



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

## MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

Torchi Souhila

Chennoufi Ouarda

le 28 /09/2020

---

# **EFFET DE L'ACTIVATION CHIMIQUE DE LA MONTMORILLONITE SUR LA PHOTOCATALYSE DES COLORANTS**

---

**Jury :**

<b>Mr</b>	<b>OMARI</b>	<b>PROF</b>	<b>Université Med Khidher- Biskra</b>	<b>Président</b>
<b>Mme</b>	<b>OUAKKAF Amira</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Med Khidher- Biskra</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme</b>	<b>CHADLI Ilham</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Med Khidher- Biskra</b>	<b>Examineur</b>

Annee universitaire  
2019/2020

## **Remerciement**

*Avant tous nous remercions ALLAH tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir notre étude.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à nos chers parents pour nous avoir donné leur soutien et leurs encouragements pour terminer ce travail.*

*Nous tenons à remercier Monsieur Makhloufi, chef du Département des sciences des matériaux et professeur à l'université de Mohamed Khider de Biskra.*

*Nous tenons à remercier notre encadreur Madame Ouakkaf Amira qui n'a pas cessé de nous donner les conseils et les bonnes orientations.*

*Nous tenons à remercier Monsieur Omari, professeur à l'université de Mohamed Khider de Biskra, de m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.*

*Nous tenons à remercier Madame Chadli Ilham professeur à l'université de Mohamed Khider de Biskra, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse.*

*Enfin, un très grand merci à tous les membres du laboratoire sans exception pour leurs encouragements permanents et leurs soutient et à toute personne qui a contribué à la réalisation de ce travail de près ou de loin*

# DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail à la mémoire

A mon père *Bachir*

A mon mère *Mazai Torchi*

A mes frèreset sœurs

A mon fiancé : *Walid Torchi*

A toute ma famille *Torchi*

A mes amis et tous collègues de la promo

*Souhailatorchi*

## ***DIDICACE***

*A mes parents, ma grand-mère, ma tante et mon oncle, Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.*

*Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.*

*A mes sœurs, frères et cousins*

*Je vous dédie aujourd'hui ma réussite.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidée et encouragée, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant ma vie.*

***CHENNOUFI OUARDA***

## Liste des Figures

### CHAPITRE I

Figure I.1	Eléments structuraux : les tétraèdres	6
Figure I.2	Eléments structuraux : les octaèdres	6
Figure I.3	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	10
Figure I.4	spectre IR de l'argile brute	11
Figure I.5	Spectre IR de l'argile purifiée (Na <sup>+</sup> MMT)	13
Figure I.6	Diffractogramme RX de l'argile brute,	14
Figure I.7	Diffractogramme RX de l'argile purifiée,	16
Figure I.8	Méthode de préparation des argiles pontées.	21
Figure I.9	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	27
Figure I.10	Principe de la photocatalyse	28
Figure I.11	Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible	29

### CHAPITRE II

Figure II.1	Schéma du procédé pour l'obtention d'une argile sodique.	31
Figure II.2	Spectre IR de la bentonite brute	32
Figure II.3	Diffractogramme RX de la bentonite brute,	34
Figure II.4	image MEB de la bentonite brute.	35
Figure II.5	spectre IR de la bentonite	36

Figure II.6	Diffractogramme RX de la bentonite	38
Figure II.7	Image MEB de la bentonite	39
Figure II .8	Spectre IR de la bentonite activée et bentonite brute	40
Figure II.9	Image MEB de la bentoniteactivée	43

## **Liste des tableaux**

### **CHAPITRE I**

Tableau I.1	Principales bandes IR caractéristiques de l'argile brute étudiée	11
Tableau I.2	bandes IR de vibrations et de déformations de l'argile purifiée	13
Tableau I .3	résultats de l'analyse par rayon X de l'argile brute	15
Tableau I .4	résultats de l'analyse par rayon X de l'argile purifiée	17
Tableau I.5	Les principaux groupements chromophores et auxochromes	22

### **CHAPITRE II**

Tableau II.1	Les bandes IR caractéristiques de l'argile brute.	33
Tableau II.2	Les bandes IR caractéristiques de la bentonite	37

## Sommaire

Liste des Figures

Liste des tableaux

### Chapitre I : étude bibliographique

Introduction générale	2
I. Les argiles	5
I.1.Généralité	5
I.2. Minéraux argileux	6
I.3.Classification des minéraux argileux	7
I.4.La Bentonite	8
I.4.1.La montmorillonite	8
I.4.2.Structure de la montmorillonite	9
I.4 .3 Caractérisation IR	10
I.4.4 Caractérisation DRX	14
I.4.5.Propriétés caractéristiques des montmorillonites	17
I.4.5.1.La capacité d'échange cationique	17
I.4.52. La surface spécifique	18
I.4.5.3.La propriété de gonflement	18
II. Les argiles modifiées	20
II.1.Les argiles activées	20
III. Les colorants	21

III.1. Généralités sur les colorants	21
III.2. Définition	21
III.3. Toxicité des colorants	22
III.3.1. Dangers potentiels	22
III.3.2. Dangers à long terme	23
III.4. Colorant étudié : le bleu de méthylène	23
IV. Adsorption	24
IV.1. Type d'adsorption	24
IV.1.1. Adsorption chimique	24
IV.1.2. Adsorption physique	25
IV.2. Calcul des quantités adsorbées	25
V. Techniques de caractérisation	26
V.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	26
V.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	26
V.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
VI. Photocatalyse	28
VI.1. Principe de la photocatalyse	29
VII. Principe de la Spectrométrie UV visible	29

## **Chapitre II : préparation et caractérisation des argiles modifiées**

I. Préparation de La bentonite	31
--------------------------------	----



I.1. Prélèvement de l'échantillon	32
I.2. Concassage, séchage et broyage	32
I.3. Spectroscopie infrarouge IR de La bentonite brute	32
I.4. Diffraction du rayon X (DRX) de la bentonite brute	34
I.5. Microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite brute	35
II. Purification de la Bentonite	36
II.1. sédimentation de la bentonite (argile <2 µm)	36
II.1.1. Spectroscopie infrarouge IR de la bentonite	36
II.1.2. Diffraction du rayon X (DRX) de la bentonite	38
II.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite	39
II.2. Protocole d'activation par acide (H-mont)	39
II.2.1. Spectroscopie infrarouge IR de la bentonite activée	40
II.2.2. Diffraction du rayon X (DRX) de la bentonite activée	42
II.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite activée	43
III. Test de Photocatalyse	44
Conclusio générale	46
Reference bibliographique	

# **Introduction**

## **générale**

# Introduction générale

---

## Introduction générale

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

Le premier responsable de cette pollution est l'industrialisation, car avec le développement technologique plusieurs produits chimiques sont fabriqués tels que les pesticides, détergents, métaux lourds, colorants, phénols et d'autres substances toxiques, et représente un réel danger pour l'environnement [1].

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration : l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc....[1].

Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination de micropolluants organiques. Parmi les adsorbants les plus utilisés, le charbon actif est considéré comme l'un des matériaux les plus performants. Cependant, il présente l'inconvénient de nécessiter une régénération complexe et coûteuse. Les recherches se sont alors orientées, pour des rejets de faibles volumes, vers des procédés de traitement de faible coût utilisant comme matériaux adsorbants les argiles, la tourbe et le bois [2].

L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels car elles développent une surface importante, une charge négative, une possibilité d'échange cationique et une large disponibilité dans la nature [1].

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique.

L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées importantes tant sur le plan fondamental qu'appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau [3].

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif principal de valoriser une argile

## Introduction générale

---

Algérienne très abondante : la bentonite, de comprendre les mécanismes de son interaction à l'état naturel ou modifiée [4].

Dans le but de valoriser les matériaux naturels et d'améliorer leurs propriétés adsorbants, les bentonites peuvent aussi acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique, la modification de la bentonite par greffage des molécules tensioactives cationiques conduira à la transformation du caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile ainsi d'une augmentation de la distance basale. Une autre modification de la bentonite est l'activation avec des acides concentrés comme l'acide sulfurique à une température élevée, le traitement augmente l'acidité de la surface, il conduit à la destruction profonde du réseau cristallin et augmente la surface spécifique et le nombre des sites actifs [4].

L'objectif principal de ce travail, est déterminer propriétés physicochimique de l'argile au travers de traitement de l'argile et l'activation par acide (H-mont). et d'autre part, la relation entre les propriétés rhéologiques mesurées et la structure minéralogique de ces suspensions déterminés par DRX, MEB et FTIR sur les propriétés de notre argile.

Ce travail est subdivisé en deux chapitres

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les argiles, les polluants organiques et types d'adsorbants, et nous présenterons les techniques de caractérisation physico-chimique (DRX, MEB et IRTF)
- La deuxième chapitre qui comporte :
  - ✓ Exploitation des produits, matériel et protocole expérimental.
  - ✓ Résultats expérimentaux et leurs discussions.

# **Chapitre I**

## **étude bibliographique**

# Chapitre I : étude bibliographique

---

## Introduction

L'argile qui fait l'objet de notre travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile montmorillonite (famille des smectites) [1].

Les argiles constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre. Elles se forment le plus souvent par l'altération des minéraux de roches sous l'action des eaux, L'argile est constituée par des substances diverses sous formes de particules de très petites tailles telles que: les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer [2], sont caractérisés par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, une large disponibilité dans la nature et ils sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques. Parmi ces polluants, on trouve les colorants les molécules de ces colorants comportent deux groupements importants : chromophores qui sont responsables de produire la couleur et auxochromes qui permettent sa fixation [3].

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique visant à rappeler et à préciser les propriétés microscopiques et macroscopiques les plus significatives des matériaux argileux et la bentonite en particulier, ainsi nous avons rappelé des notions importantes concernant les polluants organiques, et plus précisément les colorants organique. Nous avons présenté des généralités sur les différentes techniques les plus utiles et les plus répandues de traitements en particulier l'adsorption, le chapitre est aussi relatif aux techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

## I. Les argiles

### I.1. Généralité

L'argile est une matière première utilisée depuis l'antiquité par toutes les civilisations. Elle est nécessaire pour la fabrication des objets utilisés dans la vie quotidienne. Le mot argile vient du grec "Argilos" dérivé de "Argos" qui veut dire blanc, ou du latin "Argila" [4].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres ( $<2 \mu m$ ) qui représente les individus cristallins (phase minérale

# Chapitre I : étude bibliographique

pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption [5].

