



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



**Université Amar Thelidji- Laghouat**  
**FACULTÉ : SCIENC ET TECHNOLOGIE**  
**DÉPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

## **MÉMOIRE DE MASTER**

Présenté par :

**TAHARI Fatima Elzahra**

**DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**FILIÈRE : GENIE DES PROCEDES**

**OPTION. GENIE DES MATERIAUX**

### **Thème**

**Etude structurale d'une montmorillonite échangée avec deux  
métaux alcalins Na et K:**

**Application à d'adsorption de Rouge de Congo**

#### **Jury de soutenance :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>
BEN ALIA Mokhtar	Professeur	Président
CHAREF Mohamed	MCA	Examineur
ZOUKEL Abdelhalim	Professeur	Rapporteur
HAROUACHE Ali	Dr Ing de Rech	Co-rapporteur

*Année Universitaire 2021-2022*



## Remerciements

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله

À remercions spécialement notre encadreur **Dr. Loukel Abdelhalim**, Pour son l'honneur qu'il nous a donné en acceptant de diriger ce travail

Également nos chaleureux remerciements vont au **Harouache Ali**, pour son aide, ses instructions et sa patience le long de ce travail.

Mes remerciements vont de même aux membres de jury qui ont accepté de lire le mémoire

Nous tiens à remercier tous Les ingénieurs qui ont contribué directement ou indirectement à ma formation pendant la période de stage dans le Plateau Techniques d'Analyse Physique-chimique (PTAPC),

Nous exprimons également notre gratitude à nos collègues et amis et à toutes les personnes qui nous ont aidés pendant notre formation.

En finir, nous remercions la **FAMILLE**





## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à ma mère, qui a sacrifiée sa vie afin de me réussir dans le parcours de l'enseignement, celle qui est toujours restée à*

*Mes côtés dans les moments rudes de ma vie.*

*Je dédie ce modeste travail à mon père, qui m'a accompagné durant les moments les plus pénibles de ce long parcours de ma formation.*

*Mes sœurs : Soumia , Asma , Bouchra*

*A mes frères Foussef, Zakaria, Ahmed*

*A mes amis : Maroua. H, Mariem, Rania, Zheira*

*A tous ceux qui ont, contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire.*



*Fatima*



## Abréviations et symboles utilisés

- A : Absorbance est sans unité
- C : concentration molaire est en  $mol.L^{-1}$
- K: la constante est en  $L.mol^{-1}$
- m : la masse d'adsorbant.
- V : volume de la solution.
- IUPAC: Union internationale de chimie pure et appliquée.
- $C_e$  : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).
- $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
- $q_m$  : Capacité maximum d'adsorption (mg/g)
- $K_L$  : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).
- $C_0$ : la concentration initiale du soluté dans la solution en  $mg.l^{-1}$
- $k_1$ : (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.
- $R_1$ : indique la nature de la forme de l'isotherme.
- $q_e$  : capacité d'adsorption.
- $C_e$  : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.
- Kf: caractérise le pouvoir adsorbant du support.
- n : ordre global de la réaction .
- k : constante cinétique de la réaction .
- t : temps de traitement .
- DRX : Analyse diffractométrique
- n: Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.
- $\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (Å).
- d: distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h, k, l) (Å).
- $\theta$ : Angle de diffraction (°)
- FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- BET : Analyseur Automatique ET POINTS FORTS de Sorption de Gaz (BET) Brunauer-Emmet-Teller
- p : pression d'équilibre ( kPa )
- $p_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbé à la température de l'essai ( kPa)
- V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression p ( L )

•  $V_M$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat ( $\text{cm}^3$ ) .

- $N_A$  : nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ )
- $\sigma$  : surface occupée par une molécule d'adsorbat ( $\text{m}^2$ )
- Mt : Montmorillonite
- CEC : Capacité d'échange cationique
- $d_{001}$  : La distance interfoliaire
- $\delta$  : Déformation
- CTAC : Cetyltriméthylammonium de chlorure
- RC: Rouge de Congo

## Listes des figures

Figures	Pages
<i>Chapitre I</i>	
<i>Etude Bibliographiques</i>	
Figure I. 1: Structure des smectites et micas	05
Figure I. 2 : Représentation schématique des couches tétraédriques et octaédrique des argiles	06
Figure. I. 3: Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres	07
Figure I.4: Blue De Mordant.9.	14
Figure I. 5: Structure du colorant C.I. Acide red 27	14
Figure I.6 : Courbe étalonnage du dosage	16
Figure I.7: Classification des isothermes de physisorption.	18
<i>Chapitre II</i>	
<i>Les matériels et methodes</i>	
Figure II.1 : Agitateur ultrasonique marque SONICS- PTAPC Laghouat	27
Figure II.2 : Centrifugeuse marque SIGMA- PTAPC Laghouat	28
Figure II.3: Schéma de principe de la centrifugation	29
Figure II. 4: Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X	30
Figure II.5 Diffractomètre Empryrean, Malvern Panalytical- PTAPC Laghouat	30
Figure II.6: schéma de principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	32
Figure II.7: Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	32
Figure (II.8) : Schéma de principe de la Analyseur Automatique ETPOINTS FORTS de Sorption deGaz (BET)	34
Figure II.9 : Automatique ET POINTS FORTS de Sorption deGaz (BET).	35
II.10: Schéma de principe de le spectrophotomètre	36
Figure II.11: le spectrophotometer	36
Figure II.12: Étuve de séchage memmert	37
Figure II.13: Broyeur (Roklabs Benchtop	37
Figure II.14: Balance Analytiques EXPLORER EX225AD	37
Figure II.15: Ultra purificateur marque : adrona B30	37
Figure II. 16: Structure de Cetyl triméthylammonium chloride	38
Figure II. 17: Structure du colorant Rouge de Congo	39
Figure II.18: protocole à suivre pour la sédimentation d'un montmorillonite Wyoming à son l'état brut	40
Figure II.19: protocole à suivre pour l'échange d'un montmorillonites Wyoming avec les métaux alcalins	41
Figure II.20: Organigramme de la modification de montmorillonite échangée	42
Figure II. 21 : Organigramme de la modification de montmorillonite échangée	43

**Chapitre III**  
**Résultats et Discussions**

Figure III.1 : Diffractogrammes de la Mt-K et Mt-Na	45
Figure III.2 : Diffractogrammes de la Mt-k-1CEC et Mt-k-2CEC	46
Figure III.3 : Diffractogrammes de la Mt-Na-1CEC et Mt-Na-2CEC	47
Figure III.4 : Modèle les isothermes d'adsorption d'azote de la Montmorillonite-K, Mt-K-1CEC et Mt-K-2CEC.	48
Figure III.5: Spectres infrarouge des argiles homoioniques et modifiées	50
Figure III.6 : Longueur d'one [nm]	51
Figure III.7 courbe d'étalonnage de Rouge de Congo	52
Figure III.8 Cinétique d'adsorption de Rouge de Congo	53
Figure III.9 : Modèle les isothermes d'adsorption de Rouge de Congo	54
Figure III.10 : Modèle cinétique pseudo-première-ordre appliqué à l'adsorption de RC sur la Mt-K-2CEC	55
Figure III.11 : Modèle cinétique pseudo- second -ordre appliqué à l'adsorption de RC sur la Mt-K-2CEC	56
Figure III.12 : Modèle isothermes d'adsorption de Freundlich et Langmuir de CR sur Mt-k-2CEC	57

## Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### *Chapitre I* *Etude Bibliographiques*

I.1. Introduction:.....	4
I. 2 . Les argiles .....	4
I. 3 .Structure des argiles:.....	4
I. 4 .Classification des argiles: .....	7
I.4. 1) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T): .....	8
I.4. 2) les minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O):.....	9
I. 4. 3) les minéraux de type 1/1(ou T-O) .....	9
I. 5. La surface spécifique : .....	11
I. 6. Les propriétés des argiles :.....	11
I. 6.1/ La capacité d'échange cationique :.....	11
I. 7. Les complexer organe-argileux: .....	12
I. 8. Définition d'un colorant.....	13
I. 8. 1. Colorants cationiques.....	13
I. 8. 2. Colorants directs .....	14
I. 8.3. Toxicité des colorants synthétique.....	15
I. 9. Dosage par étalonnage .....	15
I. 10. Isotherme d'adsorption :.....	17
I .10.1. Classification des isothermes de physisorption: .....	18
I. 10.2 Modélisation d'adsorption .....	20
I. 10.2.1 Modèle de Langmuir : .....	20
I. 10.2.2 Modèle de Freundlich (1906) : .....	22
I. 11. La cinétique d'adsorption : .....	23
Conclusion.....	25

**Chapitre II**  
**Les matériels et Méthodes**

II.1 Introduction :	27
II.2 Appareillage :	27
II.2.1 L'agitateur ultrasonique:	27
II.2.3 Centrifugation:	28
II.2.4 Analyse diffractométrique (DRX)	29
II.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	31
II.2.6 Analyseur Automatique et points forts de Sorption de Gaz (BET) Brunauer-Emmet-Teller :	33
II.2.7 spectrophotomètre:	36
II.3 Produits utilisés	38
II.4 Méthode utilisée:	40
II.4.1 Sédimentation :	40
II.4.2 L'échange	42

**Chapitre III**  
**Résultats et Discussion**

III.1 : Caractérisation par diffraction des rayons X de l'échange	46
III.2 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la modification	46
III.3 : L'analyse de surface BET :	48
III.4: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF	50
III.5 : L'application à l'adsorption du colorant :	51
III.5.1 : Dosage par spectroscopie UV-Visible des solutions de Rouge de Congo:	51
III.5.2 cinétique d'adsorption :	53
III.5.3 : Les isothermes d'adsorption	54
III.6. Modélisation des résultats	56
III.6.1. Cinétiques d'adsorption	56
III.6.2. Isotherme d'adsorption	58
Conclusion générale	61

Références : ..... 63

Résumé

# ***Introduction Générale***

### Introduction générale

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec ARGILOS dont la racine ARGOS signifie blanc, puis dans le mot latin ARGILLA. C'est donc la couleur blanche des matériaux utilisés en céramique qui en est l'origine. L'argile est une matière première utilisée qui a été utilisée depuis la plus haute antiquité par toutes les civilisations. Son intérêt est considérable dans divers domaines en raison, à la fois de son abondance et de ses propriétés [1].

La formation des argiles provient de l'altération et de la dégradation des roches ou de résidus de roches. L'altération se fait selon deux mécanismes, soit physique ou mécanique avec désagrégation des roches, sous l'effet des variations de température, ou chimique où l'eau joue un rôle prépondérant, en effet, au contact de l'eau la roche se décompose en particules très fines insolubles formant principalement des argiles. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles[2].

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées, cependant les procédés physico-chimiques tels que la coagulation, la floculation, la filtration membranaire et l'adsorption sur certains matériaux sont les plus employés.

L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les matières organiques et inorganiques, parce que le charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), mais le coût de la technique est un handicap lorsqu'il est onéreux. Par conséquent, le traitement des eaux par l'adsorption sur des matériaux naturels tels que les bentonites répond à cette contrainte d'une manière efficace et économique.

L'objectif de ce travail est la préparation et la caractérisation d'une argile type de Wyoming provenant du gisement de Crooks country, Wyoming, USA. L'investigation de cette argile modifiée par la diffraction de rayons X est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à l'ordre structural à courte, qu'à moyenne ou grande distance, ainsi qu'aux des interactions qui ont lieu entre le surfactant et les surfaces d'aluminosilicates. Ensuite,

## Introduction Générale

---

Ce travail s'articule autour de trois chapitres:

- **Le premier chapitre** de ce travail est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les propriétés des argiles .

- **Le deuxième chapitre** de ce travail présente dans un premier lieu les diverses techniques de caractérisation les plus utiles et répandues pour identifier nos matériaux, Dans un second temps, nous présentons, les différents traitements effectués pour la préparation des matériaux argileux.

- **Le troisième chapitre** de ce travail est focalisé sur l'étude expérimentale d'élimination.

En fin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux.

***Chapitre I***  
***Etude Bibliographique***

**I.1. Introduction:**

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 montmorillonite en particulier.

Nous avons présenté également un aperçu théorique sur la modification des argiles par les cations organiques.

**I. 2 . Les argiles****Définition :**

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes ; argiles et minéraux argileux (en anglais Clay and Clay Minéral) et qui sont utilisés dans des contextes très différents. Le terme "argile" se réfère maintenant à tout matériau qui présente un comportement plastique lorsqu'il est mélangé avec de l'eau, tandis que les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [3]. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz....Le dernier effort dans cette direction a été fait après cinq siècles plus tard par la nomenclature commune comités (JNCS) de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) .

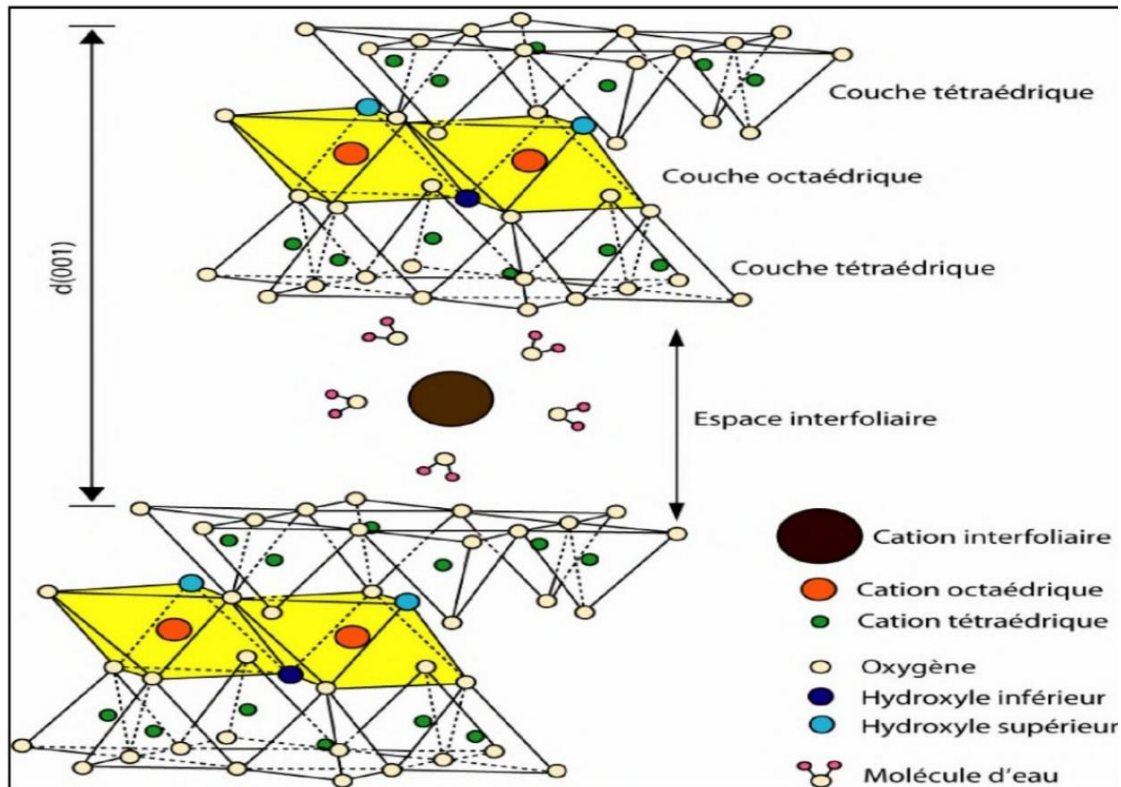
**I. 3 .Structure des argiles:**

Les argiles sont des aluminosilicates á structure phylliteuses bidimensionnelle [4], ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux faite partie du type des phyllo silicates, donne la formule  $(\text{SiO}_4 \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots n\text{H}_2\text{O})$ .

➤ La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associé des études montrent que ces couches ne sont que des chaînes tétraédrique et octaédrique [4], par ailleurs les études en montrent aussi qu'il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfoliaire ou un espace interlamellaire.

On distingue quatre niveaux d'organisation:

- Les plans sont constitués par les atomes.
- Les couches tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.



- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs feuillets.

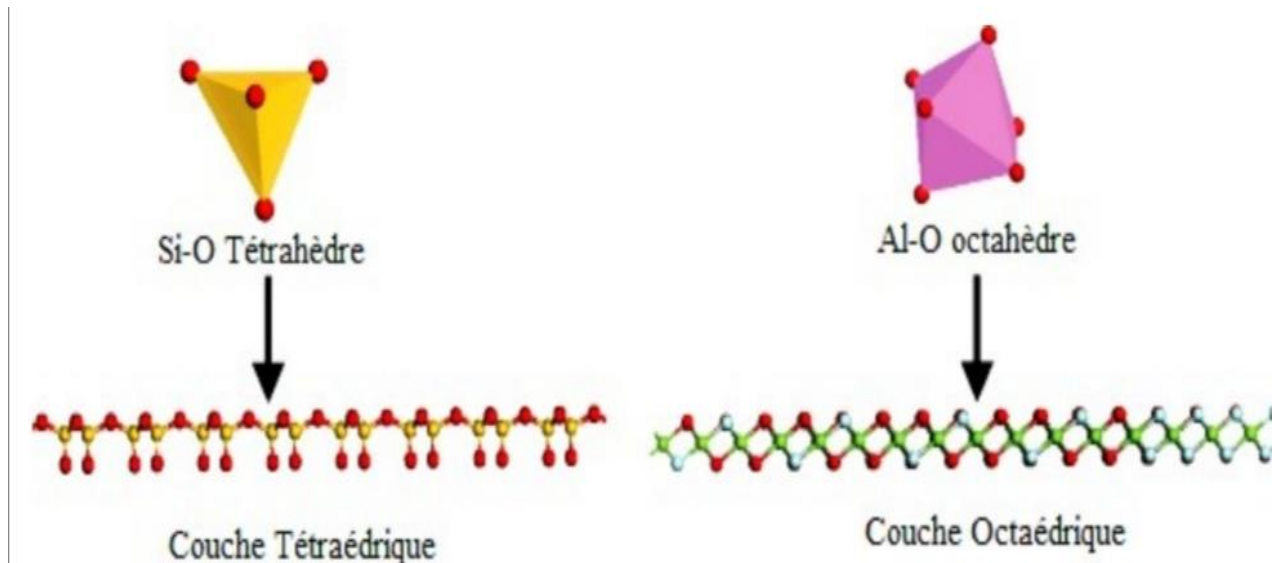
Figure I. 1: Structure des smectites

### a. Couche tétraédrique:

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'Oxygène et le centre par un atome de Silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent  $Al^{+3}$  Figure (I. 2) .

