



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie

Département de Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
de Master académique en

Filière : **Industries Pétrochimiques**

Spécialité : **Génie de raffinage**

Présentée par : **Mouderes Rania**

**Hallouz Saada**

*Thème*

---

## **Utilisation d'une argile naturelle et modifiée sur un polluant organique.**

---

Soutenu le, .....

**Devant le Jury :**

Belhocine Mohamed	Président	M.C.A.	CU-Tissemsilt
Bidaoui Mourad	Encadreur	M.C.A.	CU-Tissemsilt
Boukanon Meriem Karima	Examinatrice	M.A.A.	CU-Tissemsilt
Kaas Sid Ahmed	Examineur	M.A.A.	CU-Tissemsilt

**Année universitaire : 2019-2020**



## **Remerciements**

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre dieu,  
notre créateur, pour le courage et la patience qu'il nous a donné  
pour accomplir ce travail.*

*Nous remercions très sincèrement le président de jury et les  
membres de jury ayant acceptés d'évaluer ce travail.*

*Nous remercions notre encadreur Mr Mourad BIDAOUI pour  
ses orientations ses conseils, sa disponibilité à tous  
épreuve, pour sa gentillesse et sa patience, ses remarques fructueuses. Tout notre  
respect et notre gratitude, merci.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude et nos remerciements  
à nos professeurs pour la qualité de l'enseignant qu'ils nous ont  
prodigué au cours de ces cinq années passées au centre universitaire de Tissemsilt.*

*Nous remercions tout particulièrement le personnel du  
Laboratoire de centre Universitaire Tissemsilt.*

*Nous remercions tous nos collègues de la promotion Génie de raffinage.*

*Nos derniers remerciements et qui ne sont pas les moindres,  
vont à tous ceux qui ont contribué  
de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.*

**Rania et Saada**





## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes parents : **Ahmed et Khadra***

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de  
l'amour dont ils ne cessent de me combler que  
Dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A ceux que j'aime beaucoup et qui m'ont soutenue durant  
toute ma vie mes frères : **Abdelatif, Bilel et Yacine.***

*Sans oublier mes grands-parents ainsi que toute  
ma chère famille (**Mouderes, Kasdi**) et mes amis.*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près  
ou de loin pour que ce travail soit possible.*

*Je vous dis merci*

***Rania***



## *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A ma chère mère pour m'avoir mis au monde et  
pour m'avoir accompagné tout le long de ma vie.*

*A mes frères : slimane, mokhtare et nourddine.*

*A toute ma famille.*

*A toutes les personnes que je porte dans le cœur ;  
ma chère sœur Ahlam.*

*saada*

## **Résumé :**

L'objectif de notre travail est d'étudier l'élimination d'un méthyle violet sur la montmorillonite naturelle de gisement de Maghnia, par la technique d'adsorption. Les essais d'adsorption ont permis de suivre l'évolution des rendements d'élimination de méthyle violet en fonction de la variation du temps de contact et l'effet du pH.

Les résultats expérimentaux ont montré que la montmorillonite présente des caractéristiques d'adsorption favorables à l'élimination de ce colorant, le rendement optimal d'élimination de méthyle violet est obtenu pendant un temps d'équilibre de 20min avec un pH=3. D'après les coefficients de corrélation, La cinétique d'adsorption du colorant suit le modèle de pseudo second ordre.

Les résultats obtenus nous permettent de connaître l'importance d'utiliser de l'argile locale pour éliminer les polluants organiques dans l'eau, avec une technique économique.

**Mot clé :** montmorillonite naturelle, adsorption, colorant méthyle violet.

## **Abstract:**

The objective of our work is to study the elimination of a methyl violet on the natural montmorillonite from the Maghnia deposit, by the adsorption technique. The adsorption tests have made it possible to follow the evolution of the removal yields of methyl violet as a function of the variation in contact time and the effect of pH

The experimental results have shown that montmorillonite exhibits absorption characteristics favorable to the elimination of this dye, the optimum efficiency of methyl violet elimination is obtained during an equilibrium time of 20 min with a pH =3. According to the correlation coefficients, the adsorption kinetics of the dye follow the pseudo-second order model.

The results obtained allow us to know the importance of using local clay to eliminate organic pollutants in water, with an economical technique.

**Keyword:** natural montmorillonite, adsorption, methyl violet dye.

## الملخص

الهدف من عملنا هو دراسة إزالة الميثيل البنفسجي على المونتموريلونيت الطبيعي من رواسب مغنية، عن طريق تقنية الامتزاز. جعلت اختبارات الامتزاز من الممكن متابعة تطور إنتاجية إزالة الميثيل البنفسجي كدالة للتباين في وقت التلامس وتأثير درجة الحموضة.

أظهرت النتائج التجريبية أن المونتموريلونيت يظهر خصائص الامتزاز مواتية للتخلص من هذه الصبغة، ويتم الحصول على الكفاءة المثلى للتخلص من الميثيل البنفسجي خلال فترة توازن تبلغ 20 دقيقة مع درجة حموضة=3. وفقاً لمعاملات الارتباط، تتبع حركية الامتزاز للصبغة نموذج الترتيب الثاني.

نتيح لنا النتائج التي تم الحصول عليها معرفة أهمية استخدام الطين المحلي للتخلص من الملوثات العضوية في المياه بتقنية اقتصادية.

**الكلمات الرئيسية:** المونتموريلونيت الطبيعي، الامتزاز، صبغة الميثيل البنفسجي

# Table des matières

Abréviations et symboles utilisés

Liste des figures

Liste des tableaux

<b>Introduction Générale</b> .....	1
Références bibliographie .....	3
<b>Chapitre I : Généralités sur les argiles</b> .....	4
I.1 Introduction .....	4
I.2 l'origine et la formation des argiles .....	4
I.3 L'argile.....	5
I.3.1 L'argile en tant que des roches argileuses .....	5
I.3.2 L'argile en tant que minéraux argileux .....	5
I.4. Les mécanismes de genèse des argiles.....	6
I.4.1 La néoformation ou anthigenèse .....	6
I.4.2 L'héritage.....	6
I.4.3 Les transformations Les minéraux néoformés ou hérités .....	6
I.5 La structure de l'argile .....	7
I.5.1 La couche tétraédrique .....	8
I.5.2 La couche octaédrique .....	9
I.6 la classification des argiles.....	9
I.6.1 Selon les types de minéraux argileux.....	10
I.6.2 Principaux groupes d'argiles.....	11
I.6.2.1 Kaolin .....	11
I.6.2.2 Montmorillonite.....	12
I.6.2.3 Bentonite.....	13
I.6.2.4 Smectites.....	13
I.6.2.5 Illites .....	14
I.6.3. Selon la Couleur d'argile .....	15
I.6.3.1 Les argiles vertes .....	15
I.6.3.2 Blanche .....	15
I.6.3.3 Rose .....	15
I.6.3.4 Rouge.....	16
I.6.3.5 Jaune .....	16
I.7 Propriétés physicochimiques des argiles.....	16
I.7.1 Adsorption.....	16
I.7.2 Capacité d'échange cationique (CEC) .....	16

I.7.3	L'hydratation et le gonflement.....	17
I.7.4	Charge des surfaces argileuses.....	17
I.7.5	Propriété colloïdale .....	18
I.7.6	Surface spécifique .....	18
I.7.7	Plasticité des argiles .....	18
I.8	Les montmorillonites .....	18
I.8.1	Origine de bentonite.....	19
I.8.2	Formule chimique de la montmorillonite.....	19
I.8.3	La structure de la Montmorillonite .....	20
I.8.4	Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite.....	19
I.8.4.1	Feuillet.....	21
I.8.4.2	La particule primaire .....	21
I.8.4.3	L'agrégat.....	21
I.8.5	Les propriétés physiques-chimiques de la montmorillonite.....	22
I.8.4.1	Le gonflement.....	22
I.8.4.2	La surface spécifique .....	22
I.8.4.3	La capacité d'échange cationique .....	22
I.8.6	application des montmorillonites .....	23
I.9	L'argile dans l'industrie du pétrole .....	23
I.9.1	Boue de forage .....	23
I.9.2	Décoloration.....	23
I.9.3	Catalyse.....	24
	Références bibliographie .....	25

<b>Chapitre II : L'adsorption.....</b>		
II.1	Introduction.....	28
II.2	Définition.....	28
II.3	Types d'adsorption .....	29
II.3.1	Adsorption physique (physorption) .....	29
II.3.2	Adsorption chimique (chimisorption) .....	29
II.4.	Principaux adsorbants .....	29
II.5	Description ou mécanisme d'adsorption.....	30
II.6	Cinétique d'adsorption.....	31
II.6.1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	31
II.6.2	Modèle de la cinétique du deuxième ordre .....	32
II.6.3	Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire.....	32
II.7	Isotherme d'adsorption .....	33
II.7.1	Classification des isothermes d'adsorption .....	34
II.8	Modèles isothermes .....	34

II.8.1	Modèle de Langmuir .....	35
II.8.2	Modèle de Freundlich .....	36
II.9	Etude thermodynamique .....	36
II.10	Paramètres influençant l'adsorption .....	37
II.11	Exemples d'applications industrielles de l'adsorption .....	37
	Références bibliographiques .....	38
<b>Chapitre III</b>	<b>: Les Colorants</b> .....	
III.1	Introduction .....	40
III.2	Définition.....	40
III.3	Utilisation et application des colorants.....	41
III.4	Classification des colorants .....	41
III.4.1	Classification chimique des colorants .....	42
III.4.2	Classification tinctoriale .....	44
III.5	Impact des colorants sur l'environnement et la santé humaine ; sur l'eau .....	47
	Références bibliographie .....	49
<b>Chapitre IV</b>	<b>: Méthodes et Matériels</b> .....	
IV.1	Introduction .....	50
IV.2	Matériels.....	50
IV.4.1	Produits .....	50
IV.4.2.1	Matériel de base.....	51
IV.4.2.2	Appareillages.....	52
IV.3	Méthodes .....	53
IV.4.1	Préparation de solution mère .....	53
IV.4.2	Adsorption de méthyle violet par un adsorbant .....	54
IV.4.2.1	Cinétique d'adsorption .....	54
IV.4.2.2	Effet du pH.....	55
	Références bibliographie .....	56
<b>Chapitre V</b>	<b>: Résultats et discussions</b> .....	
V.1	introduction.....	57
V.2	Vérification de la loi de Beer-Lambert .....	58
V.3	Adsorption de MV par un adsorbant .....	58
V.3.1	Cinétique d'adsorption.....	58
	Références bibliographie .....	65
	Conclusion Générale .....	66

## Abréviations et symboles utilisés

<b>Å</b>	Angströms.
<b>CE</b>	Les cations échangeable.
<b>Ce</b>	Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l).
<b>CEC</b>	Capacité d'échange cationique
<b>Ci</b>	Concentration initiale de soluté en (mg/l).
<b><math>\Delta H^\circ</math></b>	Représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface absorbante. 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.
<b><math>\Delta G^\circ</math></b>	Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de $\Delta G^\circ$ signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.
<b>K</b>	Constante de Langmuir (l/mg).
<b>K1</b>	Constante de vitesse de premier ordre(min <sup>-2</sup> )
<b>m</b>	Masse d'adsorbant en gramme (g).
<b>meq/100g</b>	Milliéquivalents pour 100 grammes d'argile.
<b>nm</b>	Nanomètre.
<b>pH</b>	Potentiel d'Hydrogène.
<b>Qe</b>	La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
<b>qe</b>	Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).
<b>qm</b>	Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono-moléculaire (mg/g).
<b>Qt</b>	Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).
<b>R</b>	Représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents cations divalents. R% pourcentage d'adsorption

<b>RL</b>	Facteur de séparation.
<b><math>\Delta S</math></b>	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.
<b>T-O</b>	Deux Couches Tétraédriques et Couche Octaédrique.
<b>T-O-T</b>	Deux Couches Tétraédriques et Couche Octaédrique.
<b>T</b>	La température de la réaction en °k.
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	Micromètre.
<b>V</b>	Volume du soluté en litre (L).

## Liste des figures

Figure I.1	Processus de formation de l'argile.....	4
Figure I.2	Occurrence des minéraux argileux dans les sols en fonction du climat Photographies au microscope électronique à balayage des argiles .....	5
Figure I.3	Structure d'une argile .....	8
Figure I.4	Tétraèdre .....	8
Figure I.5	Schéma de la couche tétraédrique limitée à une cavité hexagonale (repéré en gris)..	9
Figure I.6	Octaèdre .....	9
Figure I.7	Argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite .....	10
Figure I.8	(a) : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (b) : Représentation d'une laquette de kaolinite.....	11
Figure I.9	(a) : Modèle schématique de la couche kaolinite ;(b) : Composition chimique de la kaolinite ; (c) : Propriétés de la kaolinite.....	11
Figure I.10	(a) Modèle structural d'une smectite ; (b) : Composition chimique d'une smectite ; (c) : Propriété d'une smectite .....	14
Figure I.11	(a) : Modèle structural d'une illite ; (b) : Composition chimique d'une illite ; c) : Propriété d'une illite .....	15
Figure I.12	Echantillon de Montmorillonite.....	19
Figure I.13	Structure de la Montmorillonite .....	20
Figure I.14	Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite .....	20
Figure I.15	Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unite interstratifiée ...	21
Figure I.16	Régénération schématique et augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable .....	22
Figure II.1	Le phénomène d'adsorption .....	28
Figure II.2	Description du mécanisme d'adsorption .....	31
Figure II.3	Les quatre types d'isothermes .....	34
Figure III.1	Molécule d'un colorant azoïque.....	42
Figure III.2	Structure du colorant triphénylméthane .....	43
Figure III.3	Molécule d'un colorant anthraquinonique .....	43
Figure III.4	Structure d'un colorant nitros .....	44
Figure III.5	Structure moléculaire d'un colorant xanthène .....	44
Figure IV.1	Poudre de colorant MV.....	50
Figure IV.2	Structure de la molécule du MV .....	51
Figure IV.3	Un spectrophotomètre JENWAY 7305 .....	52
Figure IV.4	La solution mère d'un colorant de MV .....	53
Figure IV.5	les solutions de colorant MV préparés.....	54

Figure V.1	La densité optique pour déférente concentration des solutions de MV .....	57
Figure V.2	Cinétique d'adsorption de colorant sur la montmorillonite .....	58
Figure V.3	Courbe illustré le modèle cinétique du premier ordre.....	59
Figure V.4	Courbe illustrant le modèle cinétique du pseudo-second ordre .....	60
Figure V.5	Courbe illustre la cinétique selon les différents modèles cinétiques .....	61
Figure V.6	Courbe illustrant le modèles cinétiques d'Elovich .....	62
Figure V.7	Courbe illustrant le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire.....	62
Figure V.8	Effet du pH sur l'adsorption de B2 sur la Montmorillonite .....	63

## Liste des tableaux

Tableau I.1	Occurrence des minéraux argileux dans les sols en fonction du climat.....	6
Tableau I.2	Éléments communs dans la croûte terrestre et le rayon ionique .....	7
Tableau I.3	Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques .....	17
Tableau II.1	Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique.....	29
Tableau II.2	Signification du facteur de séparation RL .....	35
Tableau III.1	Les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissants.....	41
Tableau III.2	Les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissants.....	45
Tableau IV.1	Les propriétés de colorant méthyle violet .....	51
Tableau V.1	Étalonnage de colorant MV .....	57
Tableau V.2	Les valeurs d'étude cinétique .....	58
Tableau V.3	Paramètres cinétiques de pseudo premier ordre pour l'adsorption B2 sur la Montmorillonite.....	59
Tableau V.4	Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l'adsorption B2 sur la Montmorillonite.....	60
Tableau V.5	Paramètres cinétiques du modèle d'Elovich.....	62
Tableau V.6	Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire.....	63

*Introduction  
générale*

## **Introduction générale :**

Depuis longtemps, l'homme a causé de nombreux dommages à l'environnement, intentionnellement et non, pour satisfaire ses besoins sans se rendre compte que ses actions peuvent nuire à la terre, l'eau, l'air, la mer et aux êtres vivants (animaux et plantes) et à l'homme lui-même.