## I.2. Minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) appartenant à la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés sous forme de particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre. Ces phyllosilicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux-mêmes d'un empilement de :

Couches tétraédriques principalement siliceuses  $\text{SiO}_4$  (l'épaisseur est de  $3\text{\AA}$  l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé de Si ou d'Al)

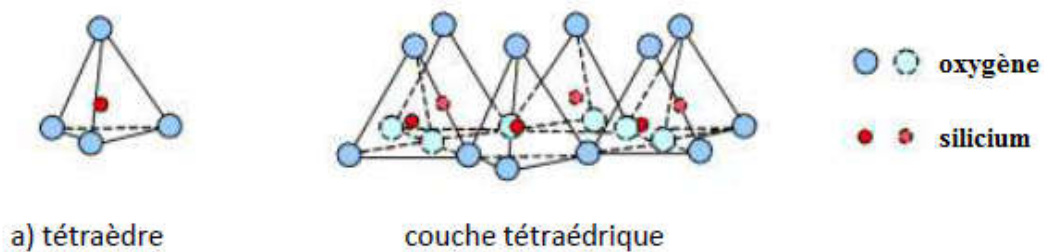
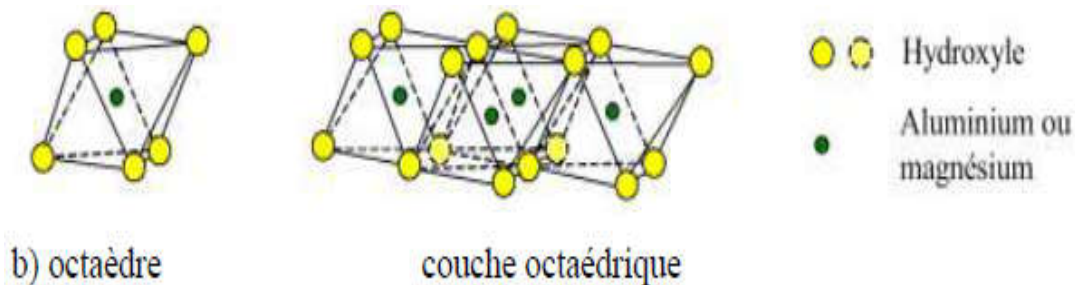


Figure I.1 Eléments structuraux : les tétraèdres [6].

Couches octaédriques principalement alumineuses  $\text{Al}(\text{OH})_6$  (dont l'épaisseur est de  $4\text{\AA}$ , les octaèdres ont leurs sommets occupés par des O ou des OH et leur centre est occupé par un atome d'Al ou bien par le Mg)[7].

- Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$  ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique.
- Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique[3].



# Chapitre I : étude bibliographique

---

**Figure I.2**Eléments structuraux : les octaèdres[6].

Une distance caractéristique, appelée "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés, il peut exister des substances isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ) et dans les couches octaédriques ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ), ces substances entraînent un déficit de charge positive qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative et qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs[7].

Cette structure cristalline des argiles induit trois propriétés physico-chimiques :

- Des surfaces internes et externes importantes (700-800  $\text{m}^2/\text{g}$  pour lamontmorillonite).
- Une charge de surface négative (à pH neutre) d'où la possibilité de retenir des cations.
- Une capacité à retenir un grand nombre de molécules d'eau entre les différents feuillets (argiles gonflantes) [3].

## **I.3. Classification des minéraux argileux**

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,.....). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, deux grandes classes sont définies[3].

Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites [8].

Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O T-O)[9].

Nous nous intéressons maintenant plus particulièrement à l'étude de la montmorillonite car elle a la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation, et possède la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des



## Chapitre I : étude bibliographique

---

phyllosilicates de type T-O-T donc nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques parce que c'est sur cette smectite [3].

### **I.4. La bentonite**

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de fort Bentonite dans la région Wyoming/Montana, aux États-Unis [7].

La bentonite c'est une roche volcanique sous forme de cendres, Elle contient 75 % de la montmorillonite, selon la nature du gisement elle peut comprendre une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulгите, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [10].

#### **I.4.1. La montmorillonite**

Les montmorillonites sont des argiles présentes en abondance à l'état naturel, Elles suscitent depuis longtemps l'intérêt des chercheurs pour des applications dans la dépollution et la catalyse. Mais plus récemment, elles font l'objet de nombreuses attentions en tant que nano charges pour renforcer des matrices polymères, en raison de leur structure [2].

La montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de montomorillon dans la Vienne (France)[11].

La bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, elle se présente en masse onctueuse, blanc à blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide [2].

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minerai. Le reste ce sont des impuretés tels que : quartz, kaolinite, cristobalite, feldspath...[4].

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

## Chapitre I : étude bibliographique

---

Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [3].

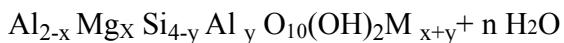
La montmorillonite, appelée aussi smectite, est un minéral argileux de type TOT dont le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Une substitution partielle de l'aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente. Les forces de Van der Waals sont faibles par rapport aux autres forces de liaison. Cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans les feuillets en octaèdre. Pour cette raison les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. La montmorillonite est donc caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très petite [8].

### I.4.2. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une smectite avec des feuillets élémentaires de type 2/1 séparés par des molécules d'eau. Les paramètres de la maille dépendent par ailleurs de la nature des cations octaédriques. Le cristal est monoclinique :

$$a = 5.18 \text{ \AA} \quad b = 8.95 \text{ \AA} \quad c = 5.12 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$$

La structure a été définie par HOFMAN, elle répond à la formule générale



M : cations échangeables

Sa formule simplifiée est:  $4 \text{SiO}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{H}_2\text{O} n \text{H}_2\text{O}$  [2].

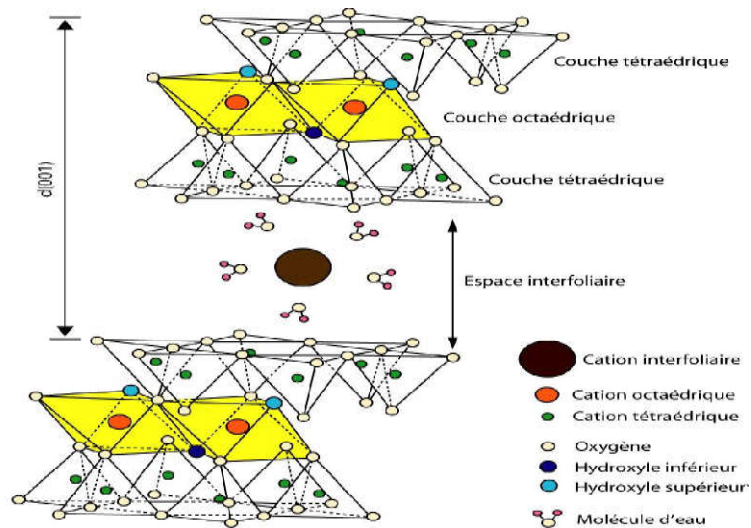


Figure I. 3 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [6].

### I.4.3. Caractérisation IR

L'analyse de l'argile brute par IR permet d'identifier les différentes liaisons chimiques qui le caractérisent [8] (L'argile utilisée est une montmorillonite du gisement de Hammam Bouhrara (Dairade Maghnia W. de Tlemcen, ouest d'Algérie) [6].

Les résultats obtenus par cette technique et montrent que les principales liaisons chimiques de l'argile brute sont :

## Chapitre I : étude bibliographique

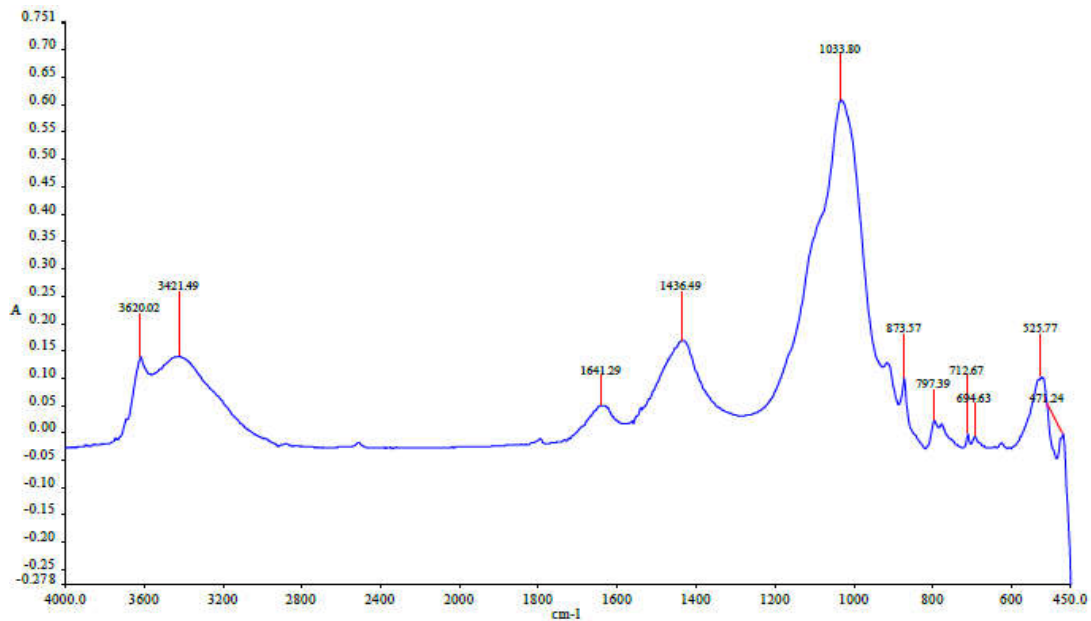


Figure I.4 Spectre IR de l'argile brute [6].

Tableau I.1 Principales bandes IR caractéristiques de l'argile brute étudiée [6].

Les bandes $\text{cm}^{-1}$	Interprétations
3620,02	Vibrations de valence de la liaison O-H
3421,49	Vibrations de valence de la liaison O-H
1641,29	Vibrations de déformation de la liaison O-H
1436,49	CH <sub>3</sub> déformation
1033,80	Vibrations de valence de la liaison Si-O
873,57	Liaison C-O carbonate de calcium (CaCO <sub>3</sub> )
797,39	Liaisons Si-O-Al

## Chapitre I : étude bibliographique

---

797-779	Quartz
694,63	Vibrations de déformation des OH
471,24	Si-O-Si

- Comme dans le spectre, il ya deux bandes caractéristiques situées entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ , qui peuvent être attribuées aux vibrations de valence
- 3620  $\text{cm}^{-1}$ : bande attribuée aux vibrations des OH internes situés à l'interface de la couche octaédrique et de la couche tétraédrique et inclinés vers la cavité octaédrique [8].
- Aux vibrations de valence OH-Fe<sup>3+</sup> à (3421,49  $\text{cm}^{-1}$ ).
- A 1640 est attribuée à la vibration des liaisons H-O-H des molécules d'eau [12].
- Une bande intense correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  et centrée vers 1033,80  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Une bande observée à 797, 39  $\text{cm}^{-1}$ , attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Al et aux hydroxyles perpendiculairement à la surface (OH translationnel)
  - Néanmoins, des bandes d'absorption à 797 et 779  $\text{cm}^{-1}$  peuvent correspondre au Quartz [13].
- Une bande à 694,63  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations de déformation des hydroxyles dans les minéraux argileux tri-octaédriques en général,

Pour avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à 2 $\mu\text{m}$ , L'échantillon doit être débarrassée de toutes les phases cristallines et remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium

Le spectre de la montmorillonite sodique illustre aussi des bandes caractéristiques aux vibrations de déformation liées aux substitutions dans la couche octaédrique (entre 920 et 525  $\text{cm}^{-1}$ ) [6].