### b. Couche octaédrique:

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg) **Figure (I.2)** .



**Figure I. 2 : Représentation schématique des couches tétraédriques et octaédriques des argiles.**

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques  $O^{2-}$  et octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) (Figure I. 3) dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par les cations  $Al^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent) la structure, est dénommée di octaédrique, quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri octaédrique

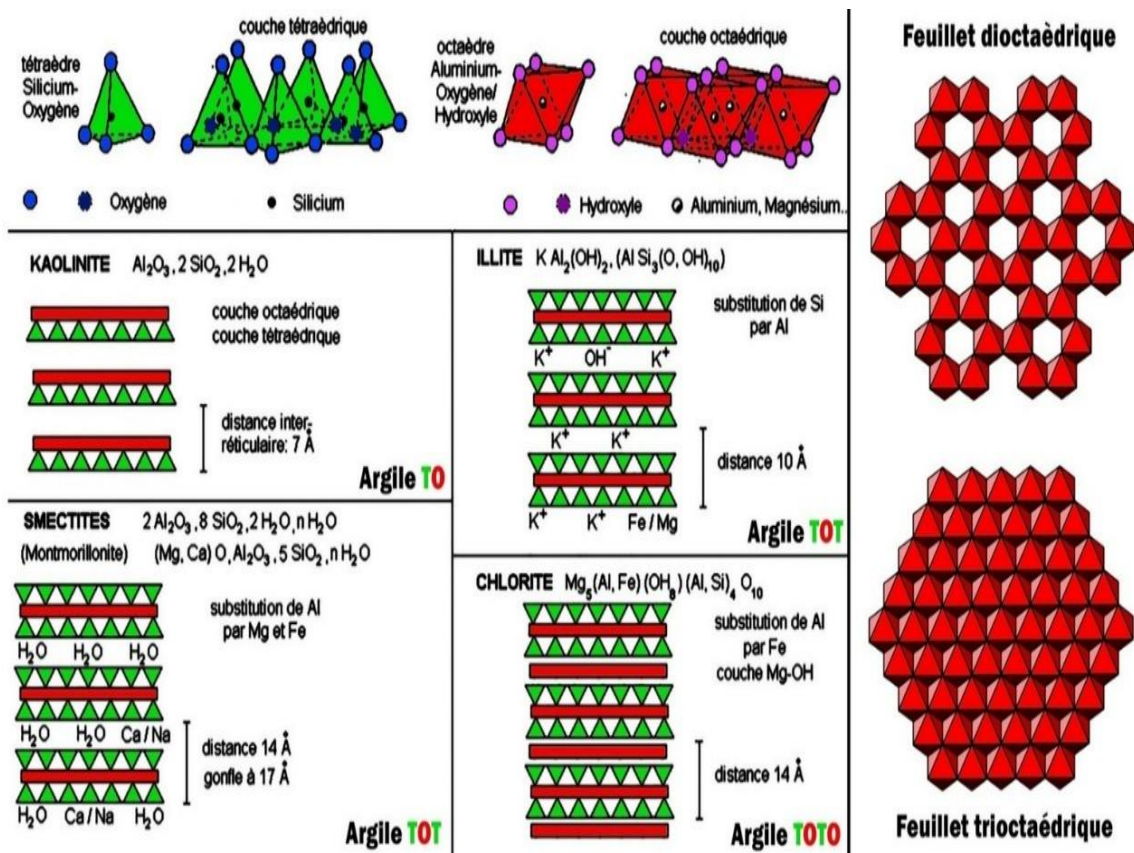


Figure. I. 3: Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres

#### I. 4 .Classification des argiles:

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,.....). le critère le plus simple et le plus employé pour la Classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des Argiles [6], deux grandes classes sont définies[5] :

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiés. Il s'agit de phyllo silicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches [7]. les argiles fibreuses (inter stratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternes ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents. Notre argile appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la Charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique. On Distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllo silicates:

- ✓ type 1/1 (Minéraux à 7 Å).
- ✓ type 2/1 (Minéraux à 10-15Å).
- ✓ type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å).

#### **I.4. 1) les minéraux de type 2/1(ou T-O-T):**

Le feuillet est constitué d'une Couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche Tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas, ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes :

- ✓ Pas de substitution isomorphe.
- ✓ Des substitutions octaédriques.
- ✓ Des substitutions tétraédriques.

Dans la première situation, tous les sites octaédriques sont occupés par  $Mg^{2+}$  (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.

Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace interfoliaire par des ions potassium  $K^+$  qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets est compensé par l'introduction dans l'espace interfoliaire.

**I.4. 2) les minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O):**

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T.

**I. 4. 3) les minéraux de type 1/1(ou T-O)**

Le feuillet est constitué d'une Couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est D'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite [7].

**➤ La kaolinite:**

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllo silicates 1 /1 [8], souvent associée à d'autres minéraux. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique à cœur de silicium(SiO<sub>4</sub>) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium Al(OH)<sub>6</sub>, la capacité d'échange d'ions est très faible de part une occupation totale des sites octaédriques ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Néanmoins, il reste une possibilité d'échange en sites tétraédriques entre Si<sup>4+</sup> et Al<sup>3+</sup>. Cette substitution provo que l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu, la surface spécifique est de l'ordre de 40m<sup>2</sup> g[9] .

**➤ La montmorillonite:**

Elles se constituent d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques mais les liaisons entre feuillets sont plus faibles l'ensemble alla formule suivante :

$[\text{Si}_{8-x} (\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y) \text{O}_{20}.\text{OH}_4]^{-(x-y)} \text{M}_{(x+y)}.\text{nH}_2\text{O}$  , Le complexe entre crochets indique : la macro anion qui compose le feuillet.

$\text{M}_{(x+y)}$  : Est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$y/8$ : Est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

$x/4$  : Est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

La montmorillonite se caractérise par l'existence entre deux feuillets d'un certain nombre de couches d'eau contenant généralement des cations sodiques ou calciques libres, ce qui entraîne un

écartement des feuillets variables suivant les conditions du milieu. Le déficit de charge est composé par des cations généralement  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  situés .

L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "Bentonite". Le nom "bentonite" provient de fort benton (Wyoming, les Etats-Unis), le lieu où elle a été trouvée pour la première fois. elle contient plus de 75 % de montmorillonite [10] , cette dernière fut découverte pour la première fois en (1847) par D'amour et Salve tat près de montmorillon, dans le département de la vienne (France) et elle a été identifiée par Knight en (1986) [10]. Les montmorillonites sont des smectites di octaédrique dont les substitutions iso morphiques sont localisées principalement en couche octaédrique et minoritairement en couche tétraédrique. Ces substitutions créent un déficit de charges négatives compensé par l'addition d'une couche cationique ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ...) en position interfoliaire.

Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite.

➤ **Chlorites:**

Ce sont des minéraux de type 2/1/1 ou T-O-T-O. Elles sont composées de trois couches (T-O-T) mais l'espace interfoliaire est garni par des composés de  $\text{Mg}^{2+}$  et OH qui forment pratiquement une quatrième couche stable. Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxyles. Ces minéraux existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques et ils sont également formés pendant la diagénèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols.

➤ **L'illite:**

Le terme illite a été proposé par Grim et al., (1937) comme nom de groupe d'après le nom de l'état de l'Illinois aux USA. L'illite est un minéral de type 2/1. Il est formé de 3 couches dont une couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques. les ions de compensation de type potassium sont logés dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques ce qui assure une grande cohésion entre les feuillets. d'où l'absence du gonflement. Si ce potassium est remplacé

en grande partie par le sodium, on obtient la brammalite (bannister, 1943). L'illite provient de l'altération de la muscovite et de la bisiallisation du feldspath orthose.

## **I. 6. Les propriétés des argiles :**

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules [13], donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

### **I. 6.1/ La surface spécifique :**

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique [11], qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire [12]. Elle est exprimée en m<sup>2</sup> par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

### **I. 6.2/ La capacité d'échange cationique :**

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes, La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, ou Mg<sup>2+</sup>) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [14]. 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. 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 analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette méthode se fait généralement avec NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ou Ba<sup>2+</sup>, 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 [16]. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

- **La présence de substitutions iso morphiques (CEC interne):**

La plus fréquente est la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [6], 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 possibles [15].

- **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 silane (Si-OH) ou alumina (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations, le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [16]. La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est la plus importante (dans la gamme de 80-150 meq /100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement [17].

## **I. 7. Les complexes organo-argileux:**

Les minéraux argileux sont souvent de nature hydrophile qui, par un traitement chimique peuvent être rendus organophiles, c'est-à-dire compatibles avec les composés organiques, parmi ces traitements chimiques, l'échange cationique est la méthode de modification la plus répandue. Elle consiste à échanger les cations compensateurs des minéraux argileux par des cations porteurs de chaînes alkyles, comme les ions d'alkyl ammonium. Cet échange conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance basale ( $d_{001}$ ), observable par la diffraction des rayons X, l'augmentation de cette distance dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées résultant en grande partie de la longueur et de la concentration de ces dernières. Elle est d'autant plus importante que la longueur et la concentration des chaînes alkyles augmentent [18]. Les complexes organe-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophiles et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les pesticides, les colorants et les phénols.

- Cetyltri methyl ammonium chloride(CTAC) :

Le chlorure de cétrimonium, ou chlorure de cetyltri méthyle ammonium, est un antiseptique et surfactant topique. Les tensioactifs d'ammonium quaternaire à longue chaîne, tels que le chlorure de cetyltri méthyle ammonium, sont combinés avec des alcools gras à longue chaîne, tels que l'alcool stéarylique .

## **I. 8. Les colorant**

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés « Chromophores » qui sont des groupements : C=O, C=S, -C=N, -N=N- N=O, -NO<sub>2</sub> ,les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes.Les chromogènes n'a qui errent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes introduits eux aussi dans les molécules et dénommés auxochromes.Les auxochromes sont essentiellement les groupements -NR<sub>2</sub>, -OH , -SH, -SO<sub>3</sub>H et -COOH et quelques-uns de leurs dérivés, ils possèdent des électrons non liants et les transitions impliquant des électrons sont responsables de leurs effets.Un colorant comporte essentiellement des groupes chromophores et des groupes auxochromes, la multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés possibles de chacun de ces groupes, ainsi que leurs associations selon la nature des fibres à teindre [19] .

### **I. 8. 1. Les colorants cationiques**

Alors que les colorants acides, directs, et à mordant comprennent des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont des groupes amino libres ou substitués. en tant que chlorhydrate, ils sont solubles dans l'eau. L'apparition des fibres acryliques a donné un regain 'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. Par exemple « C.I.Mordant Bleue 9 ».

### I. 8. 2. Les colorants directs

Le premier colorant de cette série fut le rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs également appelés substantifs, ont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupe de sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatique entrant dans leur constitution.

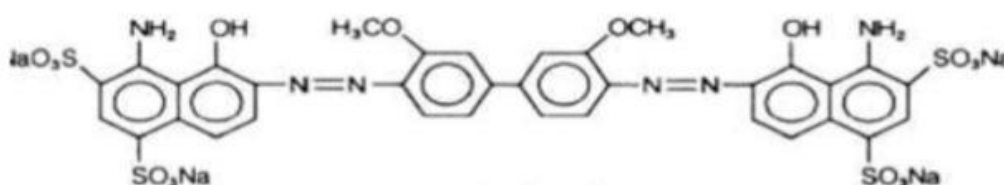


Figure I.4: Blue De Mordant.9.

### I. 8. 3. Les colorants anioniques

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou Carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes

D'ammonium de la fibre. La figure (I. 5) représente un exemple de ces colorants.

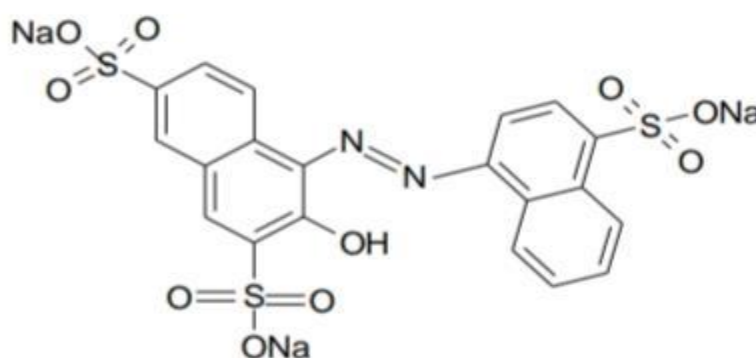


Figure I. 5: Structure du colorant C.I. Acide red 27

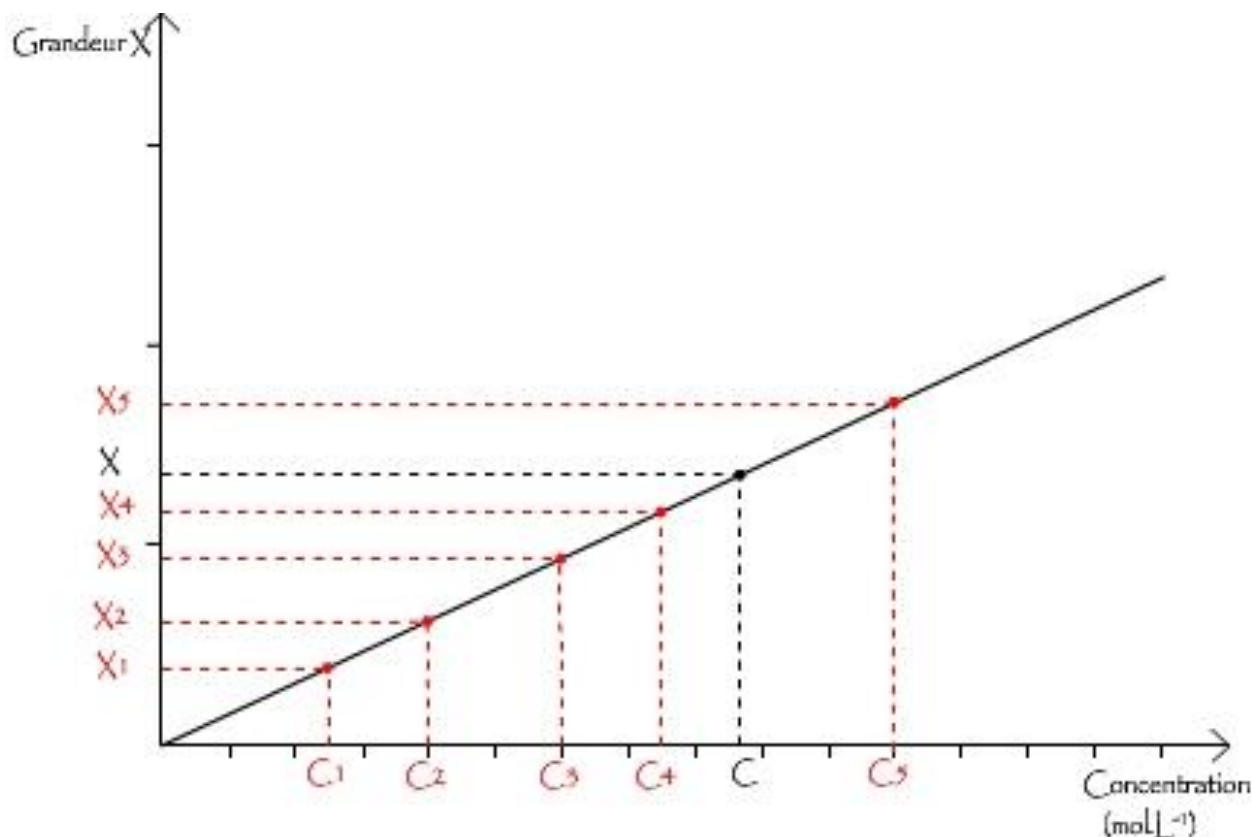
**I. 8.4. Toxicité des colorants synthétiques**

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. Les colorants diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme [20.21]. Cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïques [22.23]. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement tous liposolubles. La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthyle, nitro et halogène [24.25]. En revanche la présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonates ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) diminue leur toxicité [26]. Les colorants indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques, asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leur part, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus. Ils entraînent l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérigènes [27.28]

**I.9. Dosage par étalonnage :**

Le dosage par étalonnage repose sur l'utilisation de solutions (appelées solutions étalons) qui contiennent l'espèce chimique à doser en différentes concentrations connues. Il suppose également que la concentration de l'espèce chimique influe sur une grandeur physique (comme par exemple l'absorbance, la conductivité etc...) qu'il est possible de mesurer. En effet, il faut utiliser des valeurs qui sont dépendantes de la concentration. On compare ensuite les propriétés physiques de l'échantillon à la même propriété physique pour une gamme étalon.

Pour réaliser un dosage par étalonnage, il faut reporter sur un graphique des points dont l'abscisse correspond à la concentration des solutions connues et l'ordonnée correspond à la grandeur physique mesurée.



**Figure I.6 : Courbe étalonnage du dosage**

Le graphique ci-contre représente une courbe d'étalonnage linéaire (ce qui est souvent le cas). Elle a été tracée en utilisant des solutions étalons de concentration C1, C2, et C3 associées respectivement à des grandeurs A1, A2 et A3. La solution dosée à une concentration C qui peut être trouvée en plaçant sur la courbe le point d'ordonnée A (grandeur mesurée d'ordonnée A (grandeur mesurée pour la solution dosée)).

