gonflement

Consiste en une séparation des feuillets pouvant atteindre jusqu'à 100 Å pour certaines montmorillonites. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus ils seront facilement hydratés et plus le gonflement de l'argile sera important. Une montmorillonite dispersée dans l'eau donne facilement une dispersion colloïdale stable, d'où des propriétés de plasticité et d'imperméabilité très recherchées dans l'industrie [23].

#### I.6.2.1. Le gonflement cristallin (interfoliaire)

Il est également appelé gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couche d'eau adsorbées

entre les feuillets .il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105 °C. Présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 angström témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [24].

### I.6.2.2. Le gonflement osmotique

Il est également appelé gonflement « macroscopique » ou gonflement « libre » .il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liés et devient de l'eau libre [25].

### I.6.3. La surface spécifique

Des argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [26].

**Tableau I.3 : Surface spécifique des familles argileuses [39].**

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

### I.6.4. La densité de charge spécifique $\sigma$

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique S de la particule argileuse. Deux types de charge existent dans les milieux argileux :

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$  dans la couche tétraédrique ;  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  pour  $Al^{3+}$  dans la couche octaédrique),
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux. L'augmentation de la densité de charge spécifique

réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer donc une diminution de son épaisseur [27].

### I.6.5. Plasticité des argiles

Sa structure faite de feuillets, confère à l'argile une propriété particulière qui est la plasticité. C'est l'eau qui permet à ces feuillets de glisser les uns sur les autres. Les argiles présentent une plasticité excessive qui résulte de deux propriétés principales :

- La malléabilité : facilité de transformation par pétrissage ou moulage.
- La réticité : permet à l'argile de garder la forme qui lui a été donnée.

La plasticité des argiles dépend de :

- La finesse et de la forme lamellaire des particules d'argile qui peuvent glisser les unes sur les autres sans se séparer.
- Des propriétés colloïdales des argiles [28].

### I.6.6. Colloïdalité

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique. Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées [29].

### I.7. Les bentonites

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :



R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni.

Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bougrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [30]. La figure I-8 représente la bentonite de Maghnia.



**Figure I.8 : La bentonite de Maghnia.**

### **I.8. Origine de la Bentonite**

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite. L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite [31].

### **I.9. Structure de la Montmorillonite**

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite, ça correspond à des phyllosilicates 2 :1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale des cations échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ ) situés principalement entre ces couches silicates : ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité, Le feuillet élémentaire de la bentonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (figure I.9) [16].

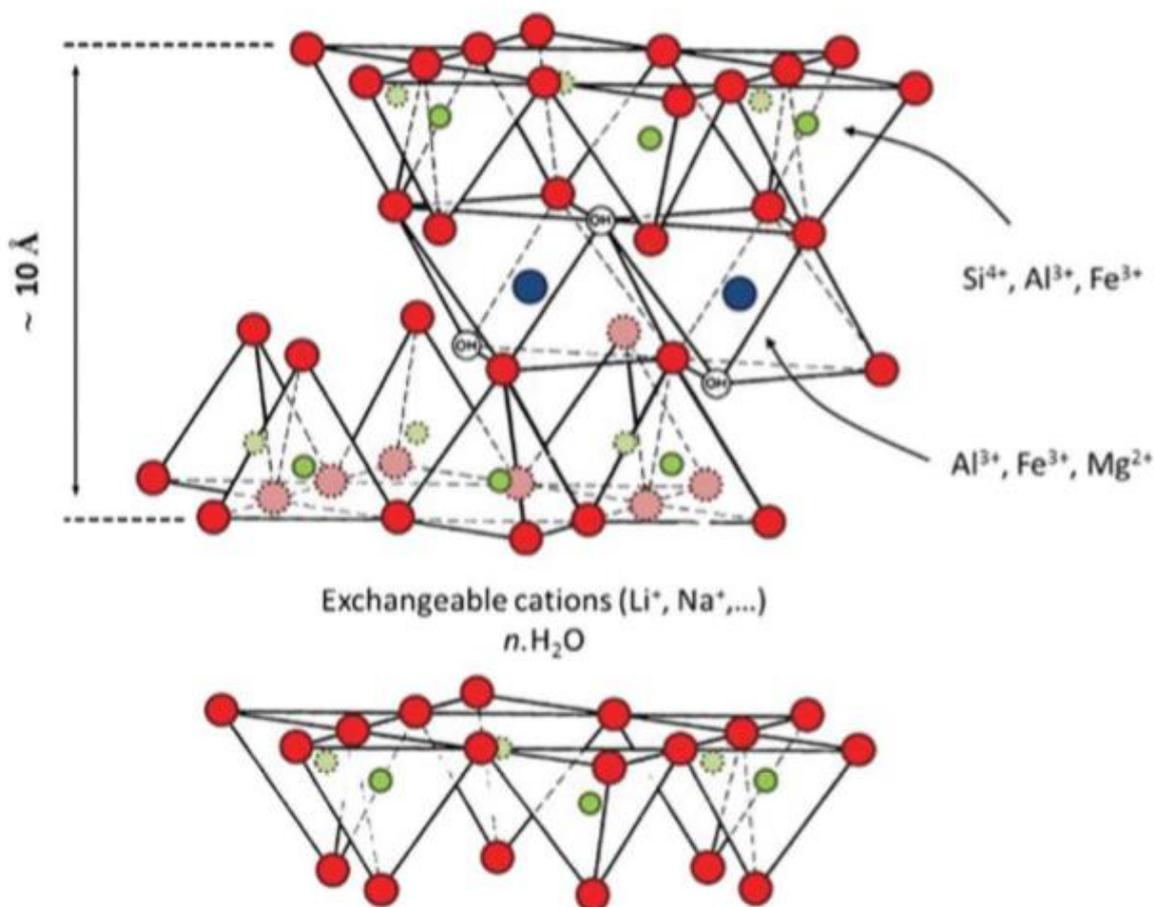


Figure I.9 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [7].

### I.10. Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite

La montmorillonite a la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la figure I.10.

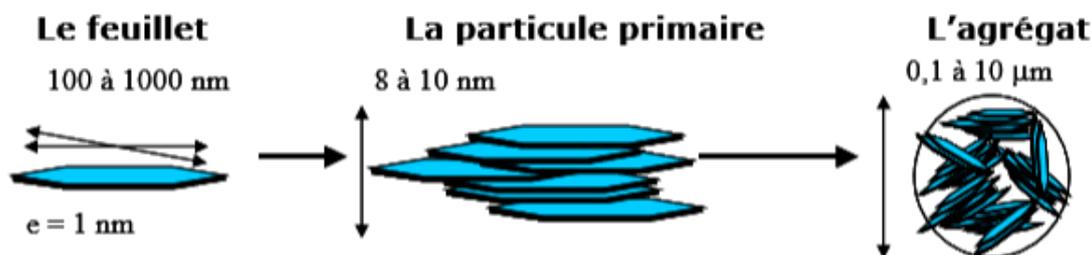
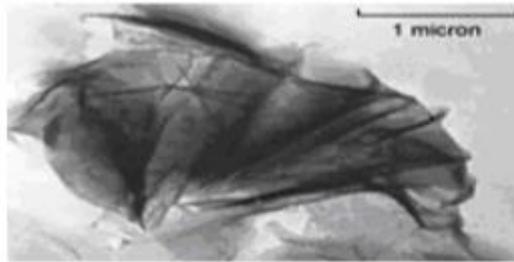


Figure I.10 : Structure multi échelle de la Montmorillonite [9].

**Le feuillet élémentaire** : La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée (Figure I.11) [32].



**Figure I.11 : Nano feuillet de montmorillonite [35].**

### **La particule primaire**

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets identiques empilés et parallèles à leurs plans de base, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions interfoliaire et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nm d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante [33].

### **L'agrégat**

L'agrégation des particules primaires forme une entité à l'échelle supérieure : l'agrégat, de taille variante entre 1  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$ . Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage [32].

## **I.11. Propriétés de la bentonite**

À concentration élevée (60 g/l), les solutions de bentonite prennent la texture d'un gel.

Parmi les propriétés les plus remarquables de la bentonite sont celles liées à la stabilité thermique. Cette dernière est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante de manière générale [34].

## **I.12. Caractéristiques physiques des montmorillonites**

**Les caractéristiques physiques de mmt sont les suivantes :**

### **A) La capacité d'échange cationique**

L'une des caractéristiques les plus attrayantes de la montmorillonite, est sa grande capacité d'échange cationique (CEC) comparativement aux autres phyllosilicates. La CEC correspond au nombre total de cations échangeables, ce qui équivaut au nombre de sites négatifs dans les feuillets de montmorillonite. Elle s'exprime en milliéquivalent par 100 g d'argile (meq/100 g). La CEC de la montmorillonite se situe généralement ente 80 et 150 meq/100 g [35].

## **B) Le gonflement**

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique [35].

## **c) La surface spécifique**

La montmorillonite possède une surface spécifique élevée ( $700-800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), et également un facteur de forme (longueur/épaisseur) qui varie de 200 à 1000. Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation [35].

## **I.13. Domaines d'application de la Bentonite**

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les bentonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules). Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions : Alkylation de phénols, dimérisation et oligomérisation d'alcènes synthèse d'aldéhydes, Formation d'esters [36].

Il existe d'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption :

- Comme adjuvant pour nourriture animale.
- Comme dégraissant et décolorant.
- Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment.
- Pour les boues de forages.
- Pour la fabrication des moules de fonderie.
- Pour le bouletage du minerai de fer.
- Comme additif aux amendements des sol.

## **Exemple d'utilisation d'argile dans l'industrie pétrochimique.**

### **Les travaux souterrains : forage, excavation**

Lors d'un forage, la boue bentonitique est injectée sous pression à l'intérieur de la tige de forage puis remonte le long des parois du forage. Sur son passage, la boue va tout d'abord lubrifier la tête de forage puis englober les cuttings afin de faciliter leur extraction et enfin déposer une pellicule stabilisatrice sur les parois. Lors d'un arrêt temporaire des travaux, la boue se gélifie et les cuttings sont maintenus en suspension, évitant ainsi leur sédimentation.

Lors de la reprise, la boue se fluidifie et les travaux reprennent. Si les pertes en circulation ne sont pas trop importantes, la boue utilisée est recyclée puis éventuellement réinjectée dans le forage.

L'ajustement des propriétés de la boue peut, dans certaines conditions, permettre de colmater les pertes [37].

### **Catalyseur**

Utilisées essentiellement dans l'industrie pétrochimique pour cette propriété, les argiles vont permettre la catalyse hétérogène ou « cracking » du pétrole pour le transformer en essence. Cette étape est préalable au raffinage du pétrole. Précisément, la structure lamellaire de l'argile va compartimenter les différents composés chimiques et les concentrer. Les réactions seront simultanées, successives ou encore indépendantes. Cette propriété ainsi que celles d'adsorption et d'adsorption sont intimement liées à la surface de l'argile très développée (1 gramme d'argile correspond à 500 m<sup>2</sup>), la nature des sites actifs, la densité de charge intraduisible et la nature des molécules avec lesquelles les argiles interagissent [38].

### **D'autre application catalytique**

- Les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides.
- Les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite.
- Les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux [36].