## Chapitre I : étude bibliographique

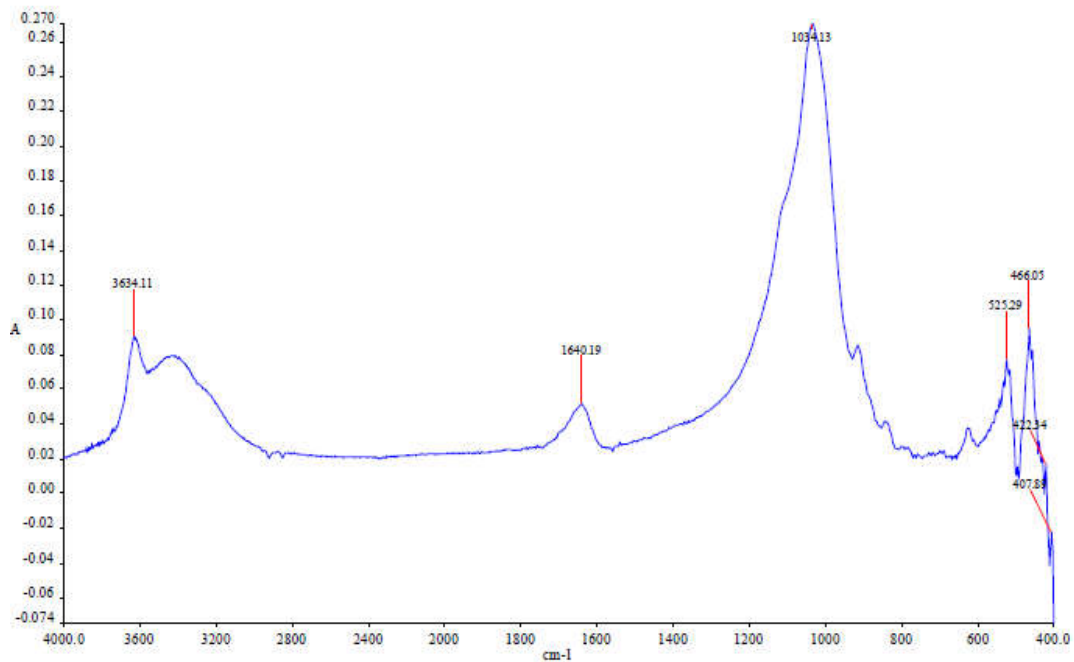


Figure I.5 Spectre IR de l'argile purifiée (Na<sup>+</sup> MMT) [6].

Tableau I.2 les bandes IR de vibrations et de déformations de l'argile purifiée [6].

Les bandes cm <sup>-1</sup>	Interprétations
3634,11	Vibrations d'élongation de la liaison O-H
1640,19	Vibrations de déformation de la liaison O-H
1034,13	Vibrations de valence de la liaison Si-O
525,29	Liaisons Si-O-Al
466,05	Si-O-Si

D'après le spectre infrarouge de l'argile purifiée (Na<sup>+</sup> MMT) illustrés par la figure, on remarque l'existence de deux bandes caractéristiques d'absorption situées entre 3200-3800 cm<sup>-1</sup> et entre 1600-1700 cm<sup>-1</sup>:

## Chapitre I : étude bibliographique

---

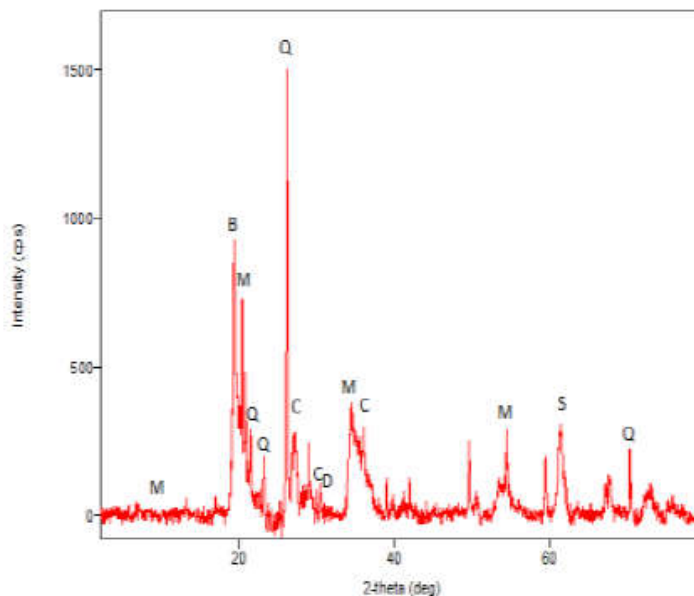
- Une bande qui s'étale entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ , située à 3634,11  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH interne.
- Une bande qui s'étale entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, en plus des vibrations de liaison de l'eau adsorbée situées à 1640,19  $\text{cm}^{-1}$
- Une bande intense située entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  et centrée vers 1034,19  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O .
- La bande autour de 872,6  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la présence de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ ,
- La liaison Si-O-Al, fait également place à une bande autour de 525,29  $\text{cm}^{-1}$  [6].

### I.4.4. Caractérisation DRX

La DRX permet de caractériser la structure et composition minéralogique d'argile brute

- **Diffractionnogramme de l'argile brute**

Le diffractogramme des RX de l'argile brute est illustré par la figure



**Figure 1.6** Diffractogramme RX de l'argile brute, avec sa composition minéralogique D = Dolomite, S = Smectite, Q = Quartz, C = Calcite, M = Montmorillonite, B = Bentonite.

## Chapitre I : étude bibliographique

---

Tableau I.3 Liste des pics de l'argile brute.

No.	2-theta(deg)	d (ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Attribution
1	19.237(12)	4.610(3)	562(43)	0.574(19)	M
2	20.332(6)	4.3642(13)	427(38)	0.099(9)	B
3	20.708(12)	4.286(2)	299(32)	0.080(18)	M
4	21.403(12)	4.148(2)	157(23)	0.16(2)	Q
5	26.135(9)	3.4069(12)	978(57)	0.168(9)	Q
6	26.135(9)	3.284(7)	159(23)	0.68(7)	C
7	29.03(10)	3.074(10)	66(15)	0.75(12)	D
8	34.34(3)	2.609(2)	205(26)	0.9(4)	M
9	35.68(9)	2.514(6)	128(21)	1.82(12)	C
10	41.95(3)	2.1520(15)	105(19)	0.14(5)	
11	49.594(15)	1.8366(5)	230(28)	0.137(19)	
12	54.52(4)	1.6819(11)	141(22)	0.49(8)	
13	54.9(2)	1.671(6)	21(8)	0.7(4)	
14	59.493(17)	1.5525(4)	156(23)	0.207(19)	
15	61.40(3)	1.5088(7)	183(25)	0.80(2)	S
16	67.85(2)	1.3803(4)	65(15)	0.70(6)	
17	70.385(16)	1.3366(3)	188(25)	0.133(12)	Q



## Chapitre I : étude bibliographique

---

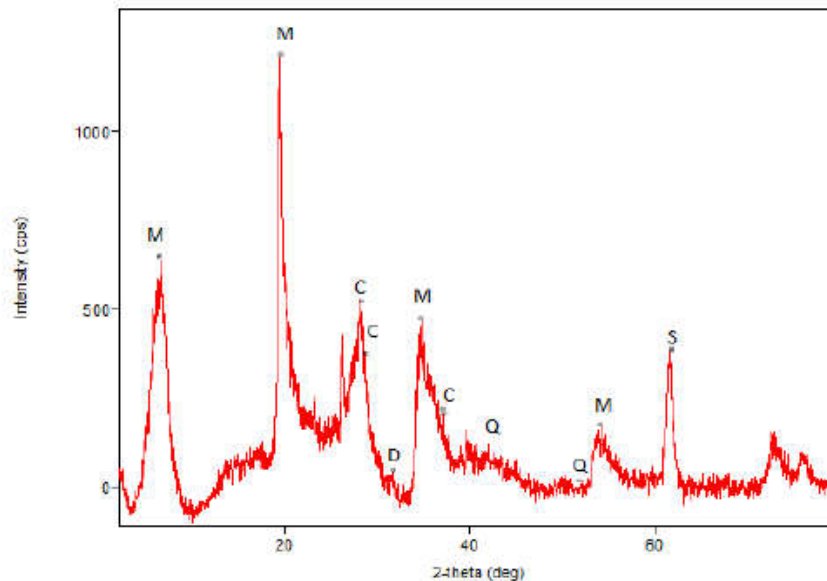
L'analyse spectrale indique que l'argile brute utilisée est composée minéraux suivants de Quartz ( $\text{SiO}_2$ ), Calcite  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ , Dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Smectite(S), Montmorillonite (M), Bentonite(B).

Le spectre révèle principalement la présence de deux éléments intenses, le plus grand correspond au Quartz a une intensité de 1500 cps correspondant à  $2\theta = 25^\circ$  suivie par le Bentonite et la montmorillonite qui a une intensité environ 900 cps à  $2\theta = 19^\circ$  et  $21^\circ$  respectivement et les autres éléments correspondent à un mélange : Quartz, smectite, dolomite, calcite, montmorillonite ; moins intense allons de [400, 200] cps, ce qui implique que notre argile est hétérogène.

La fraction argileuse de notre matériau est constituée de montmorillonite et de Quartz comme impuretés majeures dans notre échantillon [6].

### • Diffractogramme de l'argile purifiée

Le diffractogramme de NaB montre une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines, particulièrement celle du quartz situé à  $2\theta = 25^\circ$



**Figure 1.7** Diffractogramme RX de l'argile purifiée, avec composition minéralogique D =Dolomite, S =Smectite, Q = Quartz, C = Calcite, M = Montmorillonite [6].