Le mode de vie moderne et l'activité humaine sont les principales raisons de la pollution environnementale, parmi les nombreuses sources de pollution, les rejets industriels qui ont fait l'objet d'une attention toute particulière. En raison de leur persistance.

Les produits chimiques tels que les phénols, les pesticides, les colorants et d'autres substances toxiques représentent un danger sur l'environnement.

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. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemple la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques. Pour leurs majorités, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux. [1]

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. [2]

L'élimination de la couleur est devenue un sujet scientifique très important, puisque lors de leurs dégradations biologiques, les colorants produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Parmi toutes les méthodes de décontamination envisageables ; les procédés d'adsorption sont l'une des techniques les plus répandues. Le principe de ce type de réaction qui est l'adsorption consiste à piéger les polluants par un adsorbant efficace.[3]

Cependant, les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles et les bentonites et d'autres matériaux adsorbants comme les matériaux phosphatés qui peuvent être une bonne alternative pour la résorption des colorants et des adjuvants organiques. [4]

De toutes les possibilités, le processus d'adsorption avec les argiles peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature. [5]

Dans cette étude nous avons utilisé comme un adsorbant la Montmorillonite (argile type 2 :1 famille de smectites) issu du gisement de Maghnia dans la wilaya de Tlemcen, Algérie.

C'est dans ce contexte générale que se propose cette étude ayant pour objectif principal l'étude de la possibilité d'utiliser la Montmorillonite comme un adsorbant pour éliminer le polluant organique (colorant de Méthyle Violet) à partir d'une solution aqueuse.

Ce manuscrit est composé en deux parties :

**I. Etude bibliographie** : Elle contient de trois chapitres :

— • **Chapitre I** : Ce chapitre présente une étude bibliographique sur l'argile, sa structure, sa classification, ses propriétés physico-chimiques, et les caractéristiques de la Montmorillonite.

— • **Chapitre II** : Notions théoriques sur l'adsorption, principe et isothermes d'adsorption.

— • **Chapitre III** : Généralité sur les colorants.

**II. Partie expérimentale** : Elle contient de deux chapitres :

— • **Chapitre IV** : ce chapitre représente les matériels et les méthodes qui sont utilisées lors de cette étude dans le laboratoire.

— • **Chapitre V** : ce chapitre concerne une discussion de nos résultats Enfin, une conclusion générale synthétisant les résultats obtenus.

## Références bibliographiques

- [1] BENAÏSSA Akila 2010/2011 Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, thèse du doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine, p 10,15,36.
- [2] Meroufel B.2015 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.
- [3] DALI YOUCEF, L. (2012) Purification et caractérisation de l'attapulgite Algérienne. Application à l'adsorption du bleu Méthylène. Diplôme de magistère, Université d'Oran
- [4] N. Oubagha. (2011) Décantation des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Tizi-Ouzou.
- [5] F. Sylla. (2004). Caractérisation de trois échantillons d'argile en provenance de Djenné et du pays Dogon. Mémoire de DEA Université de Bamako 1- 33.

# *Etude bibliographique*

*Chapitre I*  
*Généralités sur*  
*Les argiles*

## I.1. Introduction

Depuis la nuit des temps, l'homme a utilisé l'argile (clay) comme matière première dans sa vie quotidienne pour répondre à ses besoins dans divers domaines, notamment : l'industrie du papier, l'industrie de la céramique, l'industrie minière, l'industrie de bâtiment et l'industrie pétrolière, au fil du temps, les facteurs d'érosion ont conduit à la décomposition de certains types de minéraux silicatés, ce qui a permis la formation d'argile, alors l'argile est une substance du sol.

## I.2. L'origine et la formation des argiles

Toutes les argiles sont le produit de la décomposition de certaines roches, dont le feldspar est le plus typique, bien que la variété de ces roches soit extrêmement grande. Toutes ces roches sont composées de silice, d'alumine et d'une base telle que la chaux, la soude ou la potasse : la silice et l'alumine étant combinées de manière à former un acide (appelé acide alumino-silicique), qui à son tour est combiné avec la base pour former le feldspar ou autre roche. Des recherches approfondies ont montré que ce n'est qu'à partir de roches d'alumino-silicate que des argiles peuvent être produites [1]. **la figure I.1**

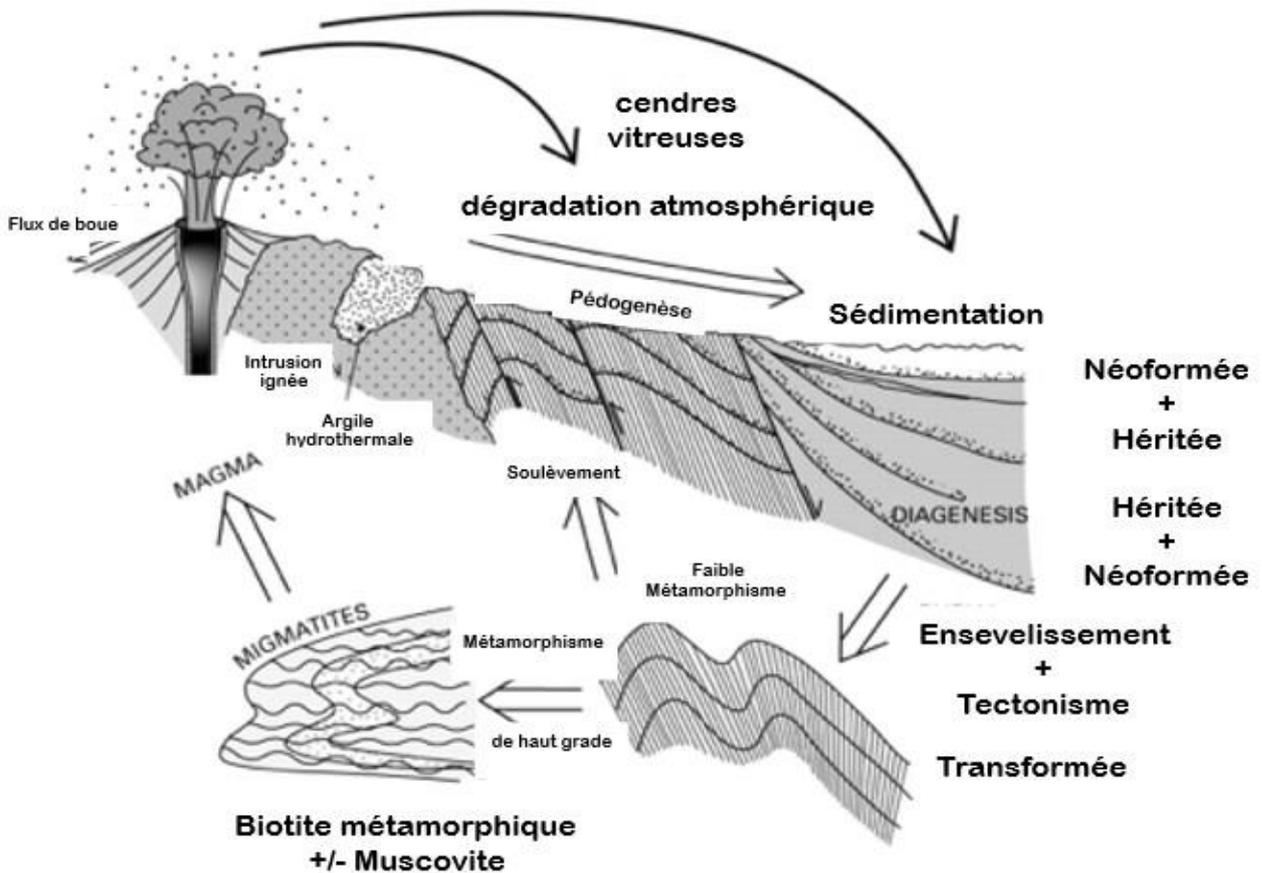


Figure I.1 - Processus de formation de l'argile [2]

### I.3. L'argile

Le terme d'argile tire son origine du mot latin « argilla » ; dans les œuvres de PLINE L'ANCIEN, à côté d'« argilla » on rencontre également celui de « marga » d'où dérive le nom de marne ou margne. Du grec « argos » blanc ou plutôt de « argilos » matière blanche, dont parle le philosophe THÉOPHRASTE.[3] la figure I.2

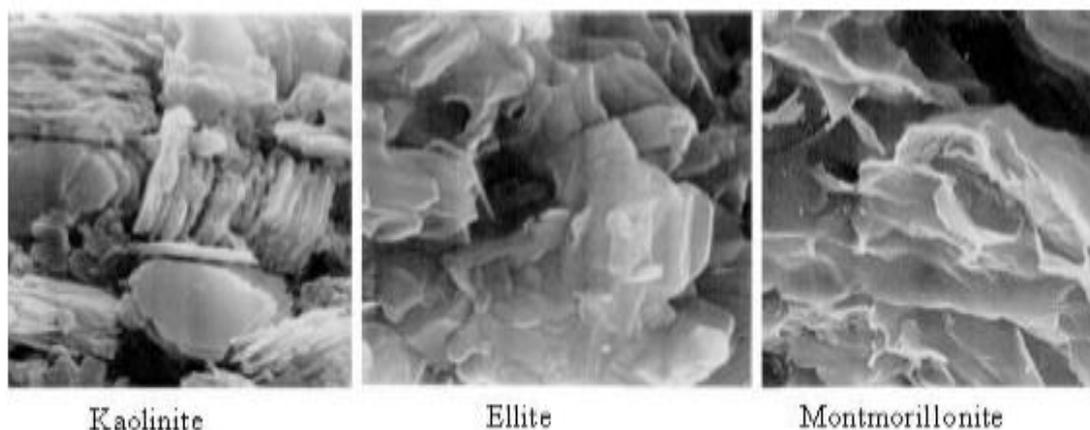


Figure I.2 : Occurrence des minéraux argileux dans les sols en fonction du climat Photographies au microscope électronique à balayage des argiles [4]

#### I.3.1. L'argile en tant que des roches argileuses

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines, souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes, les argiles bitumeuses. Le terme argile désigne aussi un domaine granulométrique comprenant une proportion élevée des particules minérales (plus de 50), dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ). [5]

#### I.3.2. L'argile en tant que minéraux argileux

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux au groupe des phyllosilicates. Les minéraux argileux sont formés par l'empilement de feuillets, eux même constitués d'un empilement de couches planes infinies caractérisées par l'équidistance basale  $d$  est la somme des épaisseurs du feuillet et de l'inter feuillet et constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. La structure de base des phyllosilicates comme de tous les silicates est l'ion  $\text{SiO}_4^{4-}$ , où le silicium est tétra coordonné par rapport à l'oxygène. L'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  peut être éventuellement tétra coordonné, jouant ainsi le même rôle que  $\text{Si}^{4+}$  ; mais Il est le plus souvent le centre d'un octaèdre et est alors hexa coordonné. [6]

## I.4. Les mécanismes de genèse des argiles

La genèse des argiles peut être exprimée en trois principaux mécanismes.

### I.4.1. La néoformation ou anthigenèse

Les minéraux argileux sont nés par combinaison des ions présents dans les solutions. Ils sont caractéristiques du milieu qui leur a donné naissance.

### I.4.2. L'héritage

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification), soit être transportées sur de longues distances et accumulées dans un autre endroit (ex : argiles des fonds océaniques).

### I.4.3. Les transformations Les minéraux néoformés ou hérités

Peuvent évoluer pour prendre un nouveau statut en équilibre avec le nouveau milieu. On distingue les transformations par dégradation (soustraction d'ions) et par aggradation (par fixation d'ions supplémentaires) ou par recristallisation. Ces transformations ont lieu aussi bien au cours de l'altération que de la diagénèse. Les argiles ne se trouvent pas dans les zones profondes de l'écorce terrestre. Ce sont des silicates caractéristiques des zones plus superficielles qui sont en nombres de trois :

- La zone d'altération météorique qui est celles des altérations et des sols.
- La zone de sédimentation lacustre ou marine.
- La zone de diagenèse [7]

**Tableau I.1 - Occurrence des minéraux argileux dans les sols en fonction du climat [8]**

Climat	Origine des argiles	Minéraux fréquents
Glaciaire	Héritage	Illite, Chlorite,
Boréal tempéré	Héritage, transformation	Vermiculite interstratifiés, Smectites,
Méditerranéen subtropical	Héritage, transformation, Néoformation	Illite, Chlorites Smectites ...
Désertique	Héritage	Illite, chlorite, ...
Equatorial	Néoformation	Gibbsite, kaolinite, ...

**I**  
**.5.**  
**La**  
**str**  
**uct**  
**ure**  
**de**  
**l'ar**  
**gile**

Les propriétés qui déterminent la composition d'un minéral découlent de sa fondation chimique, de l'arrangement géométrique des atomes et des ions et des forces électriques qui les lient ensemble (1). Étant donné qu'il y a huit éléments qui constituent plus de 99% de la croûte terrestre (tableau I.2) leur inclusion dans la composition élémentaire des minéraux du sol est compréhensible, mais la prévalence du silicium et de l'oxygène dans la structure du phyllosilicate est logique.[9]

**Tableau I.2 – Éléments communs dans la croûte terrestre et le rayon ionique [10]**

Élément	Moyenne crustale (g kg <sup>-1</sup> )	Rayon ionique (nm)	Volume (%)
O <sub>2</sub>	466.0	0.140	89.84
Si <sup>4+</sup>	277.2	0.039	2.37
Al <sup>3+</sup>	81.3	0.051	1.24
Fe <sup>2+</sup>	50.0	0.074	0.79
Mg <sup>2+</sup>	20.9	0.066	0.60
Ca <sup>2+</sup>	36.3	0.099	1.39
Na <sup>2+</sup>	28.3	0.097	1.84
K <sup>+</sup>	25.9	0.133	1.84

Le composé principal des roches argileuses est la maille élémentaire. L'argile est organisée selon quatre niveaux. La maille se répète de façon périodique pour former un réseau ou couche tétraédrique d'atomes. Une combinaison de couches est appelée feuillet, un empilement de feuillets forme un cristal [11].la figure I.3

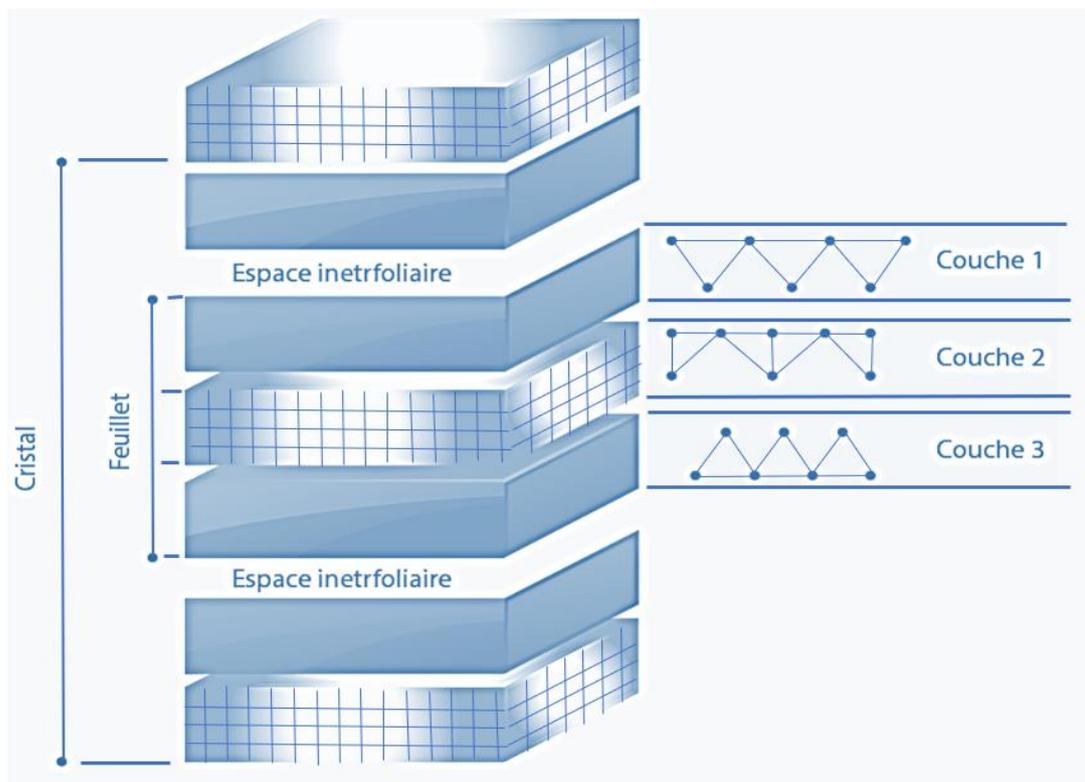


Figure I.3 : Structure d'une argile

### I.5.1. La couche tétraédrique :

Les tétraèdres s'associent pour donner une « couche tétraédrique » plane (figure I.4) comprenant dans son épaisseur trois plans d'ions (respectivement  $O^{2-}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $O^{2-}$ ). Cet arrangement conduit à une symétrie plane hexagonale qui se caractérise par l'existence d'une zone basale vide d'ions nommée « cavité hexagonale » et qui a une importance fondamentale dans les propriétés des argiles. [12] la figure I.4