## Références bibliographiques

- [1] MOUAZIZ, S. (2012). Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium-application à l'adsorption du bleu telon p 03.
- [2] HACHELAFI, S. ABBOU, W. (2017). Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique p 04-14.
- [3] BENGATTANE, A. BEN ALI, A. (2015). Traitement des eaux usées de la ville d'El-oued à l'aide des matériaux à base d'argile p 02.
- [4] BOUZID, S (2010). Adsorption des différents polluants sur des argiles p 04.
- [5] BETEKHTINE, A. (1968) « Manuel de Minéralogie Descriptive » Gauthier Villars, paris.
- [6] BENKEBICHE, M. GACEM, Z. (2019). Élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base d'amidon renforcé par la montmorillonite p 33.
- [7] BELHOCINE, M. (2018). Etude thermodynamique de l'adsorption/désorption d'eau par des montmorillonites échangées par des cations alcalino-terreux p 13-28.
- [8] DERAFA, G. (2014). Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques p 13-14.
- [9] MANSRI, A. (2016). Composites à base de copolymères et de bentonite pour la coagulation/floculation, rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion p 16-24.
- [10] BARAMA, S. (2011). Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane p11.
- [11] EL HACHIMI, A. (2013). Argile et minéraux argileux : propriétés physico-chimiques et propriétés colloïdes p 15.
- [12] FERMAS, W. KHENNACHE, M. (2013). Etude des nanocomposites binaires PBAT/Nanocharges et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges : Elaboration et caractérisation p29.
- [13] HARRAT, M. (2007). Contribution A l'amélioration Du Procédé De Fabrication De La Céramique Etude Sur Site : Unité Maghreb Céramique De Touggourt p 08- 09.
- [14] FEKHAR, N. (2017). Etude spectrométrique de la matière argileuse de la région de Hammam Bouhrara p07.
- [15] BENCHABANE, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères p 08.
- [16] ZIANI, H. OUZZANI, F.Z. (2015-2016), Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida, p07.
- [17] IBN GHAZALA, M. (2009). Synthés des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eau chargées en métaux lourds p04.

# Chapitre I : Généralités sur les argiles

---

- [18] BELGHALI, M. MERABTI, N. (2015). Traitement des eaux usées huileuse de CEVITAL par le kaolin KT3B selon la méthode d'adsorption p 02.
- [19] DALI YUCEF, L. (2012). Purification et caractérisation de l'attapulгите algérienne. Application à l'adsorption d'Blue de méthylène p 13.14.
- [20] BEKKOUCHE BENZIANE, Z. N.M. (2006). Récupération de métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb p17.
- [21] PIALY, P. (2009) Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces.
- [22] BOUAZZA, F. (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles Naturelles et modifiées p 08.
- [23] HARARI, A. BAFFIER, N. (2015). Fiche cristallographique monoclinique et triclinique \* des symétries aux propriétés : 4 – les systèmes monoclinique et triclinique p 04.
- [24] partie 1, structure et propriété des phyllosilicates p 34.
- [25] MOULAHCENE Née ABDALI, F. (2008) Elaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose-montmorillonite p 12.
- [26] BOUTARFA, M. (2012). Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia p 20.
- [27] CHOUMANE, F.Z. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses p 05-07.
- [28] DJEFFAL, L. (2008). Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba p 03.
- [29] LARBI, D. SMAHI, A. (2018). Élimination d'un colorant (Vert Malachite) par une argile pontée p 23.
- [30] ABDELOUAHAB, C., AIT AMAR H. (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, vol 3, 33-40.
- [31] GUESMIA, S. (2015). L'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome III) sur la bentonite p 16-17.
- [32] HATTAB, Y. Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères- Argiles en milieux agressifs p 82.
- [33] BOUNA, L. (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TIO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux p 36.
- [34] HAMADOUCHE, H. BOUARAB, N. (2017). Fabrication et caractérisation thermique d'un film biodégradable à base d'amidon de maïs renforcé par une organo argile P16.
- [35] SOUAKIR, M. (2014). Thème Elaboration et caractérisations des composites hybrides PEHD/fibres PET recyclés/montmorillonite organophile : Étude des effets de la composition et du traitement de surface de la fibre PET p 26. 27.28.29.

# Chapitre I : Généralités sur les argiles

---

[36] ZAHAF, F. (2016-2017) Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées l'adsorption des polluants p 40.

[37] AMRANI, S. (2016). Amélioration de la qualité de la bentonite de Hammam Bouhrara par essai de dessablage et activation chimique aux carbonates sodium p 04.

[38] HERNOT, F. (2016). L'ARGILE, SON UTILISATION A L'OFFICINE p 52.

[39] DAAS, N. (2015). Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés : Application à l'élimination des micropolluants p 08.

## *Chapitre II*

# *Généralités sur l'adsorption*

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

### II.1 Introduction

L'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des liquides et des gaz dans plusieurs domaines comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques.

Malgré les récentes recherches dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles procédées qui sont mis à l'application dans ce domaine, l'adsorption reste toujours une procédure utilisable et avec des bons résultats pour l'élimination des substances organiques toxiques comme les colorants des eaux usées. Dans le domaine de traitement des eaux usées, l'adsorption consiste à extraire de l'eau, les polluants résiduels solubles en utilisant les propriétés adsorbantes des matériaux argileux (argile ou argile modifiée) ou d'autres matériaux comme les charbons actifs, gel de silice, alumine et les tamis moléculaires [1].

### II.2 Définition

L'adsorption est le phénomène qui consiste l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il à son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsable de la cohésion des phases condensées (liquide ou solide). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat [15].

L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [3].

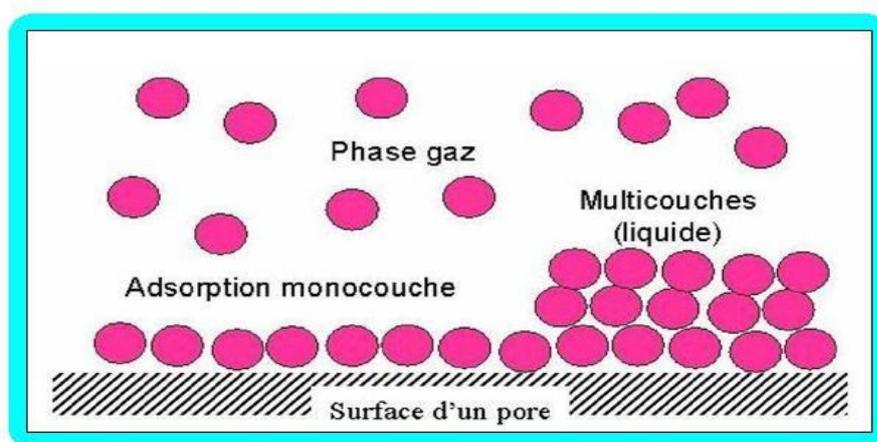


Figure II.1: Le phénomène d'adsorption [2].

# Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

## II.3. Types d'adsorption

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

### II.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 20 kcal.mol<sup>-1</sup> et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [18].

### II.3.2. Adsorption chimique

Dite chimisorption, résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à l'adsorbant. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant parfois une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [4].

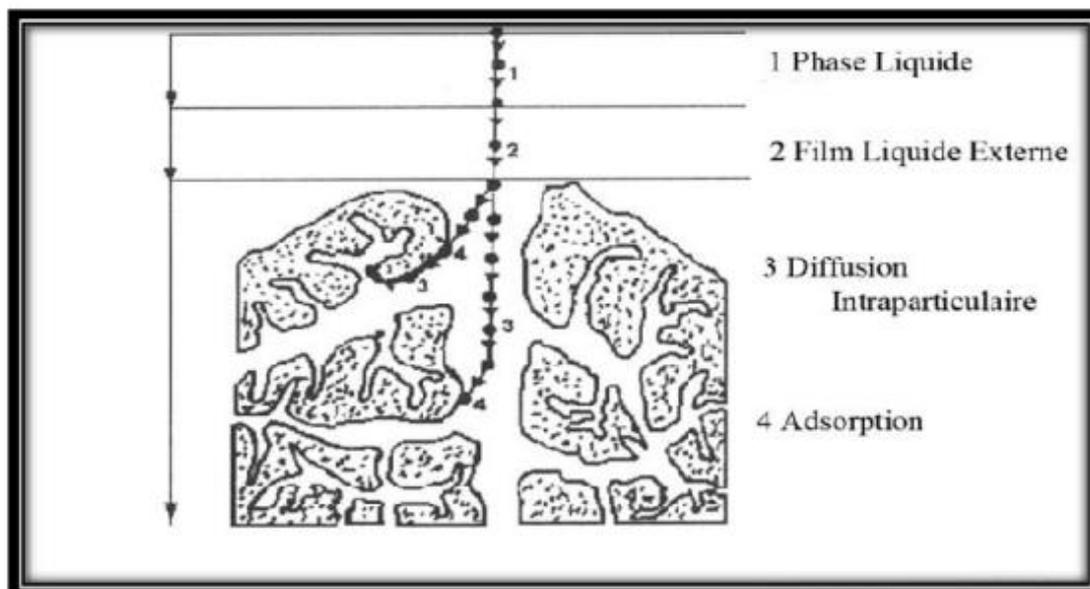
Le tableau II.1 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau II.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [14].**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	Inférieure à 40 KJ/mole	20 à 200 KJ/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus, ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

### II.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [5].**

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [6].

### II.5. Différents types d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

---

adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivant : Argile, charbon active, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques [7].

### II.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption dépend de l'interaction adsorbant-adsorbat et de la condition du système. Deux éléments essentiels d'évaluation pour une unité d'opération de processus sont : le mécanisme, et le taux de rétention dont il détermine le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbat, on détermine la capacité de fixation  $q_t$  en fonction du temps, qui peut être énumérée à partir de l'analyse cinétique. L'équilibre de fixation est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir des modèles mathématiques [8].

Les modèles suivants sont utilisés pour décrire le comportement cinétique d'adsorption

#### a. Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire est proposé par Weber et Morris. Utilisé pour déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_i t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 1}$$

Avec :

$K_i$  : constante de diffusion interparticulaire ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

$C$  : constante.

$t^{1/2}$  : le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre).

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux et qui sont les suivantes :

- 1- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- 2- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micro- et macropores.
- 3- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation [19].

#### b. Modèle pseudo-premier ordre [15] :

Ce modèle a été proposé par Lagergreen, il est exprimé par la relation suivante.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{Eq. 2}$$

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

---

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g d'adsorption (mg/g)).

$q_t$ : Quantité de soluté adsorbé à l'instant  $t$  (mg/g).

$K_1$  : Constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 * t \quad \text{Eq.3}$$

On peut vérifier l'application de ce modèle pour un système donné en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite nous permettent de calculer  $q_e$  et  $K_1$

### c. Modèle pseudo-second ordre :

- 4- L'équation du pseudo-second ordre est utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre permet de Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante. Caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte, le cas d'une fixation rapide des adsorbats sur les sites les plus réactifs et celle de la fixation lente sur les sites d'énergie faible [16] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 * (q - q_e)^2 \quad \text{Eq. 4}$$

Après intégration, l'équation s'écrit

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq.5}$$

## II.7. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants [9].

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad \text{Eq.6}$$

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Et le pourcentage d'adsorption :

$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad \text{Eq.7}$$

Avec :

qe : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

Ci : Concentration initiale de soluté en (mg/l).

Ce : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l).

V : volume du soluté en litre (L).

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

R% : pourcentage d'adsorption.

### II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [10].

Ces classes sont représentées sur la Figure II.3. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant.

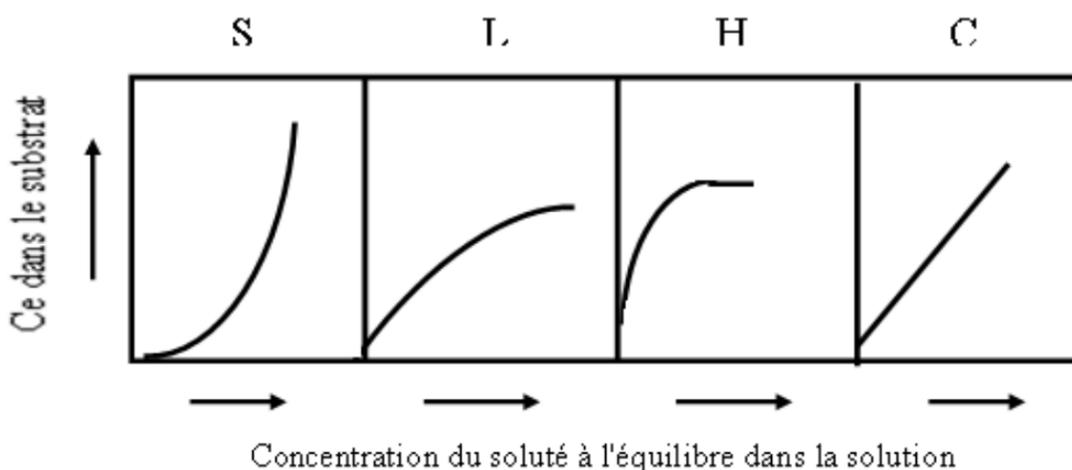


Figure II.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [11].