## Chapitre I : étude bibliographique

---

**Tableau I.4** Liste des pics l'argile purifiée.

No	2-theta(deg)	d (ang.)	Height (cps)	FWHM (deg)	Attribution
0	6.000	12.375	340	2.55	M
1	19.317(17)	4.591(4)	681(48)	0.82(3)	M
2	28.31(3)	3.150(3)	287(31)	2.55(14)	C
3	34.56(5)	2.593(4)	239(28)	2.35(10)	M
4	53.86(15)	1.701(4)	59(14)	2.3(2)	M
5	61.49(3)	1.5069(7)	210(26)	0.87(3)	S

L'analyse spectrale indique que cette argile est composée de Quartz ( $\text{SiO}_2$ ), Calcite  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ , Dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Smectite (S) et la montmorillonite (M) en absence de la bentonite (B).

Il révèle principalement la présence de cinq pics intenses :

- Les pics représenté par la montmorillonite à  $2\theta = 6^\circ$  ;  $20^\circ$  ;  $35^\circ$  et  $54^\circ$
- Les pics apparait à 450 cps correspondent à la calcite, la smectite ( $2\theta = 62^\circ$ )

Dans ce cas, la fraction argileuse de notre matériau est constituée de la montmorillonite comme argile majeure [6].

### **I.4.5. Propriétés caractéristiques des montmorillonites**

#### **I.4.5.1. La capacité d'échange cationique**

La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles [6]. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets [3].

Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une

## Chapitre I : étude bibliographique

---

analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette méthode se fait généralement avec  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ , le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire. Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe[6].

- **La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)**

La plus fréquente est la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible [5].

- **Les phénomènes de bordure (CEC externe)**

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations [1].

Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [5].

### **I.4.5.2. La surface spécifique**

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique [3].

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores [14].

### **I.4.5.3. La propriété de gonflement**

## Chapitre I : étude bibliographique

---

Le phénomène de gonflement des argiles est dû au fait que les cations mobiles ont la capacité de s'entourer d'une ou plusieurs couches de molécules d'eau. L'intercalation de molécules d'eau entre les feuillets conduit à leur écartement, ce qui se traduit macroscopiquement par un gonflement la propriété de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre [14] :

- Les minéraux argileux de type 1/1 n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface, la couche tétraédrique est totalement occupée par  $\text{Si}^{4+}$  et la couche octaédrique est totalement occupée par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches, ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend ces argiles stables et leur structure- notamment la distance entre les feuillets- n'est pas affectée par la présence d'eau, elles n'ont aucune capacité à gonfler [3].
- Dans le cas des minéraux argileux de type 2/1, le groupe des smectites présentant les propriétés de gonflement, qui sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface. En raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$  [3].

Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux : le gonflement interfoliaire et le gonflement interparticulaire [3].

- **Le gonflement interfoliaire (cristallin)**

Le gonflement cristallin intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse, il permet une augmentation de distances interfoliaires de 0,96 à 2nm et il dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite et des chlorites).

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante [3].

- **Le gonflement interparticulaire (osmotique)**

Appelé aussi le gonflement osmotique ou le gonflement macroscopique, macroscopique par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation

## Chapitre I : étude bibliographique

---

est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets. Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement interparticulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [1].

### II. Les argiles modifiées

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de la modification, non seulement à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc [3].

#### II.1. Les argiles activées

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs, il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  par les  $\text{H}^+$ ). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [3].

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants, ils ne sont pas utilisés seulement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytiques [3].

## Chapitre I : étude bibliographique

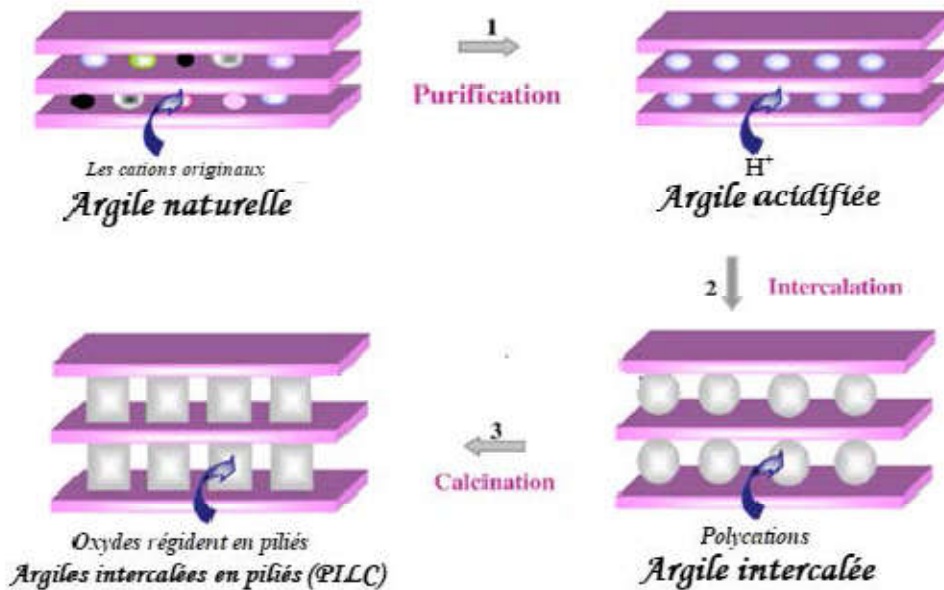


Figure I.8 Méthode de préparation des argiles pontées [10].

### III. Les colorants

#### III.1. Généralités sur les colorants

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuire dans les industries alimentaires et cosmétiques.

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader[15].

Ces colorants textiles industriels, qui sont présents dans les eaux usées à des concentrations différentes, ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement. Ils doivent être retirés des eaux usées par différentes méthodes [14].

Les méthodes de traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Ces méthodes sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des colorants issus en majorité des rejets industriels [14].

#### III.2. Définition

## Chapitre I : étude bibliographique

---

Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés :auxochrome.

Le Tableau donne les principaux groupements chromophores et auxochromes[14].

**Tableau 1.5** Les principaux groupements chromophores et auxochromes [7].

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

### III.3. Toxicité des colorants

#### III.3.1. Dangers potentiels

- **Eutrophisation** : lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques [16]. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes[17].
- **Sous-oxygénation** : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus

## Chapitre I : étude bibliographique

---

compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [16].

- **Couleur, turbidité, odeur** : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L (En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques[16].

### III.3.2. Dangers à long terme

- **Persistence** : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :
  - Les aromatiques sont plus persistants que les alcanes.
  - Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés.
  - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants.
  - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles [16].
- **Sous-produits de chloration (SPC)**: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [17].
- **Cancer**: si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [16].

### III.4. Colorant étudié : le bleu de méthylène



## Chapitre I : étude bibliographique

---

Le bleu de méthylène est un colorant cationique faisant partie de la classe des colorants thiazines, de formule chimique brute  $C_{19}H_{18}N_3S$ ,  $2H_2O$  et de solubilité dans l'eau dépassant 100 mg/l. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple titre d'exemple, dans la teinture du coton, du bois et du papier, il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés : monohydrate, di hydraté, tri hydraté et penta hydraté, le plus courant c'est le tri hydraté [11].

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique)
- Comme antiseptique en aquariophilie
- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine.
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses
- Un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes ;
- Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau [11].

### IV. Adsorption

L'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [7].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz. Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement, elle peut être physique ou chimique [1].

# Chapitre I : étude bibliographique

---

## IV.1. Type d'adsorption

### IV.1.1. Adsorption chimique

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique.

La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques [7].

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares ; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées[7].

### IV.1.2. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption [11]. L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Les forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal/mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température[12].

Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire [11].

## IV.2. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé.

## Chapitre I : étude bibliographique

---

La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu$ moles,  $\mu$ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Avec,  $q$  : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$C_e$  : concentrations à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V$  : volume de l'adsorbat (L)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de ( $q$ ) en fonction de ( $C_e$ ).

### V. Techniques de caractérisation

#### V.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécule d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques des matériaux, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou intercalées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental[5].

Le domaine spectral étudié s'étend de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

L'échantillon de l'argile est analysé à l'état solide sous forme de pastille fine [18].

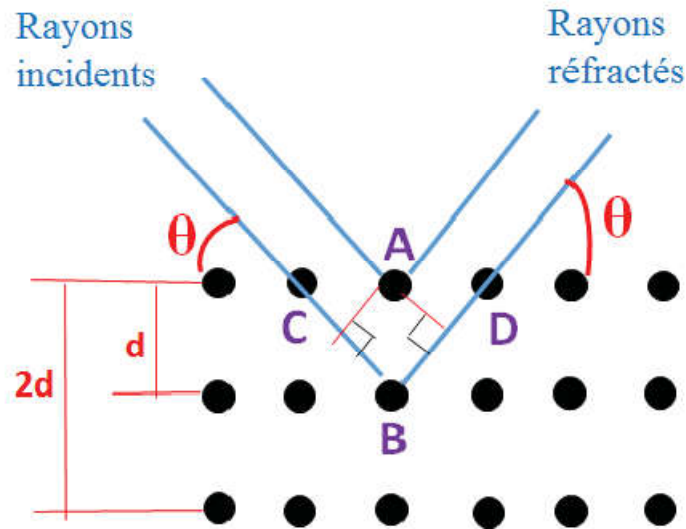
#### V.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques.

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) favorablement orientée sous un angle  $\Theta$  par rapport au faisceau incident (Figure. I.9).

## Chapitre I : étude bibliographique

---



**Figure I.9** Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $\Theta$ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires  $d_{hkl}$ , caractéristiques d'un composé cristallin donné.  $2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda$  Où :

$n$  : est l'ordre de la diffraction (nombre entier).

$d$  : est l'espace interfoliaire.

$\lambda$  : la longueur d'onde d'un rayonnement de rayons X

$\Theta$  : est l'angle de diffraction.

### V.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois.

# Chapitre I : étude bibliographique

L'argile réduite en poudre de granulométrie inférieure à  $2\mu\text{m}$  est dispersée sur une plaquette métallisée d'une couche (Au/Pd) pour le rendre conducteur avant l'observation [5].

## VI. Photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dont la production des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\cdot$  et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées.

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre le pair électron /trou et les produits organique et inorganique adsorbés sur la surface du semi-conducteur

### VI.1. Principe de la photocatalyse

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de  $\text{TiO}_2$  par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à  $385\text{ nm}$ , correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de  $3,2\text{ eV}$  [19].