En effet, selon les lois de chimie, la matière se conserve, ainsi :

**Loi de Beer-Lambert :**

Rappel de la **loi de Beer-Lambert** : L'absorbance A d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce :

$$A = k \cdot C$$

où :

- A: Absorbance est sans unité
- C: concentration molaire est en  $mol.L^{-1}$
- K: la constante est en  $L.mol^{-1}$

De la même manière que pour la spectrophotométrie, ici on mesure la conductivité  $\sigma$  d'une solution de concentration inconnue en la comparant avec des conductivités de solutions étalon, de concentrations connues.

Lorsque l'on trace  $\sigma=f(C)$ ,  $\sigma=f(C)$  on remarque que la conductivité est proportionnelle à la concentration.

Les deux lois ont des équations analogues et des courbes analogues.

### **I. 10. 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.

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.

La quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation

$$q_e = (C_i - C_e) V/m.$$

ou m est la masse d'adsorbant,  $C_i$  et  $C_e$  les concentrations initiales et à l'équilibre du colorant, V volume de la solution.

### I .10.1. Classification des isothermes de physisorption:

Dans les recommandations de l'UICPA de 1985, les isothermes de physisorption ont été regroupés en six types [29]. Toutefois, plus de Les 30 dernières années, divers nouveaux types caractéristiques d'isothermes ont été identifiés et ont été liés à des structures poreuses particulières. Par conséquent, nous considérons maintenant qu'il est opportun d'affiner IUPAC classification des isothermes de physisorption et des boucles d'hystérésis associées. Le projet de classification des isothermes de physisorption est montré à la figure(I.7)

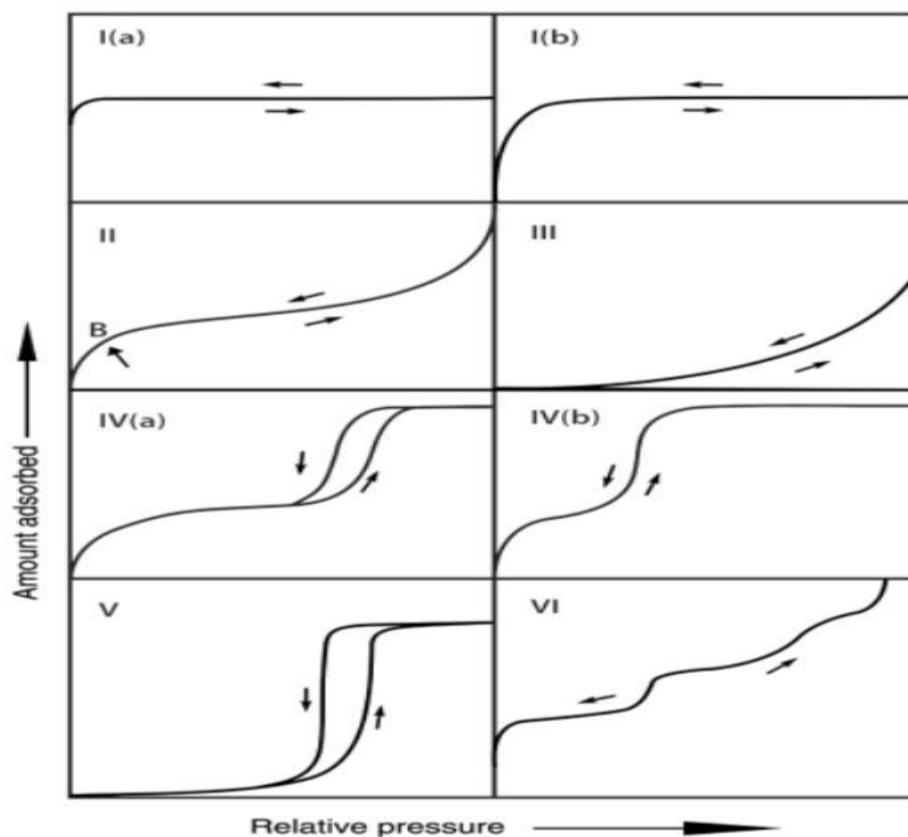


Figure I.7: Classification des isothermes de physisorption.

Les isothermes réversibles de type I sont donnés par des solides microporeux ayant des surfaces externes relativement petites (p. ex., certains carbones activés, zéolites de tamis moléculaire et certains oxydes poreux). Un isotherme de type I est concave à l'axe  $p/p_0$  et la quantité adsorbée limite la valeur. Cette limite d'adoption est par le volume micropore accessible plutôt que par la surface interne. Une forte absorption à très faible  $p/p_0$  est due à l'amélioration des interactions adsorbant-adsorptif dans les micropores étroites (micropores de dimensions), résultant en un remplissage micropore à très faible  $p/p_0$ . pour l'adsorption d'azote et d'argon à 77

K et 87 K, les isothermes de type I(a) sont donnés par des matériaux microporeux ayant principalement des micropores étroites (de largeur  $< \sim 1$  nm); Les isothermes de type I(b) se trouvent avec des matériaux ayant des distributions de taille de pores sur une gamme plus large y compris les micropores plus larges et les mésopores éventuellement plus étroits ( $< \sim 2,5$  nm).

Les isothermes réversibles de type II sont donnés par la physisorption de la plupart des gaz sur des surfaces non poreuses ou macroporeuses adsorbants. La forme est le résultat d'une adsorption monocouche-multicouche sans restriction jusqu'à haut  $p/p_0$ . Si le genou est aiguisé, le point B – le début de la section centrale presque linéaire – correspond habituellement à une courbure plus graduelle (c.-à-d. un point B moins distinctif) est une indication d'une quantité significative de chevauchement de la couverture monocouche et le début de l'adsorption multicouche. L'épaisseur de la multicouche adsorbé semble généralement augmenter sans limite lorsque  $p/p_0 = 1$ .

Dans le cas d'un isotherme de type III, il n'y a pas de point B et, par conséquent, il n'y a pas de monocouche formée. Les interactions adsorbant-adsorbate sont maintenant relativement faibles et les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites les plus favorables sur la surface d'un solide. Contrairement à un type II isotherme, la quantité adsorbée reste finie à la pression de saturation (c.-à-d., à  $p/p_0 = 1$ ). Les isothermes de type IV sont donnés par des adsorbants mésoporeux (p. ex., de nombreux gels d'oxydes, adsorbants industriels) tamis moléculaires (mésoporeux). Le comportement d'adsorption dans les mésopores est déterminé par les interactions adsorbant-adsorbatives et aussi par les interactions entre les molécules à l'état condensé. Dans ce cas, l'adsorption monocouche-multicouche initiale sur les murs de mésopore, qui prend le même chemin que la partie correspondante d'un isotherme de type II, est suivie par la condensation des pores. Comme déjà mentionné dans la section 2, la condensation des pores est le phénomène par lequel un gaz se condense en phase liquide dans un pore à une pression inférieure à la pression de saturation  $p_0$  du liquide en vrac [30.31].

Une caractéristique typique des isothermes de type IV est un plateau de saturation finale, de longueur variable (parfois réduit à un simple point d'inflexion). Dans le cas d'un isotherme de type IVa, la condensation capillaire est accompagnée d'hystérésis. Cela se produit lorsque la largeur des pores dépasse une certaine largeur critique, qui dépend du système d'adsorption et de la température (par exemple, pour l'adsorption d'azote et d'argon dans les pores qui dépend du système d'adsorption et de la température (par exemple, pour l'adsorption d'azote

et d'argon dans les pores cylindriques à 77 K et 87 K, respectivement, hystérésis commence à se produire pour les pores plus larges que  $\sim 4$  nm) [32.33.34]. Avec des adsorbants ayant des mésopores de plus petite largeur, Des isothermes de type IVb complètement réversibles sont observés. En principe, les isothermes de type IVb sont également donnés par mésopores coniques et cylindriques qui sont fermés à l'extrémité conique.

Dans la plage basse  $p/p_0$ , la forme isotherme de type V est très semblable à celle du type III et cela peut être attribué à des interactions adsorbant-adsorbant relativement faibles. Plus haut  $p/p_0$ , le groupement moléculaire est suivi par le remplissage des pores. Par exemple, des isothermes de type V sont observés pour l'adsorption de l'eau sur des microporeux hydrophobes et des adsorbants mésoporeux.

L'isotherme de type VI réversible est représentatif de l'adsorption couche par couche sur une surface non poreuse uniforme. La hauteur des marches représente maintenant la capacité de chaque couche adsorbée, alors que la netteté de l'étape dépend du système et de la température. Parmi les meilleurs exemples des isothermes de type VI sont ceux obtenus avec de l'argon ou du krypton à basse température sur du carbone graphité noirs.

## **I. 10.2 Modélisation d'adsorption :**

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ... ) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) .

### **I. 10.2.1 Modèle de Langmuir :**

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place. les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;

- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;

- chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;

- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e} \quad \text{I.1}$$

Après linéarisation on peut utiliser la relation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_l * q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{I.2}$$

**Où :**

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$q_m$  : Capacité maximum d'adsorption (mg/g)

$K_L$  : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

Hall et al 1966, ont définie un paramètre  $R_L$  défini par

$$R_l = \frac{1}{1 + k_l c_0} \quad \text{I.3}$$

$C_0$ : la concentration initiale du soluté dans la solution en  $\text{mg.l}^{-1}$

**Ou :**

$k_1$ : (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.

$R_1$ : indique la nature de la forme de l'isotherme.

$R_1 > 1$  Adsorption défavorable

$0 < R_1 < 1$  Adsorption favorable

$R_1 = 0$  Adsorption irréversible

$R_1 = 1$  Adsorption linéaire

### **I. 10.2.2 Modèle de Freundlich (1906) :**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est supposé que plus les sites de fixation sont occupés, plus la liaison diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante (Stumm, Morgan, 1981)

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{I.4}$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{I.5}$$

$q_e$  : capacité d'adsorption.

$C_e$  : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

$K_f$ : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$  : est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

Selon les valeurs de  $1/n$ , on distingue :

$1/n=1$  : l'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$  : l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$  : l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$  : l'isotherme est de type H

### **I. 11. La cinétique d'adsorption :**

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps.

La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que :

Le modèle du premier ordre, le modèle cinétique d'ordre deux.

Cas général :

Colorant  $\longrightarrow$  sous-produits du colorant

$$\frac{-d[\text{colorant}]}{dt} = k[\text{colorant}]$$

**Avec :**

$n$  : ordre global de la réaction .

$k$  : constante cinétique de la réaction .

$t$  : temps de traitement .

$[\text{Colorant}]$  : concentration du colorant à l'instant  $t$  .

**a) Réaction du Première ordre par rapport à A :**

A  $\longrightarrow$  produits

$$V = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)$$

$$V = k[A]^1$$

Séparons les variables [A] et t :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \text{I.6}$$

Intégrons entre 0 et:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{[A]}{[A]_0} = k \int_0^t dt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k t$$

$$\frac{\ln[A]}{\ln[A]_0} = -k t$$

$$q = q_e(1 - e^{-kt}) \quad \text{I.7}$$

La représentation graphique de la variation de :  $\frac{\ln[A]}{\ln[A]_0} = f(t)$  permettra de calculer la constante cinétique du 1er ordre.

- ✓ La constante K est déduite de la pente, et son unité est : [ Temps-1]
- ✓ Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la

concentration initiale :  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$

**b) Réaction du deuxième ordre par rapport à A :**



$$\left. \begin{array}{l} V = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right) \\ \\ V = k[A]^2 \end{array} \right\} k[A]^2 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)$$

Séparons les variables [A] et t :

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

Intégrons entre 0 et t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{[A]}{[A]^2} = K \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_s} + \frac{1}{k \cdot q_s^2}$$

I.8

- ✓ La représentation graphique de la variation de  $\frac{1}{[A]} = f(t)$  permettra de calculer la constante cinétique d'ordre deux.
- ✓ La constante K est déduite de la pente et son unité est: (concentration)<sup>-1</sup>(Temps)<sup>-1</sup>.
- ✓ L'analyse des coefficients de régression (R<sup>2</sup>) relatifs aux modèles cinétique du 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> ordres nous permet de sélectionner le modèle cinétique le plus proche de nos expériences.

A titre d'exemple, nous comparons, dans notre étude, les coefficients R<sup>2</sup> obtenus pour les modèles de 1er et 2nd ordre dans les cas de traitement des colorants.

### **Conclusion:**

Cette étude bibliographique a montré que les argiles sont un assemblage de plusieurs minéraux argileux. Ces derniers sont des matériaux complexes dont il existe de nombreuses familles classées en fonction de la nature et de la composition de leurs feuillets élémentaires ainsi que de la façon dont ces feuillets s'empilent, ces matériaux jouent un rôle important aussi bien dans les applications traditionnelles qu'industrielles. Cette étude a souligné aussi les avantages des surfactants, pour leurs utilisations dans les procédés industriels et surtout le domaine de la modification des argiles, et rappellent les caractéristiques structurales, de colorants ainsi que d'adsorption déjà connues sur les argiles et les montmorillonites en particulier.

***Chapitre II***  
***Les matériels et méthodes***

**II.1 Introduction :**

La procédure d'organo-modification des argiles par des tensioactifs ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique, scientifique et industriel. Cette partie a pour objet de présenter les méthodes de préparation ainsi que les techniques de caractérisation de l'argile modifiée au cours de ce travail, nous présentons, les techniques de caractérisation des complexes organo-argileux par la diffraction des rayons X (DRX), Analyseur Automatique ET POINTS FORTS de Sorption de Gaz (BET), spectrophotomètre, spectroscopie U. V et Spectroscopie infrarouge (FTIR).

**II.2 Appareillage :****II.2.1 L'agitateur ultrasonique:**

Pour l'homogénéisation et la bonne préparation des échantillons, nous avons utilisés un sonificateur à Ultrason de la marque SONICS Modèle VC505 et Affichage Numérique (Watts et Joules) et Fréquence (kHz) 20 et Puissance de sortie max. (W) 500 Volume d'échantillon 10 ml à 250 ml avec une sonde standard Minuterie : 1s-10



**Figure II.1 : Agitateur ultrasonique marque SONICS PTAPC-Laghouat**

**II.2.3 Centrifugation:**

Centrifugeuse de paillasse réfrigérée, rotors oscillants, rotors à angle fixe, PCR, plaques de micro titrage en option : chauffage, gaz inerte Pour la séparation des phases on a utilisé la centrifugeuse de marque Sigma modèle 3-16KL avec une Vitesse Max de  $15.300 \text{ min}^{-1}$  de volume 1600ml.



**Figure II.2 : Centrifugeuse marque SIGMA PTAPC-Laghout**

**Principe de la centrifugation:**

Cet appareil est destiné à imprimer une accélération, grâce à un mouvement de rotation. Elle permet notamment d'accélérer la décantation de mélanges liquides ou colloïdaux. L'essoreuse à salade en est une : sous l'effet de la rotation, une accélération, ou force centrifuge, est appliquée au contenu

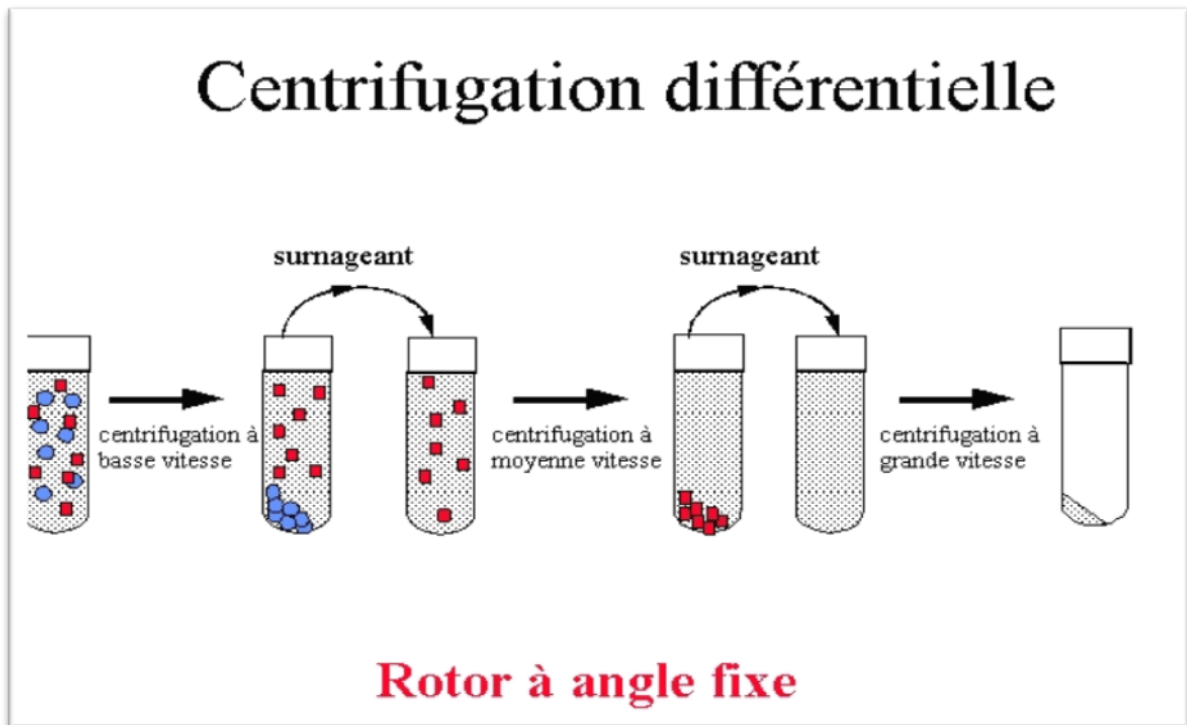


Figure II.3: Schéma de principe de la centrifugation.