S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante)

**Classe L :** Les isotherme de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur à mesure de la progression d'adsorption.

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

---

**Classe S :** Les isothermes de cette classe présentent, concentration, une concavité tournée vers le haut.

**Classe H :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle de soluté dans la solution.

**Classe C :** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

### II.8. Modèles des isothermes

Les adsorptions isothermes jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Donc les courbes des isothermes d'adsorption décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté donné à une température constante. Elles représentent le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbant [17].

Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

#### II.8.1. Isothermes de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été proposée en 1918, elle repose sur les hypothèses suivantes

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [8].
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

A l'équilibre on a la relation suivante

$$qe = qm \times \frac{K.Ce}{1+K.Ce} \quad \text{Eq.8}$$

Avec :

$q_e$  : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_m$  : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire (mg/g).

$C_e$  : concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/l).

$K$  : Constante de Langmuir (l/mg).

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $(K \cdot C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad \text{Eq.9}$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K \cdot C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ .

La linéarisation de l'équation (8) conduit à l'équation suivante

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad \text{Eq.10}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K$ .

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $RL$

$$RL = 1 / (1 + b C_0) \quad \text{Eq.11}$$

Tableau II.2. Signification du facteur de séparation  $RL$ .

Valeur de $RL$	Type de l'isotherme
$RL > 1$	Défavorable
$RL = 1$	Linéaire
$0 < RL < 1$	Favorable
$RL = 0$	Irréversible

### II.8.2. Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad \text{Eq.12}$$

Où :  $K_f$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich. La linéarisation de l'équation précédente nous donnera :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \times \ln C_e + \ln K_f \quad \text{Eq. 13}$$

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

---

La représentation graphique de  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  permet de déterminer les constantes  $K_f$  et  $n$ .

Si  $n=1$  adsorption linéaire, si  $n<1$  adsorption chimique et si  $n>1$  adsorption physique est favorable [20].

La valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption indique la forme de l'isotherme et donner des informations capitales sur le mécanisme d'adsorption. Selon la valeur de  $1/n$  ; on distingue les cas suivants :

- $1/n=1$  Isotherme est linéaire de type C.
- $1/n>1$  Isotherme est convexe de type S.
- $1/n<1$  Isotherme de concave de type L.
- $1/n \ll 1$  Isotherme de type H.

### II.9. Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$  et l'équation de **Van't Hoff** pour aboutir à l'équation d'**Eyring**

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Eq.14}$$

$K_d = Q_e/C_e$ , coefficient de distribution de la sorption.

$\Delta G^\circ$  : Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de  $\Delta G^\circ$  signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

$\Delta H^\circ$  : Représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante. Une valeur négative de  $\Delta H^\circ$  implique que le processus d'adsorption est exothermique, si  $\Delta H^\circ$  est positive, le processus d'adsorption sera endothermique.

$T$  : La température de la réaction en °K.

$\Delta S$  : Représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide-liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant [9].

### II.10. Paramètres influençant l'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

---

différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [12].

### II.11. Les critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- Une haute capacité d'adsorption ;
- Une grande efficacité pour adsorber les substances de faibles concentrations ;
- Sélectivité élevée ;
- Une aptitude à être facilement régénéré ;
- Résistance physique ;
- Une grande inertie chimique [16].

### II.12. Domaines d'application de l'adsorption

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite :

- Le raffinage du pétrole ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [13].

## Références bibliographiques

- [1] Belaid A. Préparation et caractérisation d'argile modifiée -Application à l'adsorption de colorants, mémoire de master, Abou Bekr Belkaid- Tlemcen, 25 juin 2018.
- [2] Guesmia S. l'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III), mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra, Juin 2015
- [3] Ainane T. Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialité pharmacologique et application environnementales. Thèse de Doctorat. Hassan II Casablanca, 2011.
- [4] Meroufel B. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [5] J. P Laffranque, N. Pollet, B. Garforth, Phytoma, 449, 49-51, 1993.
- [6] ZAHAF F. Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, thèse de Doctorat en sciences, université Mustapha stambouli-Mascara, 2016.
- [7] Abssi A. Optimisation d'adsorption du Zn (II) sur la bentonite de Maghnia, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider- Biskra-Algérie, 2015.
- [8] Mehdi F. Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide), mémoire de master en Chimie, université Abou bekr belkaid-Tlemcen, 2014.
- [9] Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse thèse de doctorat en Sciences, université de Nice-Sophia Antipolis, 2016.
- [10]. N. Naib. Etude de la propriété d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister. Boumerdes ,2006.
- [11] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [12] Abouzaid A, "Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile", Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [13] Messeaouda S. Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels, thèse de Doctorat, Université de Mustapha Stambouli, Mascara, 2015.
- [14] Bougdah rN. Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, 2007.
- [15] Hamouche A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ; thèse de Doctorat. Boumerdes, 2013.
- [16] Mahammed F. adsorption des polys organique en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de Tlemcen, thèse de Doctorat, université Abou bekr belkaid-Tlemcen, 2017
- [17] Zen S. Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie, thèse de Doctorat, Université 8 mai 1945 de Guelma, 2016.

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

---

- [18] Chouchane T. synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques Thèse de Doctorat, université badji Mokhtar-Annaba, 2009
- [19] Weber J. Jr. Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Weley interscience, N Y, Chap. 5, 199-259, 1972.
- [20] Dawood S, Sen T. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. Water Research 46 (2012) 1933-1946.

## *Chapitre III*

### *Généralités sur les colorants*

## Chapitre III : Généralités sur les colorants

### Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché [1].

Les Colorants synthétiques : sont fabriqués principalement à partir de produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont classés selon leur structure chimique, et leur procédé d'application sur différents substrats tel que textiles, papier, cuir, matières plastiques [2].

La production mondiale des colorants est d'environ 7.105 tonnes/ans [3].

### III .1. Définition

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm) la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'adsorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [4]. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont les responsables de la coloration de la molécule [3]. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupes auxochromes [4] qui permettent sa fixation [5]. Le tableau III .1 donne les groupements chromophores classés par intensité croissante.

**Tableaux III.1 : Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante [6].**

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

## III .2. Classification des colorants

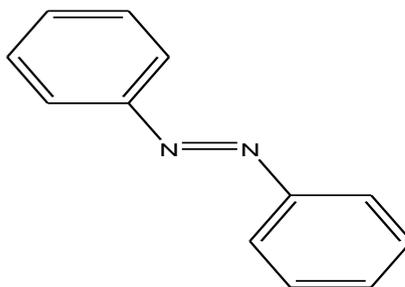
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétique et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, cuire, matières plastique, etc.) [7].

### III .2.1. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [7]. Les classes chimiques des colorants sont les suivantes :

#### Colorants azoïques

Colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïques (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [8].



**Figure III.1: Molécule d'un colorant azoïque.**

### Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone centrale. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés [8].

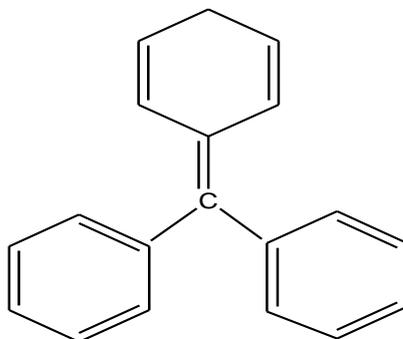


Figure III.2 : Structure du colorant triphénylméthane.

### Les colorants anthraquinoniques

Sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [9].

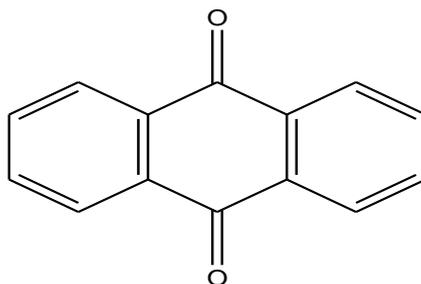
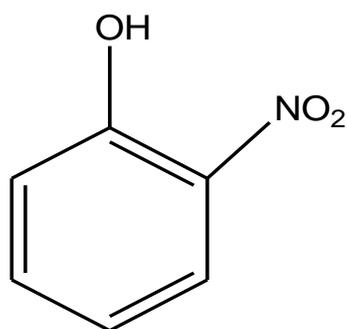


Figure III.3 : Molécule d'un colorant anthraquinonique.

### Les colorants nitrés et nitrosés

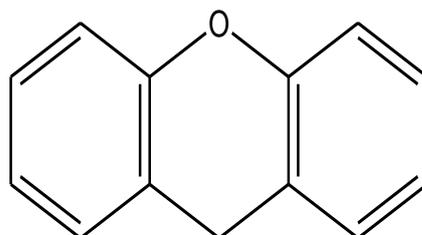
Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [10].



**Figure III.4 : Structure d'un colorant nitrosé.**

### Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [11].



**Figure III.5 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.**

### III .2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [12].

La classification tinctoriale est résumée dans le Tableau III. 2. [13].

## Chapitre III : Généralités sur les colorants

Tableau III. 2 : classification tinctoriale des colorantes.

<b>Classification tinctoriale</b>	
Les colorants acides (anioniques)	Ce sont des composés dont la molécule comporte un ou plusieurs fonctions acides ( $-\text{SO}_3\text{H}$ et $-\text{COOH}$ ). Ils sont solubles dans l'eau, ils sont utilisés pour la teinture de la laine, de la soie, des fibres de polyamides et de poly acrylonitrile, la coloration des cuirs et du papier.
Les colorants basiques (cationiques)	Ce sont des matériaux cationiques contiennent un groupe amine quaternaire, et parfois un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote. Ils sont des sels d'amines organiques, solubles dans l'eau, avec une excellente solidité sur les fibres acryliques et ne migrent pas facilement
Les colorants directs	Sont des colorants à caractères anioniques qui contiennent un ou plusieurs groupes de solubilisations (principalement des groupes acides sulfoniques et parfois : sont remplacés par des groupes carboxyliques) qui sont ionisés en solution aqueuse. Ils sont solubles dans l'eau, et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques
Les colorants à mordants	Contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile
Les colorants dispersés	Ce sont des composés non ioniques, peu solubles dans l'eau et solubles dans les phases organiques des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide).

## Chapitre III : Généralités sur les colorants

Les colorants réactifs	Les colorants réactifs sont caractérisés par des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons chimiques stables, covalentes et solides avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH <sub>2</sub> et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine.
Les colorants à cuve	Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, mais ils deviennent solubles après réduction en milieu alcalin, ils possèdent une excellente solidité et stabilité à la lumière et au lavage c'est pour cette raison qu'on les utilise comme pigments.

### III .4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

**1.Sur l'environnement :** la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

**2.Les impacts dangereux sur la santé :** sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent

- Être mutagènes.
- Être génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.

## Chapitre III : Généralités sur les colorants

---

- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale [14].

### Références bibliographiques

- [1] Hammami, S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, 2008.
- [2] BELAID, A. Préparation et caractérisation d'argile modifiée -Application à l'adsorption de colorants, 2018.
- [3] Yassine, B. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ,2017.
- [4] ZEN, S. Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est- Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie ,2016.
- [5] Rasmal, H, N. Kermane, Z. ETUDE DE L'ELIMINATION DU ROUGE NEUTRE EN MILIEU AQUEUX PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE 2015
- [6] Guivarch, E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro- fenton » : Application à la minéralisation des colorants synthétiques, 2004.
- [7] Emna, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles Eude de l'adsorption de colorants anioniques, 2011.
- [8] Mustapha, D. Argile de maghnia : purification et adsorption de polluants ,2014.
- [9] Madani, M. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents Adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), 2014.
- [10] Lamri, N. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption,2010.
- [11] MEHDI, F. Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim -application à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide) ,2014.
- [12] Benamraoui, F. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture,2014.
- [13] ZENNAKI, A. Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, 2016.
- [14] SALMI, D. SLIMANI, K. Application de l'électroflottation- électrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile Cas du Bleu d'indanthrène RS ,2014.