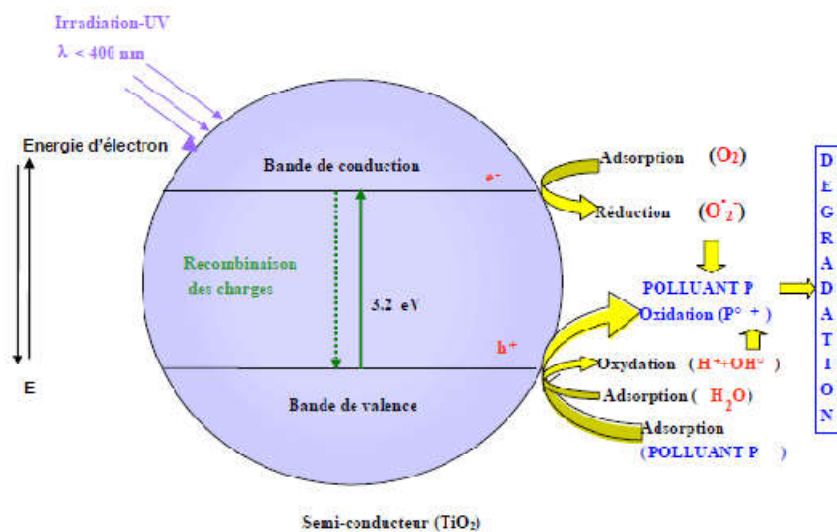


Figure I.10 Principe de la photocatalyse [10].

Sous excitation lumineuse, les électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence (BV) du  $\text{TiO}_2$  passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté  $h^+$ ) dans la BV. Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur, ou réagir séparément avec

## Chapitre I : étude bibliographique

---

d'autres molécules présentes dans le milieu. En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  (potentiel d'oxydation 2,8V)

En présence d'un polluant en solution aqueuse, ce dernier peut céder un électron à un trou  $\text{h}^+$  et s'oxyder sous la forme primaire d'un radical cation. L'oxydation de cette dernière espèce se poursuivra jusqu'à minéralisation complète grâce notamment aux espèces actives de l'oxygène ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) générées [19].

### VII. Principe de la Spectrométrie UV visible

La spectroscopie UV-visible est une technique spectroscopique mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant au travers d'un échantillon et de la comparer à l'intensité ( $I_0$ ) de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (Figure I.11). Le rapport  $I_0/I$ , appelé transmittance  $T$ , est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance ( $A$ ) est exprimée à partir de la transmittance :  $A = \log(T)$  [5].

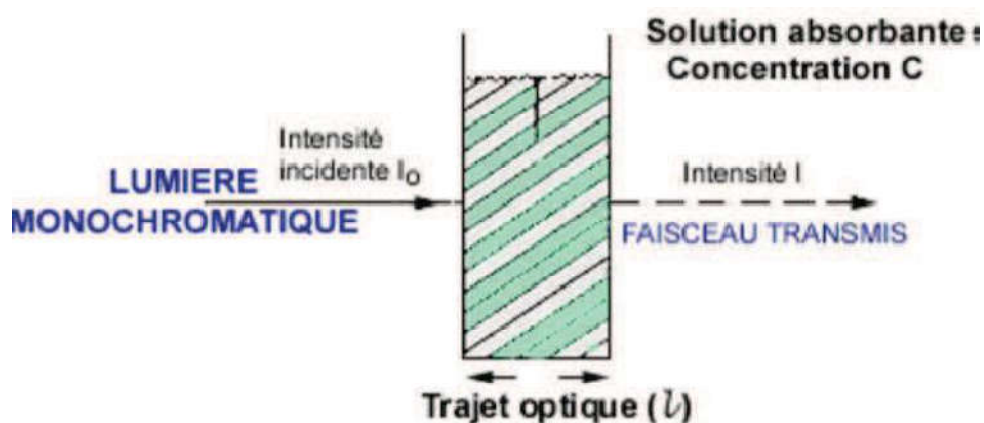


Figure I.11 Schéma principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible [5].

**Chapitre II**

**Préparation et caractérisation**

**des argiles modifiées**

## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

### I .Préparation de La bentonite

Nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivies pour la purification, la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans le présent travail et ensuite nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux : l'IRTF, DRX, et MEB.

Le protocole de traitement de bentonite sodique présenté par la figure (II.1).

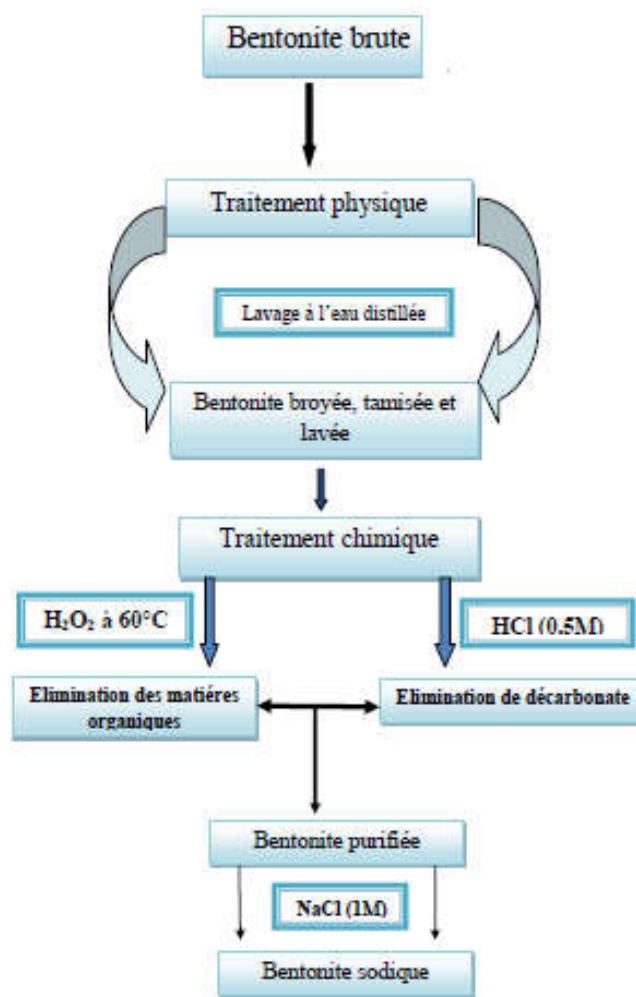


Figure II.1. Schéma du procédé pour l'obtention d'une argile sodique



## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

### I.1. Prélèvement de l'échantillon

Nous avons travaillé au cours de cette étude à l'argile algérienne, est une argile riche en montmorillonite.

### I.2. Concassage, séchage et broyage

L'échantillon prélevé a suivi les opérations suivantes :

- concassage des roches de Bentonite en petit morceaux par un mortier
- séchage dans l'étuve pendant 24 h ( $T = 80\text{ °C}$ )
- broyage des morceaux de Bentonite à l'aide d'un broyeur spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de sa composition chimique.
- tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de  $40\mu\text{m}$ ).

### I.3.Spectroscopie infrarouge IR de La bentonite brute

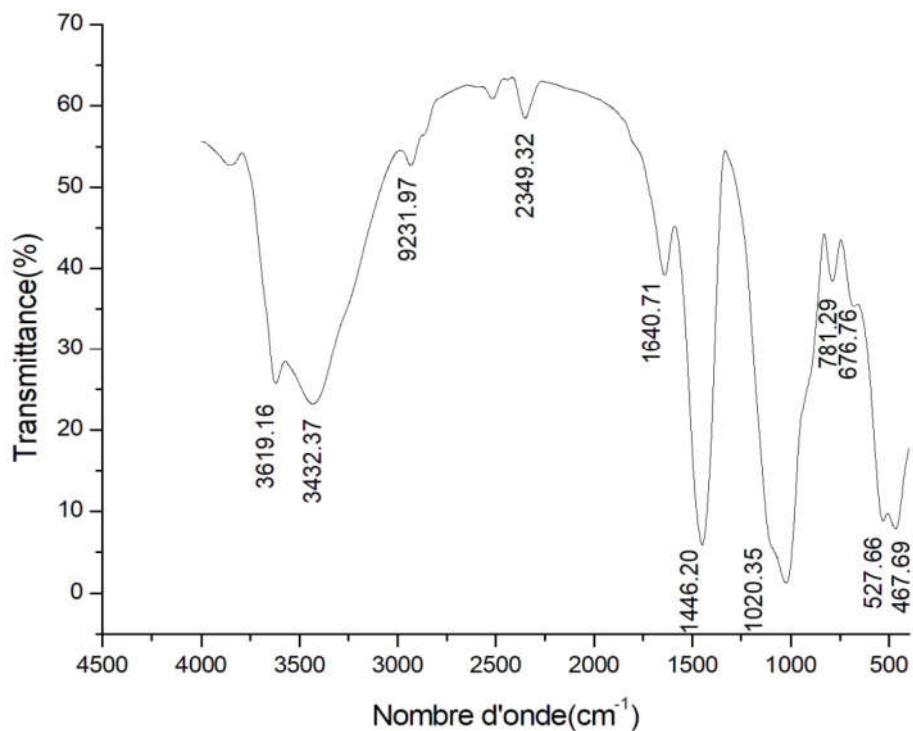


Figure II.2 Spectre IR de la bentonite brute.

## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

La spectroscopie Infra Rouge a été utilisée pour compléter l'analyse de l'échantillon d'argile. Les spectres obtenus sont illustrés dans la figure (II.2), l'examen du spectre fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

- ✓ Une bande d'absorption centrée sur  $3619.16\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) et la bande à  $3432.37\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence OH-Fe<sup>+3</sup> qui élargie la bande d'adsorption[3].
- ✓ la bande centrée vers  $1640.71\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O adsorbées entre les feuillets [20].
- ✓ La bande  $1446.20\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation du groupe CH<sub>3</sub> [13].
- ✓ La bande  $1020.35\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- ✓  $781.28\text{ cm}^{-1}$  peuvent correspondre au Quartz
- ✓ Une bande à  $676.76\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations de déformation des hydroxyles dans les minéraux argileux tri-octaédriques en général [13].
- ✓ Les bandes  $527.66\text{ cm}^{-1}$  et  $467.69\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-AL et Si-O-Mg [21].
- ✓ La bande  $2931.97\text{ cm}^{-1}$  aux vibrations de valence des liaisons C-H de l'alkyle intercalé [22].
- ✓ La bande  $2349.32\text{ cm}^{-1}$  correspond aux carbonates (C=O) [23].

Tableau II.1 Les bandes IR caractéristiques de l'argile brute.