#### II.2.4 Analyse diffractométrique (DRX)

Toutes les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre XRD Empyrean, Malvern Panalytical, avec une radiation monochromatique  $K_{\alpha 1}$  du variant de 3 à 80° avec une vitesse de balayage de 2°/min et une pas de 0.02°.cuivre (1.54056 Å) à 40KV/45 milliampère menu d'un goniomètre à angle (2θ) [35].

Le principe de la DRX est basé sur la loi de Bragg:  $n.\lambda = 2d.\sin\theta$

Où :

**n**: Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

**λ**: Longueur d'onde du rayonnement utilisé (Å).

**d**: distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h, k, l) (Å).

**θ**: Angle de diffraction (°)

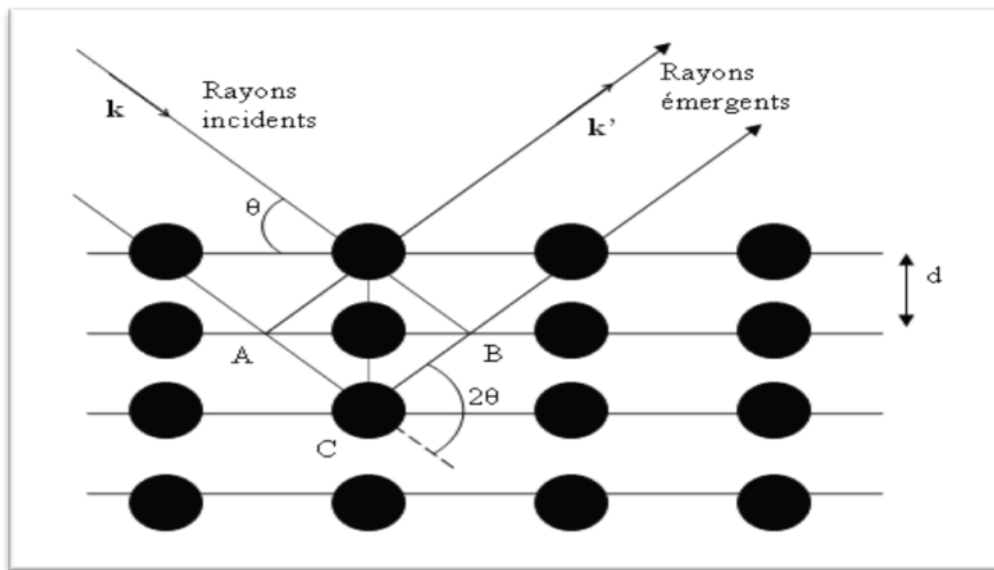


Figure II. 4: Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.



**Figure II.5** Diffractomètre Empyrean, Malvern Panalytical- PTAPC Laghouat

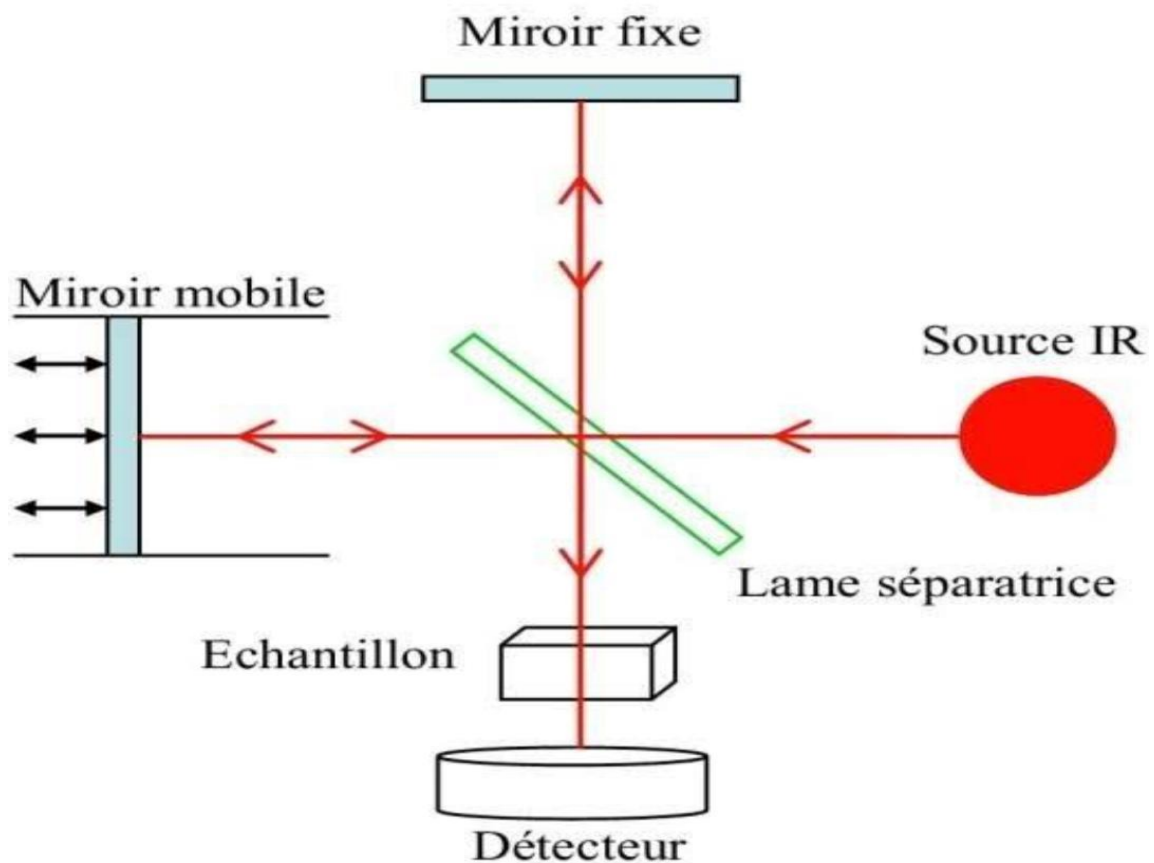
### **II.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier IRTF est souvent utilisée dans la caractérisation de produits organiques et également utilisée dans l'analyse des produits inorganiques.

#### **Principe :**

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux d'ondes électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge (0,7mm à 5mm) qui vont exciter le mouvement de vibration des liaisons chimiques, Chaque liaison, par exemple (C-O, C-C et O-H), est caractérisée par l'absorption de longueur d'ondes spécifique, liées à la nature de la liaison ainsi qu'à son environnement. Les vibrations mises en jeu sont de deux types: les vibrations de valence et les vibrations de

déformation. L'utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier permet d'examiner de faibles quantités de substances et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit. Les réseaux argileux sont constitués par l'assemblage d'atomes ou d'ions, quels que soient les arrangements; les atomes et ions peuvent vibrer dans un domaine limité par rapport à leur position d'équilibre. Ils constituent des oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon leur nature, leur dimension et les types de liaisons qui existent entre eux. Ainsi les liaisons covalentes créent des fréquences élevées tandis que les liaisons ioniques créent des fréquences assez basses. La spectroscopie infrarouge est devenue une technique aussi essentielle que la diffraction aux rayons X pour l'identification des argiles. En outre elle peut donner des informations sur les liaisons qui peuvent exister entre l'argile, les molécules d'eau adsorbées et la présence d'hydroxyles structuraux difficilement mis en évidence par les études aux rayons X.



**Figure II.6: schéma de principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**



**Figure II.7: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) -Laboratoire Physico-Chimie Des Matériaux Laghouat**

### **II.2.6 Analyseur Automatique et points forts de Sorption de Gaz (BET) Brunauer-Emmet-Teller :**

Est un Analyseur d'adsorption hautes performances pour mesurer la surface, la taille des pores et le volume des pores des poudres et des matériaux poreux, adapté à l'analyse d'adsorption de gaz de matériaux microporeux (0,35 à 2 nm) et mésoporeux (2 à 50nm)

✓ **Caractéristiques techniques:**

• Mesure de la pression:

- Plage de 0 à 950 mm Hg

- Résolution Jusqu'à  $1 \times 10^{-7}$  torr (transducteur 0,1 mm Hg)

- Précision > 0,15% de la lecture

✓ **System dégazage:**

- Plage de température ambiante à 400 ° C, incréments de 1 ° C

• Capacité du système

- Préparation des échantillons 1 analyse, 2 ports de dégazage

- Système cryogène
- Capacité 3 litres Dewar, qui fournit jusqu'à 72 heures d'analyse sans surveillance
- Temps d'analyse Temps illimité avec remplissage pendant l'analyse

✓ **Domaines d'application:**

Au delà de la première couche d'eau, l'énergie d'adsorption d'une molécule est supposée être indépendante du rang de la couche. Le calcul complet pour obtenir l'équation BET de l'isotherme d'adsorption :

$$p / [ V ( p o p ) ] = [ 1 / ( V M C ) ] + [ ( C - 1 ) / ( V M C ) ] * p / p o ]$$

p : pression d'équilibre ( kPa )

p<sub>o</sub> : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai ( kPa )

V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression p ( L ) V<sub>M</sub> volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat ( L ) .

C : constante caractéristique du système gaz- solide étudié ( sans dimension ) . L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V<sub>M</sub> .

Une fois ce volume connu , la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation:

$$S_{BET} = [ ( 6. 1023 . V_m / 22214 ) S_m ] / \text{masse de l'échantillon} = \text{surface spécifique en m}^2/\text{g}$$

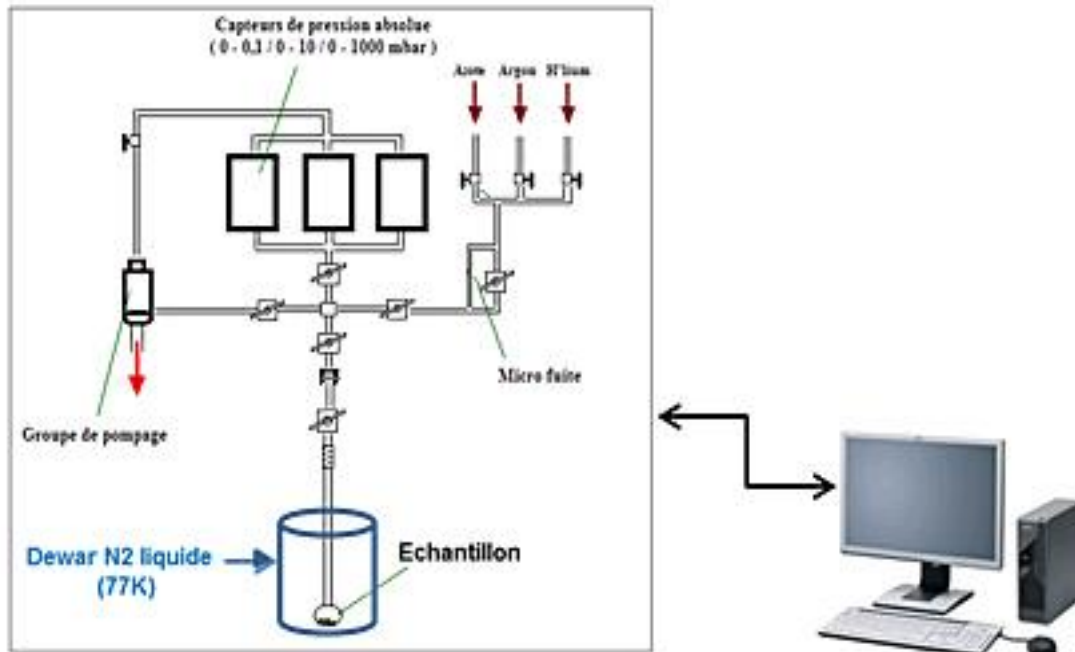
M : masse d'échantillon ( g )

22214 : volume occupé par une mole de gaz ( L mol<sup>-1</sup> )

N<sub>a</sub> : nombre d'Avogadro ( mol<sup>-1</sup> )

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat ( m<sup>2</sup> )

$V_M$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (  $\text{cm}^3$  ) .



**Figure (II.8) : Schéma de principe de la Analyseur Automatique ETPOINTS FORTS de Sorption de Gaz (BET)**



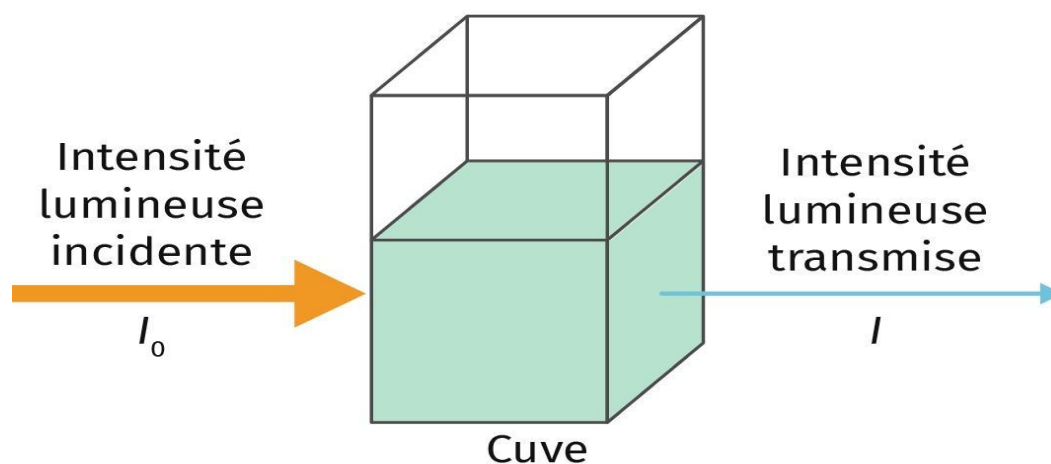
**Figure II.9 : Automatique ET POINTS FORTS de Sorption de Gaz (BET).**

### II.2.7 spectrophotomètre:

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre U.V visible modèle 9400. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées lors le dosage.

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 II. 10). Le rapport  $I_0/I$ , appelé transmittance  $T$ , est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance ( $A$ ) est exprimée à partir de la transmittance :  $A = \log(T)$  La fonction qui relie l'absorbance à la longueur d'onde de la lumière utilisée constitue le spectre électronique de la substance utilisée . L'intensité et le positionnement des différentes bandes d'absorption observées sur ce spectre sont caractéristiques des structures électroniques particulières des divers groupements contenus dans le produit analysé . Ces groupements sont appelés chromophores , et sont responsables de l'absorption électronique . L'absorption d'énergie est quantifiée et résulte du passage des électrons de l'état fondamental vers un état excité d'énergie supérieure . L'incertitude relative à l'absorbance est  $\pm 0,003$  .



II.10: Schéma de principe du spectrophotomètre.



Figure II.11: le spectrophotometer

✓ Autres appareillages:



Figure II.12: Étuve de séchage memmert



Figure II.13: Broyeur (Roklabs Benchtop Ringmill)



**Figure II.14: Balance Analytiques  
EXPLORER EX225AD**



**Figure II.15: Ultra purificateur marque :  
adrona B30**

### II.3 Produits utilisés

✓ Montmorillonite de Wyoming provenante du gisement de rook country, Wyoming, USA (University, 915 west state street, west Lafayette, source Clay Minerals Repository, Swy-2).

La formule cristallographique:  $[Si_{7,89} Al_{3,34} Fe_{0,42} Mg_{0,56} Ca_{0,52} Na_{0,14} K_{0,01}] [36]$

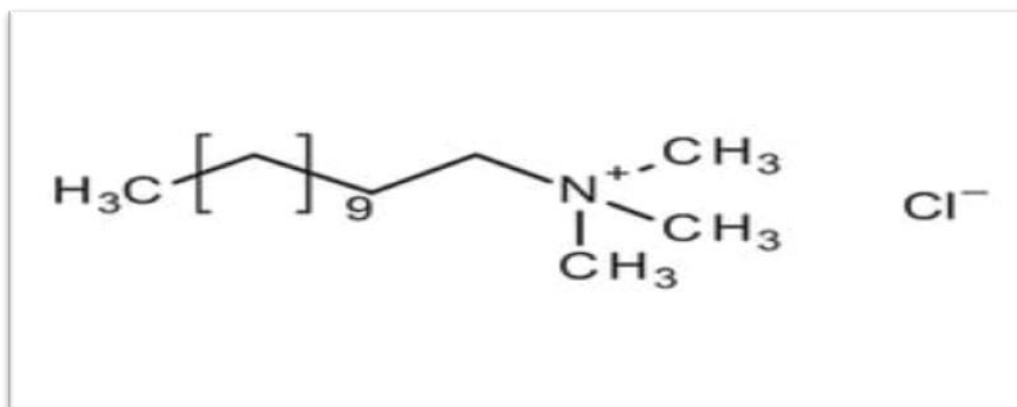
- La capacité d'échange cationique (CEC) : 75 meq/100 g

✓ Cetyltriméthylammonium de chlorure (CTAC) cetyltriméthylammonium chloride, (Sigma-Aldrich) ou CTAC, est un composé organique qui se présente sous la forme d'un liquide transparent 25% W/W 25% CTAC et 75% H<sub>2</sub>O.