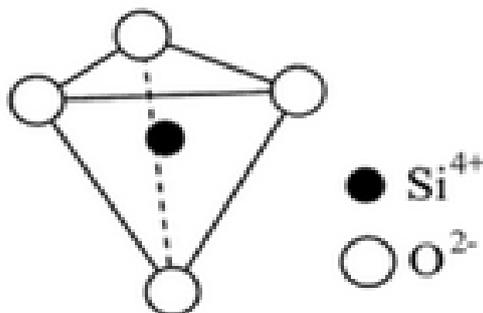
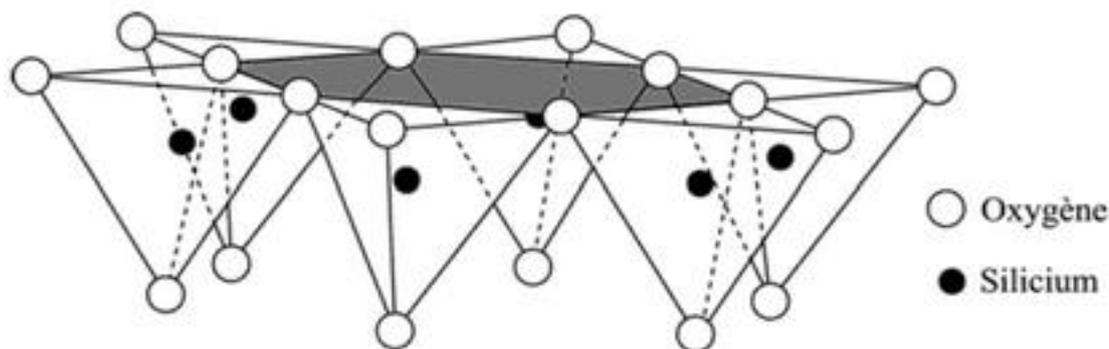


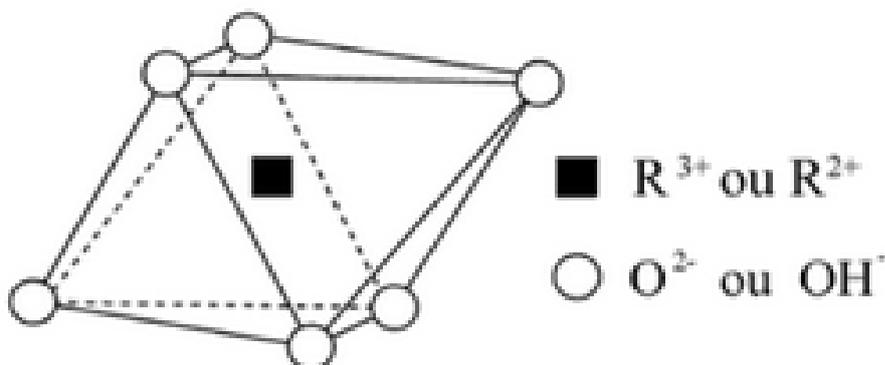
Figure I.4 : Tétraèdre [12]



**Figure I.5 : Schéma de la couche tétraédrique limitée à une cavité hexagonale (repéré en gris)**  
[12]

### I.5.2. La couche octaédrique :

Sur le même principe, les octaèdres s'associent pour former une « couche octaédrique » (figure I.6) comprenant également dans son épaisseur trois plans d'ions ( $O^{2-}$  ou  $OH^-$ ,  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$   $O^{2-}$  ou  $OH^-$ ). [12] la figure I.6



**Figure I.6 : Octaèdre** [12]

En combinant les deux couches ensemble, il en résulte la formation des phyllosilicates.

### I.6. La classification des argiles :

Différentes classifications des phyllosilicates été proposées. La première se base uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième prend en compte la localisation des substituant, leurs distributions et le type des cations compensateurs et la troisième sur la couleur. [13]

**I.6.1. Selon les types de minéraux argileux :**

—**Minéraux à 7 Å<sup>o</sup> : (kaolinite, Halloysite...)**

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 7 Å<sup>o</sup>.

—**Minéraux à 10 Å<sup>o</sup> : (Pyrophyllite, illite, Saponite...)**

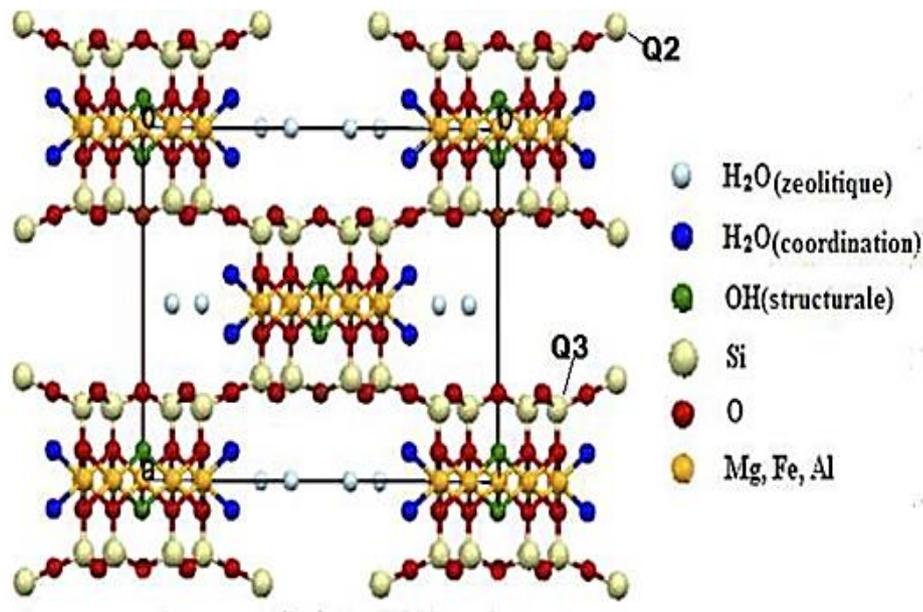
Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. T il est qualifié de T : O : T ou de type 2 :1, son épaisseur est d'environ 10 Å<sup>o</sup>.

—**Minéraux à 14 Å<sup>o</sup> : (Chlorites)**

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques inters foliaires.

—**Minéraux interstratifiés :**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci -dessus. La valeur de la charge permanente du feuillet a servi



de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2 :1. [13] figure I.7

**Figure I.7 Argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite [14]**

## I.6.2. Principaux groupes d'argiles :

### I.6.2.1. Kaolin :

Argile de type (1 :1) et de structure ( $Al_2Si_2O_5$ ). Le feuillet de kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène. La particule de kaolinite est formée d'un empilement de ces feuillets, de l'ordre d'une centaine. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène relativement fortes qui empêchent

le phénomène de dilatation et font de sorte que la distance de base ait une valeur faible de l'ordre de  $7,2 \text{ \AA}$ .

Par conséquent il en résulte que :

—L'empilement est difficile à dissocier.

—Le minéral est stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules. Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide. [15] figure I.8

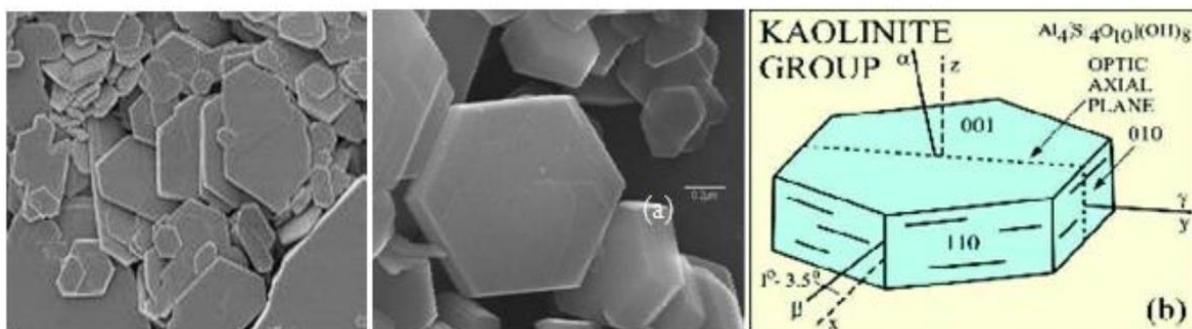
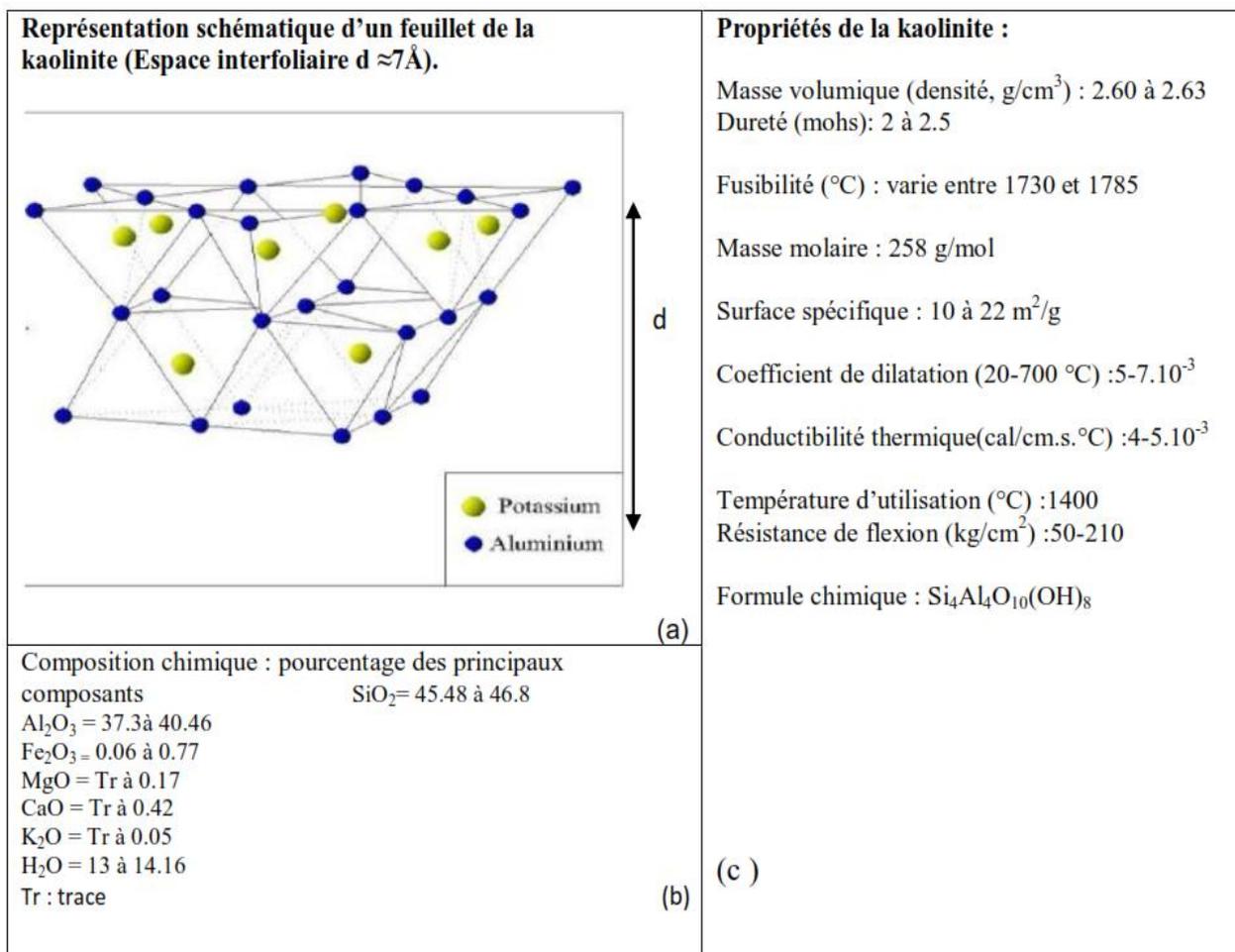


Figure I.8 : (a) : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (b) : Représentation d'une plaquette de kaolinite. [16]



**Figure I.9. a) : Modèle schématique de la couche kaolinite [16] ;(b) : Composition chimique de la kaolinite [16] ; (c) : Propriétés de la kaolinite [17]**

### I.6.2.2. Montmorillonite :

Argile de type (2 :1). Elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols [15]. La montmorillonite est une smectite dioctraédrique où l'ion  $\text{Na}^+$  joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit de l' $\text{Al}^{3+}$  octaédrique par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  soit du  $\text{Si}^{4+}$  tétraédrique par  $\text{Al}^{3+}$  [15,18]

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes [19] :

— Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.

— Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les unes des autres en causant le gonflement des argiles.

—La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.

—La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH.

#### **I.6.2.3. Bentonite :**

La bentonite est une catégorie d'argile que l'on retrouve dans les cendres volcaniques. A sa découverte, ses propriétés remarquables étaient encore inconnues au point où elle était assimilée à toute autre argile. Elle se forme quand des cendres volcaniques sont en contact avec de l'eau. Compte tenu de sa charge négative, cette argile agit comme un aimant quand elle est entourée d'eau. Du fait de cette propriété, cette argile parvient à éliminer les toxines présentes dans le corps humain. [20]

Cette argile s'obtient à partir des cendres volcaniques. La Montmorillonite minérale, une smectite, fait partie des minéraux présents dans cette argile bien que ce ne soit pas toujours le cas. Même si d'autres éléments influent sur les propriétés de la bentonite, la smectite joue un rôle essentiel sur les propriétés de la bentonite. [21]

#### **I.6.2.4. Smectites :**

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2/1, constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux smectites diffèrent selon que les substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques, autrement dit suivant que si le minéral est dioctaédrique ou trioctaédrique.[22] figure I.10

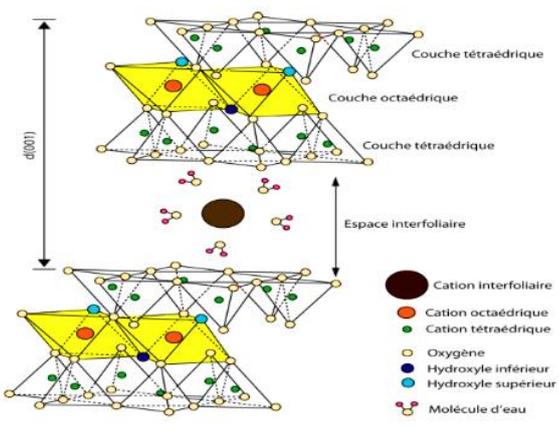
<p><b>Représentation schématique de la structure d'une smectite</b></p>  <p>(a)</p>	<p><b>Propriétés de la smectite</b></p> <p>Masse volumique <math>\gamma</math> (g/cm<sup>3</sup>): 2.12 à 3.00</p> <p>Dureté (morhs): minéral très tendre, se laisse couper comme le savon</p> <p>Fusibilité : la montmorillonite calcique est infusible, les variétés saturées par le sodium fondent vers 1000 °C</p> <p>Solubilité : il est facilement attaqué; partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique, il est totalement décomposé par l'acide sulfurique</p> <p>Surface spécifique : 800 m<sup>2</sup>/g Formule chimique : (OH) 4Si8 (Al3.34Mg0.66) O20, nH2O (ou Na0.66 au lieu de Mg0.66)</p>
<p>Composition chimique : pourcentage des principaux composants</p> <p>SiO<sub>2</sub>= 50.04 à 57.49</p> <p>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 17.18 à 25.10</p> <p>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 0.5 à 5.65</p> <p>MgO =0.23 à 3.18</p> <p>CaO = 0.23 à 1.72</p> <p>K<sub>2</sub>O = 0.28 à 1.27</p> <p>H<sub>2</sub>O = 7.63 à20.00</p> <p>(b)</p>	<p>(c)</p>

Figure I.10. (a) Modèle structural d'une smectite ; (b) : Composition chimique d'une smectite ; (c) : Propriété d'une smectite [16].