# *Etude expérimentale*

# *Chapitre IV*

## *Matériels et Méthodes*

## Chapitre IV : Matériels et méthodes

### Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons, les différents matériels et techniques utilisés (DRX, FTIR), suivi par le protocole expérimental de la préparation et la modification de l'argile brute et aussi de l'application à l'adsorption du colorant.

### IV.1. Matériels

#### IV.1.1. Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, cristalliseur, flacons.
- Thermomètre.
- Buchner.
- Spatule et mortier.

#### IV.1.2. Appareillages

##### La diffraction des rayons X : DRX

Toutes les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre XRD model MINI FLEX 600.

##### Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : FTIR

Les spectres de vibration dans l'infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier FTIR de la société MATTSON type GENISIS II, équipe d'un logiciel Winfirst, dans la gamme spectrale 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

##### Le spectrophotomètre UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesure directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre « UV-1650pc » piloté par un ordinateur, aussi un spectrophotomètre JENWAY 7305. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

##### ➤ Autres appareillages

- Centrifugeuse de marque Hettich.
- Balance de marque OHAUS.
- Agitateur multipostes marque GFL 3016.

- Agitateur magnétique chauffant, de marque STUART, ISOLAB
- Étuve marque PROLABO.
- PH mètre, de marque HANNA instrument (type : pH 211).

### IV.1.3. Produits utilisés

- 1- Chlorure de sodium (NaCl).
- 2- Nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ .
- 3- La bentonite naturelle (BN).
- 4- Le composite nommé Bentonite-Na, est préparé à partir de la modification chimique de la bentonite par le Chlorure de sodium (NaCl).
- 5- Le méthyle violet (MV), un colorant cationique appartenant à la classe des triphénylméthanes, est un solide vert foncé et se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense. La structure de MV est représentée sur la Figure IV.1 [1].

**Nom selon UIPAC :** Méthyle violet, N-(4- (bis(4(diméthylamino) phényle) méthylène) cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene) méthane aminium chloride.

La formule :  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$ .

Masse molaire : 394 g/ mol.

Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et non soluble dans le xylène.

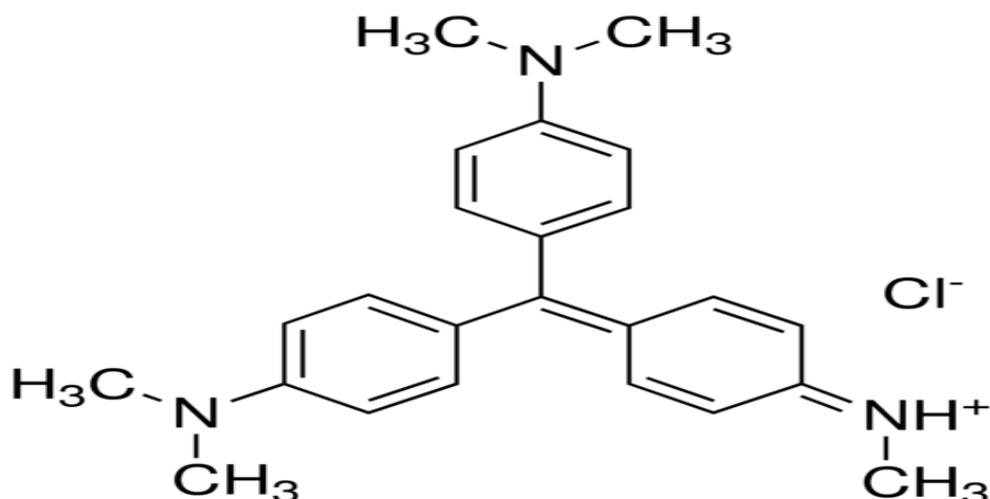


Figure IV .1 : Structure du MV.

## IV.2. Méthodes

### IV.2.1. Préparation des adsorbants

L'adsorbant utilisé est une bentonite provenant du gisement de Maghnia-Algérie. Pour améliorer sa capacité d'adsorption, nous avons fait subir à la bentonite un traitement chimique (purification et modification) [2]. Sa composition chimique est donnée dans le tableau IV.1 suivant :

**Tableau IV .1 : Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia) [3].**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Perte au Feu
54.92	16.92	1.95	4.29	0.75	1.23	0.73	0.05	19.2

#### ➤ Traitement d'argile brute

**Argile brute :** L'échantillon d'argile de Maghnia (couleur blanche) a été broyé en utilisant un mortier. La taille des grains broyés a été réduite à des diamètres environ inférieurs à 0.2 mm.



**Figure IV.2 : argile brute.**

#### a. Sédimentation de l'argile

La sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée à 2µm. Son principe est que pour des particules bien dispersées dans un liquide.

Cette opération permet l'élimination d'une partie de quartz, car ce dernier présente des particules de diamètres plus importants que les argiles, il se dépose avant les particules de minéral argileux [5].

## Chapitre IV : Matériels et Méthodes

---

La méthode consiste à prendre 120 g d'argile brute dans 3 litres d'eau distillé et agiter la suspension pendant 2 heure. La solution est versée ensuite dans une éprouvette de 1 litre et laissée au repos pendant 24 heures, on récupère après la fraction argileuse inférieure à  $2\mu\text{m}$  qui se trouve dans la partie supérieure de l'éprouvette, la fraction argileuse obtenue est broyée au mortier et tamisée.



**Figure IV. 3 : la mode de purification de la bentonite naturelle.**



**Figure IV. 4 : Représentation de la Bentonite en suspension.**

### **b. Traitement chimique de l'argile**

Le but du traitement chimique est l'élimination des sulfures de fer, des matières organiques, des hydroxydes et des oxydes d'aluminium.

La quantité récupérée de la partie précédente est dispersée dans 250 ml de l'eau oxygéné ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sous agitation magnétique pendant 2 heures pour éliminer la matière organique. Le mélange est filtré par centrifugation à 4000 tr/min.

### ➤ Sodification de la bentonite naturelle :

Le solide récupéré est échangé par des ions sodium en agitant la suspension argileuse dans une solution de chlorure de sodium 1 M. Cette opération a été répétée trois fois. La saturation a été atteinte et le solide a été lavé à l'eau distillée pour éliminer l'excès de sel. L'absence des ions chlorures a été justifiée par un test de précipitation négatif en présence d'une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  0,1 M. Le matériau obtenu est appelé bentonite échangée au sodium notée bentonite-Na.

### IV.2. 2. Application à l'adsorption du méthyle violet

#### a. Préparation des solutions de colorants

L'adsorption est un phénomène d'interface. Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbé et d'étudier l'efficacité de notre adsorbant « bentonite-Na » pour l'élimination du colorant MV.

Pour étudier l'influence des différents paramètres sur l'adsorption nous avons préparé une solution mère de colorant de concentration 1000 mg/L par dissolution de 2.5 mg de colorant dans 50 ml d'eau distillée. La solution de colorant est conservée à l'abri de la lumière.

Des solutions diluées et à différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.



Figure IV.5 : les solutions de colorant MV préparés.

#### b. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ )

Les longueurs d'onde d'absorption maximales ont été déterminées par l'établissement d'une série de spectres en lumière visible sur une série de solutions de colorant MV en variant les concentrations initiales en colorant de 5 mg/L à 200 mg/L. Les spectres obtenus sont présentés dans la partie résultats et discussions.

### c. Adsorption de colorant par la bentonite sodique

#### Cinétique d'adsorption

Le test d'adsorption du colorant par la bentonite, a été réalisé en fonction de temps de contact dans une gamme de 0 à 180 min. Un mélange de 0.5 g de montmorillonite et de 50 ml de colorant de concentration initiale de 200 mg/l. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à température ambiante. Le taux d'adsorption du colorant a été déterminé par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 587$  nm.

#### Effet du pH du milieu

Le pH de la solution a un effet important sur le processus d'adsorption. Il peut affecter la charge superficielle du support et les structures moléculaires des adsorbats. Ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de rétention indispensable [4].

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH=3 à pH=10. Des échantillons d'argile montmorillonite de masses toutes égales à 0,5 g ont été mélangés avec des volumes 50 ml de solutions de méthylène violet à 200 mg /L, dans des flacons de 200 ml.

Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs suivantes : 3,08 ; 5,09 ; 7,12 ; 8,11 et 10,03 en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH. Les mélanges ont été ensuite agités pendant 180 min à 25 °C. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible.

#### Effet de la concentration initiale

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du méthyle violet a été effectuée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide mentionnés précédemment. Les expériences d'adsorption ont été menées à pH=3.

La concentration initiale du violet de méthyle est comprise entre 100 et 800 mg/l.

#### Effet de la température

La température joue un rôle très important dans la détermination des chaleurs d'adsorption du colorant sur l'adsorbant. L'influence de la température a été étudiée avec des solutions des colorants (50 ml) de concentration 500 mg/l et à un pH=3, les valeurs des températures étudiées étaient (30,40 ,45 et 50). Le temps de contact est de 180 min.

### Références bibliographiques

- [1] Saidi M, Tebsi M. Dégradation photo catalytique du méthyle violet 2B en solution aqueuse, mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2017.
- [2] Bouras O. « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges », 2003.
- [3] Rachini A. « Nano composites, argiles, photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux. Université de Haute Alsace », 2007.
- [4] Lakhache S. Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, mémoire de master, Université Dr Moulay Tahar de Saida, 2017.
- [5] HACHELAFI, S. ABBOU, W. Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique, mémoire de master. Université Dr Moulay Tahar de Saida, 2017.

# *Chapitre V*

## *Résultats et discussions*

## Chapitre V : Résultats et discussions

### V.1. Caractérisation physico-chimiques des argiles

#### V.1.1. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX a été effectuée pour caractériser les matériaux et pour prouver la modification de la bentonite par le sodium.

Le diffractogramme d'argile brute, et celui de bentonite échangée sont présentés respectivement sur les figures V.1 et V.2. Concernant l'argile brute, ils révèlent la présence de minéraux argileux et de phases cristallines (quartz, calcite...).

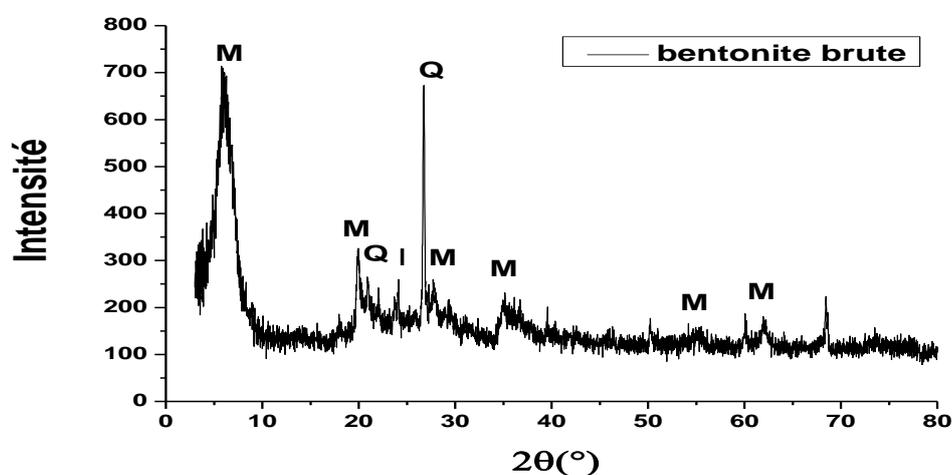


Figure V. 1 : Spectre DRX de la bentonite brute.