- Formule :  $CH_3(CH_2)_{15} N(Cl) (CH_2)_3$

- Masse molaire 364,45 g/mol

Figure II. 16: Structure de Cetyl triméthylammonium chloride



- ✓ Chlorure de sodium NaCl (Sigma-Aldrich 99%)

Masse molaire :58,5 g/mol

- ✓ Chlorure de potassium KCl (Sigma-Aldrich 99%)

Masse molaire:39,09 g/mol

- ✓ Colorants Rouge de Congo

- Formule:[C<sub>32</sub> H<sub>22</sub> N<sub>6</sub> Na<sub>2</sub> O<sub>6</sub> S<sub>2</sub>]
- Masse molaire : 696.66 g/mol

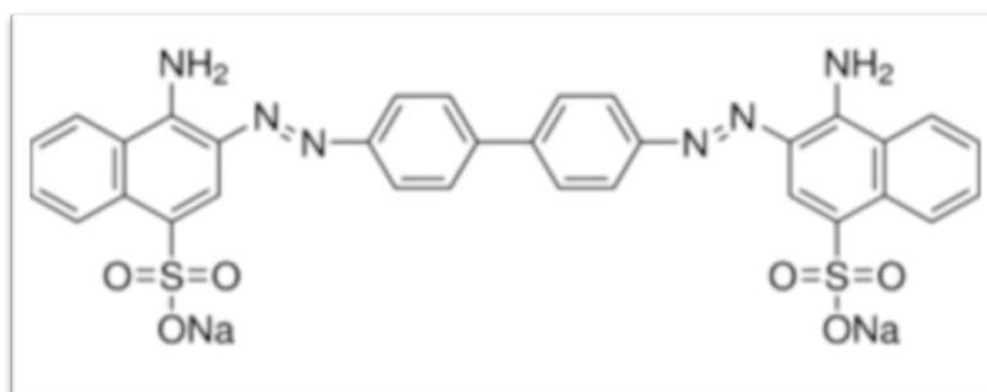


Figure II. 17: Structure du colorant Rouge de Congo

**II.4 Méthode utilisée:****II.4.1 Sédimentation :**

Une prise de masse 20g d'argile ètè totalement dispersées dans un litre d'eau d'distillée. Dans le mélange ainsi formé l'agitation est maintenue pendant 1heures, justement le PH à 8 pour tentes de réduire au maximum le phénomène de floculation.

Ensuite, la suspension est versée dans une éprouvette à pied d'un litre où elle est laissée au repos pendant une nuit environ.

Les 400 cm<sup>3</sup> situés dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille infèrieure á 2µm . Ils sont prèlevès par siphonnage. Les opèrations de prèlèvement sont arrêtees lorsque surnage ont apparaît presque transparent. Le culot de la fraction fine de l'argile est enfin récupérer à l'aide d'une spatule à l'issue de centrifugation. Cette façon les argiles est sont débarrassés des impuretés, les conditions de sédimentation sont donc meilleures lorsque la suspension est laissée au repos plus longtemps.

On rèpète plusieurs fois le protocole afin d'obtenir une quantité plus importante de produit (figure II.18).

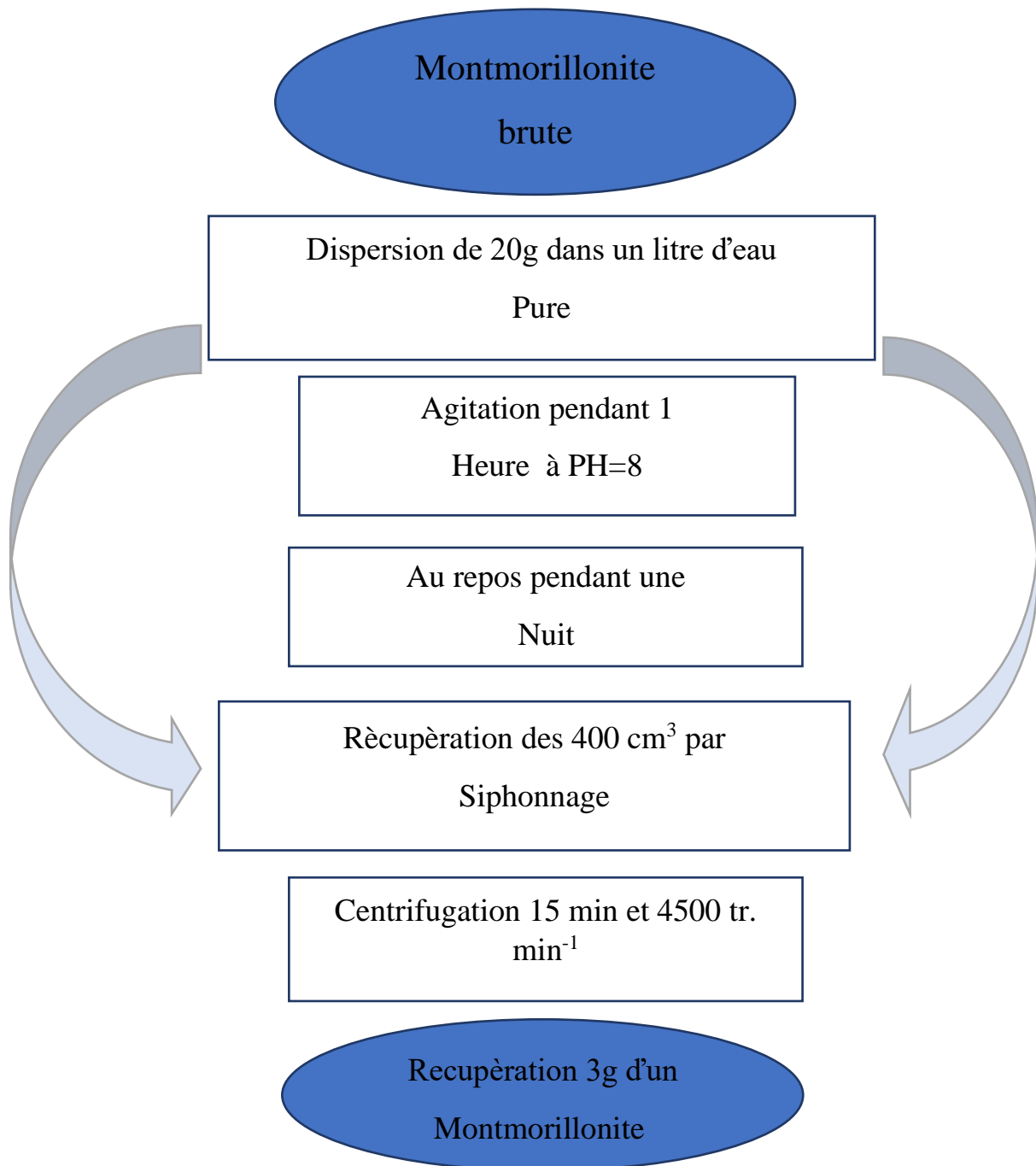


Figure II.18: protocole à suivre pour la sédimentation d'une montmorillonite Wyoming à son l'état brute

## II.4.2 L'échange

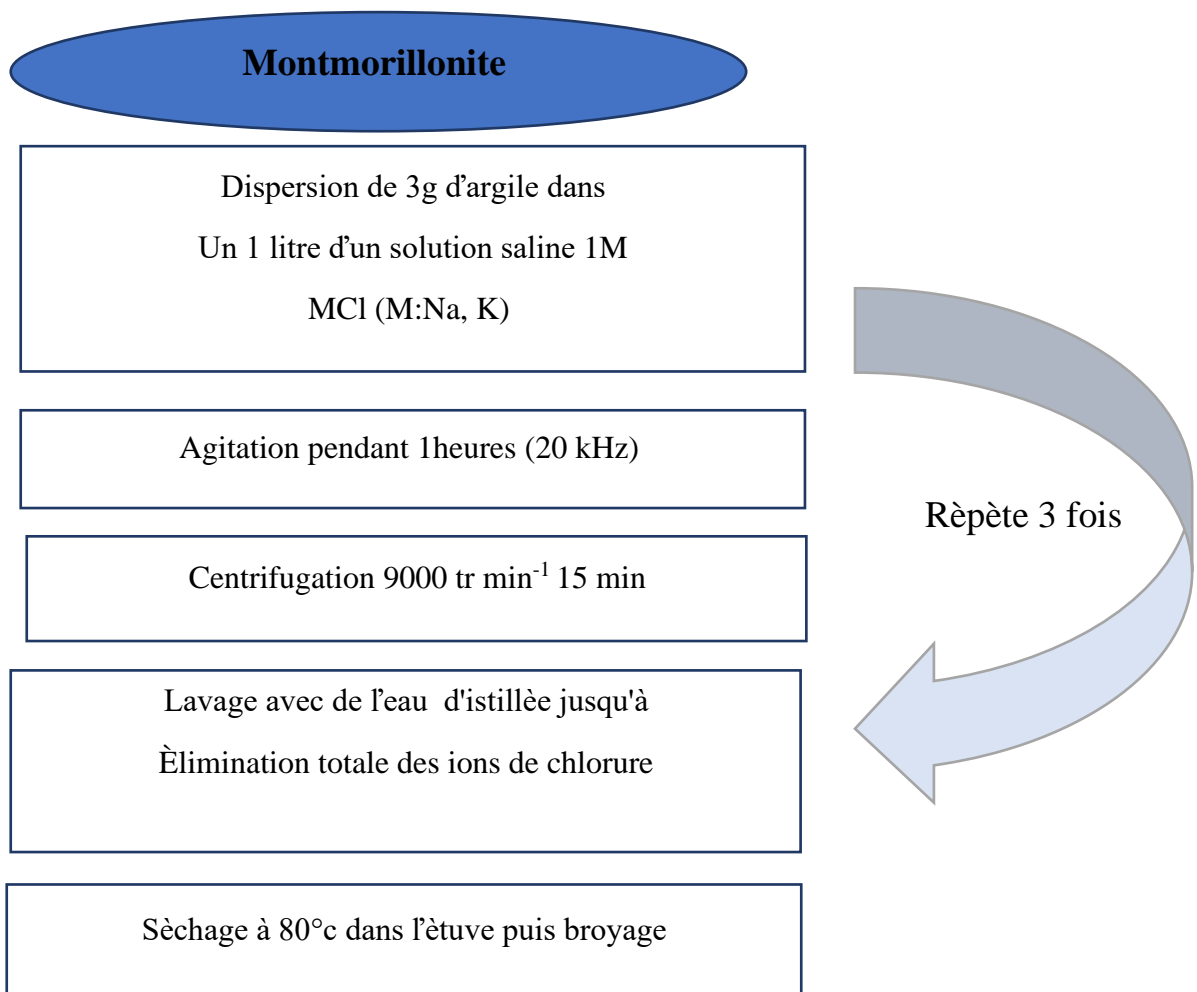
Pour rendre l'argile homoionique et susceptible de faire l'échange cationique et faciliter la rentrée de l'ion compensateur de surfactant dans l'espace interfoliaire [37] nous avons procédé un échange cationique par le  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ .

Nécessite de procédés à l'échange des cations contenu initialement dans l'argile par les cations voulus.

Pour ce faire nous avons dispersées 3g d'argile prétraite dans un litre d'une solution saline 1M,  $\text{MCl}$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ), la suspension est agitée par (Agitateur ultrasonique sur fréquence =20 KHz et puissance =25%) pendant 1 heures, puis centrifugée durant 15 minutes à  $9000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , cette opérations est répétée trois fois (figure II.19).

Afin d'optimiser l'échange, l'argile est ensuite rincée plusieurs fois retirés l'excès de sel. Nous avons utilisée, on compte de la disparition des ions de chlorés dans l'eau de lavage et de ce faite nous indiqués que l'excès de sel est retiré par détecteur  $\text{AgNO}_3$ .

L'argile est ensuite séchée dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$ , puis broyée finement avec un mortie



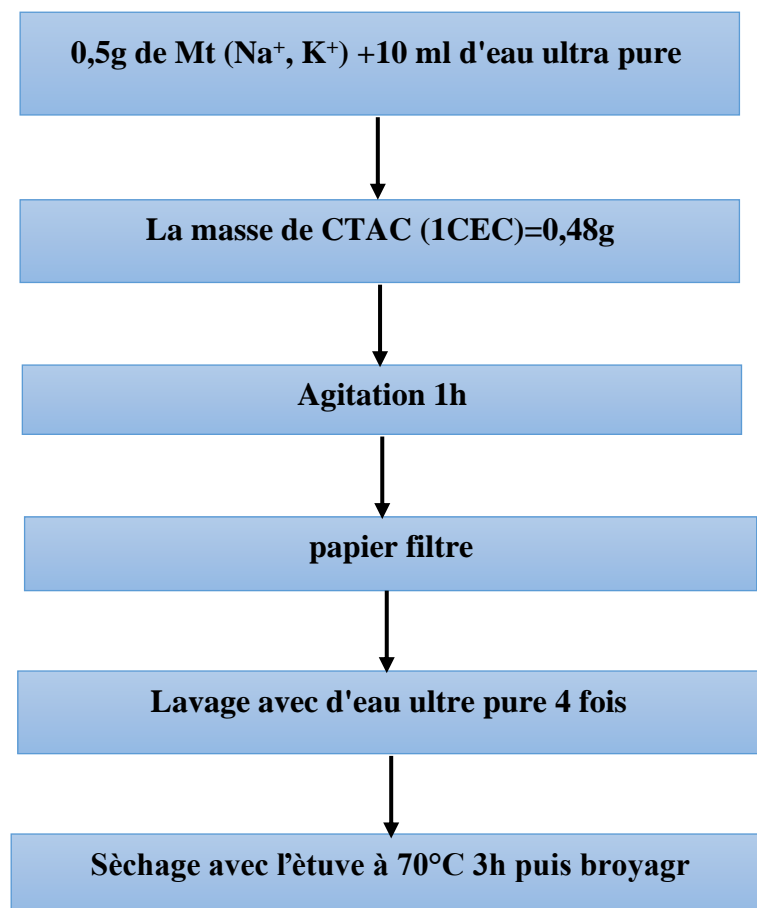
**Figure II.19:** protocole à suivre pour l'échange d'une montmorillonite Wyoming avec les métaux alcalins

**II.4.3 La Modification de montmorillonite:**

La deuxième étape de nos travaux expérimentaux consiste à obtenir par échange cationique comme méthode de modification organophile, une nouvelle série d'organo-montmorillonites (montmorillonite homoionique modifiée) qui possèdent une large distance interfoliaire qui améliorer par la suite son pouvoir de rétention.

L'argile organo-modifiées a été préparée par échange cationique. Cette préparation fait intervenir le tensioactif à partir de la montmorillonite sodique,

Le cetyltriméthyle-ammonium de chlorure (CTAC) par deux concentration 1CEC et 2CEC  
Le cetyltriméthylammonium de chlorure, ou CTAC, est un composé organique qui se présente sous la forme d'une liquide transparente .



**Figure II.20: Organigramme de la modification de montmorillonite échangée .**

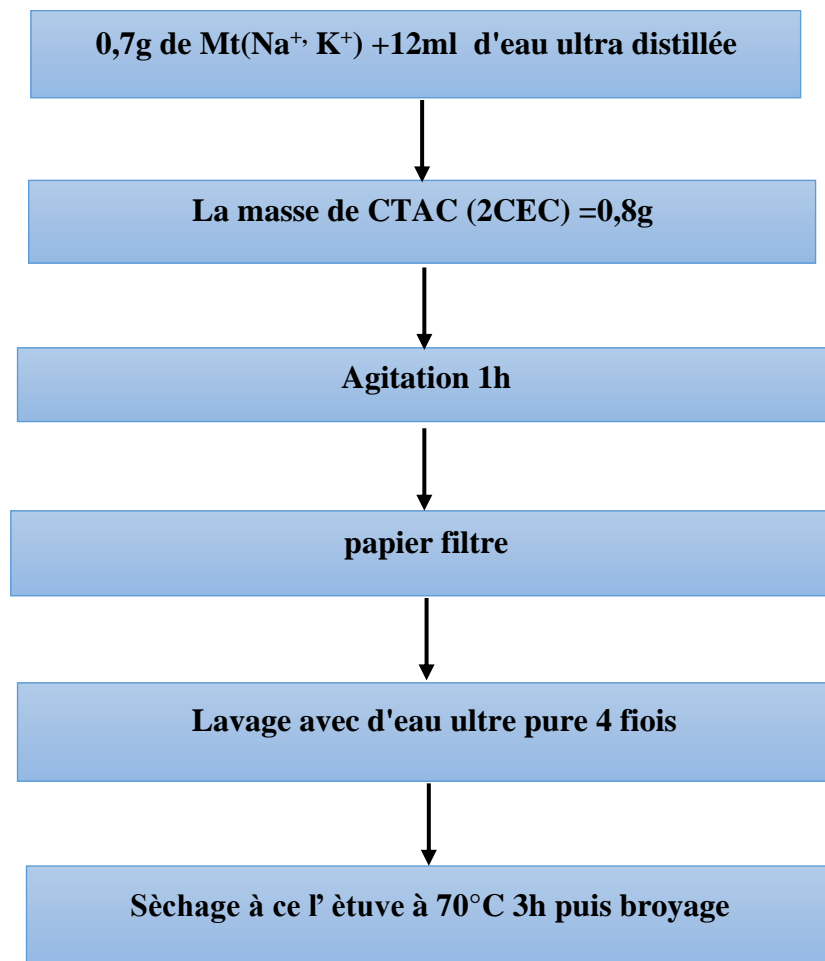


Figure II. 21 : Organigramme de la modification de montmorillonite échangée.

***Chapitre III***  
***Résultats et Discussion***

### III.1 : Caractérisation par diffraction des rayons X de l'échange

La figure III.1 représente les diffractogrammes de poudre d'une montmorillonite échangée, les mesures sont effectuées à l'ambiante. On voit apparaître les raies  $d_{001}$  correspondant au minéral de la montmorillonite. La position de la raie (001) traduit une distance basale  $d_{001}$  correspondant à l'état hydraté moyen à une couche d'eau des cations échangeables [38]. L'épaisseur de l'espace interfoliaire dépend des conditions d'humidité ambiante lors de l'enregistrement du diffractogramme. Alors l'augmentation de l'espace interfoliaire  $d_{001}$  de la Mt-K a passé de  $10,80 \text{ \AA}$  à  $10,51 \text{ \AA}$  pour le Mt-Na à raison de l'interaction des molécules d'eau liées aux ions  $K^+$  et  $Na^+$  dans l'argile.