#### I.6.2.5. Illites :

Cette argile est une phyllosilicates de type (2 :1) ; en effet, l'illite est constituée de l'association d'une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) [42] (Figure I.11). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des minéraux tel que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [15]. **Figure I.11**

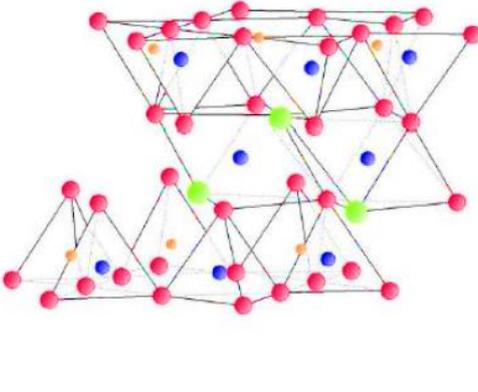
<p>Structure d'une illite (a)</p>  <p> <span style="color: green;">●</span> Hydroxyl  <span style="color: red;">●</span> Oxygène  <span style="color: blue;">●</span> Aluminium  <span style="color: orange;">●</span> Silicium         </p>	<p>Propriétés de l'illite :</p> <p>Masse volumique <math>\gamma</math> (g/cm<sup>3</sup>) = 2.12 à 3.00</p> <p>Dureté (morhs): 2</p> <p>Fusibilité : la température de fusion est de 1375 °C</p> <p>Masse molaire : 814 g/mol</p> <p>Surface spécifique : 100 m<sup>2</sup>/g</p> <p>Solubilité : elle est peu soluble dans l'eau et peu attaquable par les acides</p> <p>Formule chimique :</p>
<p>Composition chimique : pourcentage des principaux composants</p> <p>SiO<sub>2</sub> = 45.48 à 46.8</p> <p>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7.8 à 28.97</p> <p>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.27 à 17.90</p> <p>MgO = 1.32 à 3.23</p> <p>CaO = 0.16 à 0.81</p> <p>K<sub>2</sub>O = 0.09 à 7.47</p> <p>H<sub>2</sub>O = 6.03 à 11.27</p> <p>(b)</p>	<p>K<sub>0.5</sub>(Al<sub>0.5</sub>Si<sub>3.5</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub></p> <p>(c)</p>

Figure I.11. : (a) : Modèle structural d'une illite ; (b) : Composition chimique d'une illite ; c) : Propriété d'une illite.[15]

### I.6.3. Selon la Couleur d'argile :

Les argiles ne sont pas identifiées par leur couleur. Une couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argiles. [23]

#### I.6.3.1. Les argiles vertes :

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

#### I.6.3.2. Blanche :

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

#### I.6.3.3. 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.6.3.4. Rouge :**

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

#### **I.6.3.5. Jaune :**

Ces illites riches en oxydes 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.7. Propriétés physicochimiques des argiles :**

Les propriétés de minéraux des sols sont étudiées de façon approfondie à propos des phénomènes physico-chimiques aux interfaces, les caractéristiques des minéraux liées à leur composition chimique et à leur structure et qui jouent un rôle déterminant dans ces phénomènes. [24]

#### **I.7.1. Adsorption :**

Parmi les processus physico-chimiques, la technologie d'adsorption est considérée comme une technologie plus efficace et la plus prouvée ayant l'application potentielle dans l'eau et le traitement des eaux résiduaires. [25]

L'adsorption est l'une des méthodes de séparation les plus efficaces pour enlever le dilué polluants ; et elle fournit les itinéraires pour la régénération, le rétablissement et la réutilisation du matériel adsorbant [26]. La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif en dépit de son coût de production et de ses difficultés de régénération.

Récemment, beaucoup d'adsorbants moins onéreux ont été testés [27] ; l'adsorption sur argile à fait l'objet de plusieurs travaux. [28]

#### **I.7.2. Capacité d'échange cationique (CEC) :**

Les argiles ont la capacité de fixer de façon réversible des cations en solution, la capacité d'échange cationique correspond au nombre des charges négatives susceptibles de fixer des cations dans les interfoliaire. Elle s'exprime en centi-mol.kg-1 ou en milliéquivalents (meq) pour 100g de produit. [29]

Echantillons <sup>16</sup>	CEC
----------------------------	-----

Tableau I.3 - Valeurs de cationique des principales [30]

<b>Kaolinite</b>	<b>1-3</b>
<b>Illite</b>	<b>10-40</b>
<b>Chlorite</b>	<b>10-40</b>
<b>Montmorillonite</b>	<b>80-150</b>

la capacité d'échange espèces minéralogiques

### I.7.3. L'hydratation et le gonflement :

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement a un degré qui est fonction de la nature de l'argile, la nature des ions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons [31] :

- Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.
- Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
- Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale  $Sp^3$ ) ; ce qui permet de former des liaisons de coordination. [31]

### I.7.4. Charge des surfaces argileuses :

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley [32] et Bailey [33]. Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet.

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals.

Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible. [34]

### **I.7.5. Propriété colloïdale :**

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 charge opposées. [35]

### **I.7.6. Surface spécifique :**

La surface des argiles est composée 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 [36].

### **I.7.7. 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 récite : 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. [37]

## **I.8. Les Montmorillonites :**

Le terme montmorillonite a été trouvé en 1947 par Dammour et Sevetat rappeler le nom de la montagne « Montmorillonite » près de vienne ou pour la première fois fut trouvée cette argile. Sa dénomination technique et commerciale est connue sous le nom de bentonite [38]. **Figure I.12**



Figure I.12 : Echantillon de Montmorillonite

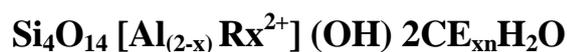
### I.8.1. Origine de bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la formation 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) [39].

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 Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaghanem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [40].

### I.8.2. Formule chimique de la montmorillonite

La formule générale pour la demi-maille est :



Où :

**CE** : les cations échangeables.

**R** : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents cations divalents [38].

### I.8.3. La structure la Montmorillonite :

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2 : 1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables (**Ca, Mg, H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH et Na<sup>+</sup>**) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité.[41]figure I.13

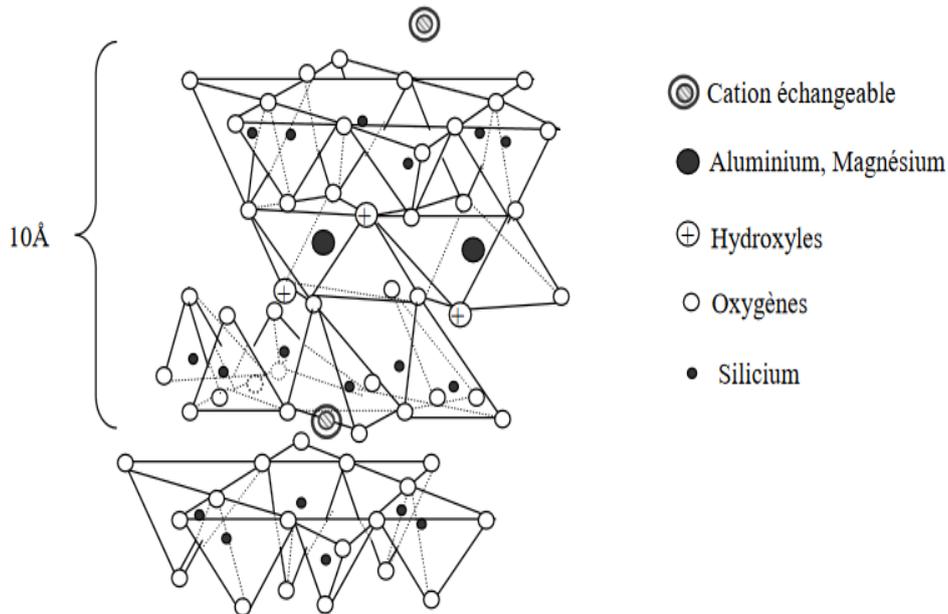


Figure I.13 : Structure de la Montmorillonite [42]

### I.8.4. Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite :

La phase solide du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat **la Figure I.14 [43]**

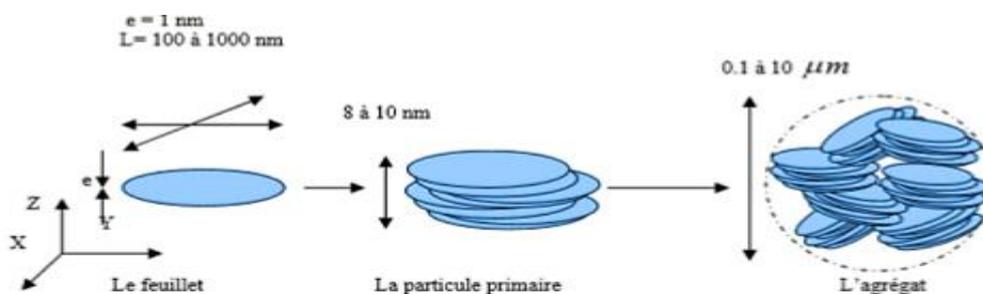


Figure I.14 : Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite [44]

**I.8.4.1. Feuillet :**

Les feuillets est l'unité structure de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Il représente la répétition horizontale de la demi maille dans les directions x et y, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électrons par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédrique [45].

**I.8.4.2. La particule primaire :**

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs [46].

**I.8.4.3. L'agrégat :**

Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux, c'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée "particules primaires" orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces colombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matière organique. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la **Figure I.15** [47].

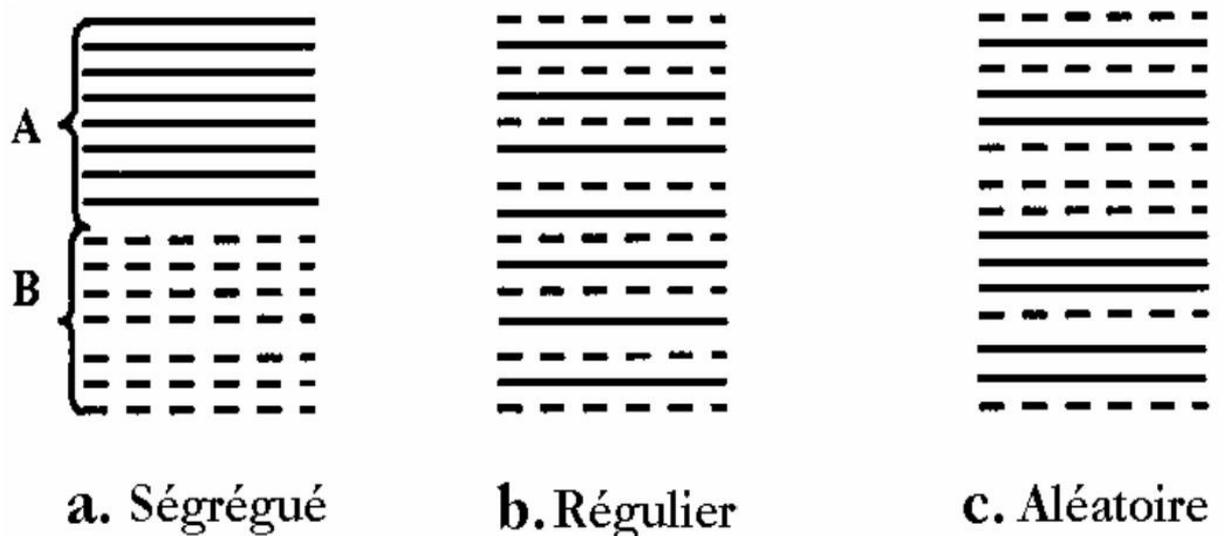


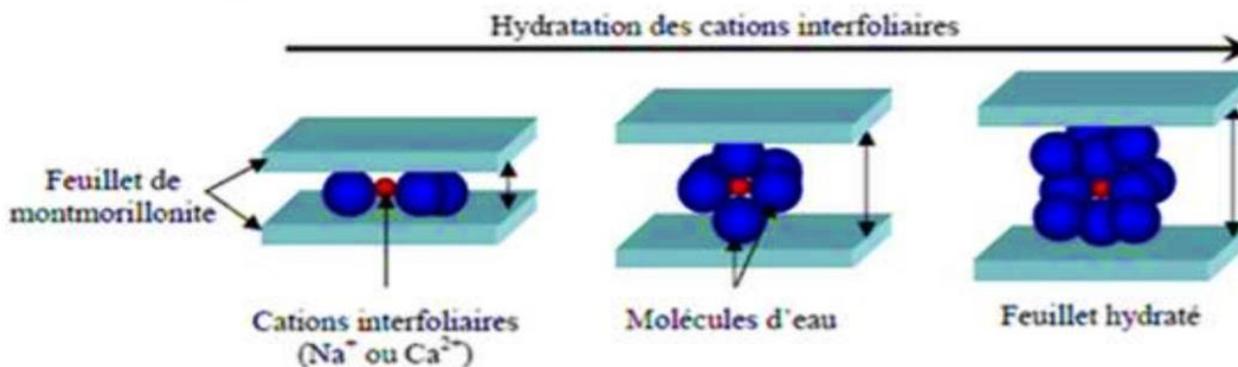
Figure I.15: Différent modes de succession des feuillets au sein d'une unite interstratifiée [48].

## I.8.5. Les propriétés physiques-chimiques de la montmorillonite :

### I.8.5.1. Le gonflement :

Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets va contribuer à accentuer les interactions montmorillonite- eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å.

Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite [49]. **Figure I.16**



**Figure I.16 : Régénération schématique et augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable [50].**

### I.8.5.2. La surface spécifique :

La montmorillonite possède une surface spécifique élevée (700-800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), 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 j'jusqu'à saturation. [51]

### I.8.5.3. 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 milléquivalent par 100 g d'argile (meq/100g). La CEC de la montmorillonite se situe généralement entre 80 et 150 meq/100.[51]

### **I.8.6. Application des montmorillonites :**

La montmorillonite se distingue par ses propriétés telle que le gonflement et la surface spécifique qui lui permettent d'être utilisée dans la plupart des industries, y compris :

Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [52].

—Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (Alkylation de phénols, dimérisation et oligomérisation d'alcènes, synthèse d'aldéhydes, formation d'esters) [53].

—Dans les industries pharmaceutiques et médicales.

—L'industrie des matériaux de construction.

—Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [54].

### **I.9. L'argile dans l'industrie du pétrole :**

Depuis longtemps, l'argile est utilisée dans diverses industries, en particulier avec l'apparition de l'industrie pétrolière, qui est l'une des industries les plus importantes dont dépend la majorité des pays. Où la Montmorillonites et les attapulgites ont été utilisés spécialement dans l'extraction et le traitement des huiles brutes et de leurs dérivés, ainsi que pendant le processus de forage. Nous découvrons quelques utilisations de l'argile dans le domaine pétrolier :

#### **I.9.1 Boue de forage : [55]**

Divers types de boues sont utilisés pour les forages, les plus courantes étant les boues à l'eau dont l'argile est le constituant essentiel. Après avoir utilisé des argiles communes, il a été fait de plus en plus appel aux bentonites sodiques gonflantes qui présentent, sur les premières, de nombreux avantages dus à leur structure colloïdale très développé.

#### **I.9.2. Décoloration :**

L'application des argiles à la décoloration des huiles végétales, puis des huiles minérales, est déjà très ancienne et on a tout d'abord utilisé les terres naturelles à pouvoir adsorbant élevé, dites terres à foulon. On distingue deux types de décoloration :

—Terres décolorantes naturelles ;

—Terres décolorantes activées.