Les bandes $\text{cm}^{-1}$	Interprétations
3619.16	Vibrations de valence de la liaison O-H
3432.37	Vibrations de valence de la liaison O-H
2931.97	vibrations de valence des liaisons CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2349.32	correspond aux carbonates (C=O)
1640.20	vibrations de déformation de la liaison O-H
1446.20	vibrations de déformation des groupes CH <sub>3</sub>

## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

1020.35	vibrations de valence de la liaison Si-O
781.29	Quartz
676.76	vibrations de déformation des hydroxyles dans les minéraux argileux tri-octaédriques en général
527-467	les vibrations de déformation Si-O-AL et Si-O-Mg

### I.4. Diffraction du rayon X (DRX) de la bentonite brute

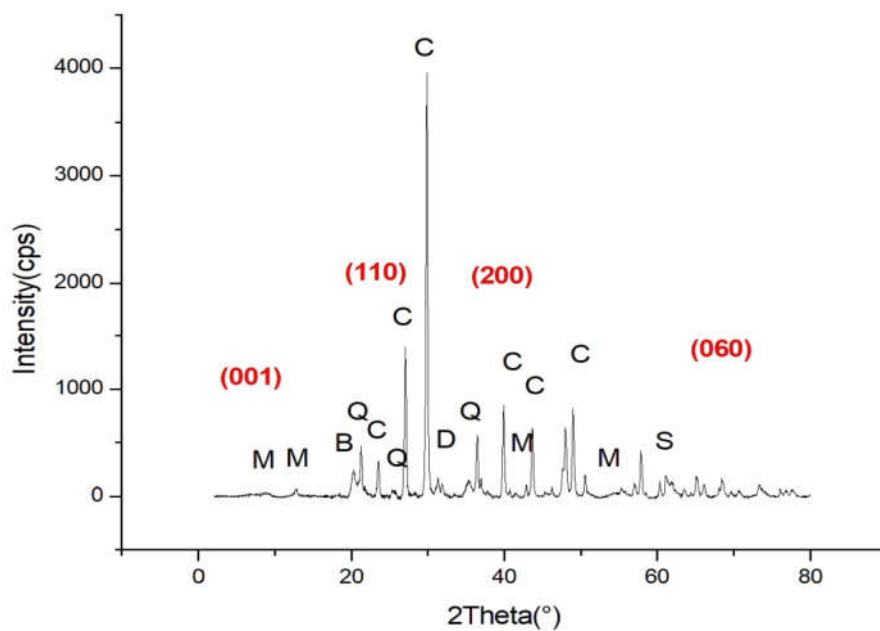


Figure II.3 Diffractogramme RX de la bentonite brute, avec sa composition minéralogique D = Dolomite, S = Smectite, Q = Quartz, C = Calcite, M = Montmorillonite, B = Bentonite. Liste des pics de la bentonite.

La figure (II.3) représente la superposition des diffractogrammes de la bentonite brute, l'examen de ces spectres montre :

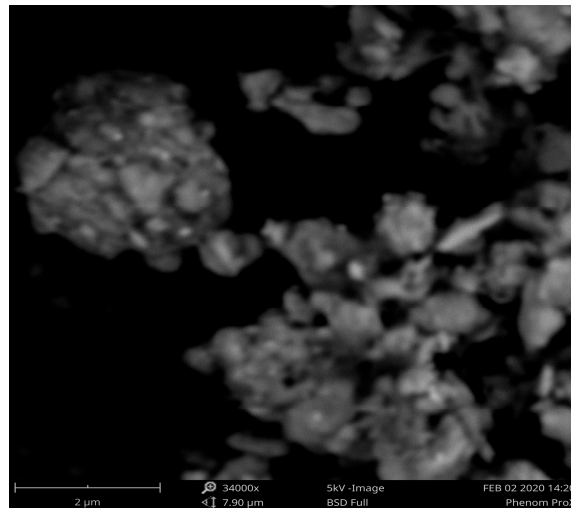
## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

---

La bentonite est caractérisée par quatre pics, le premier est situé à 15.037 Å (001) et les trois autres sont à 4.508Å (110), 2.567 Å (200) et 1.501Å (060) [3].

À l'état brut de la bentonite, on remarque des pics à  $2\theta = 6,27^\circ$ ,  $12,27^\circ$  et  $24,82^\circ$  correspondant respectivement aux distances basales  $d_{001} = 1,41$  nm,  $d_{002} = 0,72$  nm et  $d_{004} = 0,36$  nm et qui sont caractéristiques du minéral argileux [24]. De même, on remarque la présence d'impuretés de quartz (pics à  $2\theta = 21.29^\circ$  et  $25.43^\circ$ ) et de calcite ( $2\theta = 23.51^\circ$ ;  $27.04^\circ$ ;  $29.85^\circ$ ;  $35.34^\circ$ ;  $39.90^\circ$ ;  $43.63^\circ$ ;  $47.59^\circ$  et  $48.99^\circ$ ). et la montmorillonite ( $2\theta = 9.01^\circ$ ;  $12.87^\circ$ ;  $41.50^\circ$ ;  $55.55^\circ$ ;) et dolomite  $2\theta = 31.34^\circ$ , smectite  $2\theta = 61.09^\circ$ .

### I.5. Microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite brute



**Figure II.4** image MEB de la bentonite brute.

La microscopie à balayage permet d'observer la texture de l'échantillon argileux et de caractériser des assemblages minéralogiques. Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon argileux, sont représentées sur la figure (II.4).

Les images de microscope électronique à balayage montrent la formation des agrégats hétérogènes de forme et de taille différente. et bords rugueux et irrégulier [23].

Les particules argileuses se présentent sous forme d'amas d'agrégats fines et de plaquettes en forme des bâtonnets aux contours irréguliers. et en accord avec ce que nous avons obtenu en DRX, il n'y aucun doute sur la présence de carbonates et de Quartz dans l'échantillon. Les

## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

---

carbonates (Calcite) se présentent sous forme des agrégats bien visibles et le Quartz se présente sous forme des grains de petite taille [13].

### II. Purification de la Bentonite

#### II.1.sédimentation de la bentonite (argile <math><2 \mu\text{m}</math>)

La sédimentation permet de séparer l'argile à  $2\mu\text{m}$ . Le temps de sédimentation est alors beaucoup trop long, en effet la présence d'impuretés organiques et la floculation perturbent le processus de sédimentation pour les particules de faibles dimensions [25], Cette opération permet l'élimination d'une partie de quartz [26].

On pose 10 g de Bentonite dispersées dans un 1 L d'eau distillée et mis sous agitation pendant 2 heures. La sédimentation se fait dans des éprouvettes de 1 litre pendant 24 h. On récupère les 2/3 du surnageant afin d'obtenir les particules dont le diamètre inférieur à  $2 \mu\text{m}$  [10].

#### II.1.1.Spectroscopie infrarouge IR de la bentonite

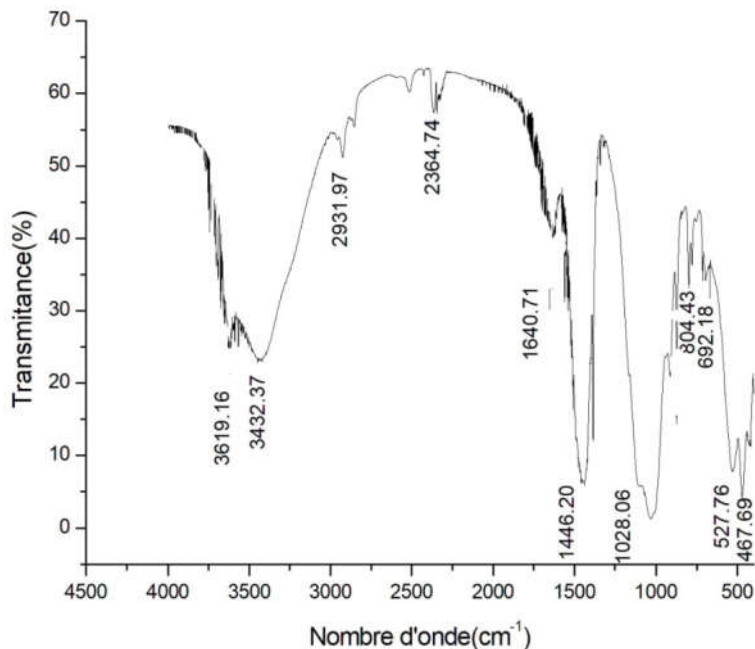


Figure II.5 spectre IR de la bentonite

## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

La figure(II.5) montre les spectres IRTF de bentonite, l'examen de ces spectres montre :

- Comme dans le spectre de la bentonite, il ya deux bandes caractéristiques aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique ( $3619.16 \text{ cm}^{-1}$ ) et aux vibrations de valence OH-Fe<sup>+3</sup> ( $3432.37 \text{ cm}^{-1}$ ) [3].

- ✓ la bande centrée vers  $1640.71 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O adsorbées entre les feuillets [20].
- ✓ La bande  $1446.20 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation du groupe CH<sub>3</sub> [13].
- ✓ La bande  $1028.06 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- ✓ la bande située à  $804.43$  cette bande représente la vibration de déformation du groupement (AlAlOH) [26].
- ✓ Une bande à  $676.76 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations de déformation des hydroxyles dans les minéraux argileux tri-octaédriques en général [13].
- ✓ Les bandes  $527.66 \text{ cm}^{-1}$  et  $467.69 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-AL et Si-O-Mg [21].
- ✓ La bande  $2931.97 \text{ cm}^{-1}$  aux vibrations de valence des liaisons C-H de l'alkyle intercalé[22].
- ✓ La bande  $2349.32 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux carbonates (C=O) [23].

**Tableau II.2** Les bandes IR caractéristiques de la bentonite

Les bandes $\text{cm}^{-1}$	Interprétations
<b>3619.16</b>	Vibrations de valence de la liaison O-H
<b>3432.37</b>	Vibrations de valence de la liaison O-H
<b>2931.97</b>	vibrations de valence des liaisons CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>2364.74</b>	correspond aux carbonates (C=O)
<b>1640.20</b>	vibrations de déformation de la liaison O-H
<b>1446.20</b>	vibrations de déformation des groupes CH <sub>3</sub>
<b>1028.06</b>	vibrations de valence de la liaison Si-O
<b>804.43</b>	Vibrations de formation du groupement (AlAlOH)
<b>527.76-467.69</b>	les vibrations de déformation Si-O-AL et Si-O-Mg

## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

### II.1.2. Diffraction du rayon X (DRX) de la bentonite

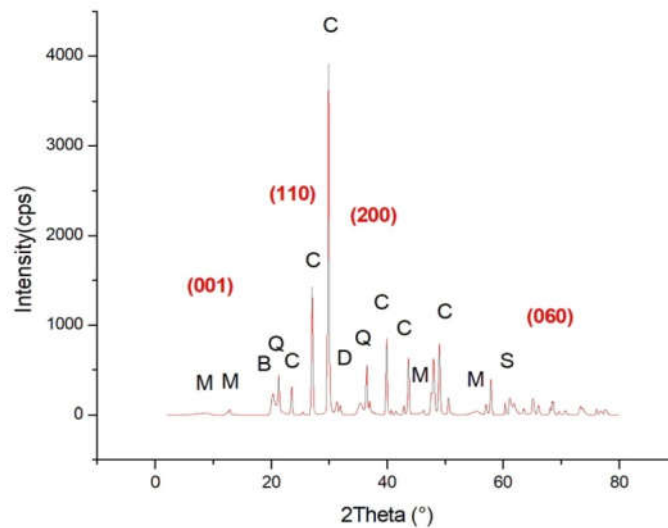


Figure II.6 Diffractogramme RX de la bentonite, avec sa composition minéralogique D = Dolomite, S = Smectite, Q = Quartz, C = Calcite, M = Montmorillonite, B = Bentonite. Liste des pics de la bentonite.