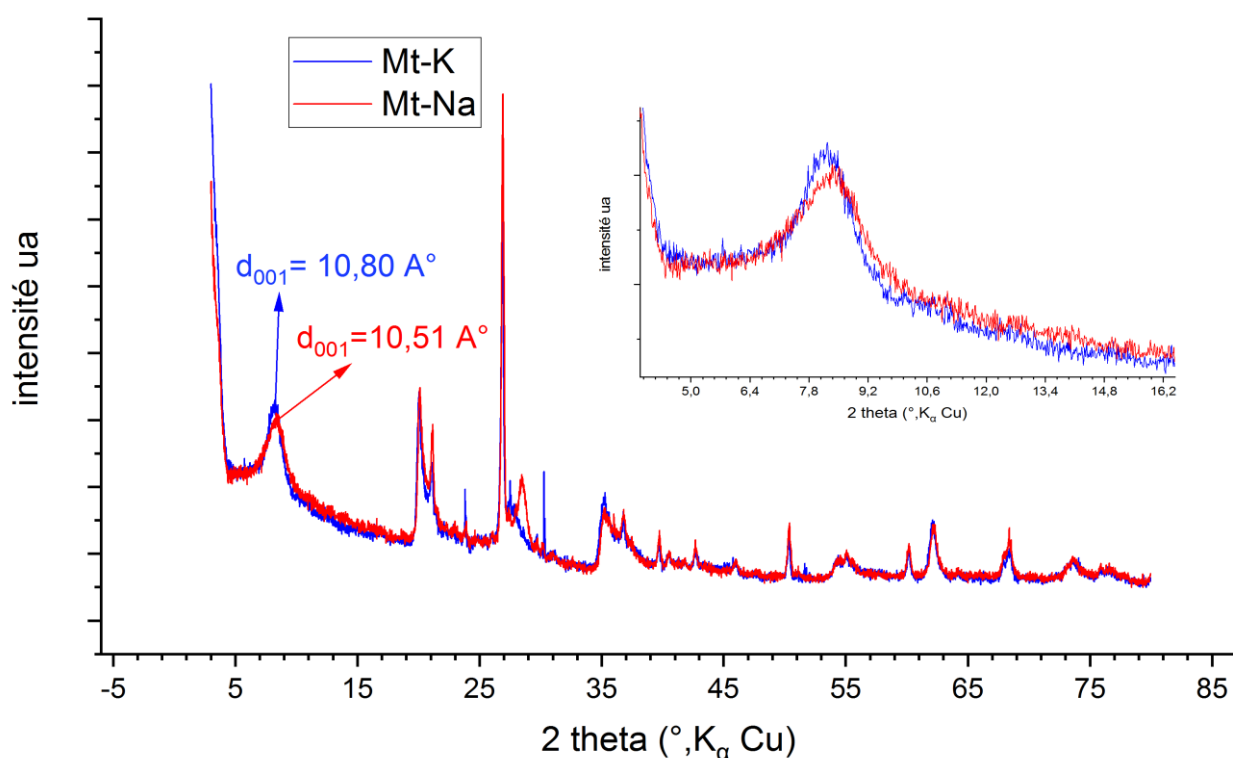


Figure III.1 : Diffractogrammes de la Mt-K et Mt-Na.

### III.2 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la modification

Dans notre cas les diffractogrammes comparatifs de la montmorillonite modifiée, Mt-k-1CEC, Mt-k-2CEC, Mt-Na-1CEC et Mt-Na-2CEC sont représentés sur la figure III.2 et figure III.3.

Les DRX obtenus indiquent une incorporation des chaînes alkyles du tensioactif (CTAC) dans les galeries de la montmorillonite-k et la montmorillonite-Na . En effet, pour une concentration à 2CEC, la distance interfoliaire de la Mt-k et Mt-Na a augmenté en passant de  $10.80\text{\AA}$  à  $19.48\text{\AA}$  pour la Mt-k et de  $10.51\text{\AA}$  à  $18.70\text{\AA}$  pour Mt-Na, correspondant à une organisation en (bicouche). Cependant pour une concentration de 1CEC on observe une distance interfoliaire de l'ordre de  $17.46\text{\AA}$  et  $17.49\text{\AA}$  de Mt-k et Mt-Na respectivement, ces résultats sont cohérents avec la littérature [39].

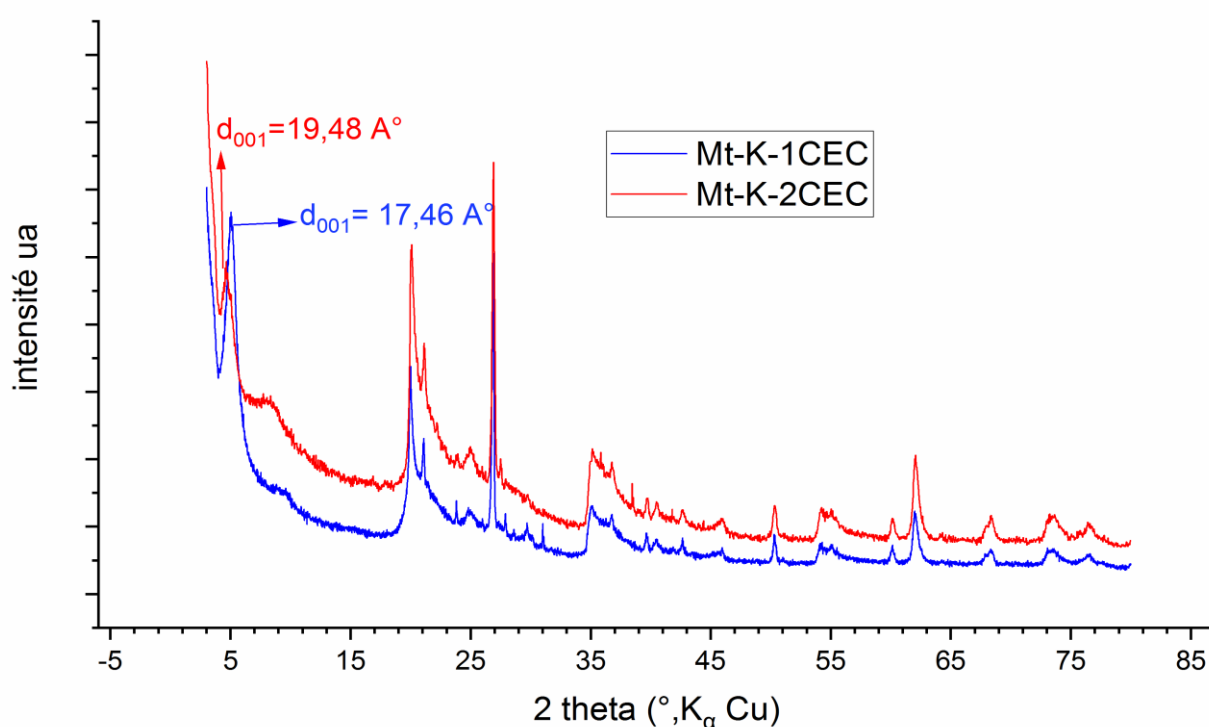


Figure III.2 : Diffractogrammes de la Mt-k-1CEC et Mt-k-2CEC.

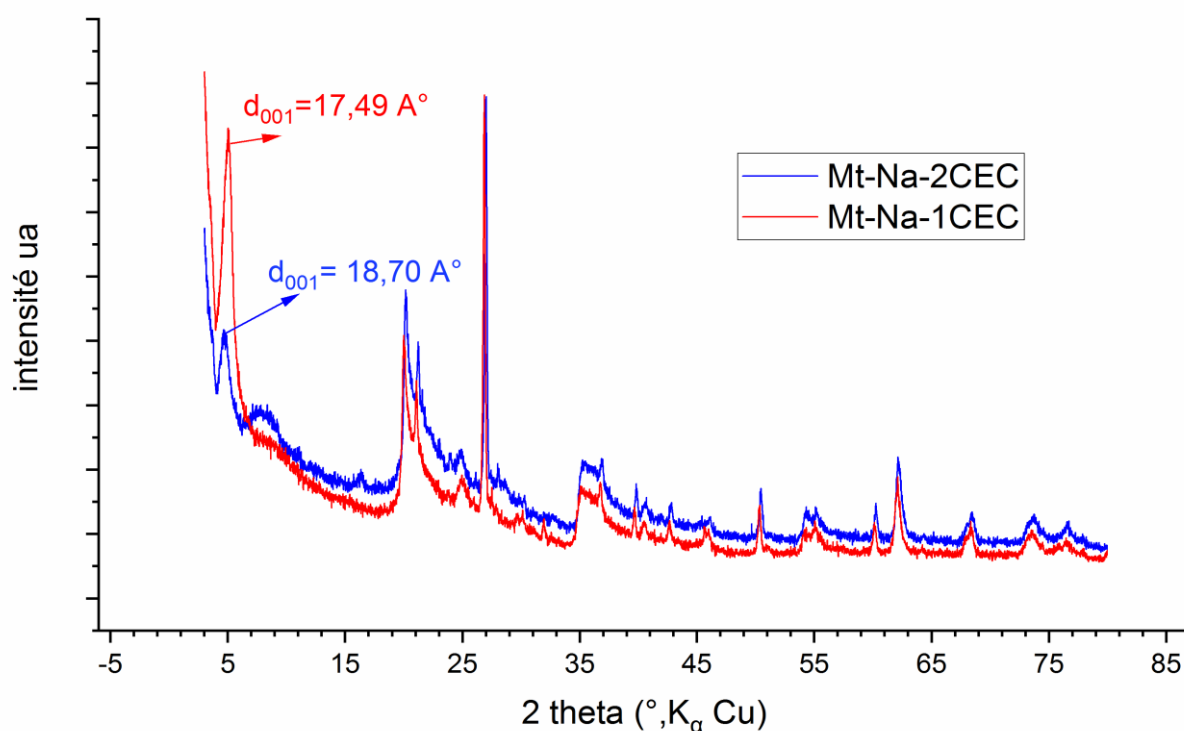
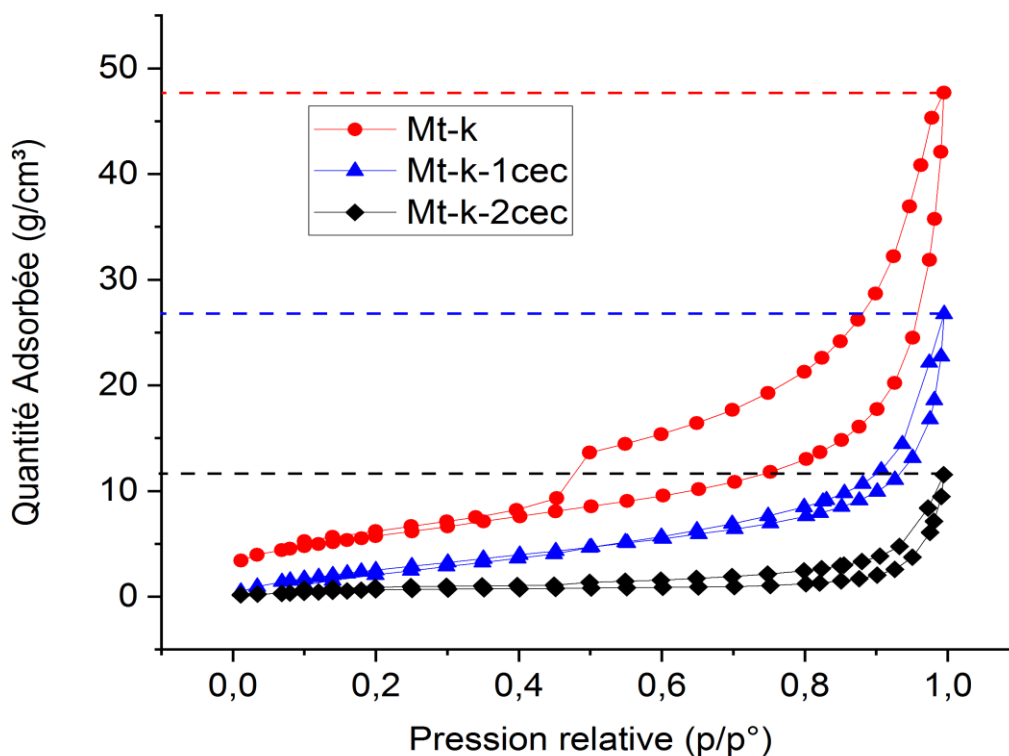


Figure III.3 : Diffractogrammes de la Mt-Na-1CEC et Mt-Na-2CEC.

### III.3 : L'analyse de surface BET :

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K pour la Mt-K et les argiles organo-modifiées sont montrés dans la figure III.4. Selon la classification IUPAC, les isothermes d'adsorption / désorption d'azote pour toutes les argiles modifiées sont de type IV. Cela montre que l'augmentation de la concentration en tensioactif entraîne une modification significative de la porosité de l'argile modifiée.

On peut expliquer ce comportement par la modification des pores de la montmorillonite après l'échange cationique des ions  $\text{CTA}^+$  qui conduit à la formation de différentes formes de pores (micro, méso et macropores). En effet, ce comportement peut être expliqué par la nature du dépôt de ces éléments dans la surface interne de l'argile, ces résultats sont cohérents avec la littérature [40].



**Figure III.4 :** Modèle les isothermes d'adsorption d'azote de la Montmorillonite-K, Mt-K-1CEC et Mt-K-2CEC.

Les mêmes observations sont notées pour la montmorillonite modifiée par le surfactant CTAC. La conformation bicouche de la Mt-CTA<sup>+</sup> dans la surface interne de montmorillonite entraîne une légère diminution de la surface spécifique et du volume des pores par rapport à la Mt-Na (tableau III.1), tandis que pour une concentration de 2 CEC, elle entraîne une diminution progressive de la surface spécifique et du volume de pores dû au blocage de ces derniers.

**Tableau III-1 :** Propriétés texturales de la Montmorillonite-K, Mt-K-1CEC et Mt-K-2CEC.

Argile	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)
Mt-K	20.9375	0.072993
Mt-K-1CEC	11.5549	0.040932
Mt-K-2CEC	3.0010	0.017679

### **III.4: Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier IRTF**

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier est une technique qui demeure très utilisée pour la caractérisation des phases argileuses, de même, elle permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin surtout lors de l'insertion de molécules organiques dans l'espace interfoliaire.

Dans le domaine des vibrations d'élongation des hydroxyles « Hydroxyl - stretching région », la montmorillonite est caractérisée par la bande d'absorption large entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au nombre d'ondes des vibrations des groupements M-OH et des vibrations d'élongation des liaisons OH de l'eau d'hydratation. Les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres de l'échantillon étudié est montré sur la Figure III.5. La grande bande à 1050  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'étirement Si - O de la Mt [41].

Les bandes à 920  $\text{cm}^{-1}$ , 886  $\text{cm}^{-1}$  et 843  $\text{cm}^{-1}$  et elles sont dues aux bandes de vibration de déformation des groupes hydroxyles OH dans les  $\text{Al}_2\text{OH}$ , Fe ( III ) AIOH et MgAIOH, respectivement [42].

Les bandes fines et intenses observées à 465  $\text{cm}^{-1}$ , 521  $\text{cm}^{-1}$  et 523  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées au mode d'étirement de Si - O [43].

Les bandes de vibration de l'eau donnent une large bande à 3440  $\text{cm}^{-1}$  attribués aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques ( $\nu$  - OH).

La bande centrée à 1640  $\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations de déformation ( $\delta$  - OH) des molécules d'eau physisorbées [44,45],

La bande à 3630  $\text{cm}^{-1}$  est liée aux vibrations d'étirement OH présente dans le groupe Al-OH- Al [46]. Pour la montmorillonite échangée intercalée par le CTA<sup>+</sup>, on voit nettement l'apparition des nouvelles bandes caractéristiques de surfactant qui confirment la modification des propriétés de surface d'argile.

La bande de vibration de la liaison C - N de surfactant se situe à 1590  $\text{cm}^{-1}$  confirmant aussi l'intercalation des espèces du CTA<sup>+</sup> dans l'espace interfoliaire des montmorillonite homoionique.

Une bande très faible, proche de 3170  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration d'élongation des liaisons N - H.