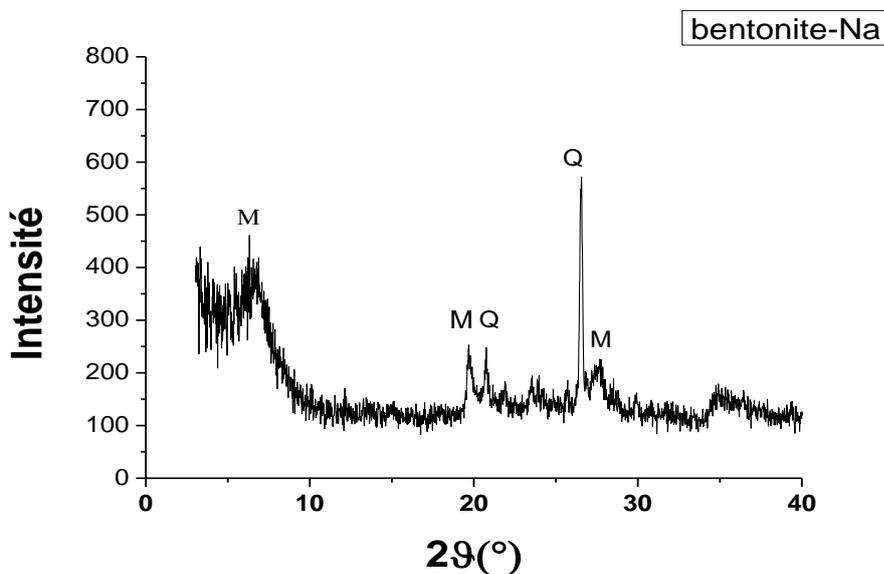


Figure V .2 : Spectre DRX de la bentonite-Na.

## Chapitre V : Résultats et discussions

Après purification, l'examen de ces spectres confirme une bonne purification de la bentonite traduite par les phénomènes suivants :

- Une intensification des raies localisées à  $2\theta = 6.73$  et  $19.71^\circ$  relatives à la montmorillonite.
- La disparition ou l'atténuation de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz situé à  $2\theta=26,5^\circ$  ;  $d=3.35 \text{ \AA}$ .
- La diminution de la distance interfoliaire (elle passe de  $14.36 \text{ \AA}$  dans la bentonite brute à  $13.1 \text{ \AA}$  dans la bentonite sodique. Ce changement est probablement dû au remplacement des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  par les ions  $\text{Na}^+$  de rayon atomique plus petit.

### V.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF) :

Cette technique nous permet d'obtenir des renseignements sur les différentes transformations s'effectuant dans la structure de l'argile durant le processus de pontage. Le spectre IR de l'argile brute (bentonite) est représenté dans la figure V.3 ci-dessous :

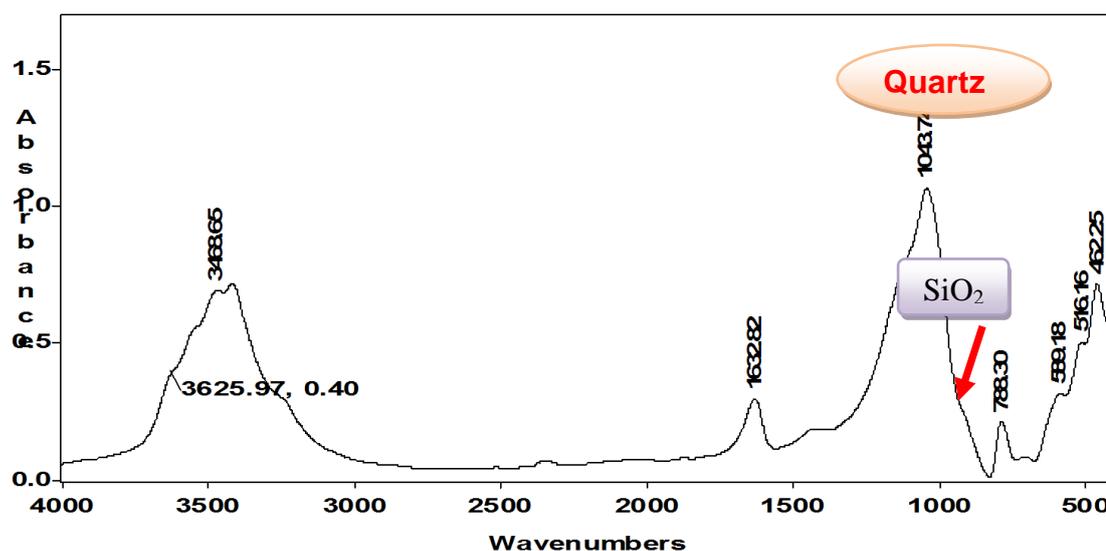


Figure V. 3 : Spectre IR-TF de l'argile brute.

L'analyse de ce spectre montre la présence d'une bande située à  $788 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière caractérise les impuretés telles le quartz (constituée essentiellement de  $\text{SiO}_2$ ). Elle disparaît après purification.

Après purification de la bentonite, nous remarquons sur spectre IR-TF de la montmorillonite (figure V.4) l'absence de pics, principalement le pic de quartz.

# Chapitre V : Résultats et discussions

Il nous a semblé intéressant d'agrandir la zone 1200 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

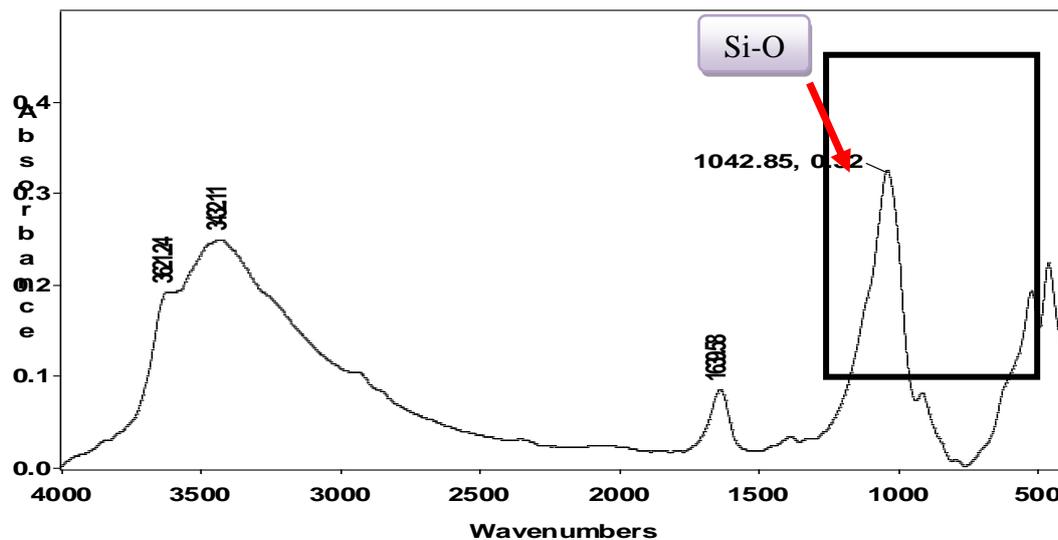
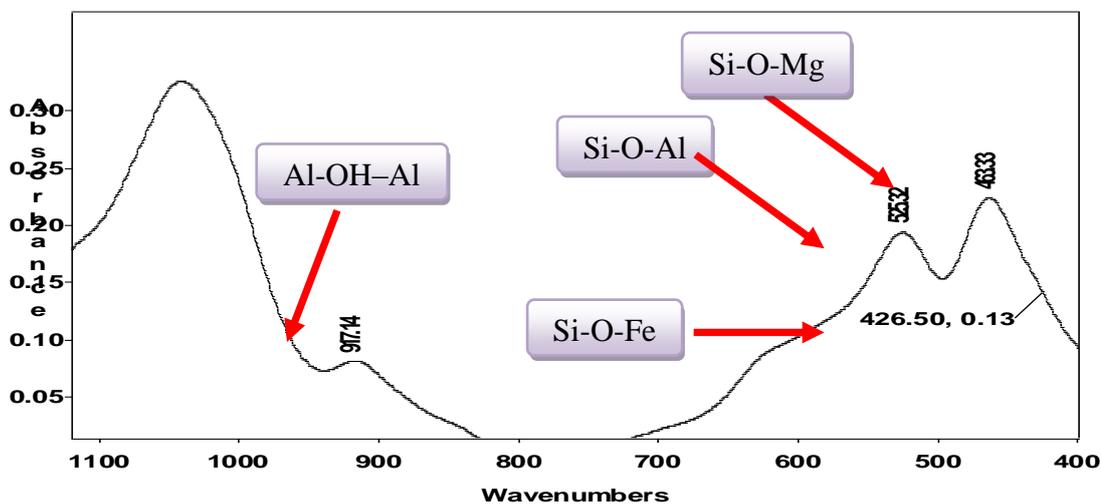


Figure V. 4 : Spectre IR-TF de l'argile purifié.

Agrandissement



Différentes observations sont notées :

- La présence d'une bande située entre 900 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  centrée à 1042  $\text{cm}^{-1}$ . Elle est attribuée au Si-O et correspond au silicium structural de montmorillonite.
- Les bandes situées à 525, 463 et 426  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformations des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe.

# Chapitre V : Résultats et discussions

- c. Deux bandes d'absorption caractérisent le groupement (OH), la première située entre 1600 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbée entre les feuillets d'argile [1], la deuxième située entre 3200 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ , l'allure de cette bande fait apparaître un pic massif avec deux épaulements à 3447 et 3630  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite et correspond aux vibrations d'élongation du groupement OH de la couche octaédrique [2].
- d. Une bande présente à 917  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations du groupement OH de l'unité octaédrique Al-OH-Al caractérisant les smectites octaédriques [3].

## V.2. Adsorption du colorant MV :

### V.2.1 : Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale

Pour étudier l'adsorption de colorant MV sur l'adsorbant bentonite sodique, on doit déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de colorant. Le spectre d'absorption pour six solutions de colorant de différentes concentrations est présenté sur la Figure V.5.

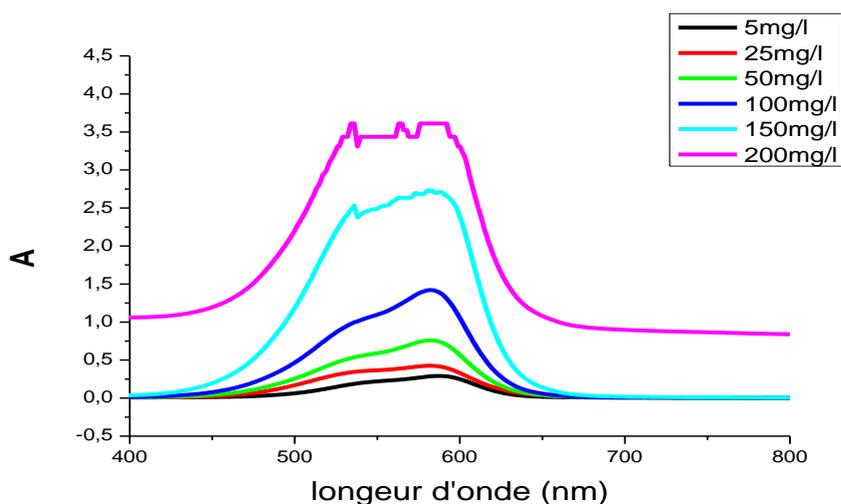


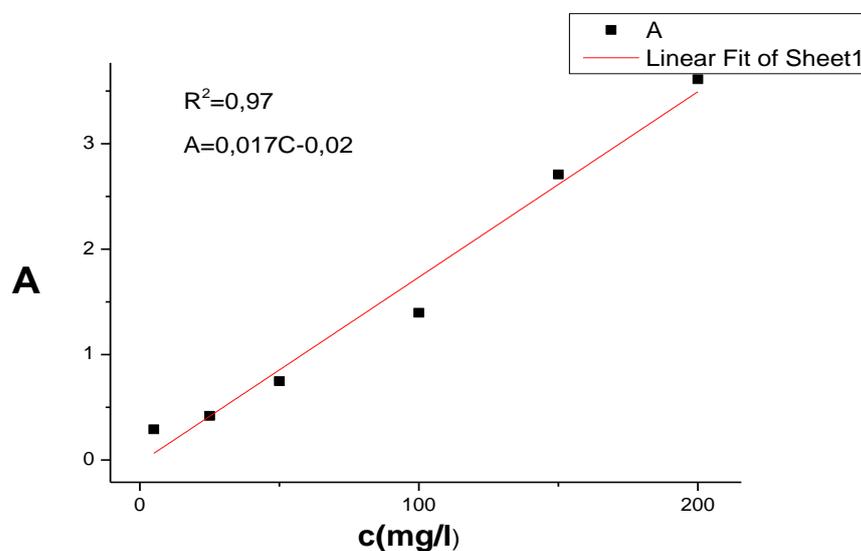
Figure V. 5 : Spectre UV-visible du méthyle violet à différentes concentrations.