Le spectre DRX de la bentonite comme le spectre DRX de l'argile mais remarque disparition le pic quartz à  $26.13^\circ$  et on remarque une diminution de l'intensité des pics quartz ( $2\theta = 21.29^\circ$  et  $36.43^\circ$ ). De même, on remarque la présence d'impuretés de quartz (pics à  $2\theta = 21.29^\circ$ ) et de calcite ( $2\theta = 23.51^\circ$ ;  $27.04^\circ$ ;  $29.85^\circ$ ;  $35.34^\circ$ ;  $39.90^\circ$ ;  $43.63^\circ$ ;  $47.59^\circ$  et  $48.99^\circ$ ). et la montmorillonite ( $2\theta = 9.01^\circ$ ;  $12.87^\circ$ ;  $41.50^\circ$ ;  $55.55^\circ$ ) et dolomite  $2\theta = 31.34^\circ$ , smectite  $2\theta = 61.09^\circ$ .

### II.1.3. Microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite

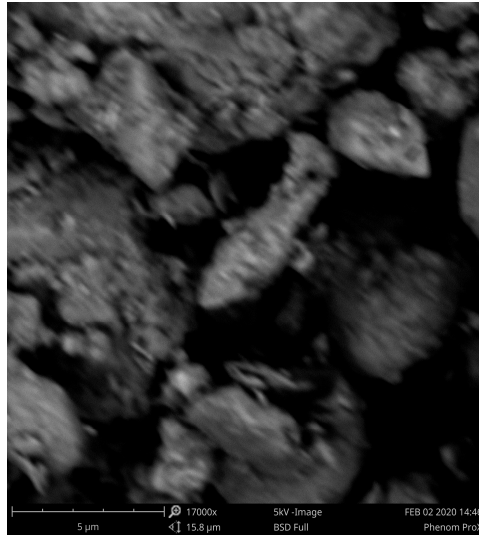


Figure II.7 Image MEB de la bentonite

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage de la bentonite sont présentées sur la figure (II.7):

L'échantillon présenté habituellement observé dans le cas de la bentonite. Des particules de tailles très variables de 0,5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, le plus souvent rassemblées en agrégat [27]. présente des agrégats de grains de la bentonite sous forme sphérique et de dimension hétérogène. Nous observons de grosses cavités de forme irrégulière ; ceci confirme la composition hétérogène de notre bentonite brute [27].

### II.2. Protocole d'activation par acide (H-mont)

L'activation par acide améliore la capacité d'échange cationique des bentonites par la substitution des impuretés présentes dans l'argile avec les ions  $\text{H}^+$  qui interviennent dans la capacité d'échange cationique. et par conséquent augmentation dans la surface spécifique, la porosité, la stabilité thermique et l'acidité de la surface augmentent, lors de l'attaque acide. La bentonite activée par acide est obtenue selon le protocole suivant :

Nous mettons 20 g de bentonite (argile  $< 2\mu\text{m}$ ) dans le bécher, puis ajouter 60 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6%) et bien agiter pendant 10 min pour éliminer la matière organique [23].



## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

---

Le bécher est placé sur une plaque chauffée à température de 60 ° C pendant 5 min sous agitation, nous observe l'effervescence et dégagement de CO<sub>2</sub> résulte de l'oxydation de la matière organique dont l'achèvement est indiqué par l'arrêt de l'effervescence [23].

Dans un ballon tri-col muni d'un réfrigérant, 20 g de la bentonite purifié est introduit dans une solution de HCl (1M) à température 60 °C sous agitation pendant 4 heures. Après refroidissement le mélange est mise sous agitation pendant 24 h, La bentonite acidifiée

(H-Mont) a été filtrée et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorure (test négatif en présence d'AgNO<sub>3</sub>). Il est, ensuite, séché à 80 °C pendant 24 h, et enfin calcinée à 250 °C pendant 2 h sous air dans un four [10].

### II.2.1. Spectroscopie infrarouge IR de la bentonite activée

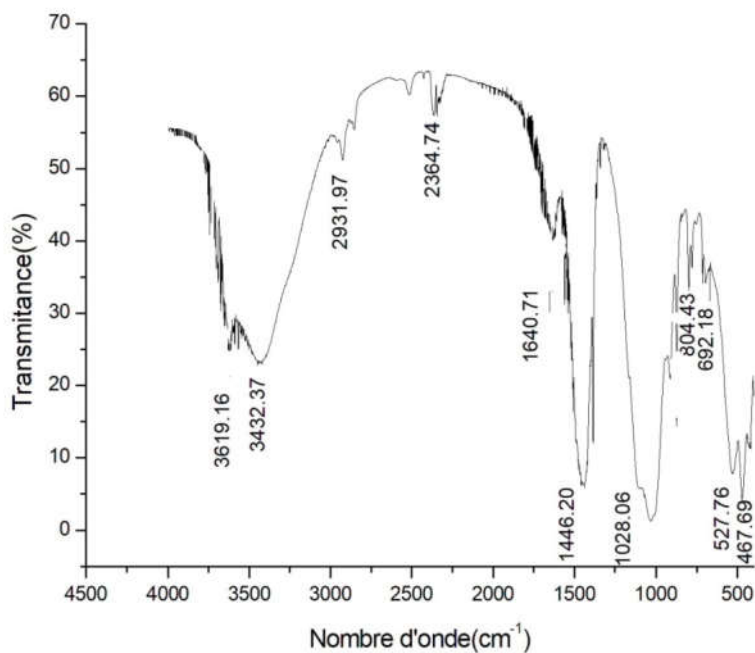


Figure II.8 Spectre IR de la bentonite activée

## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

---

Lors de l'activation acide de la bentonite, une diminution de l'intensité des bandes d'étirement et de flexion (une caractéristique de la feuille octaédrique pour Al-Al-OH) est observée à  $1650\text{cm}^{-1}$ , ce qui reflète la lixiviation des cations octaédriques, tels que  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ , à partir de la structure bentonite, indiquant ainsi la destruction de la couche octaédrique.

De plus, une forte diminution de la bande d'absorption attribuée à la vibration OH à  $3630\text{cm}^{-1}$  est due à l'élimination des cations octaédriques, provoquant ainsi la perte d'eau et de groupes hydroxyles qui leur sont coordonnés. Cela pourrait indiquer la présence de sites OH libres sur la bentonite activée. Le changement le plus significatif a été une diminution de l'intensité de la bande à  $1030\text{cm}^{-1}$ , en raison de la formation de réseaux tridimensionnels de silice amorphe, qui peuvent exposer plus de sites d'adsorption. De plus, la distorsion de l'intensité de la bande à  $791\text{cm}^{-1}$  indique qu'il y a une quantité de silice amorphe, au fur et à mesure que l'acide dissolution progresse vers la détérioration de la couche tétraédrique. Ce traitement laisse un matériau riche en silice amorphe. Les bandes à  $520$ ,  $698$  et  $791\text{cm}^{-1}$  associées à la vibration Si-O-Al ont diminué après le traitement acide de l'échantillon de bentonite et ce résultat suggère l'épuisement partiel de Mg, Al et Fe de la structure argileuse, conformément à les changements de composition chimique.

## Chapitre II: préparation et caractérisation des argiles modifiées

---

### II.2.2 Diffraction du rayon X (DRX) de la bentonite activée

L'analyse XRD de la bentonite brute montre la présence de montmorillonite comme composant principal. Gypse, cristobalite et quartz sont présents. L'activation de la bentonite par l'acide chlorhydrique entraîne clairement une diminution de l'intensité maximale. Cela se produit principalement pour la montmorillonite, ce qui signifie une réduction de sa teneur.

De plus, la teneur en quartz, qui est considérée comme une impureté, disparaît après l'activation. La réduction d'intensité et l'augmentation de la largeur du pic à  $24,1 \text{ \AA}$  indiquent que la cristallinité de la bentonite est considérablement affectée par l'activation acide et que la structure cristalline de la bentonite se décompose, ce qui signifie que le processus d'activation s'accompagne de l'apparition d'une phase amorphe.

### II.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite activée

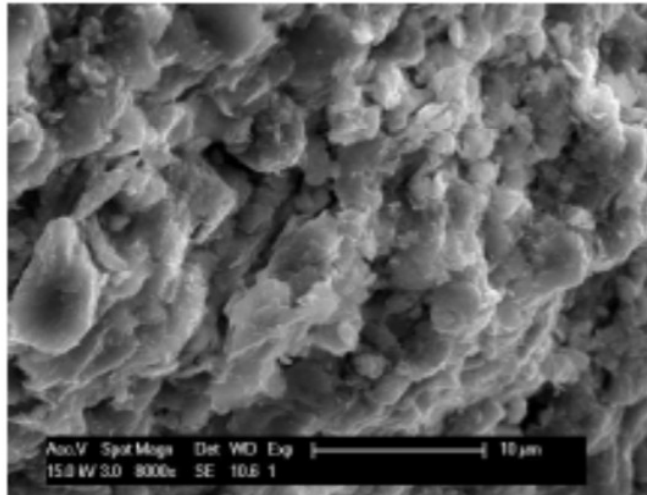


Figure II.9 Image MEB de la bentonite activée .

Un microscope électronique à balayage (MEB) de la bentonite modifiée par activation acide a été réalisé pour analyser les changements dans la morphologie de surface de la bentonite modifiée.

### III. Test de Photocatalyse

Dans un ballon tri-col on introduit 0,066 g de catalyseur dans 100 ml de solution du Bleu de Méthylène ( $10^{-4}$  M), on laisse le montage sous agitation à température ambiante. Après 30min d'absorption, l'ensemble se met sous irradiation UV et les prélèvements se font de la même façon que pour le procédé Fenton. La lampe possède une puissance électrique de 10 W et longueur d'onde :  $\lambda=664\text{nm}$ [10].