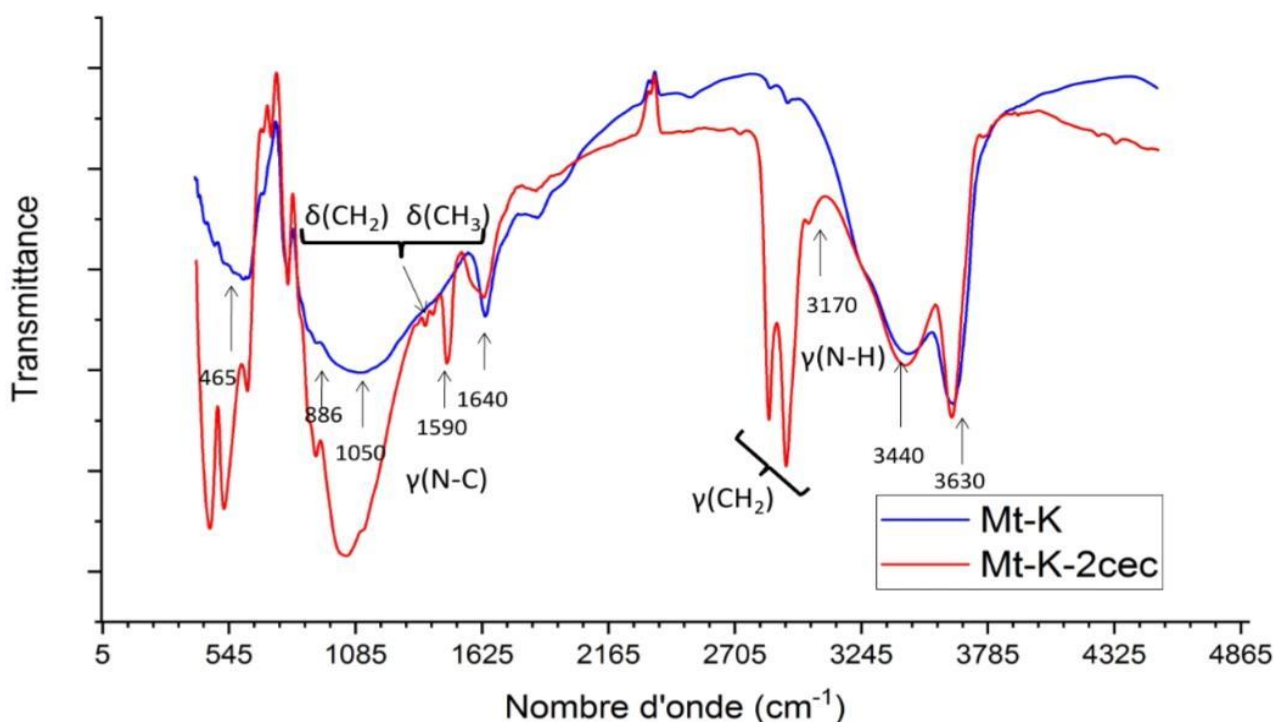


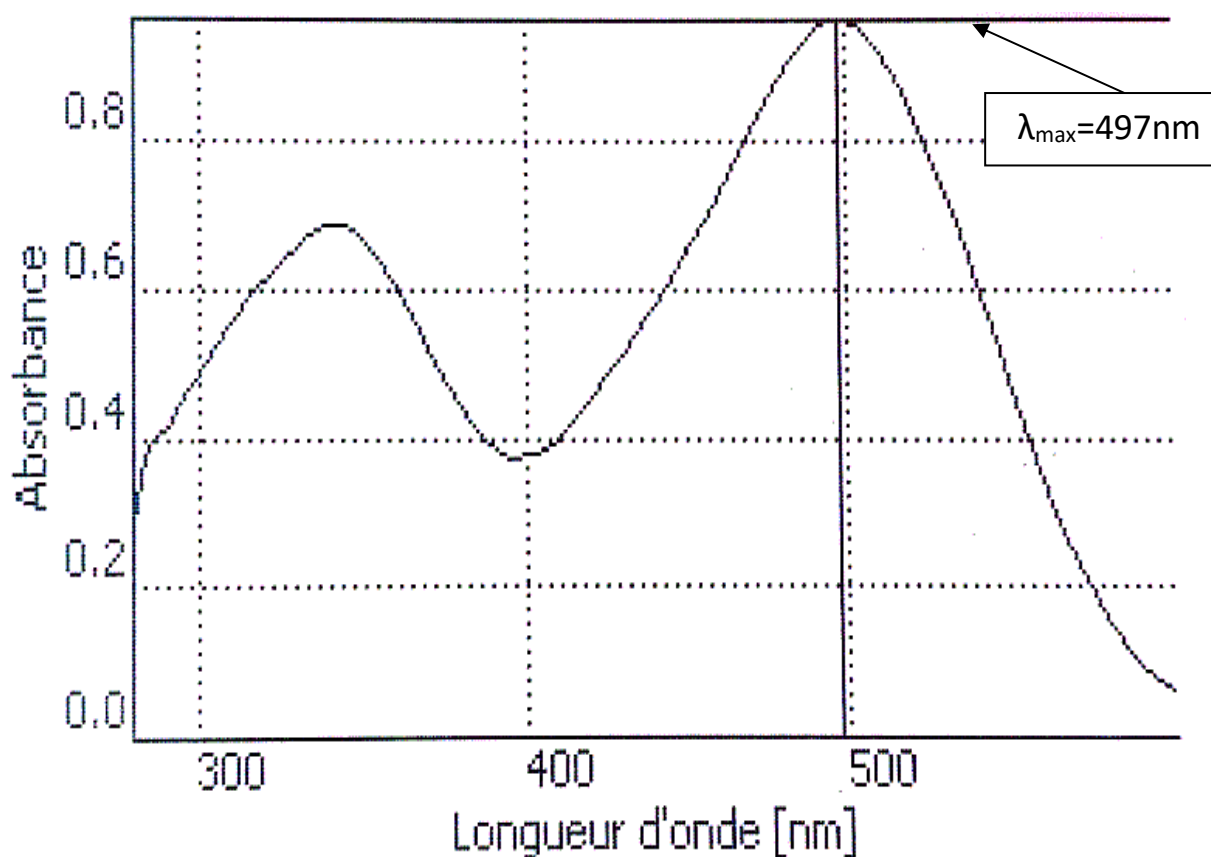
Figure III.5: Spectres infrarouge des argiles homoioniques et modifiées

### III.5 : L'application à l'adsorption du colorant :

L'optimisation des paramètres influençant est une étape essentielle dans les procédés d'extraction solide-liquide. Elle nous permet de déterminer la concentration maximale adsorbée par le solide dans les conditions opératoires choisies.

#### III.5.1 : Dosage par spectroscopie UV-Visible des solutions de Rouge de Congo:

Avant d'entamer l'étude des cinétiques et des équilibres d'adsorption de notre colorant, on a d'abord déterminé la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance est favorable en grande proportion qui est obtenue directement par balayage automatique entre 280 et 600 nm (Figure III.6).



**Figure III.6 : Longueur d'one [nm]**

La longueur d'onde correspondant au maximum d'adsorption du Rouge de Congo obtenue est à 497 nm. Sur la base de ces résultats, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le RC utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour laquelle la loi de Beer-Lambert est vérifiée (obtention d'une droite). Les concentrations des solutions de RC ont été analysées en mesurant leur absorbance à 497 nm sur un spectrophotomètre. Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations pour le colorant a été obtenue en employant leurs solutions de concentrations comprises entre 7.5 et 22 mg/l. Les données expérimentales rapportées dans la (Figure III.7), indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2 = 0,99258$ ).

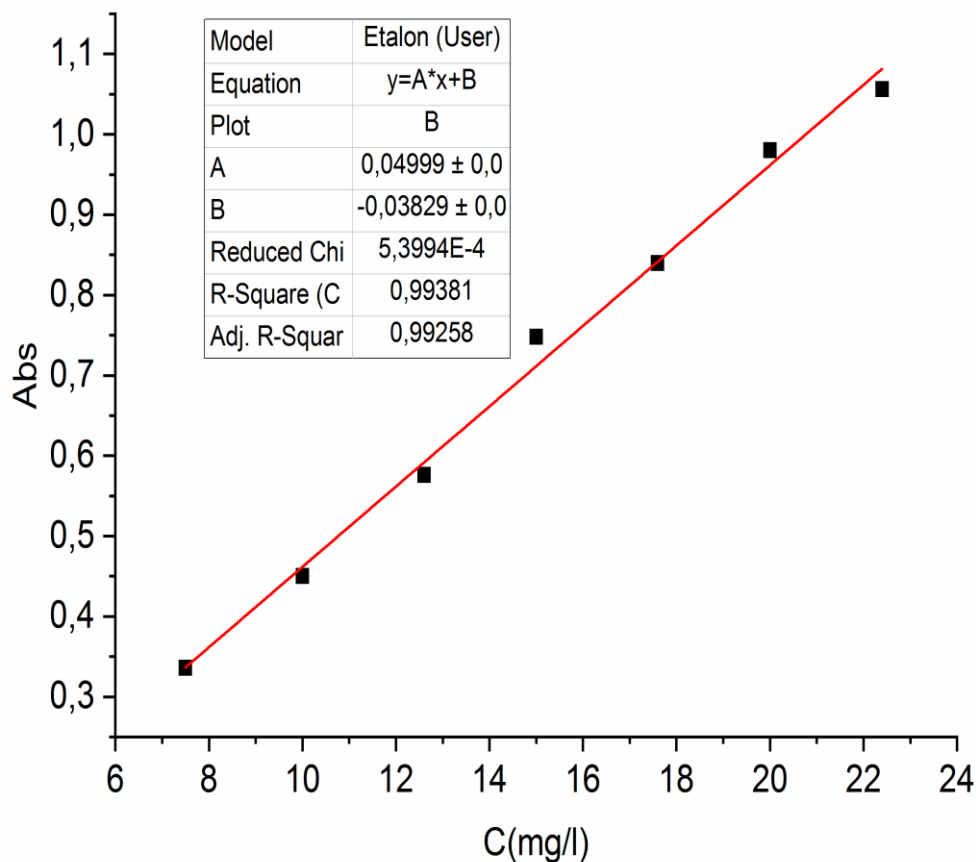


Figure III.7 courbe d'étalonnage de Rouge de Congo (1h 4500 tr/min)

### III.5.2 cinétique d'adsorption :

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée du colorant. L'étude cinétique de l'adsorption de Rouge de Congo sur la montmorillonites modifier (Mt-K-2CEC) est exploitée en deux étapes :

- Déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre.
- Modéliser la cinétique en vue de déterminer les paramètres cinétiques de l'adsorption.

La cinétique d'adsorption de colorant (RC) sur les montmorillonite modifier (Mt-K-2CEC) est rapportée sur la (Figure III.8) qui illustrent l'évolution de la quantité adsorbée du colorant sur

l'adsorbant étudié en fonction de temps de contact.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que :

✓ Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées, l'équilibre est atteint au bout de 60 min.

✓ On peut constater que la courbe peut se diviser en deux parties : la première partie correspondant à une phase très courte, où la fixation du colorant est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une deuxième phase de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. La quantité adsorbée du Rouge de Congo sur l'échantillon est 321 mg/g.

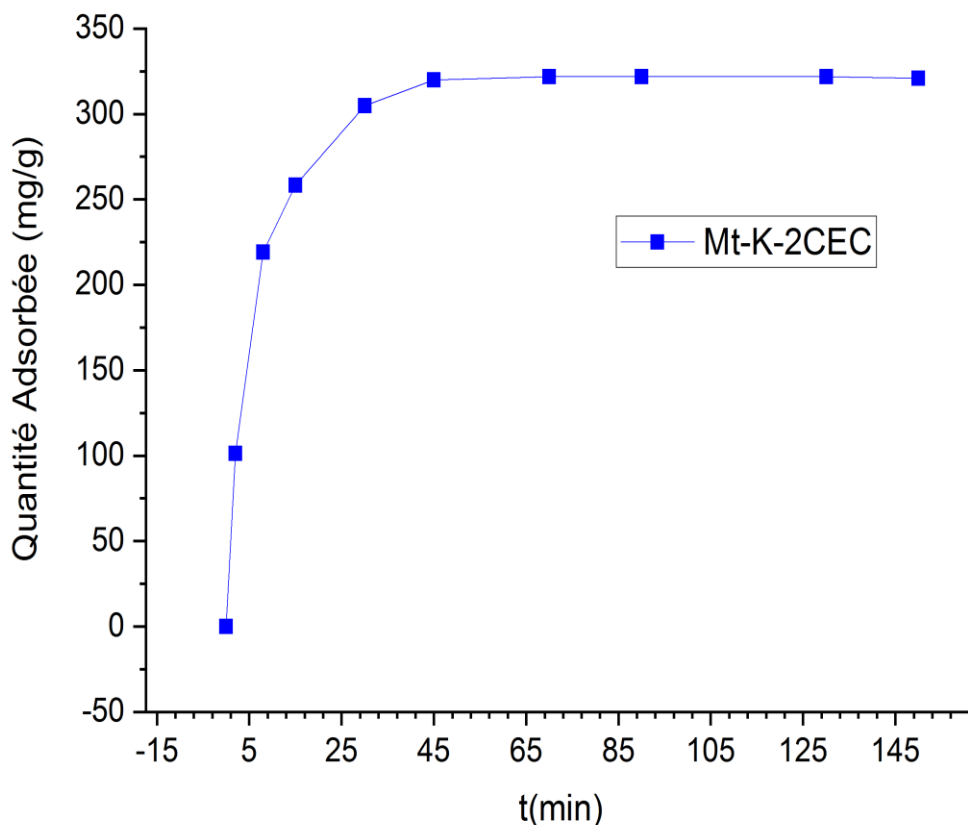


Figure III.8 Cinétique d'adsorption de Rouge de Congo ( $C_i=400\text{mg/L}$   $\text{ph}=8$   $T=24\text{C}^\circ$ )

### III.5.3 : Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été effectués à différentes concentrations à l'ambiante dans les conditions optimales établies dans l'étude cinétique (temps d'équilibre 60 min, masse

d'adsorbant 0,05 g). Les suspensions après agitation ont été centrifugées et surnageant a été ensuite analysé.

Dans cette étude, l'établissement des isothermes d'adsorption du colorant par les adsorbants était réalisé aux conditions optimisées précédemment par la mise en contact sept solutions de rouge de congo de concentrations initiales varies de 200 jusqu'à 800 mg.l<sup>-1</sup> avec une quantité de 0,05 g d'argile homoionique, dispersée dans un volume de 25 ml.

Les suspensions ont été agitées à l'aide d'un agitateur rotatif pour une durée suffisante pour atteindre l'équilibre (60 min), surnageant obtenu, après centrifugation avec une vitesse de 45000 tr. min<sup>-1</sup> durant 7 min a été filtré puis analysé à l'aide d'un spectromètre UV- visible dont la longueur d'onde est égale à 497 nm.

Les isothermes d'adsorption à température ambiante sont représentés sur la (Figure III.9). La représentation graphique du résultat obtenu suite à cette étude permette de vérifier et confirmer que l'adsorption de Rouge de Congo augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

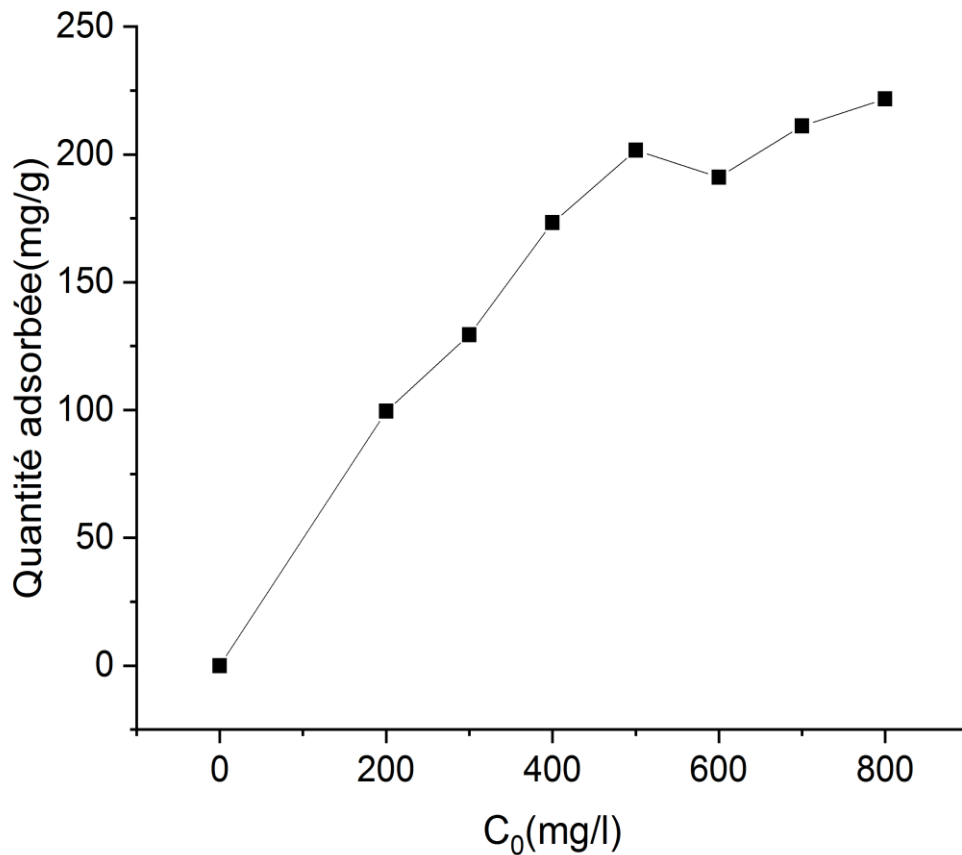


Figure III.9 :Modèle les isothermes d'adsorption de Rouge de Congo ( $t=60\text{min}$   $T=24\text{C}^\circ$   $\text{ph}=8$ )

## III.6. Modélisation des résultats

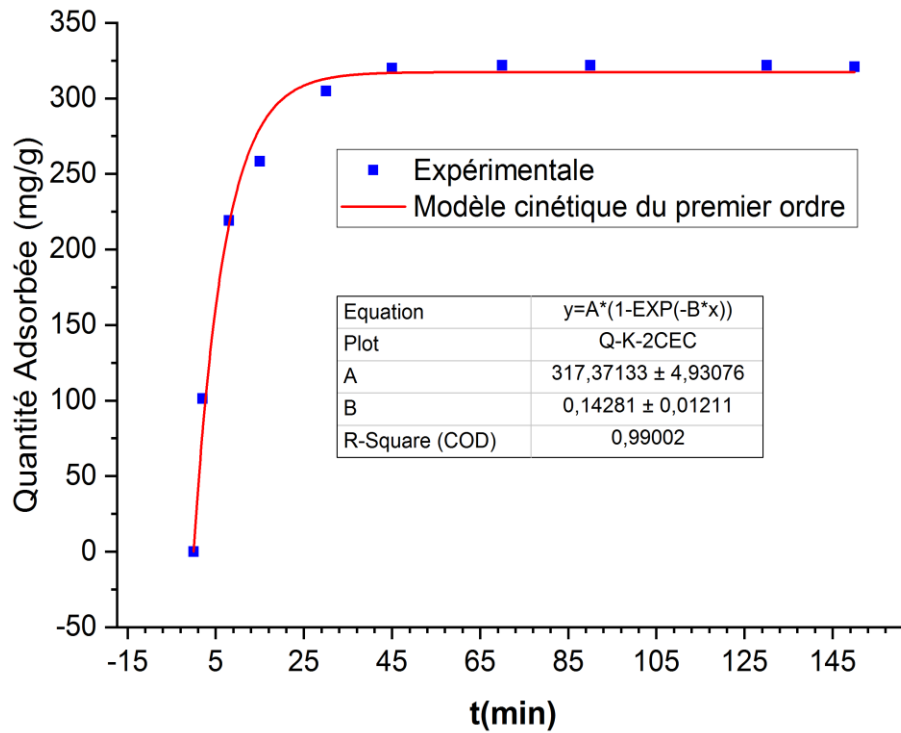
### III.6.1.Cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption. Les modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience, pour cela, nous avons adopté les modèles cinétiques suivants :