### **I.9.3. Catalyse :**

S'il est admis que les silicates naturels, et en particulier les argiles, aient servi de catalyseurs dans la formation des pétroles dans le sol, à partir des matières organiques au contact de ces roches, il faut attendre l'année 1920, pour que le phénomène de catalyse soit appliqué dans l'industrie du pétrole, avec l'apparition du procédé de raffinage continu de l'essence de cracking par le procédé "Gray". De nombreux procédés catalytiques ont été développés par la suite, dont le plus important, du point de vue utilisation des argiles, est le cracking catalytique.

## Références bibliographiques

- [1] Alfred B. SEARLE, (1915). Clays and clay products. London, Pitman.
- [2] F. HERNOT, (2016). L'argile, son utilisation à l'officine.
- [3] Jacques Momot, (1963). Historique et évolution du terme même d'argile. la Société Linnéenne de Lyon, 32-6. p 174-176.
- [4] Mitchell.J.K, (1993): «Fundamentals of soil behavior», Number 2. New York, pp (111-130), John Wiley & Sons édition.
- [5] Beauchamp J. (1989) Sédimentologie. CRDP Grenoble.
- [6] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, (1982). "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p.
- [7] Bonneau M. et Souchier B. (1979) - Pédologie. Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris.
- [8] ARMINES-C, (2006) : « Aléa et risque sécheresse et sécheresse géotechnique et bâti », Projet de recherche réalisé par Mines ParisTech -Centre de Géosciences, France.
- [9] Barton, C.D. (2002). Clay Minerals. In: Rattan Lal, comp., ed. Encyclopedia of Soil Science. New York, New York: Marcel Dekker. p 187-188.
- [10] Klein, C ; Hurlbut, C. Systematic Mineralogy Part IV:Silicates. Manual of Mineralogy, 20th Ed. ; John Wiley & Sons : New York, 1985 ; 366-467.
- [11] P. Adrienne, L'argile, médecine ancestrale de la tradition aux preuves scientifiques, éditions Amirys SPRL, dépôt légal : 4e trimestre, ISBN : 2-930353-15-5. 2003, p.50
- [12] RAUTUREAU, M. (2010). Argiles et santé - propriété et thérapie. (Lavoisier, Éd.)
- [13] Harrat Mohamed, (2007). Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique, Etude sur le site : unité Maghreb céramique de Touggourt, Mémoire de Magistère, université Kasdi Merbah Ouargla.
- [14] DALI YOUCEF, L, (2012). Purification et caractérisation de l'attapulгите Algérienne. Application à l'adsorption du bleu Méthylène. Diplôme de magistère, Université d'Oran.
- [15] L. Scranò, (1997). Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle).
- [16] H. Bourara, H. Zeghache, (2012) Etude de l'adsorption des colorants anioniques de tannerie par des argiles de la région Est d'Algérie. Mémoire master, Guelma.
- [17] R. Calvet. (2003) « Le sol propriétés et fonctions tome 1 constitution et structure, phénomène aux interfaces » édition France agricole Dunod, pages 122-123.
- [18] L. Bois., A. Ribes., M Petit-Ramel, M.F Grenier-Loustalot, J. Chem. And Eco., 2003(19),263-273.
- [19] M. El M'rabet, (2002). Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, aguadir.
- [20] PAUMIER, S (2008). « Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions smectites ». Thèse de doctorat. Ecole supérieure D'INGENEIRUS DE POITIERS. FRANCE. 250P.

- [21] BOURAS, O (2003) ; propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges. France. 162p.
- [22] 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. Thèse de doctorat Science et génie des matériaux : : Université de Toulouse. 48p
- [23] PIALY, P. (2009) Etude de quelques matériaux argileux du site lembo(Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Matériaux céramiques et traitement de surfaces.
- [24] R. Calvet. (2003) « Le sol propriétés et fonctions tome 1 constitution et structure, phénomène aux interfaces » édition France agricole Dunod, pages 122-123.
- [25] Venkat Mohan, S., Krishna Mohan, S., Karthikeyan, J., (2000) Adsorption mechanism of acid-azo dye from aqueous solution onto coal/coal-based sorbents and activated carbon: A Mechanist Study. In: Jayarama Reddy, S. (ed.) Analytical techniques in Monitoring the Environment. Tirupathi, India, Student Offset Printers.
- [26]. P. Senthil Kumar, R.V. Abhinaya, K. GayathriLashmi, V. arthi, R. Pavithra, V. sathyselvabala, S. Dinesh Karupha and S. sivanesan. (2011) Adsorption of méthylène bleu dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, Kinetics mechanism and process design. Colloid J. 73(5); 651-661.
- [27]. N. barka, A. Nounah, A. Assabbane, Y. Ait Ichou. (2006) Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : Comparaison avec le charbon actif. Covaphos II. 4 ; 1-4.
- [28]. Z. Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, N. Battaher. (2006) Elimination des composés organiques par des argiles locales. C.R. chimie. 9 ; 1295-1300.
- [29] M. ghayaza. (2012) Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockages déchets. Thèse de Doctorat ; Orléans.
- [30] BOUAZZA, F. (2012) Elimination des polluants organiques par des argiles Naturelles et modifiées p 08.
- [31] S. Laribi, J. M. Fleureau, J. L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, (2005). Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheol. Acta 44 ,262-269.
- [32] G.W. Brindley (1966) Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. Clay and Clay Minerals, 14, 27-34.
- [33].S.W.Bailey, G.W.Brindley, W.D.Johns, R.T. Martin and M.Ross. (1971) Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. Clay and Clay Minerals, 19, 129-132.
- [34] B. Benguella. (2009) Valorisation des argiles Algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat. Tlemcen.
- [35] LARBI, D. SMAHI, A. (2018). Elimination d'un colorant (vert Malachite) par une argile pontée 23.
- [36] F. SALLES, Octobre (2006). « Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi- échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques », thèse de doctorat, Université Paris Vi- Pierre et Marie Curie, u.f.r de sciences,
- [37] DJFFAL, 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.

- [38] H. Zhgouane, (2005). « Synthèse et caractérisation d'un nouveau des montmorillonites organophiles. Application à l'adsorption des micropolluants organiques », thèse de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif.
- [39] Jouenne C.A. (1964). Traité de céramique et matériaux minéraux Tome II. Edition Masson.
- [40] Abdelouhab C. (1987). Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd (II) et Zn (II). Thèse de Magister, U.S.T.H.B, Alger, Algérie
- [41] Bey, W. (2014). Préparation et caractérisation d'un catalyseur à base de nickel /Montmorillonite p11.
- [42] Hafsi, A. (1993). " Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées "Euromech colloquium N°209 : Mechanics of swelling, Rhodos, Greece, August 23-27 .1993.
- [43] Gautier.M, (2008). Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, thèses de doctorat, Université d'Orléans, p 31.
- [44] Alain Meunier.2002. Argiles. Edition scientifique GB.
- [45] N. Jozja, (2003). Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, Thèse de doctorat, l'Université d'Orléans.
- [46] H. Zhgouane, (2011). Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à L'adsorption de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif.
- [47] G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc. (2006) The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, J. Colloid and Interface Sci. 296, 428-433.
- [48] BENCHABANE, A (2006). Etude du comportement rheologique de mélange argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymère. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur STRASBOURG I. FRANCE.228p
- [49] P. Bordes, (2007). Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg.
- [50] J. Wakim, (2005). Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses, Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de paris France.
- [51] SOUAKIR, M. (2014) Thème Elaboration et caractérisations des composites hybrides PEHD/fibres PET recyclés/montmorillonite organophile : Etude des effets de la composition et du traitement de surface de la fibre PET p27.28.29.
- [52] Y.H. Shen., (2002). Water Research, 36 p1107.
- [53] H. Murray, Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays, chapter 6, Elsevier. Edition (2007) p710.
- [54] N. Belaidi, (2010). Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane, thèse de magister, Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen.
- [55] Papin R. L'utilisation des argiles dans l'industrie du pétrole. In : Bulletin du Groupe français des argiles. Tome 7, nouvelle série n°2, 1956. pp. 1-14.

*Chapitre II*  
*Généralités sur*  
*l'adsorption*

## II .1. Introduction

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques [1].

Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes [2].

## II .2. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation des molécules d'un fluide à la surface d'un solide. Les solides poreux, qui présentent une grande porosité interne et dont la surface développée de support est de l'ordre de plusieurs centaines de  $m^2/gr$  de par leur structure cristalline à pores de dimensions bien déterminées, ont une sélectivité d'adsorption maximale [3].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [4]. **Figure II.1**

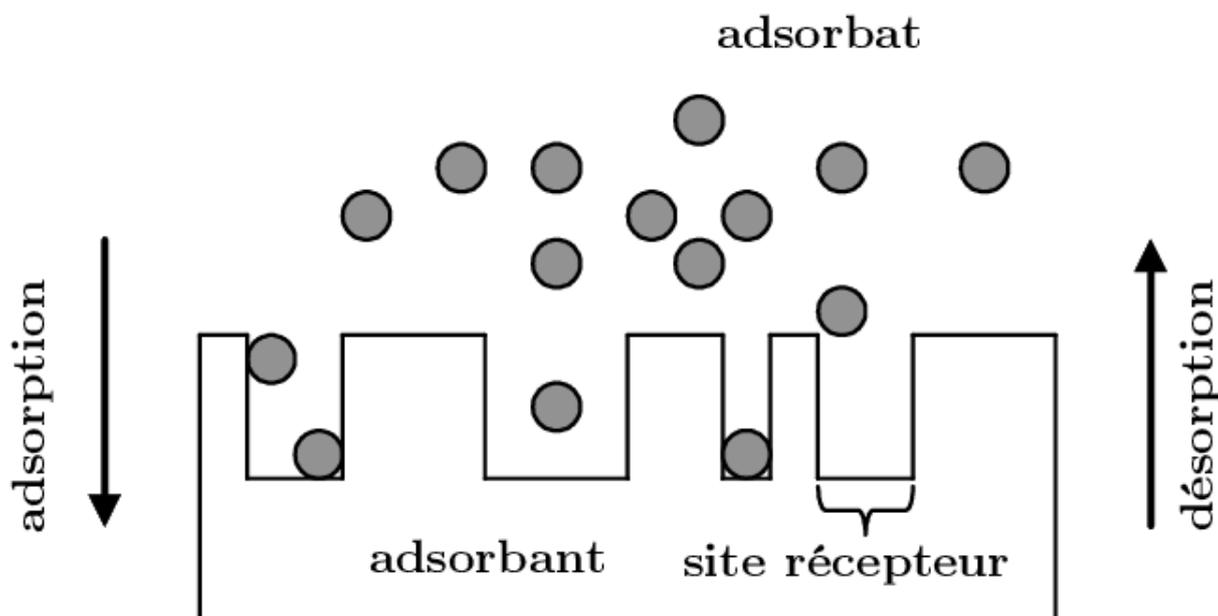


Figure II.1 : Le phénomène d'adsorption [5]

## II .3. Types d'adsorption

Il y'a deux types d'adsorption sont :

### II.3.1. Adsorption physique (physorption) :

Dans ce type d'adsorption, les forces entre les molécules (gaz ou liquide) et le solide (adsorbant) sont du type VAN DER WALLS ou des liaisons hydrogène. Elles sont de nature physique et elles interviennent avec tout type de solide et de molécules [6].

### II.3.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique met en jeu des forces de nature chimique, responsables des liaisons qui peuvent avoir lieu entre atomes superficiels du solide et les atomes ou molécules adsorbés (liaisons covalentes ou ioniques). Elle peut être instantanée et dans de nombreux systèmes elle requiert une énergie d'activation. [7]. Les différences entre les deux types d'adsorption sont présentées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1: Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique [7].**

Propriétés	Physorption	Chimisorption
Liaison	Forces de Van der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	1 à Kcal/mole	10 à 25 Kcal/mole
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de monoou multicouches	Formation d'une monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

## II .4. Principaux adsorbants :

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la 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.

Il existe trois adsorbants importants utilisés qui sont : le charbon actif ; gel de silice ; argile activée.

— **A. Charbon actif :**

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de  $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption.

— **B. Gel de silice :**

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de  $600$  à  $800 \text{ m}^2$ , dont la taille des pores varie de  $20$  à  $50 \text{ \AA}$ . Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbonés.

— **C. Argiles activées :**

Les argiles sont très utilisées comme adsorbants. Dans notre étude nous avons choisi l'argile car :

- Abondant dans notre région.
- Facile à obtenir. [8]

## **II .5. Description ou mécanisme d'adsorption**

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (**Figure II.2**) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

— 1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

— 2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

— 3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

— 4- Adsorption proprement dite. [9]

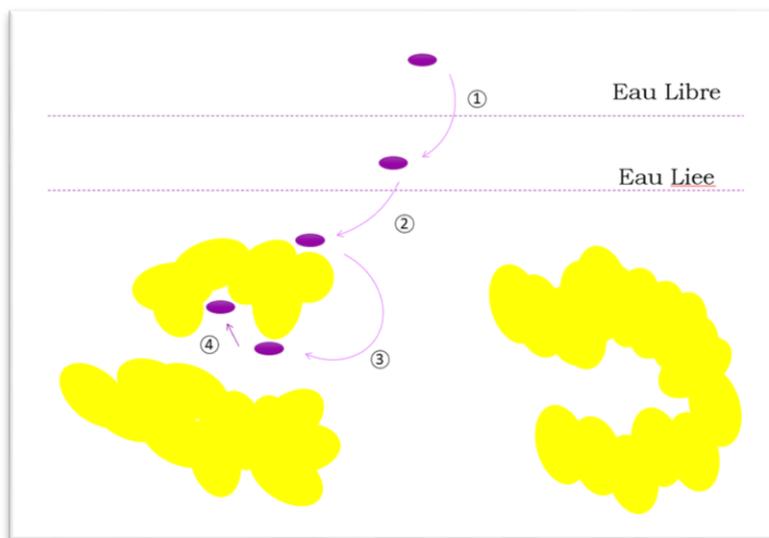


Figure II.2: Description du mécanisme d'adsorption

## II .6. Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ . Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du modèle de pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et de la diffusion intraparticulaire.[10]

### II .6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

En 1898 Lagergren a proposé un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps .La première équation de vitesse mis au point pour l'adsorption appliquée au système liquide-solide est basée sur la capacité de solide à adsorber le polluant .Le taux de variation de l'adsorption en fonction de temps est proportionnel directement à la quantité adsorbée où le nombre des ions est supérieur au nombre de sites d'adsorption sur l'adsorbant Le modèle cinétique du pseudo premier ordre proposé par Lagergren est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{Eq. 1}$$

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 :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 * t \quad \text{Eq.2}$$

En traçant Log ( $q_e - q_t$ ) en fonction du temps t, on peut déterminer les paramètres cinétiques du modèle Lagergren. [11]

### II .6.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.[11]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 * (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.3}$$

Après intégration, l'équation s'écrit

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq.4}$$

Où :

$k_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ( $\text{g.mg}^{-1} . \text{min}^{-1}$ ).

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

### II.6.3. 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 :

$$Q_t = K_i t^{1/2} + C \quad \text{Eq.5}$$

Avec :

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

$C$  : 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.

Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation [17].

## II .7. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liante, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'isotherme d'adsorption permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non... Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la concentration du polluant dans la phase solide (en mg/g d'adsorbant) à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre (en mg/l) dans la solution [2].

Cela sera exprimé dans l'équation suivante :

$$qe = (Ci - Ce) V/m \quad \text{Eq.6}$$

Et le pourcentage d'adsorption :

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

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).

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

$V$  : volume du soluté en litre (L).

R% : pourcentage d'adsorption

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

Plusieurs auteurs, dont GILES et al. (1974), ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale [12]. Ces formes sont représentées sur la figure II.3.