### V.2.2 - Vérification de la loi de Beer –Lambert

Pour vérifier la loi de Beer - Lambert nous avons établi la courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance à longueur d'onde maximale de notre échantillon à des différentes concentrations (Tableau V.1, figure V.6).

Tableau V. 1 : Etalonnage du MV.

C(mg/l)	5	25	50	100	150	200
A	0.291	0.418	0.747	1.396	2.709	3.612



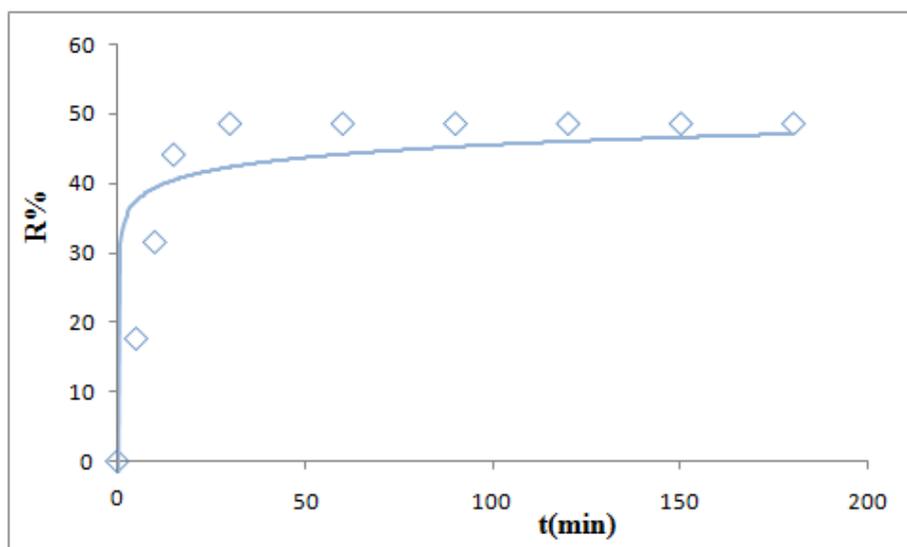
**Figure V. 6 : Courbe d'étalonnage du colorant MV2B à  $\lambda_{max}= 587nm$ .**

L'équation de Beer - Lambert s'écrit  $A=0,017C -0, 02$  avec un coefficient de régression ( $R^2=0,97$ )

### V.2.3. Etude de l'adsorption du colorant MV

#### a. Cinétique d'adsorption

##### i. Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant



**Figure V .7 : Cinétique d'adsorption de colorant sur la bentonite.**

Le résultat obtenu (figureV.7) montre que la vitesse d'adsorption est très rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps de contact pour atteindre la saturation du support (occupation quasi-totale des sites actifs) au bout de 30 min. cette vitesse élevée

## Chapitre V : Résultats et discussions

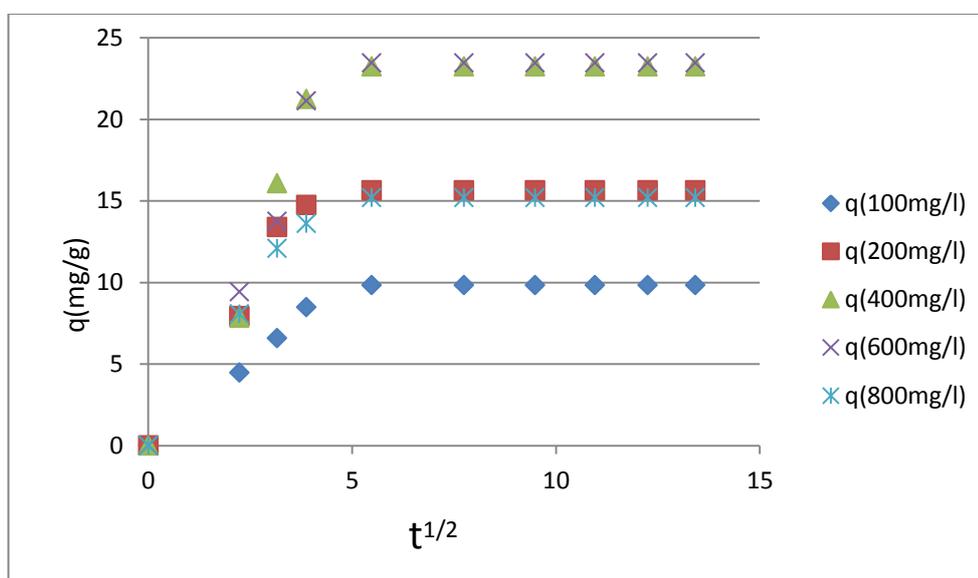
d'adsorption au début peut être attribuée à l'existence de surface libre. Lorsque le taux de recouvrement augmente, le nombre de sites libres de surface disponibles à l'adsorption diminue, ce qui affaiblit la vitesse d'adsorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le taux d'adsorption final de colorant est de l'ordre de **50 %**.

### ii. Détermination des constantes de vitesse

Pour décrire la cinétique d'adsorption, plusieurs modèles sont donnés dans la partie bibliographique. On a utilisé dans notre étude :

#### Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire

L'application de l'équation  $Q_t = K_i t^{1/2} + C$  aux données expérimentales, en traçant  $Q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intraparticulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.



**Figure V.8 : Détermination des constantes de diffusion interparticulaire.**

Les courbes (figureV.8) présentent des multilinéarités insinuant l'existence de plusieurs étapes, indiquant que la diffusion de MV vers la surface de la montmorillonite s'effectue en différentes étapes. Une étape, très courte, correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe. Une étape correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intraparticulaire. Une autre étape correspond à l'obtention d'un état d'équilibre : la concentration en soluté dans la solution devient très faible, ralentissant le phénomène de diffusion. Les paramètres expérimentaux calculés à partir de ce modèle sont regroupés dans le tableau V.2 ci-dessous :

**Tableau V. 2 : Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire.**

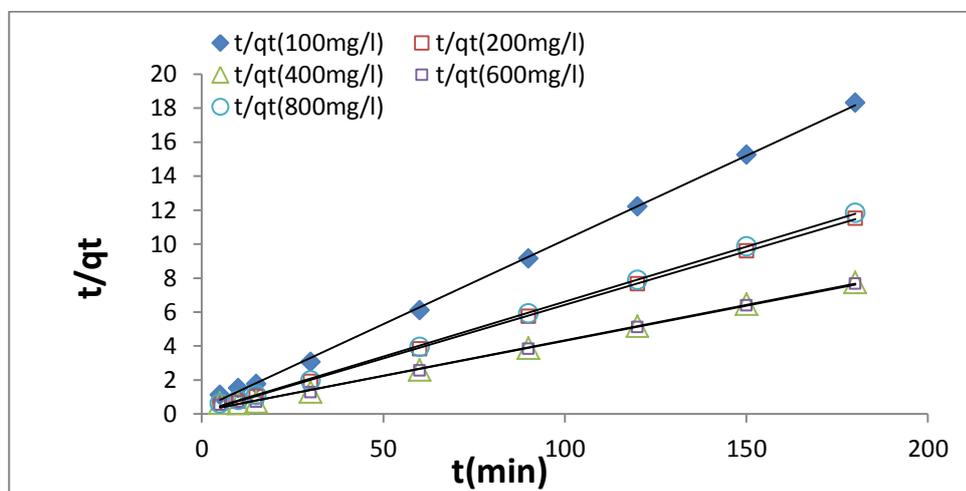
Concentration (mg/l)	Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire		
	Ki (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	C	R <sup>2</sup>
100	0.571	3.934	0.996
200	0.812	7.419	0.986
400	1.389	8.931	0.950
500	1.459	9.236	0.960
600	1.419	8.769	0.960
800	0.810	6.936	0.994

Les données du Tableau V.2 montrent que les droites de la régression linéaire ont de bons coefficients de corrélation mais ne passent pas par l'origine (C ≠ 0), ce qui signifie que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le mécanisme d'élimination, mais n'est pas la seule étape limitante.

### Modèle pseudo-second ordre

A partir de l'équation  $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$  représentative de la forme linéaire de la cinétique de pseudo second ordre, la constante de vitesse  $k_2$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  peuvent être calculée graphiquement en traçant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

La cinétique du pseudo-second ordre, pour chaque adsorbant concentration, est illustrée sur la figure suivante :



**Figure V. 9 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre.**

## Chapitre V : Résultats et discussions

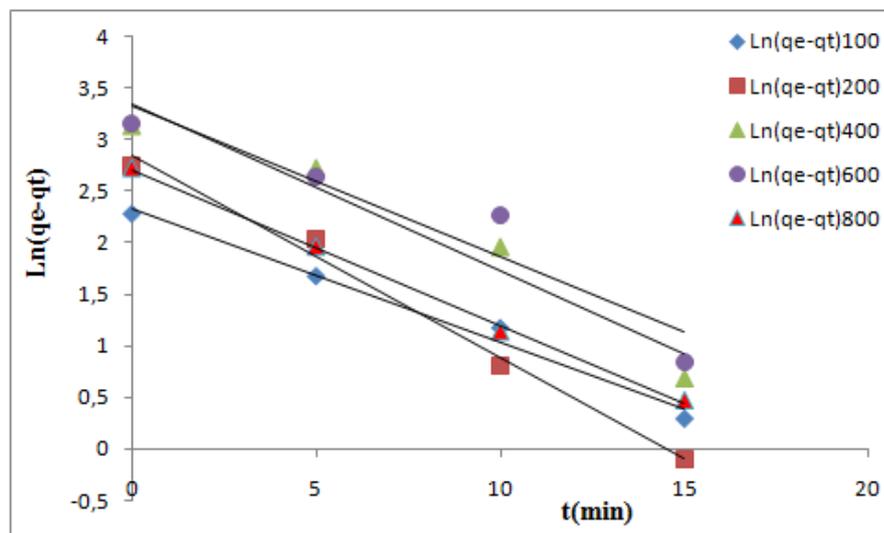
La figure (V. 9) montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre, et les valeurs pour la constante  $k_2$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$  et le paramètre de corrélation  $R^2$  sont montrées dans le tableau V.3.

### Modèle pseudo-premier ordre

La linéarisation des cinétiques de sorption du colorant par l'argile pour différentes concentrations est présentée sur la Figure V.10.

La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre est

$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$  en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ .



**Figure V .10 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre.**

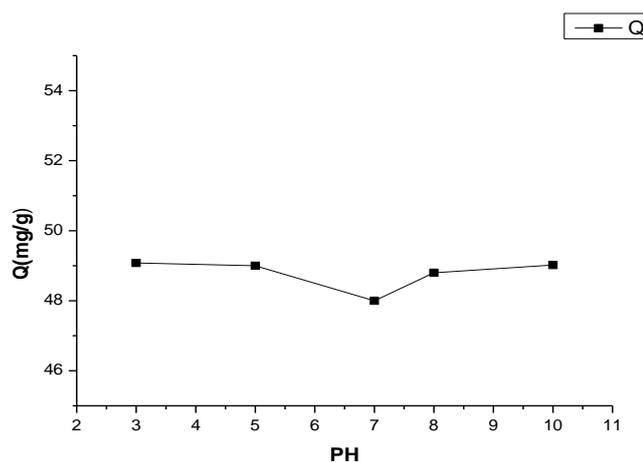
La figure V.10 montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre, et les valeurs pour la constante  $k_2$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$  et le paramètre de corrélation  $R^2$  sont Montrées dans le tableau V.3.