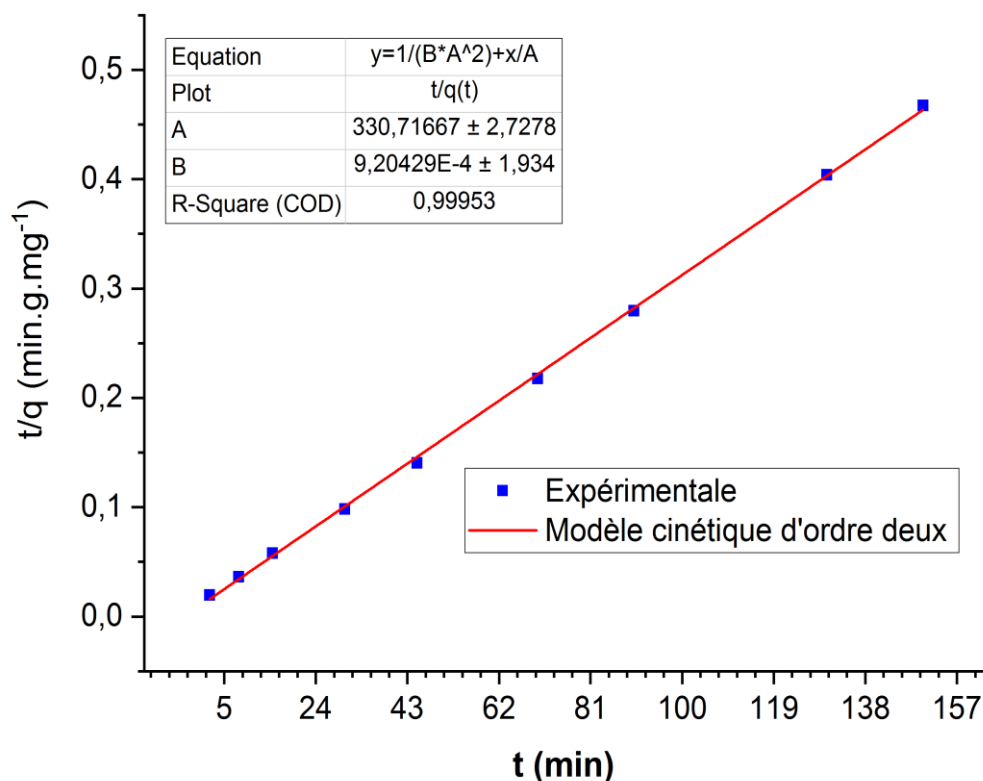
- Modèle cinétique de pseudo- première ordre.
- Modèle cinétique de pseudo- second ordre.

Avant de citer et traiter ces modèles nous avons présenté au premier temps sur la (Figure III.8) la de la cinétique d'adsorption dans les conditions optimisées précédemment. Les figures III.9 et

III.10 représentent les deux modèles de cinétiques. Les coefficients de corrélation  $R^2$  de la modélisation de pseudo- première -ordre et de pseudo-seconde-ordre sont 0.9900 et 0.9995 respectivement. Ce qui indique que le modèle de pseudo-seconde-ordre est le plus probable pour caractériser l'adsorption du Rouge de Congo sur la Mt-k-2CEC.



**Figure III.10 : Modèle cinétique pseudo-première-ordre appliqué à l'adsorption de RC sur la Mt-K-2CEC**



**Figure III.11 : Modèle cinétique pseudo- second -ordre appliqué à l'adsorption de RC sur la Mt-K-2CEC**

### III.6.2. Isotherme d'adsorption

La capacité d'adsorption de colorant par l'argile modifier a été étudiée en fonction de la concentration initiale de liquide ionique. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées précédemment. Le résultat obtenu a été modélisé par deux modèles empiriques: Langmuir et Freundlich. La figuresIII.11 représente les isothermes d'adsorption, Les coefficients de corrélation  $R^2$  de la modélisation de Langmuir et Freundlich sont 0.9839 et 0.9750 respectivement. Ce qui indique que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption du colorant sur la Montmorillonite modifier.

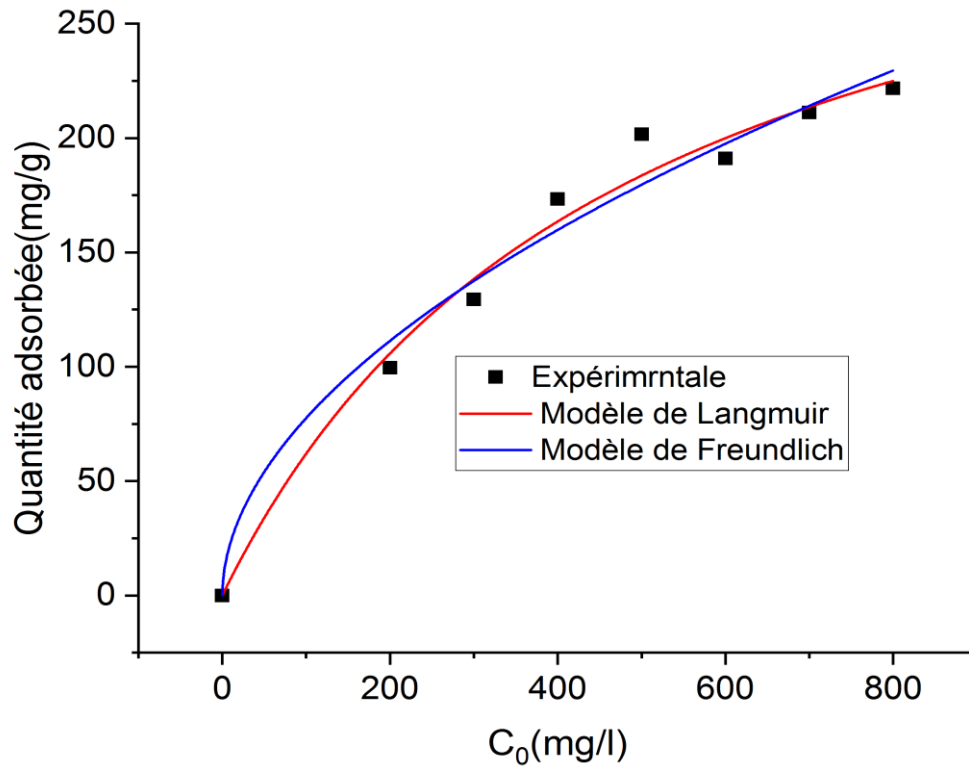


Figure III.12 :Modèle isothermes d’adsorption de Freundlich et Langmuir de CR sur Mt-k-2CEC

***Conclusion générale***

## *Conclusion Générale*

---

### *Conclusion Générale*

Les travaux présentés dans ce travail ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par les colorants anioniques tels que le Rouge de Congo.

Nous avons caractérisé la montmorillonite avant et après l'échange et la modification par les méthodes ultrasoniques de caractérisation DRX, FTIR et BET. Les différentes analyses ont permis de confirmer les résultats suivants :

-Le diffractogramme de la montmorillonite échangée présente une raie  $d_{001} = 10.80 \text{ \AA}$  et  $10.51 \text{ \AA}$  pour Mt-K<sup>+</sup> et Mt-Na<sup>+</sup> respectivement.

-L'argile organophile a été préparée en échangeant le cation compensateur de l'argile par le cation ammonium CTA<sup>+</sup> (1 ; 2 CEC). La diffraction des DRX de l'argile organophile montre que la distance réticulaire  $d_{001}$  passe de  $10.51 \text{ \AA}$  à  $18,70 \text{ \AA}$  pour Mt-Na-2CEC et Mt-K la distance réticulaire  $d_{001}$  passe de  $10.80 \text{ \AA}$  à  $19,48 \text{ \AA}$  pour Mt-2CEC.

Selon la classification IUPAC, les isothermes d'adsorption / désorption d'azote pour l'argile et l'argile modifiée sont de type IV. Cela montre que l'augmentation de la concentration en tensioactif entraîne une modification significative de la porosité de l'argile modifiée.

Les spectres infra rouge de la montmorillonite et montmorillonite modifiée (Mt-K, Mt-K-2CEC) font apparaître la bande entre 2900 et 2800 correspond aux vibrations de valence CH et la bande à 1590 relative aux vibrations du groupe C-N. L'apparition également des bandes caractéristiques du tensioactif CTAC confirme le changement des propriétés de la surface de l'argile.

Le modèle cinétique de pseudo second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption de liquide ionique à la surface des argiles. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation.

Deux modèles empiriques (modèle de Langmuir et modèle de Freundlich) ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption du Rouge de Congo par Mt-k-2CEC. D'après les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire l'adsorption du colorant.

*Référence*

### **Références :**

- [1] S.Caillere –S.Henin –M.Rautureau. les argiles editions septima-paris(1989) p05.
- [2] Gaombalet Jerome . le gonflement des argiles et ses effets sure les ouvrages souterrains de stokage, ecole plytechnique : these de doctorat (2004), p30.
- [3] R. F. Giese, C. J. van Oss, Colloid and surface properties of clays and related minerals, ISBN: 0-8247-9527-X, 2002 .
- [4] Qunhui, Ohrya .G, .Negishi. Y, MembraneSci. J 98, 233, (1995) .
- [5] Feng, X., & Huang, R. Y. (1996). Pervaporation with chitosan membranes. I. Separation of water from ethylene glycol by a chitosan/polysulfone composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 116(1), 67-76.and Biomonitoring Potential during 1980), *Hydrobiol.* 163, (1988):149-171.Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. *The Clay Minerals* ».
- [6] Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. *The Clay Minerals* ».
- [7] Caillère S., Henin S. et Rautureau M.1982 « Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ».
- [8] M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin.2004 « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha J. *Colloid Interface Sci.* 273, 675-684 ».
- [9] G. Sposito, D. Grasso.1999 « Surfactant Science Series, 85, 207-249 ».
- [10] M. Deribere, A. Esme.1943 « La Bentonite, Dunod, Edition 2 ».
- [9] J. Theo Kloprogge, Emir Mahmutagic, Ray L. Frost.Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged Montmorillonite, *Colloid and Interface Science*, vol. 296 , p. 640–646, 2006.
- [11] L. Bailey, H. N. W. Lekkerkerker, G. C. Maitland, Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology, *Soft Matter*, vol.11, p.222–236, 2015.
- [12] Adel Benchabane.2006 « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis

## *Référence*

---

Pasteur –Strasbourg ».

[13] A.O'zcan et al. 2007 « Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. Journal of Hazardous Materials. 140, 173–179 ».

[14] A. Demirbas. 2009 « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, J. Hazard. Mater. 167, 1–9 ».

[15] Y. Ma et al .2010 « Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. Spectrochimica Acta Part A 76, 122–129 ».

[16] G. Sposito, D. Grasso.1999 « Surfactant Science Séries, 85, 207-249 ».

[17] 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 ».

[18] Betega et al. 2008 « Organoclays: properties, preparation and application. Appl Clay Sci., 42, 8-24 ».

[19] Ch. Bardon, M.T. Bieber , L. Cuies , C. Jacqueline et A. Nectowm.1983 « Revue de l'institut français du pétrole (I.F.P), vol ».

[20] Witthuhn et al. 2005 « Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays. Appl. Clay Sci., 28, 55-66 ».

[21] L.Reinert, K. Batouche, J.M. Lévêque, F. Muller, J.M. Bény, B. Kebabi, L. Duclaux, Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: Characterisation and thermodynamic calculations, Chem. Eng. J.209 (2012) 13-19.

[22] M. R. HEDYATULAH , Colorants Synthétiques , presse université de France ,1976.

[23] Combes RD, Haveland-Smith RB: A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. Mutation Research/Reviews in genetic toxicology 1982;98:101-243.

[24] Heiss GS, Gowan B, Dabbs ER: Cloning of DNA from a rhodococcus strain

## *Référence*

---

- conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiology Letters* 1992;99:221-226.
- [25] Pagga U, Brown D: The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 1986;15:479-491.
- [26] Brown MA, De Vito SC: Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology* 1993;23:249-324.
- [27] Rafii F, Hall JD, Cerniglia CE: Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by clostridium species from the human intestinal tract. *Food and chemical Toxicology* 1997;35:897-901.
- [28] Sandhu P, Chipman JK: Bacterial mutagenesis and hepatocyte unscheduled DNA synthesis induced by chrysoidine azo-dye components. *Mutation Research/Genetic Toxicology* 1990;240:227-236.
- [29] Guivarch E, Oturan MA: Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-fenton. *L'Actualité chimique* 2004:65-69.
- [30] Jung R, Steinle D, Anliker R: A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food and chemical Toxicology* 1992;30:635-660.
- [31] Fernandes C, Lalitha VS, Rao KVK: Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by n-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis* 1991;12:839-845.
- [32] Srivastava S, Sinha R, Roy D: Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology* 2004;66:319-329.
- [33] DERAFA Garmia. Thèse de magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-. 2014. P45

## *Référence*

---

- [34] Gomri Fatima. 2010 <<Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols.>>, thèse de magister, université FERHAT ABBAS-SETIFUFAS (ALGERIE).
- [35] Guide De PTAPC –CRAPC de LAGHOUAT .
- [36] A. E. Visser , J. D. Holbrey , R. D. Rogers , Chem . Comm . ( 2001 ) 2484-2485 .
- [37] DERAFA Garmia. Thèse de magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-. 2014. P45.
- [38] Gomri Fatima. 2010 <<Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols.>>, thèse de magister, université FERHAT ABBAS-SETIFUFAS (ALGERIE).
- [39] A. Belbel et al., “Preparation and characterization of homoionic montmorillonite modified with ionic liquid: Application in dye adsorption,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 558, pp. 219–227, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.08.080.
- [40] Z. Sun, Y. Park, S. Zheng, G. A. Ayoko, and R. L. Frost, “Thermal stability and hot-stage Raman spectroscopic study of Ca-montmorillonite modified with different surfactants: A comparative study,” *Thermochim. Acta*, vol. 569, pp. 151–160, 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.07.022.
- [41] chirifi Zakaria
- [42] V.C.G . dos Santos , M.T. Grassi , G. Abate , Sorption of Hg ( II ) by modified K10montmorillonite : Influence of pH , ionic strength and the treatment with different cations , *Geoderma* . 237 ( 2015 ) 129-136 .
- [43] J.Madejová , FTIR techniques in clay mineral studies , *Vib . Spectrosc* . 31 ( 2003) 1-10 .
- [44] G.Sposito , R. Prost , J.P. Gaultier , Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced - charge Na / Li - montmorillonites , *Clays Clay Miner* . 31 ( 1983 ) 9-16 .
- [45] P.Wu , W. Wu , S. Li , N. Xing . N. Zhu , P. Li , J.Wu , C.Yang , Z.Dang , Removal of Cd<sup>2+</sup> + from aqueous solution by adsorption using Fe - montmorillonite , *J. Hazard . Mater* . 169 (2009) 824-830 .

## *Référence*

---

[46] R.L.Frost , J. T. Kloprogge , A. Ding . Near - infrared spectroscopic study of nontronites and ferruginous smectite , Spectrochimica Acta . 58 ( 2002 ) 1657-1668 .

## الملخص:

« دراسة هيكلية لمونتموريلونيت متبادل مع معدنين قلويين Na و K: التطبيق على ادمصاص الكونغو الأحمر»

تساهم الدراسات الواردة في هذا العمل في دراسة ادمصاص صبغة أنيونية على طين معدل من نوع موموريونيت (وايومنغ)، لا يستخدم هذا الطين خام، بل يتم تنقيته قبل إجراء التعديلات عليه.

لقد تناولنا في الجزء الأول تفاعل كلوريد سيتيل تريميثيل الأمونيوم على الطين المستبدل، لدراسة تأثير الكاتيونات التعويضية على ادمصاص المادة الخافضة للتوتر السطحي. تظهر نتائج حيود الأشعة السينية، BET، و FTIR أن هناك تأثيراً للكاتيون التعويضي على ادمصاص.

يتعلق الجزء الثاني من هذا العمل بادمصاص الملوث (أحمر الكونغو) على الموموريونيت المعدل. جعلت نتائج الاختبارات التي تمت مع نماذج ادمصاص من الممكن وصف ادمصاص بأنه عملية حركية من الدرجة الثانية، وأن الامتزاز متساوي الحرارة موصوف جيداً بواسطة نموذج لانغمير.

**الكلمات المفتاحية:** سيتيل تريميثيل الأمونيوم، موموريونيت، ادمصاص، إستبدال.

## Résumé :

« Etude structurale de la montmorillonite échangée avec deux métaux alcalins Na et K: application à l'adsorption de Rouge de Congo »

Les études rapportées dans ce travail contribuent à l'étude d'adsorption d'un colorant anionique sur une argile modifiée du type montmorillonite (Wyoming), cette argile n'est pas utilisée brute, elle est purifiée avant de subir les modifications.

Nous avons abordé dans la première partie l'interaction de chlorure de cétyltriméthylammonium sur des argiles échangées avec des cations de compensation pour étudier l'effet du cation de compensation sur l'adsorption du tensioactif. Les résultats de la diffraction des rayons X, BET, FTIR montrent qu'il y a un effet du cation compensateur sur l'adsorption.

La deuxième partie de ce travail concerne l'adsorption de polluant (rouge de congo) sur la montmorillonite modifiée. Les résultats des essais confrontés à des modèles d'adsorption ont permis de décrire l'adsorption comme un processus de cinétique de pseudo second ordre, et que l'isotherme est bien décrit par le modèle de Langmuir.

**Mots clés :** cétyltriméthylammonium, montmorillonite, adsorption, échange.