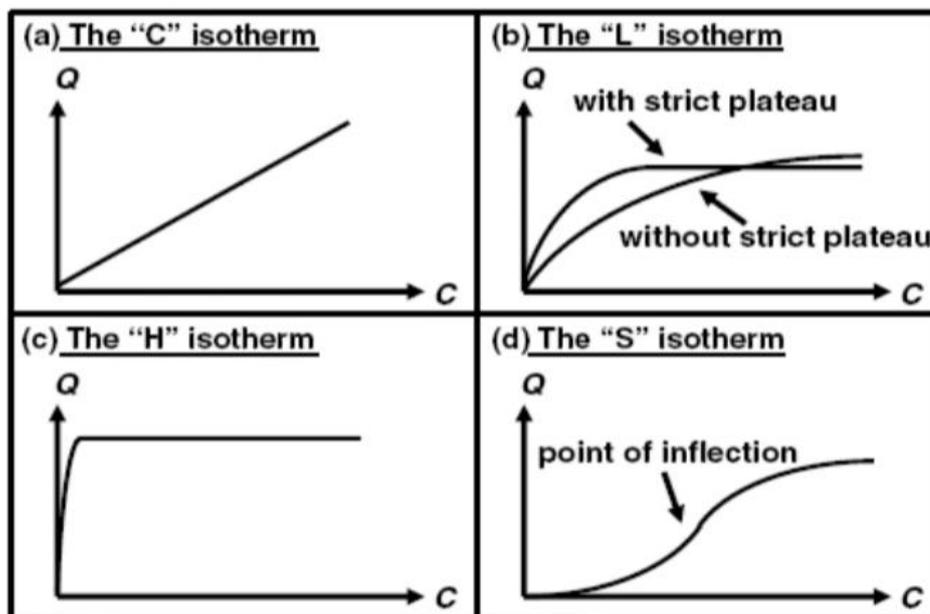


Figure II.3 : Les quatre types d'isothermes. [12]

**La forme H** : est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide [12].

**La forme L** : correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante [12].

**La forme S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement [13].

**La forme C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [13].

### II.8. Modèles isothermes

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour comprendre les mécanismes d'équilibre entre adsorbant et adsorbé en traçant la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration à l'équilibre [14].

Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

### II .8.1. Modèle de Langmuir

Un autre modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles (Langmuir, 1918). Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée  $q_m$  liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche mono- moléculaire) [15]

$$q_e = q_m \times \frac{K.C_e}{1+K.C_e} \quad \text{Eq.8}$$

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).

La linéarisation de l'équation (6) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m.K} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad \text{Eq.9}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m.K$  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,  $RL$  [17]

$$RL = 1 / (1 + b C_o) \quad \text{Eq.10}$$

Tableau II.2. Signification du facteur de séparation  $RL$ . [17]

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

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme [16] :

$$qe = K_f \times Ce^{1/n} \quad \text{Eq.11}$$

La linéarisation de cette équation en échelle logarithmique a le plus souvent la forme suivante :

$$\ln qe = \frac{1}{n} \times \ln Ce + \ln K_f \quad \text{Eq. 12}$$

## 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 :

$$\ln Kd = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Eq.13}$$

**Kd** = **Qe/Ce**, 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. [17]

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

### La surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

### La température :

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

### Le pH :

Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption. [18]

## II .11. Exemples d'applications industrielles de l'adsorption

Dans le domaine industriel, il y a plusieurs applications d'adsorption, sont :

### —Phase liquide :

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses.

Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des jus sucrés,
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales,
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique),
- La dessiccation des produits organiques industriels. [11]

### —Phase gazeuse :

Les principales applications en phase gazeuse concernent le séchage et la purification du gaz ainsi que la récupération de vapeur de solvant. Par exemple : la déshydratation de gaz à l'unité GPL (Gallala-ouargla). [19]

## Références bibliographiques

- [1] Guesmia S. L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome iii) sur la bentonite. Diplôme de Master en Génie de Procédés. Université mohamed khider – biskra. Juin 2015.
- [2] Bouzid S. Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums. Diplôme de doctorat en science de chimie. Université Des Sciences et de la Technologie d'oran MOHAMED BOUDIAF.2014\_2015.
- [3] Arbi B ; Nichane M H. étude de la régénération des tamis moléculaires de la déshydratation GPL au niveau de complex GPI/Z. Diplôme de Master. Génie des procédés et environnement. Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbas .2016\_2017.
- [4] Karim A, Bougadoura R. La capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle de type mordenite de tinebdar (Bejaia) d'un colorant basique (Bleu de méthylène). Diplôme de Master. Université Akli Mohand Oulhadj – Bouira.2016\_2017.
- [5] Knani S, Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique,2007
- [6] Ziani H ; Ouazzani F Z. Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida. Diplôme de Master en chimie Inorganique et Environnement. Université dr moulay tahar de saida.2015\_2016.
- [7] C. E. CHITOUR, physico-chimie des surfaces, volume II, Ed. OPU, Alger, 1992.
- [8] KENZA K. Elimination des composés azotés par adsorption sur une argile locale (Blidet Omar). Diplôme de Master en Génie de Procédés en l'environnement. Université kasdi-merbah, ouargla.2018\_2019.
- [9] Kanouri R ; Labide A H. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia. Diplôme de Master Académique. Université kasdi merbah ouargla.2012\_2013.
- [10] Zennaki A. Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants. Diplôme en Master en chimie. Université abou-bakr belkaid- tlemcen. 26 juin 2016.
- [11] Nordine N. Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. Thèse de Doctorat. Université djillali liabes. 15 mars 2018.
- [12] Al Mardini F. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Docteur de l'université de poitiers (Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006). Université de poitiers.16 septembre 2008.
- [13] KHadda A ; Maziri K. Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites. Diplôme de Master en chimie. Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana.2018\_2019.
- [14] Sylvain M. Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Thèse de docteur de l'université grenoble alpes. 11 décembre 2015.
- [15] Zeggai S ; KHerchouche L. Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. Diplôme de Master en Génie de Procédés. Université djilali bounaama khemis miliana. Juin 2018.

- [16] Sehailia KH ; Talbi F. Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier. Diplôme de Master. UNIVERSITE KASDI MERBAH ouargla. 06/07/2019.
- [17] Tichoudad A, Tamoum F. Préparation et caractérisation d'une argile modifiée. Application à l'adsorption d'un colorant. Diplôme de Master en Génie de Raffinage. Centre Universitaire Ahmed Ben Yahya el Wa ncharissi Tissemsilt.2018\_2019.
- [18] Boulaajoul S. Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60). Diplôme de Master Académique. Université kasdi merbeh ouargla. 15/06/2013.
- [19] Belaid I, Sekaifa M, L. Caractérisation d'une argile « Kaolin »de la région de Annaba pour l'adsorption de phénol. Diplôme d'ingenieur d'état. Université de Ouaregla Kasdi Merbah, 2005.

***Chapitre III***  
***Généralités sur les***  
***colorants***

### **III .1. Introduction**

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte du tueur (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et fuchsine par Verguin en 1858. Il existe aujourd'hui plus de 10000 colorants, ce grand nombre a nécessité la mise en place d'un système de classification, index des colorants en anglais a été développé par la "Society of Dyers and Coloristes" et par "American Association of textile". "Chemists and Coloristes" noté (Color Index CI), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant et une description des principaux domaines de utilisation [1].

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant commun produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 780 nm) [2].

### **III .2. Définition**

Les colorants sont des matériaux utilisés pour donner de la couleur aux textiles, au cuir et au papier. Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration. L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression, enduction, peinture, ou encore de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat [3].

Ils sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structure aromatique [4]. Le tableau III.1 suivant montre les groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissants.

**Tableau III.1 : les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissants [5].**

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.3. Utilisation et application des colorants [6]

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%.
- Papier : 10%.
- Matières plastiques et élastomères : 10%.
- Cuirs et fourrures : 3% Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie.

### III.4. Classification des colorants

Basés sur leurs structures chimiques ou chromophores, 20-30 groupes de colorants différents peuvent être cités. Les colorants azo (monoazo, diazo, triazo, polyazo), anthraquinone, phtalocyanine et triarylmethane sont, quantitativement, les groupes les plus importants. Les autres groupes de colorants sont diarylmethane, indigoïde, azine, oxazine, thiazine, xanthene, nitro,

nitroso, methine, thiazole, indamine, indophenol, lactone, aminocetone et hydroxycetone et des colorants de structures indéterminées (stilbene et les colorants sulfures) [7].

### III.4.1. Classification chimique des colorants

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore [8].

#### A. Colorants azoïques

Les colorants azoïques représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes et une multiplicité des structures étudiées. Ils se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teintures et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [9].

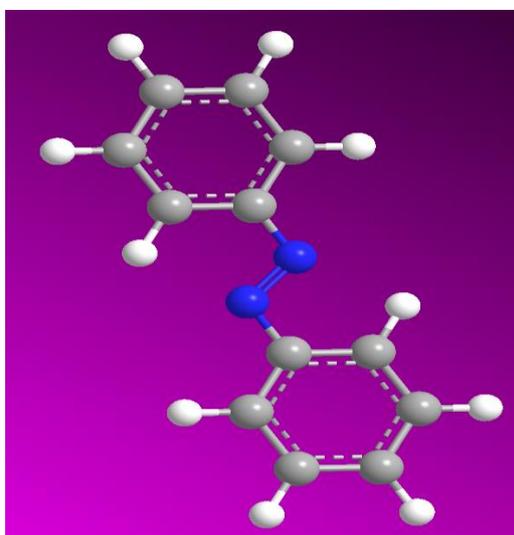


Figure III.1 : molécule d'un colorant azoïque.

#### B. Les colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane (**figure III.2**) est un dérivé du méthane. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans des nombreux colorants.

Le triphénylméthane et ses dérivés possèdent une valeur commerciale important car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile. On les retrouve aussi dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille.

[8]

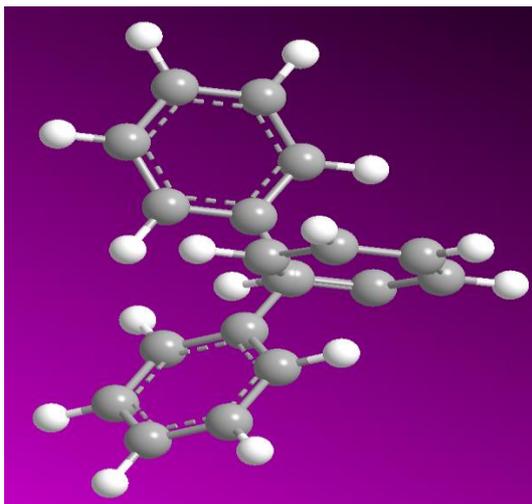


Figure III.2 : Structure du colorant triphénylméthane.

### C. Les colorants anthraquinoniques

L'anthraquinoniques (**figureIII.3**) est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [8].



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

#### D. 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<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [10].



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

#### E. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [10].

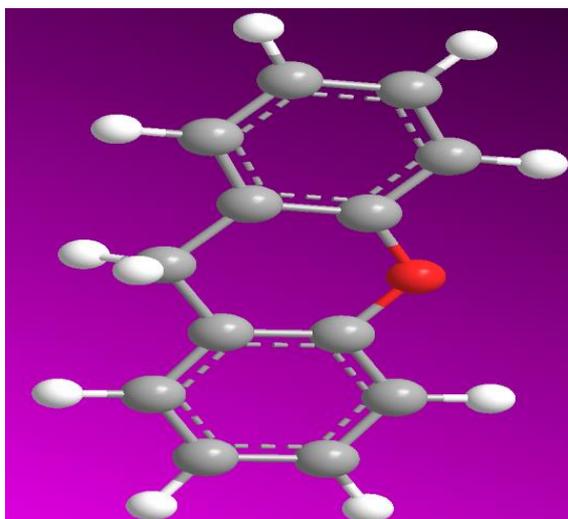


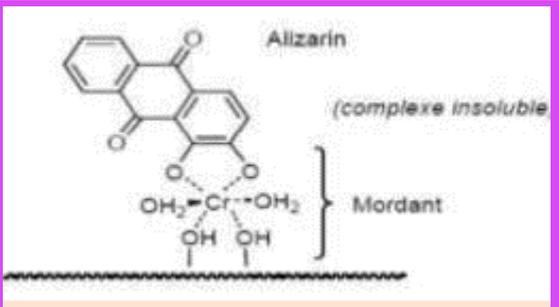
Figure III.5 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

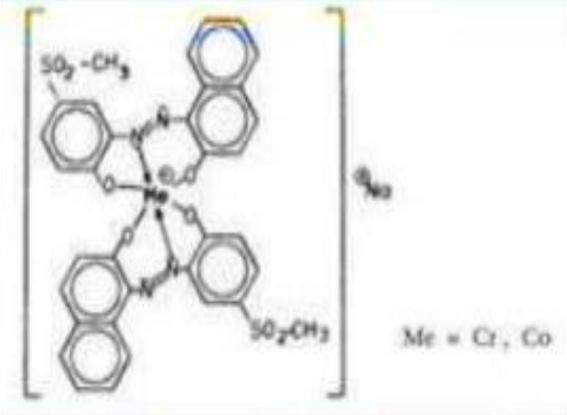
#### III.4.2. Classification tinctoriale

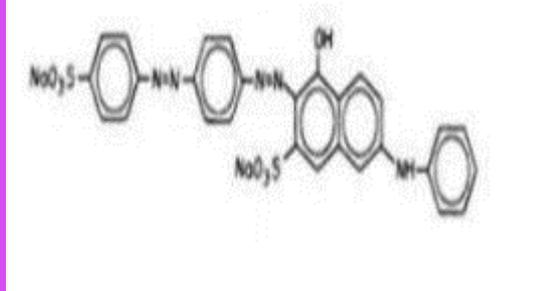
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. 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 [11].

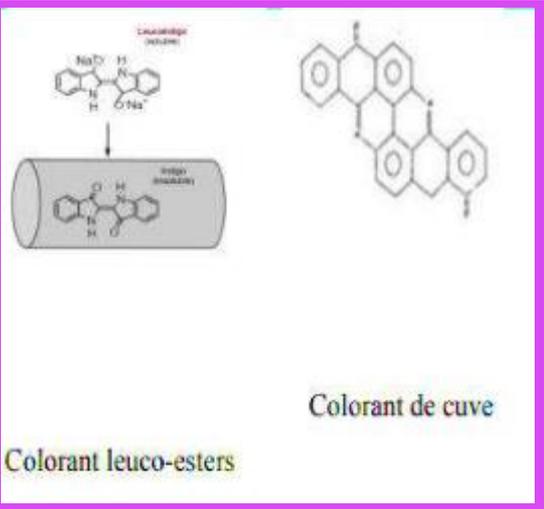
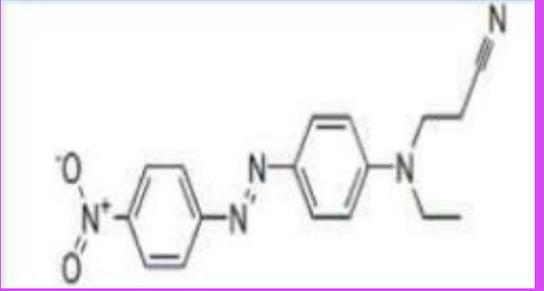
La classification tinctoriale est résumée dans le tableau III.2 suivants [5] :

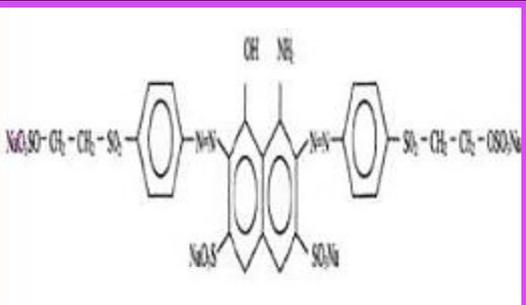
**Tableau III. 2 : classification tinctoriale des colorantes. [12]**

Colorant	Application	Systèmes	Exemples
<b>Acides</b>	-Polyamide (70 à 75 %) -Laine (25 à 30 %) -Soie, fibres acryliques.	Azoïques	
<b>Mordant</b>	-Laine -Soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	

<p><b>Métallifères</b></p>	<p>-Fibres -Polyamides</p>	<p>Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu).</p>	 <p>Me = Cr, Co</p>
----------------------------	--------------------------------	---	---

<p><b>Direct</b></p>	<p>-Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres. -Polyamides et le coton.</p>	<p>Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose.</p>	
----------------------	---	--	--

<p><b>De cuve et leurs Leuco-esters</b></p>	<p>-Teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques. Polyamide et des fibres cellulosiques.</p>	<p>Indigoïdes et anthraquinoniques</p>	 <p>Colorant de cuve Colorant leuco-esters</p>
<p><b>Dispersés</b></p>	<p>-Polyester. -Fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique.</p>	<p>Azoïques 50% Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible.</p>	

<p><b>Réactifs</b></p>	<p>-Fibres cellusique, Coton, Lin, laine, soie et certains polyamides</p>	<p>Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons</p>	
------------------------	---	--	--

		covalentes avec le support textile.	
--	--	-------------------------------------	--

### III.5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé humaine ; sur l'eau

L'utilisation des colorants synthétiques provoque beaucoup de problèmes sur l'environnement ainsi que sur la santé humaine.