**Tableau V.3: Paramètres cinétiques de pseudo premier et seconde ordre.**

Concentration (mg/l)	Paramètres cinétiques de pseudo premier ordre			Paramètres cinétiques de pseudo second ordre		
	$K_1$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
100	0.129	10.28	0,985	0.029	10.10	0,999
200	0.196	17.17	0,990	0.033	15.83	0,999
400	0.162	28.62	0.946	0.010	24.39	0.998
500	0.155	29.46	0.932	0.010	25.64	0.998
600	0.145	27.72	0.904	0.010	24.39	0.998
800	0.151	15.01	0.998	0.028	15.62	0.999

En générale et d'après les résultats obtenus, on peut conclure que les valeurs des coefficients de corrélations du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre sont très proche de 1 par rapport aux autres modèles. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre.

### b. Effet du pH du milieu



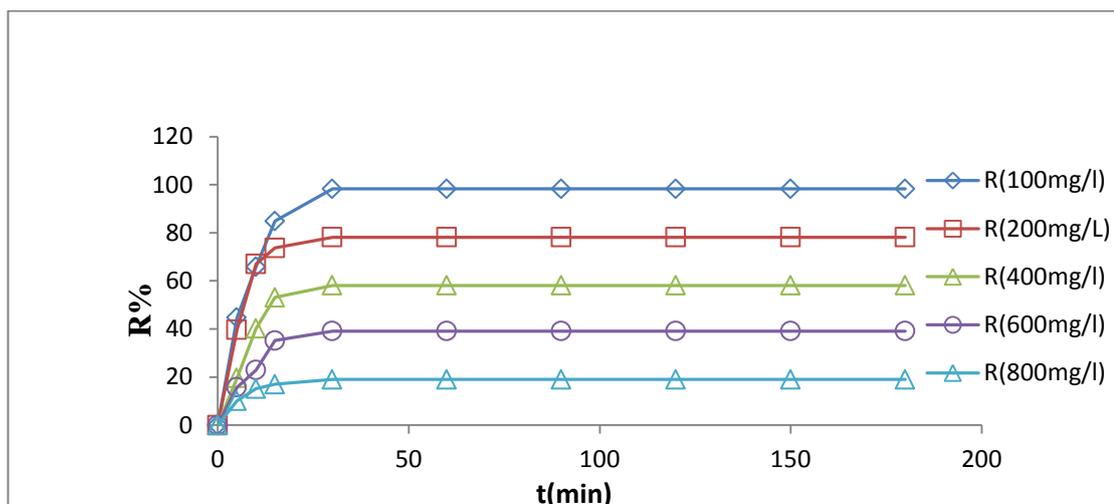
**Figure V .11 : Influence du pH sur l'adsorption.**

On constate d'après la courbe (figure V.11) que la capacité d'adsorption pour ce colorant est au maximum à des pH fortement acides ou basiques (pH= 3, pH =10).

La capacité d'adsorption diminue pour des valeurs de pH neutres (6, 7).

A vu de ces résultats, on a étudié l'adsorption de colorant sur la bentonite sodique à des pH =3

## c. Effet de la concentration initiale



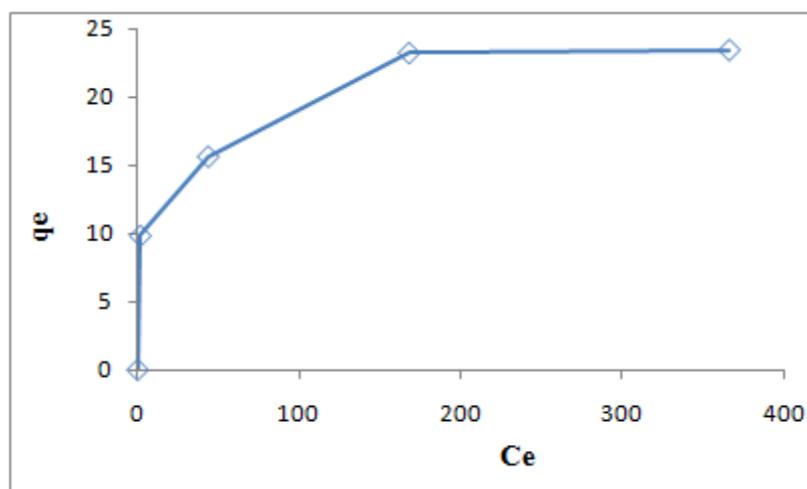
**Figure V .12 : Effet de la concentration initiale du colorant sur le taux d'adsorption.**

L'examen de ces courbes montre que le rendement d'adsorption dépend fortement à la concentration initiale de notre colorant dans le domaine étudié entre 100 et 800 mg/l. Les taux d'adsorption diminuent de 98% à 19% lorsque la concentration initiale augmente.

### i. L'isotherme d'adsorption

La relation spécifique obtenue entre la concentration d'un soluté en solution et son degré d'élimination par un sorbant à température constante est définie comme une isotherme de sorption. L'isotherme de sorption fournit des données physico-chimiques fondamentales afin d'évaluer l'applicabilité d'un procédé de sorption comme une opération unitaire. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté sorbée par unité de masse de sorbant à l'équilibre  $q_e$  et la concentration de soluté en solution à l'équilibre  $C_e$ .

La figure V.13 montre la représentation graphique de  $q_e = f(C_e)$



**Figure V .13 : Isotherme d'adsorption du colorant sur la bentonite-Na.**

La courbe obtenue montre, d'après la classification Giles et coll.

## Chapitre V : Résultats et discussions

L'isotherme du matériau est de **type L**. Cette courbe peut-être mathématiquement décrite par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Plus, le nombre de sites occupés par les molécules de soluté augmente plus l'adsorption de nouvelles molécules est difficile [4].

### ii. Modélisations d'adsorption

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés. Cette étape a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux des isothermes de sorption et de bien préciser les grandeurs que nous pouvons déterminer.

**Model de Langmuir** :  $1/q_e = 1/C_e$

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente par :

$$1/q_e = [(1/q_m \times K_L) \cdot 1/C_e + (1/q_m)]$$

En traçant  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  ; on obtient une droite de pente  $1/K_L q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ .

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption est présentée sur la Figure V.14 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau V.4

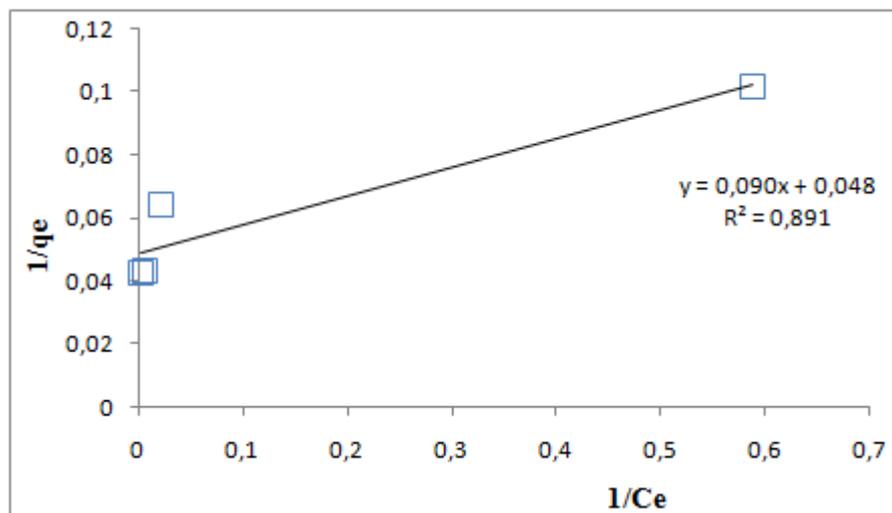


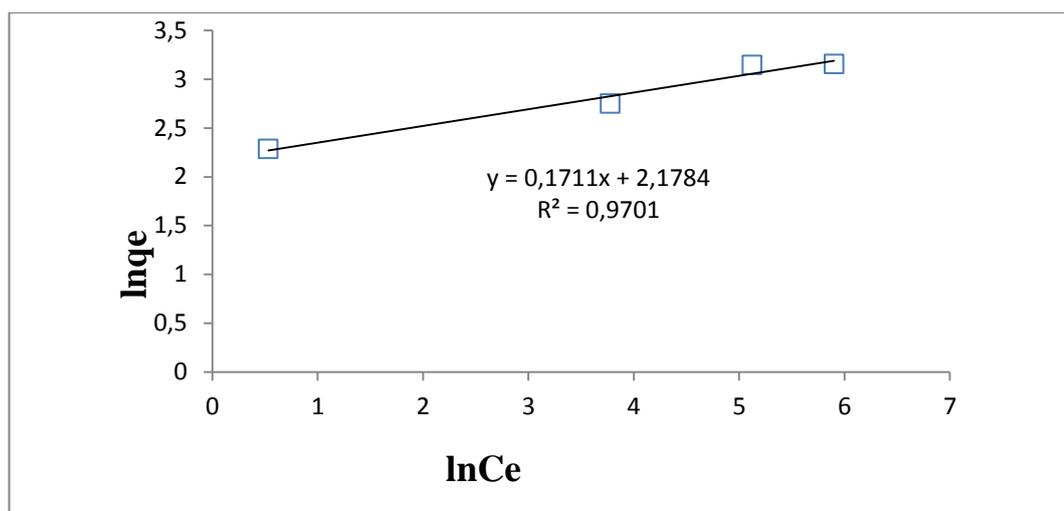
Figure V.14 : Modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption du colorant.

### Model de Freundlich

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\text{Log } q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

Si la variation de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est linéaire, nous devons obtenir une droite de pente égale à  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_F$ . Le tracé de  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  est illustré dans la figure V.15.



**Figure V. 15 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant selon Freundlich.**

Le modèle de Freundlich paraît applicable dans le cas de l'adsorption du méthyle violet sur notre support argileuse, avec un paramètre de corrélation proche de 1 ( $R^2 = 0,97$ ).

La valeur du paramètre  $1/n$  obtenu par le model de Freundlich égale 0,171 est inférieure à 1 et montre bien que les isothermes sont de type L, résultat obtenu expérimentalement montre que le modèle de Freundlich décrit parfaitement le processus d'adsorption de notre polluant.

L'ensemble des résultats des différents modèles d'adsorption sont résumés dans le tableau V.4 Suivant :

**Tableau V .4 : Paramètres des isothermes d'adsorption.**

Paramètres des modèles		
<b>Langmuir</b>	<b><math>K_L</math></b>	1.875
	<b><math>Q_m(mg/g)</math></b>	20.83
	<b><math>R^2</math></b>	0,891
	<b><math>R_L</math></b>	0,516
<b>Freundlich</b>	<b><math>K_f</math></b>	8.828
	<b><math>n</math></b>	5.88
	<b><math>R^2</math></b>	0,970

## Chapitre V : Résultats et discussions

Pour l'isotherme de Langmuir, la constante  $R_L$  nous renseigne sur la qualité de l'adsorption. On remarque que  $0 < R_L < 1$  ce qui confirme que l'adsorption est favorable sur la bentonite-Na.

On remarque aussi que le paramètre « n » du modèle de Freundlich est supérieur à 1 ce qui confirme aussi que l'adsorption est favorable.

Comme montre dans la figure V.16 ci-dessous, les résultats calculés à partir des deux modèles montrent que l'isotherme de Freundlich convient mieux que l'isotherme de Langmuir avec des coefficients de corrélation plus élevés ( $R^2_L = 0,891$ ,  $R^2_F = 0,97$ ).