# **Conclusion**

## **générale**

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation des argiles), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux). Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation d'argile dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par le polluant (bleu de méthylène).

Ce travail avait pour objectif, la caractérisation de l'argile étudiée par différentes méthodes telles que la diffraction des rayons X (DRX), Microscope électronique à balayage (MEB), et la spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Cette techniques expérimentales utilisées nous ont permis de mettre en évidence les phases phylliteuses et minérales ainsi que la composition chimique de l'argile analysée. Nous avons ainsi établi que cette argile est constituée essentiellement de Kaolinite, d'Illite et de Calcite comme minéraux argileux associés. Ces résultats ont aussi mis en évidence la richesse de cette argile en Quartz dont résulte une forte proportion en Silice et que l'argile est de faible porosité. Cette étude était donc indispensable avant toute application de ce type d'argile dans le traitement et la dépollution des eaux usées.

Le spectre IR lors de l'activation acide de la bentonite, une diminution de l'intensité des bandes d'étirement et de flexion, indiquant ainsi la destruction de la couche octaédrique.

Le changement le plus significatif a été une diminution de l'intensité de la bande à  $1030\text{ cm}^{-1}$ , en raison de la formation de réseaux tridimensionnels de silice amorphe. Enfin, à la suite du processus d'activation, la plupart des positions des bandes n'ont pas changé, suggérant ainsi que la structure de base de la bentonite ne s'est pas effondrée.

Le spectre de rayons X (DRX) montre que l'activation de la bentonite par l'acide chlorhydrique entraîne clairement une diminution de l'intensité maximale. Cela se produit principalement pour la montmorillonite, ce qui signifie une réduction de sa teneur. De plus, la teneur en quartz, qui est considérée comme une impureté, disparaît après l'activation. La réduction d'intensité et l'augmentation de la largeur du pic à  $24,1\text{ A}^\circ$  indiquent que la cristallinité de la bentonite est considérablement affectée par l'activation acide et que la structure cristalline de la bentonite se décompose, ce qui signifie que le processus d'activation s'accompagne de

## Conclusion générale

---

l'apparition d'une phase amorphe, Distinctement, l'analyse XRD fournit de bonnes preuves que le pouvoir adsorbant de la bentonite activée à l'acide a augmenté.

En outre, un microscope électronique à balayage (MEB) montre une augmentation de la porosité de la bentonite lors de l'activation par l'acide.



**Référence**  
**bibliographique**

## **Référence Bibliographique (introduction générale)**

- [1] Belamri Ines ; Hioul Sara, Synthèse de molécule pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence de la montmorillonite traitée, Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia – Jijel, 2019.
- [2] Kafi Bilal, Préparation et Caractérisation de Bentonite Modifiée par un Polyoxométallate Application à l'adsorption du Bleu de Méthylène, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2019.
- [3] Benzid Nadia, Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2019.
- [4] Derefâ Garmia, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif-1-, 2014.

## Référence bibliographique

- [1] Adel Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles -polymères. Effets de l'ajout de polymères, Thèse de Doctorat, ULP-INSA-ENGEES ,2006.
- [2] Bouzid Samia, Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2015.
- [3] Derefa Garmia, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif-1-,2014.
- [4] Belamri Ines ; Hioul Sara, Synthèse de molécule pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence de la montmorillonite traitée, Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia –Jijel, 2019.
- [5] Benzid Nadia, Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2019.
- [6] Fekhar Nacereddine, Etude spectrométrique de la matière argileuse de la région de Hammam Boughrara, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2017.
- [7] Zahaf Faiza, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université Mustapha Stampouli de Mascara, 2017.
- [8] Choufa Nassira, Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux, Mémoire de Magister, Université Mohammed Chérif Messaadia Souk Ahras, 2012-2013.
- [9] Bahia Meroufel, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropisprocera et Noyaux de dattes, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [10] Guitouni Farah, Oxydation des colorants par les procédés d'oxydation avancée sur des catalyseurs à base de la montmorillonite modifiée, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2017.

- [11] Kafi Bilal, Préparation et Caractérisation de Bentonite Modifiée par un Polyoxométallate Application à l'adsorption du Bleu de Méthylène, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2019.
- [12] FarhatDjawad, Etude de la diffusion intra cristalline des ions métalliques dans les matériaux poreux, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et la Technologie Houari Boumediène, 2019.
- [13] A. Qlihaa, S. Dhimni\* ; F. Melrhaka ; N. Hajjaji ; A. Srhiri.(2016). Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a Moroccan clay]. J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) 1741-1750.
- [14] Taksrit Lynda ; Zemouri Sabrina, Adsorption d'un colorant textile Rouge Asucryl par la bentonite : Modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, 2012-2013.
- [15] Medekhel Abdallah, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université EchahidHamma Lakhdar -El Oued, 2018.
- [16] Saaidia Samia, Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2018.
- [17] LamriNaidja, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Master, Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [18] RasmalHadjer ; NahlaKermameZahia, Modification de la Bentonite par l'hexadecyltrimethyl Ammonium Application à l'Adsorption du l'indigo carmine, Mémoire de Master, 2017.
- [19] Nadjat Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Université de Grenoble, 2012.
- [20] Omar Bouras, propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, l'université de Limoges, 2003.
- [21] GuenounNarimane ; Gada Sadia, Activation de la Bentonite de Maghnia pour usage pharmaceutique, Mémoire de Master, université mouloud mammeride tizi-ouzou, 2017.
- [22] Gomri Fatima, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, Mémoire de Master, université Ferhat Abbas- Sétif-ufas (algerie), 2010.
- [23] Atia Jamal, Elimination de la pollution organique des eaux usées de la région d'el oued à l'aide de matériaux à base d'argile, Thèse de Doctorat, université KasdiMerbah-Ouargla, 2018.

- [24] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud , F. Maury , A. Jada , L. Daoudi , F. Senocq, M.-C. Lafont et C. Drouet. (2012). Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques d'un matériau argileux d'origine naturelle à base de beidellite fonctionnalisée par TiO<sub>2</sub>. OATAO, **3**, 241-252.
- [25] Bouzid Samia, Adsorption des différents polluants sur des argiles, Mémoire de Master, université Mohamed Boudiaf, 2010.
- [26] Sahnoun Meryem ; Bendaho Fatima Zahra, Etude des propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques des argiles modifiées par des liquides ioniques, Mémoire de Master, université de Saïda - Dr Moulay Tahar, 2017-2018.
- [27] Lakhache Sofiane, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, université Dr Moulay Tahar – Saïda, 2016-2017.

## ملخص

في الجزائر تستغل العديد من مناجم الطين صناعيا في الغرب نجد بنتونيت مغنية ومستغانم وفي الشرق نجد الكاولين جبل دباغ قالمة. يتميز الطين بقدرة ادمصاص عالية تبادل ايوني التضخم وكذلك الريولوجية المميزة. يتم استخدامها في مجالات مختلفة (السيراميك الرسم الصيدلانية ...) لكن للتطبيقات التقنية ينبغي ان يخضع الطين لتحضير يتماشى وبشكل مناسب مع متطلبات استخدامها.

في المرحلة الاولى يركز عملنا على دراسة فهرسيه تتضمن علم المعادن البنوية والخصائص الكيميائية للطين والتنظيم الهيكلي والمورفولوجي للمواد الطينية. هذه الدراسة تهدف لتعريف وتحديد خصائص معادن من مناجم جزائرية لمعرفة العائلة التي ينتمي إليها الطين. وهذا الهدف يستوجب استعمال تقنية واسعة الطيف ولهذا استخدم تحليل العناصر. التحليل الطيفي وتحليل الأشعة السينية والمجهر الالكتروني كان ضروريا لتحقيق الهدف.

مفاتيح

طين . بنتونيت. تلوث. ادمصاص . خصائص

# *RESUME*

En Algérie, plusieurs gisements d'argile sont exploités industriellement, à l'Ouest, les bentonites de Maghnia et de Mostaganem, à l'Est, les kaolins de Djebbel Debbagh (Guelma), et de Mila sont de moindre importance. Les argiles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles sont employées dans différents domaines (céramique, peinture, pharmacie, etc.). Cependant pour des applications techniques, les argiles doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation.

Dans la première étape, notre travail a été concentré sur l'étude bibliographique sur la minéralogie, structure et propriété chimiques des argiles et l'organisation texturale et morphologiques des matériaux argileux. Cet étude fixé comme but d'identification et la caractérisation des minerais provenant des gisements algérien pour savoir à quelle famille appartient ces argiles, cet objectif nécessite l'utilisation d'un large spectre technique. En effet l'analyse élémentaire, l'analyse spectrale, l'analyse de rayon X et la microscopie électronique a balayage était nécessaire pour atteindre cet objectif.

La seconde étape sera consacrée aux études de matériaux argileux, leurs purifications par différents procédés chimique (citrate de sodium, l'eau oxygénée, chlorure de sodium.....) et une caractérisation physicochimique permettant d'avoir un échantillon actif facile à adsorber les micropolluants organiques selon les protocoles utilisés dans ce domaine.

Mots clés :

**Argile, bentonite, polluants, Adsorption, Caractérisation.**

# *SUMMARY*

In Algeria, several deposits of clay are used industrially in the West, bentonites Maghnia and Mostaganem, east, kaolins Djebbel Debbagh (Guelma), and Mila are of lesser importance. Clays are characterized by a high capacity of adsorption, ion areas (ceramics, painting, pharmacy...). However for technical applications, clays should be subject to a suitably adapted to the requirements of their use.

In the first step, our work was concentrated on the literature study on the mineralogy, structure and chemical property of the organization and clay textural and morphological properties of clay materials. This study set a goal the identification and characterization would take him from Algerian fields to know to which family belongs these clays, this objective required the use of a broad-spectrum technique. Indeed, elemental analysis, spectral analysis, electron microscopy, X-ray analysis, scanning electron microscopy was necessary to achieve the objective.

In the first step, our work was concentrated on the literature study on the mineralogy, structure and chemical property of the organization and clay textural and morphological properties of clay materials. This study set a goal the identification and characterization would take him from Algerian fields to know to which family belongs these clays, this objective required the use of a broad-spectrum

Technique. Indeed, elemental analysis, spectral analysis, electron microscopy, X-ray analysis, scanning electron microscopy was necessary to achieve the objective.

The second stage will be devoted to studies of clay materials, their purification by various chemical processes (sodium citrate, oxygenated water, sodium chloride ...) and physicochemical characterization according to the protocols used in this field.

Key words:

**Clay, bentonite, Pollutants, Adsorption ,Characterizatio**