#### a. 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 [13].

#### b. Sur la santé humaine [14] :

- Etre mutagènes.
- Etre Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certains enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

#### c. Sur l'eau

Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence dans l'eau d'agents physiques, chimiques ou biologiques issues des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques.

L'une de ces activités est l'industrie textile, qui joue un rôle important dans la vie quotidienne de l'homme et notamment dans la coloration des tissus dans lesquels nous utilisons de l'eau. Ces dernières sont colorées par des couleurs, ce sont des produits chimiques. Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [15].

## **Références bibliographiques**

[1] Bendiff H E, Badgers A. Modeling isotherm adsorption of a dye by montmorillonite. Memory for obtaining a master's degree in chemistry. University of Kasdi Merbah – Ouargla.2018\_2019.

- [2] Zeggai S, KHerchouche L. Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. Diplôme de Master en Génie de Procédés. Université djilali bounaama khemis miliana. Juin 2018.
- [3] Larbi F. contribution à la décoloration des eaux résiduares textiles par des argiles naturelles. Mémoire de Magister. Université d'Oran ES-SENIA. 10juin 2008.
- [4] Ferkous H. élimination du colorants azoïque Blue Noir Naphtol dans l'eau par Sonochimie et Procédés Innovants d'oxydation. Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba.2016.
- [5] Tichoudad A, Tamoum F. Préparation et caractérisation d'une argile modifiée. Application à l'adsorption d'un colorant. Diplôme de Master en Génie de Raffinage. Centre Universitaire Ahmed Ben Yahya el Wancharissi Tissemsilt.2018\_2019.
- [6] lakhache S. Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée. Diplôme de Master. Université dr moulay tahar – saïda -.08/06/2017.
- [7] Boukraa djellal saïah F. Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés Thèse de Doctorat. Université des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf.2010.
- [8] Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. e. Autre. Université Côte d'Azur, 2016.
- [9] M'hammedi F. Adsorption des poly-organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de tlemcen. Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid-tlemcen.14/12/2017.
- [10] Nait Marzoug N. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Diplôme de Magister. Université mohamed cherif massaadia souk-ahras.2013\_2014.
- [11] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption Diplôme de Magister en chimie. Universite mentouri de constantine.02 Decembre2010.
- [12] REDOUANE. S. Z. Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène. Mémoire en Magister en chimie analytique et physique, Université MENTOURI de Constantine, (2010). P5,9.
- [13] Laouibi CH. La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (tio<sub>2</sub>/Ultraviolet). Diplôme de Master en chimie. Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi.14/06/2017.
- [14] Fghire R ; El bouhali H ; Esshaimi M ; KHouhaddou A. **Caractérisation D'un Colorant Naturel. Universite cadi ayyad.2005\_2006.**
- [15] Sehaïlia KH ; Talbi F. Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier. Diplôme de Master. UNIVERSITE KASDI MERBAH ouargla. 06/07/2019.

# *Chapitre IV*

## *Méthodes et Matériels*

### **IV .1. Introduction**

Nous allons voir dans ce chapitre, une démarche expérimentale qui consiste à suivre la cinétique d'adsorption de méthyle violet sur une argile naturelle de type Montmorillonite (adsorbant) et déterminer les valeurs optimales pour certains paramètres tels que le temps de contact et l'effet du pH. Cela a été fait en utilisant les matériaux de base qui sont l'argile de Montmorillonite et le colorant MVB2.

## IV .2. Matériels

### IV.2.1. Produits

1. Acide chlorhydrique (HCl)
2. Hydroxyde de sodium (NaOH).
3. La Montmorillonite naturelle.
- 3.Le Méthyle Violet (MV),

**Le colorant :** Le méthyle violet 2B (MV2B), un colorant basique 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 MV2B est représentée sur la **Figure IV.1 [1]**.



**Figure IV.1 Poudre de colorant MV**

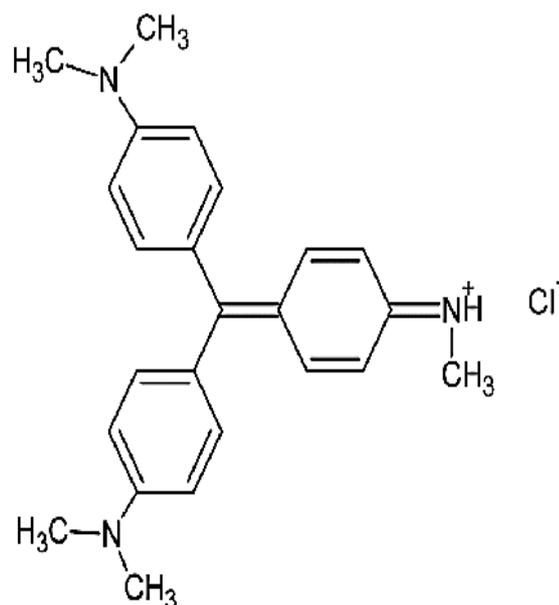


Figure IV.2 Structure de la molécule du MV

Tableau IV.1 : les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissants [5].

Nom selon UIPAC	Methyl violet 2B, N-(4- (bis(4(dimethylamino) phenyl) methylene) cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene) methanaminium chloride.[1]
Formule	$C_{24}H_{28}N_3Cl$
Masse molaire	394 g/ mol.
Solubilité	Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et non soluble dans le xylène.

**Adsorbant** : L'argile que nous avons utilisée dans notre étude est la Montmorillonite naturelle, qui est extraite du gisement de Hamam Boughrara, Maghnia Wilaya de Tlemcen (Algérie).

#### IV.2.2. Matériel de base

- Verrerie de laboratoire : Erlenmeyer, Bécher, Fiole jaugée, Eprouvette graduée, Pipette simple et jaugée, pro pipette, verre de montre, bouchon, Barreau aimanté.
- Thermomètre.
- Spatule.
- Para-film.

- Équipement de protection individuelle pour laboratoire : les blouses de laboratoire en coton, les gants.

### IV .2.3. Appareillage

#### Le spectrophotomètre UV-Visible :

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique d'analyse quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une solution par un spectrophotomètre, Cet appareil est fréquemment utilisé dans les laboratoires et l'industries.

Parmi les spectrophotomètres disponibles, nous avons utilisé un spectrophotomètre JENWAY 7305 de 198 à 1000nm gamme de longueur d'onde. Le 7305 utilise un logiciel piloté par des icônes et disposent d'un système de navigation amélioré avec une lampe au Xénon comme source lumineuse et des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Il peut mesurer l'absorbance, transmittance en % et concentration. Les résultats obtenus nous permettent de tracer une courbe d'étalonnage.



Figure IV.3 Un spectrophotomètre JENWAY 7305

#### Centrifugeuse :

La centrifugation du mélange adsorbant-adsorbat (Mont-MV) est effectuée en utilisant une centrifugeuse de marque Hettich.

**Autres équipements :**

**pH mètre :**

Nous avons utilisé un pH mètre des solutions aqueuse de marque HANNA instrument (type : pH 211) avec une électrode en verre est plongée dans la solution aqueuse et couplée à une électrode de calomel.

**Agitateur magnétique à plaque chauffante :** Nous avons utilisé un agitateur de marque STUART, ISOLAB, Afin d'obtenir une homogénéité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

**Balance magnétique :**

Nous avons utilisé une balance de marque OHAUS.

**IV.3. Méthodes :**

Dans cette partie, nous avons travaillé avec un procédé de séparation, qui est l'Adsorption.

**IV.3.1. Préparation de la solution mère :**

L'adsorption est un procédé de séparation dans lequel certains composants de la phase liquide sont transférés physiquement ou chimiquement et greffés sur la surface d'un solide. Le solide désigné sous le nom d'adsorbant et le composant greffé à sa surface s'appelle adsorbat. L'adsorbant est caractérisé par sa porosité élevée.[2]

La première étape consiste à préparer une solution mère de MV, nous avons mis 1 gramme de colorant dans 1000 ml d'eau distillée sur une fiole jaugée,

Et nous avons agité pendant une minute jusqu'à ce que nous ayons une solution homogène et l'avons fermée avec une para-film à l'abri de la lumière.

**Méthyle Violet :  $C_0=1\text{g/l}$  et  $V_0=1\text{ l}$**



Figure IV.4 : La solution mère d'un colorant de MV

**Dilution :**

Nous avons fait le processus de dilution pour tracer la courbe d'étalonnage. De la solution mère, nous en avons pris 1 ml ( $V_1=1\text{ml}$ ,  $C_0=1\text{g/l}$ ) l'avons mis dans une fiole erlenmeyer. Ensuite, nous avons ajouté un volume d'eau selon les calculs qui nous permettent d'ajouter le volume approprié à chaque fois :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Avec  $C_1=1\text{g/l}$  et  $V_1=1\text{ml}$

- Pour :  $C_2=5 \text{ mg/l}$  Alors :  $V_2=1*1/5*10^{-3} = 200 \text{ ml}$  ..... (1)
- $C_2=10 \text{ mg/l}$  Alors :  $V_2=1*1/10*10^{-3} = 100 \text{ ml}$  ..... (2)
- $C_2=20 \text{ mg/l}$  Alors :  $V_2=1*1/20*10^{-3} = 50 \text{ ml}$  ..... (3)
- $C_2=20 \text{ mg/l}$  Alors :  $V_2=1*1/50*10^{-3} = 20 \text{ ml}$  ..... (4)
- $C_2=20 \text{ mg/l}$  Alors :  $V_2=1*1/100*10^{-3} = 10 \text{ ml}$  ..... (5)



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

#### **IV.4. Adsorption de méthyle violet par un adsorbant :**

##### **I.4.1. Cinétique d'adsorption**

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption d'un colorant de MV sur l'argile de montmorillonite, nous avons fait une expérience en fonction de temps de contact dans une gamme de 0 à 210 min avec les conditions opératoires qui sont :

**T= 19C°, V=50ml, C=50mg/l, m= 0.02g d'argile,**

**$\lambda_{\max}$ =587nm, pH=3[4].**

Nous avons agité un volume de 50 ml de solution colorée en présence de 0.02 g d'argile et de pH normale de solution, à chaque fois nous prenons un échantillon et le mettons dans le spectromètre pour déterminer les quantités absorbées de colorant.

##### **IV.4.2. Effet du pH :**

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption. Ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant. Il affecte de manière significatif la mobilité des ions [3].

Afin d'examiner l'influence du pH, nous avons varié le pH dans chaque Bécher de 3 à 10 (3,5,8,10) par l'addition des quelques gouttes de d'acide sulfurique ou quelques gouttes (l'acidification) ou l'hydroxyde de sodium (Na OH) (l'alcalinisation).

Les conditions opératoires sont :

**T=19 C°, C=50mg/l, V=50ml. T=60min**

Nous avons varié le pH d'une solution de 50 ml de colorant et une quantité d'argile de 0.02 g, pendant 60 min d'agitation nous avons prélevé un échantillon pour déterminer la quantité absorbée de colorant par un spectrophotomètre.

## Références bibliographiques

- [1] M. KhairudDahri, M. RaziqRahimiKooh, L.B.L. Lim, Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using Artocarpusheterophyllus (Jackfruit) Seed as an Adsorbent, American Chemical Science Journal 15 (2016) 1-12.
- [2] Belaid I. (2017). Etude de l'adsorption des composés organiques et minéraux par des aluminosilicates : Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah – Ouargla, P27
- [3] Khan. M.N; Zareen. U, (2006). Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water. Journal of Hazardous Materials B133, 269–275.
- [4] Tichoudad A, Tamoum F. Préparation et caractérisation d'une argile modifiée. Application à l'adsorption d'un colorant. Diplôme de Master en Génie de Raffinage. Centre Universitaire Ahmed Ben Yahya el Wa ncharissi Tissemsilt.2018\_2019.

# *Chapitre V*

# *Résultat et discussions*

## **V.1. Introduction**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique, qui définit la propriété de certains matériaux à fixer, à leur surface, des molécules organiques ou minérales. Ce phénomène se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Notre travail consiste à l'adsorption du Méthyle Violet (MV) ou B2 sur notre support argileux naturel. La quantité des molécules de B2 accumulée est étudiée selon deux paramètres essentiels, tels que le temps de contact qui peut définir le temps dans lequel la surface est quasi remplie et le pH du milieu qui peut donner une idée sur le comportement de la surface dans le milieu acido-basique.

## **V.2. Vérification de la loi de Beer –Lambert**

Nous avons mesuré la densité optique à longueur d'onde maximale de notre échantillon en fonction de la concentration d'une solution pour tracer la courbe d'étalonnage, ce qui implique la vérification de la loi de Beer – Lambert. Voir (**le tableau V.1 la figure V.1**)

**Tableau V.1 Etalonnage de MVB2**

C(mg/l)	Abs
5	0.887
10	1.75
20	3.396
50	8.5
100	17.28

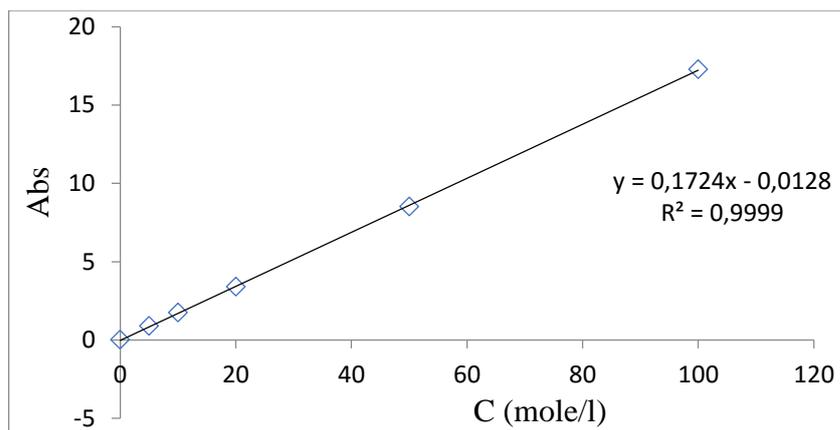


Figure V.1 : la densité optique pour différente concentration des solutions de MV.

### V.3. Adsorption de MV par un adsorbant

#### V.3.1. Cinétique d'adsorption

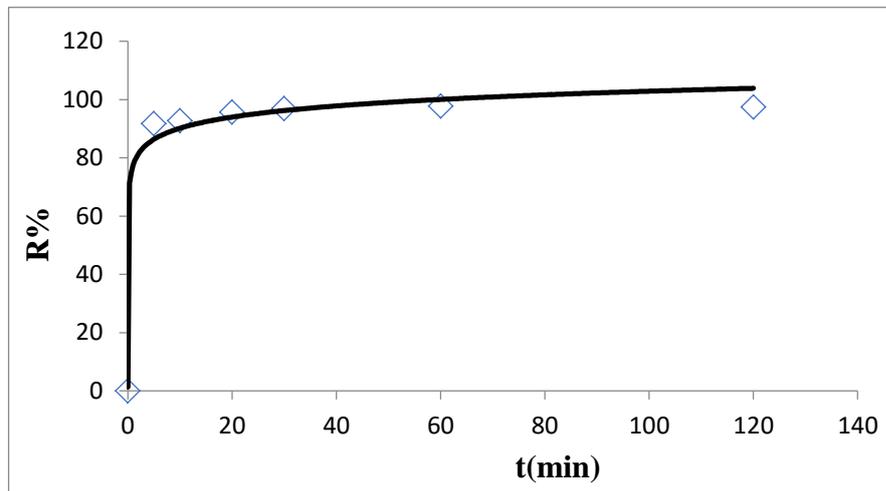
##### a. Effet de temps de contact :

Une étude cinétique est réalisée afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption, à savoir les constantes de vitesses d'adsorption et la participation de la diffusion intraparticulaire dans le mécanisme cinétique, les valeurs obtenus sont présentées dans le **tableau V.2**.