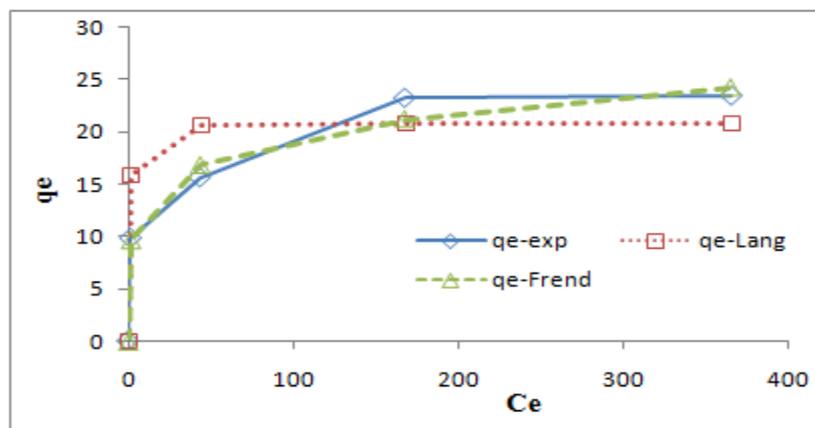


Figure V.16 : comparaison entre les modèles d'adsorption.

### L'effet de la température

En général, de nombreux processus sont affectés par la température. Dans les mêmes conditions, l'influence de température (30-50°C) sur l'efficacité d'élimination MV a été étudiée et les résultats sont montrés sur la figure V .17.

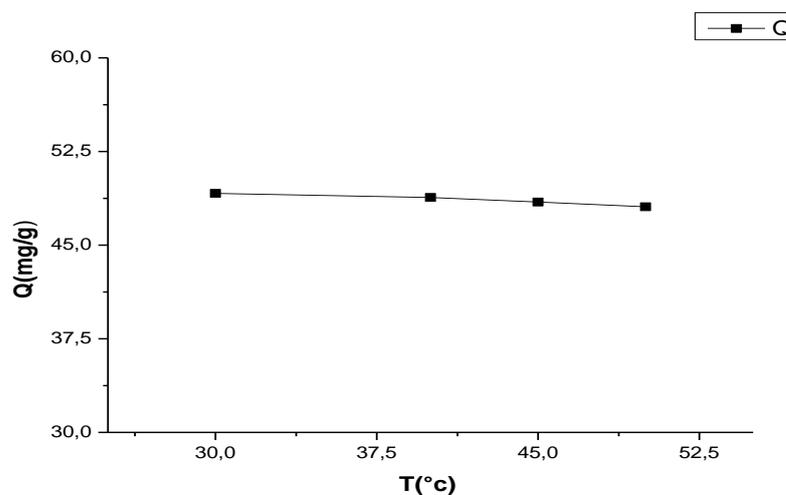
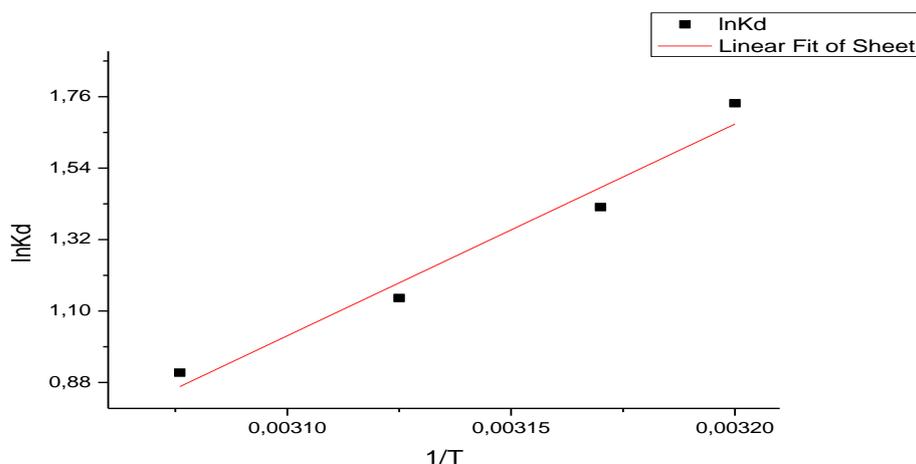


Figure V .17 : l'effet de la température de solution sur la quantité adsorbée du colorant.

## Chapitre V : Résultats et discussions

On remarque que lorsque la température est supérieure à 30°C, on n'a pas d'effet notable sur le processus d'adsorption.



**Figure V. 18 : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant.**

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau V. 5.

**Tableau V. 5 : les paramètres thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  relatif à l'adsorption du MV**

T (°C)	$\Delta G^\circ$ (KJ. mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ. mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J. mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
30	-5.55	54.19	159.46
40	-3.96		
45	-3.16		
50	-2.36		

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du MV sur la bentonite-Na est spontanée [5]. Quel que soit la température, le processus d'adsorption est physisorbé puisque les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont inférieures à 20 KJ/mol [6]. La valeur positive de  $\Delta H$  montre que l'adsorption du colorant est un processus endothermique.

La variation d'entropie ( $\Delta S$ ) est une mesure de désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre [7]. Dans notre cas, La valeur positive de  $\Delta S$  pour les différents adsorbants, indique l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide / liquide durant l'adsorption du colorant.

### Références bibliographiques

- [1] Lakhache S. Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, mémoire de master, Université Dr Moulay Tahar de Saida, 2017.
- [2] Hachelafi. S, Abbou W. Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique, mémoire de master, Université Dr Moulay Tahar de Saida, 2017.
- [3] A. Ramdani « réduction de la salinité des eaux saumâtres sahariennes par rétention des ions fluorures sur des matériaux naturels actifs : comparaison avec les procédés membranaires », thèse de doctorat
- [4] Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 10, 3973- 3993, 1960.
- [5] Lei Yu, Yong-ming lu. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.
- [6] Belaid A. Préparation et caractérisation d'argile modifiée -Application à l'adsorption de colorants, mémoire de master, Adou Bekr Belkaid- Tlemcen, 25 juin 2018.
- [7] ZAHAF F. Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, thèse de Doctorat en sciences, université Mustapha stambouli-Mascara, 2016

### Conclusion Générale

Notre objectif principal dans cette étude est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau composite à base d'argile, et son application dans l'adsorption de colorant méthyle violet.

L'adsorbant à base d'argile a été préparé par l'échange de la bentonite brute purifiée par les ions de sodium et caractérisé par le DRX et IR-TF.

L'analyse par DRX montre l'intensification des raies relatives à la montmorillonite. Et la diminution de la distance basale de l'argile brute à 13.1 Å, confirmant l'élimination et le remplacement de la phase cristalline par les ions de Na<sup>+</sup>.

L'analyse par IR-TF montre l'absence de pics de quartz, La présence d'une bande centrée à 1042 cm<sup>-1</sup> de Si-O et deux bandes d'absorption caractérisent le groupement (OH).

L'adsorption de MV par la bentonite-Na a été effectuée en fonction du temps, pH, concentration initiale de colorant et la température.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- La cinétique d'adsorption est rapide
- La modélisation de la cinétique d'adsorption pour le colorant a révélé sa conformité au modèle pseudo-second ordre.
- L'adsorption est meilleure à pH=3 pour l'argile sodée.
- Une masse de 0.5g d'adsorbants est suffisante pour une bonne efficacité d'adsorption.
- Le taux d'élimination du MV augmente avec la diminution de la concentration initiale.
- Les isothermes d'adsorption de colorant MV sur bentonite se décrivent de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich.
- La modélisation de l'adsorption montre qu'elle est de type L d'après la classification de Giles et al. Les valeurs positives  $\Delta H$  indiquent que l'adsorption est endothermique. Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent des systèmes d'adsorbant-adsorbant beaucoup plus désordonnés. Les valeurs négatives de  $\Delta G$  impliquent la spontanéité du processus de physisorption.

Il ressort de ces résultats expérimentaux que l'argile algérienne est un matériau naturel efficace pour la décoloration d'une solution synthétique de ce polluant organique : le MV, présent largement dans les effluents industriels.

---

---

## Annexe 1

### Les techniques d'analyses

#### 1. Diffraction des rayons X (DRX) :

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux entre les feuillets, et par conséquent la hauteur du pilier intercalé.

L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'inter-distance réticulaire « d » d'un cristal ou des feuillets d'argile et l'angle d'incidence du faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :

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

$\lambda$  = Longueur d'onde de la source

d = Espacement entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin

$\theta$  = Angle entre le faisceau incident et le réseau de plans

n = Ordre de diffraction

#### 2. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF) :

Cette méthode d'analyse est considérée comme une technique complémentaire de la diffraction des rayons X. Elle peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure ainsi que sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre argile.

Le principe consiste en la connaissance de la position des bandes des groupements caractéristiques, par l'étude des vibrations du réseau et des espèces formant les piliers après pontage.

#### 3. Le spectrophotomètre UV-Visible :

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer Lambert :

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon.C.L$$

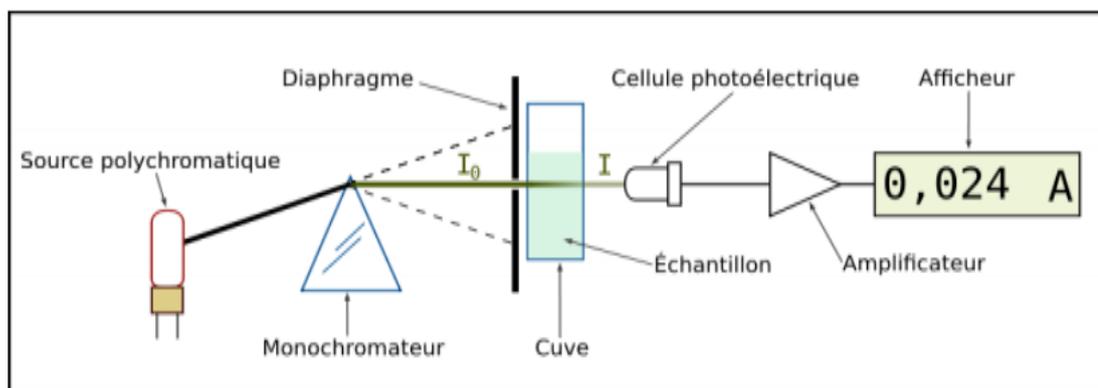
$I_0$  : intensité de lumière entrante.

$I$  : intensité de lumière sortante.

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire.

$L$  : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillon (cm).

$C$  : concentration de la solution (mol/l)



**Figure : principe du spectrophotomètre UV-Visible.**

### Annexe 2

#### Équation de diffuse interarticulaire

Pour  $C=100\text{mg/l}$ ,  $y = 2.447x - 1.047$ ,  $R^2 = 0.998$

Pour  $C=200\text{mg/l}$ ,  $y = 8.221x - 1.077$ ,  $R^2 = 0.933$

Pour  $C=400\text{mg/l}$ ,  $y = 8.221x - 10.35$ ,  $R^2 = 0.996$

Pour  $C=600\text{mg/l}$ ,  $y = 7.025x - 6.950$ ,  $R^2 = 0.949$

Pour  $C=800\text{mg/l}$ ,  $y = 3.418x + 0.687$ ,  $R^2 = 0.968$

#### Pseudo-premier ordre

$C (100\text{mg/l})$ ,  $R_1 = 0,985$ ,  $y = -0,129x + 2,330$

$C(200\text{mg/l})$ ,  $R_1 = 0,990$ ,  $y = -0,196x + 2,843$

$C(400\text{mg/l})$ ,  $R_1 = 0,946$ ,  $y = -0,162x + 3,354$

$C(600\text{mg/l})$ ,  $R_1 = 0,904$ ,  $y = -0,145x + 3,322$

$C(800\text{mg/l})$ ,  $R_1 = 0,998$ ,  $y = -0,151x + 2,709$

### **Pseudo-second ordre**

C(100mg/l),  $R^2 = 0,999$ ,  $y = 0,099x+0,339$

C(200mg/l),  $R^2 = 0,999$ ,  $y = 0,063x+0,120$

C(400mg/l),  $R^2 = 0,998$ ,  $y = 0,041x+0,171$

C(600mg/l),  $R^2 = 0,998$ ,  $y = 0,041x+0,174$

C(800mg/l),  $R^2 = 0,999$ ,  $y = 0,064x+0,144$