Tableau V.2 les valeurs d'étude cinétique.

T(min)	0	5	10	20	30	60	120	180	210
Abs	3	0.69	0.61	0.35	0.25	0.180	0.21	0.97	0.59

Les résultats obtenus sont représentés dans la **figure V.2** sous forme de courbe rendement en fonction du temps.



**Figure V.2 : Cinétique d'adsorption de colorant sur la montmorillonite.**

D'après **la figure V.2** le rendement de l'adsorption des molécules d'adsorbat sur le support utilisé augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier. Le maximum du rendement d'adsorption (96%) est obtenu pour un temps de contact de 20 min. au-delà de cette durée, le rendement demeure constant.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption est caractérisée par trois principales étapes suivantes :

- 1- Adsorption importante et rapide.
- 2- Adsorption très lente
- 3- Adsorption nulle (équilibre), saturation de l'adsorbant.

— **Modélisation de la cinétique d'adsorption :**

La modélisation de la cinétique d'adsorption a été faite à l'aide des modèles cinétiques de réaction de surface de pseudo-ordre 1 et 2, du modèle cinétique d'Elovich et du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire.

— **Modèle cinétique de réaction de surface de pseudo-ordre 1**

Le modèle pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren [1][2], est un modèle cinétique couramment utilisé pour la réaction de surface, L'équation habituellement utilisée est la suivante :

$$dq/dt = K_1(q_e - q_t) \text{ après l'intégration sera } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

Le résultat obtenu est représenté sur **la figure V.3**

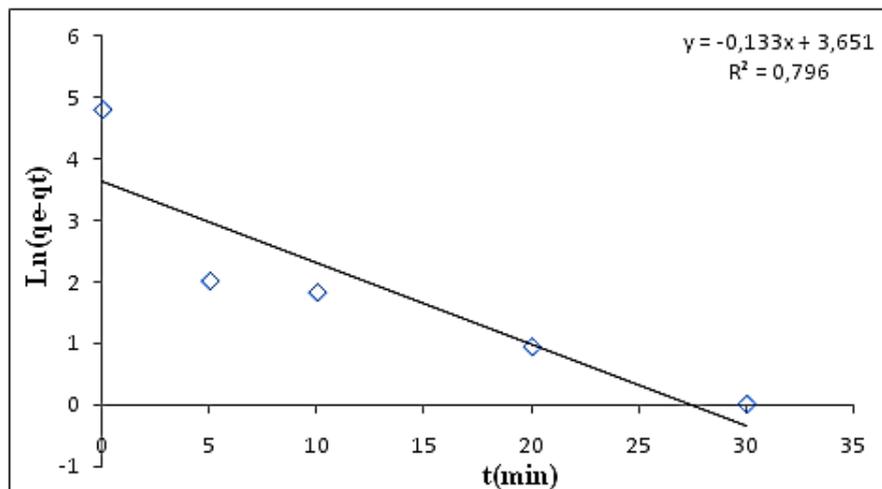


Figure V.3 : Courbe illustré le modèle cinétique du premier ordre.

La courbe de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  **Figure V.3** est une droite indiquant que la cinétique d'adsorption est de premier ordre, à partir de laquelle la constante  $k_1$ , est estimée. Les constantes de premier ordre sont regroupées dans **le tableau V.3**.

**Tableau V.3 : Paramètres cinétiques de pseudo premier ordre pour l'adsorption B2 sur la Montmorillonite.**

Pseudo-Premier ordre		
$K_1$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
0.133	38.51	0,80

La linéarité de la courbe de Lagergren ne veut pas forcément dire que la cinétique d'adsorption du B<sub>2</sub> étudié sur l'argile utilisée comme support adsorbant soit décrite par l'équation du premier ordre. En effet, la constante de vitesse ne varie pas proportionnellement avec la concentration initiale du MV et la valeur de la capacité maximum n'est pas convenable avec le résultat de la capacité d'adsorption expérimentale. Ce qui peut vouloir dire que le processus de fixation du B<sub>2</sub> n'obéit pas à une cinétique du premier ordre. Ceci est confirmé par les valeurs de  $R^2$ .

— **Modèle du pseudo-second ordre :**

Il est basé sur la capacité d'adsorption en phase solide. Il est généralement utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption de type chimisorption l'expression intégrée du modèle du pseudo-second ordre est la suivante :

$$t/q_t = 1/k_2 * q_e^2 + t/q_e$$

Où  $k_2$  la constante de la vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (g/g.min). Les résultats sont représentés sur la figure suivante :

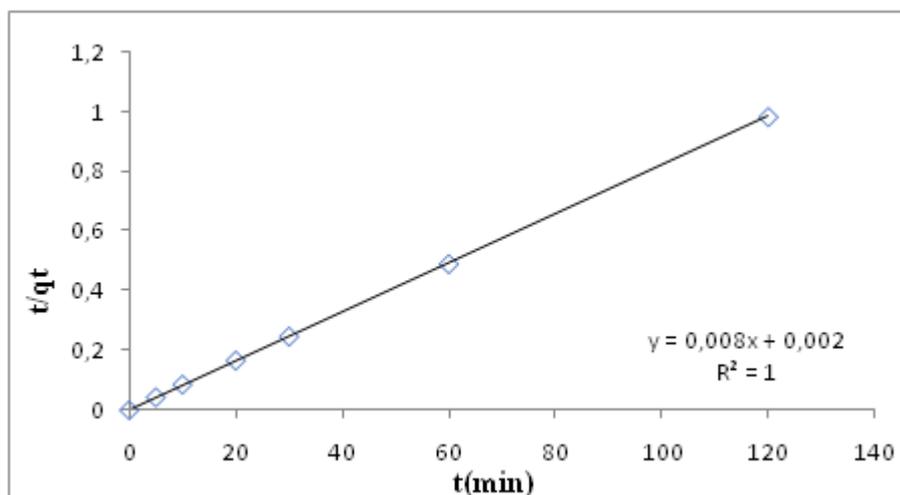


Figure V.4 : Courbe illustrant le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Les différents paramètres du modèles pseudo-second ordre obtenus est résumé dans le tableau suivant :

Tableau V.4 : Paramètres cinétiques de pseudo second ordre pour l’adsorption B2 sur la Montmorillonite.

Pseudo-second ordre		
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
0.032	125	1.00

D’après le résultat obtenu, on peut conclure que la valeur de coefficient de corrélation du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre est égale à 1. Ceci montre que la cinétique d’adsorption est pratiquement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre (figure ci-dessous).

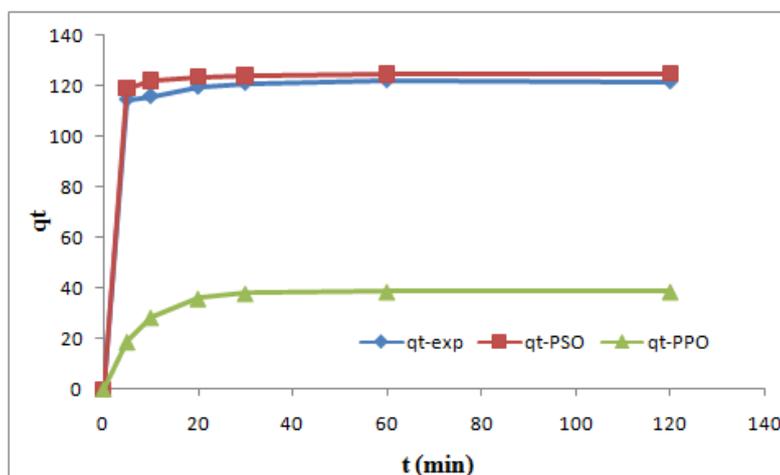


Figure V.5: Courbe illustre la cinétique selon les différents modèles cinétiques.

— **Modèle d'Elovich**

Le modèle d'Elovich a été utilisé sous sa forme simplifiée [3]

$$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t)$$

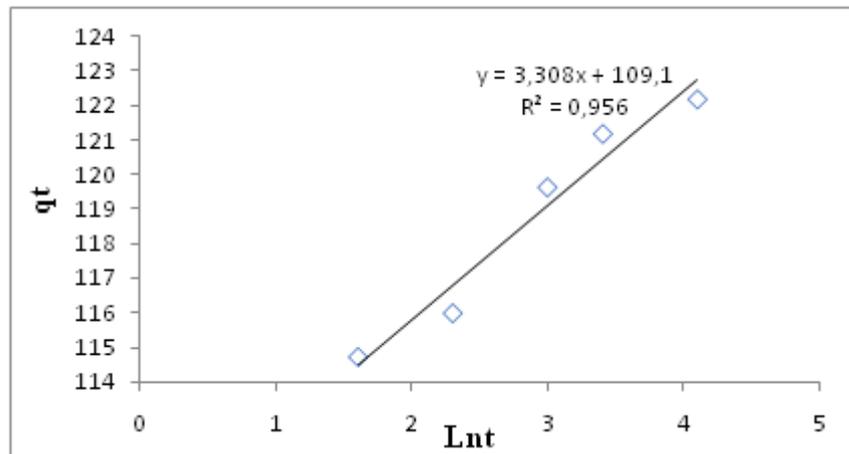
Où :  $q_t$  est la concentration du soluté adsorbé au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$\alpha$  : la constante de vitesse initiale ( $\text{mg g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) ;

$\beta$  : est la constante d'adsorption ( $\text{g.mg}^{-1}$ ). Au cours de n'importe quelle expérience ;

$t$  : le temps d'adsorption. En portant  $q_t$  en fonction de  $\ln t$ ,

On obtient une droite comme montre dans **la figure V.6**, dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de  $\beta$  et  $\alpha$ , respectivement.



**Figure V.6 : Courbe illustrant le modèle cinétique d'Elovich.**

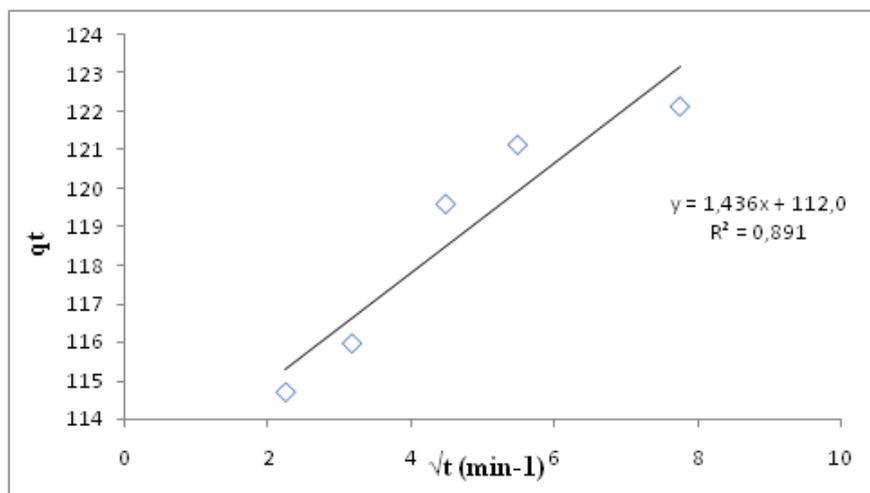
Le coefficient  $R^2$  du modèle d'Elovich montre que l'évolution du phénomène d'adsorption peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption.

**Tableau V.5 : Paramètres cinétiques du model d'Elovich.**

Paramètres d'Elovich		
$\alpha$ ( $\text{mg g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{g.mg}^{-1}$ )	$R^2$
87.12	0.0357	0.956

— **Modèle de diffusion intraparticulaire**

Le modèle de diffusion intraparticulaire de **Weber et Morris** [4] Utilisé pour déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption.



**Figure V.7 : Courbe illustrant le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire**

Les données du Tableau ci-dessous montrent que la droite de la régression linéaire a de bon coefficient de corrélation mais ne passent pas par l'origine ( $C \neq 0$ ), ce qui signifie que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le mécanisme d'élimination, mais n'est pas la seule étape limitante.

**Tableau V.6: Paramètres cinétiques de diffusion intraparticulaire**

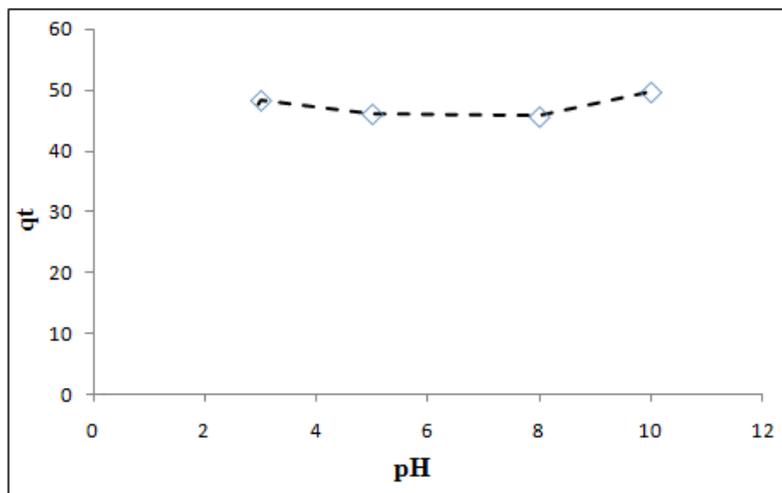
Paramètres diffusion intraparticulaire		
$K_I \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	<b>C</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
1.436	112	0.891

**a. Effet du pH du milieu**

La concentration est fixe 50mg/l et volume 50ml avec  $T=19C^\circ$ , on prend 4 solutions chaque solution à son pH et on trace la courbe en 60min :

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. 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 de masses toutes égales à 0,02 g ont été mélangés avec des volumes 50 ml de solutions de méthyle violet B<sub>2</sub> à 50  $mg \cdot l^{-1}$ . Le pH de la solution a été ajusté sur les valeurs suivantes : 3,00 ;

5,00 ; 8,00 et 10,00 en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH. Le mélange a été ensuite agité pendant 60 min à 19°C. Les résultats obtenus sont montrés dans la **figure V.8**.



**Figure V.8 : Effet du pH sur l'adsorption de B<sub>2</sub> sur la Montmorillonite.**

Le résultat obtenu (figure ci-dessus) montre que cette zone de pH n'a aucun notable effet sur le taux d'adsorption de notre colorant. Cette chose a été remarquée par d'autres travaux [5],[6] où la variation est apparue au-delà d'une valeur de pH égale à 10.

### **Référence bibliographique**

- [1] Ho YS, Mc Kay G. 1998. Kinetics models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety Environmental Protection*, 76: 183-191.
- [2] Srivastava VC, Swamy MM, Malli D, Prasad B, Mishra IM. 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, Kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272 : 89-104.
- [3] Chien SH, Clayton WR. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 : 265-268.
- [4] Srivastava VC, Swamy MM, Malli D, Prasad B, Mishra IM. 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, Kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272: 89-104.
- [5] A. Aarfane et al, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) (2014) 1927-1939
- [6] Mohamed LAABD et al *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (4) (2015) 1049-1059

## **Conclusion générale**

L'étude de l'adsorption du Méthyle Violet par une argile naturelle, a été menée en fonction de différents paramètres importants dans la connaissance de l'échange adsorbant-adsorbat.

Les résultats montrent que l'augmentation de la quantité adsorbée avec le temps et le pH à ne pas un grand effet sur l'adsorption. Le modèle de pseudo-second-ordre est mieux adapté pour la modélisation de la cinétique avec un coefficient de corrélation de 1.0.

En ce qui concerne la diffusion selon le modèle de Weber-Morris, la diffusion intervient dans le processus global, mais, elle n'est pas l'étape limitante. L'étape limitante étant décrite par la cinétique du pseudo-second-ordre.

D'après notre étude de l'argile de type montmorillonite naturelle, nous avons trouvé que la montmorillonite a une propriété d'adsorption et une disponibilité en Algérie avec un coût faible.

Il a un rôle actif dans la décoloration des solutions synthétique tels que le M.V qui est un composé toxique, nocifs et difficilement biodégradable.

