



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Chimie.
Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.
Option : **Chimie appliquée.**

THEME :

Etude structurale et texturale de la diatomite de Sig et de l'argile jaune
d'Adrar traités chimiquement et application dans l'adsorption de
polluant comme le plomb.

Présenté par :

- **BENSADA Nouredine**
- **CHAHLOUL Abdelhakim**

Soutenu le : 03/07/2022

Devant le jury composé de :

Président :	M. C. HARRATS	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur :	M. N. HAMIANI	M.C.B	Université de Mostaganem
Encadreur :	M. A. BELHAKEM	Pr.	Université de Mostaganem
Co-Encadreur :	M. M. SAKMECHE	M.C.A	Université d'Adrar

Année Universitaire 2021-2022

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire, nous remercions notre grand Dieu ALLAH Tout-Puissant, qui nous a donné patience, envie et force durant notre parcours universitaire.

Nous adressons nos sincères remerciements à notre encadreur Pr. Ahmed BELHAKEM, pour avoir accepté de nous encadrer, et pour les excellentes recommandations et conseils qu'il nous a prodigués.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les membres du jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail.

Nous remercions également l'ensemble du personnel des laboratoires pédagogiques et laboratoire de recherche pour nous avoir accueillis et pour nous avoir apporté toute l'aide dont nous avons besoin lors de nos travaux.

Nous tenons également à remercier le Dr. Mounir SAKMECHE, qui a réalisé pour nous plusieurs analyses au laboratoire de l'Université d'Adrar

Sans oublier tous nos enseignants qui nous ont accompagnés durant notre parcours universitaire et toute la promotion M2 Chimie Appliquée 2021-2022, nous vous remercions tous pour cette merveilleuse année et un grand merci à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

Dédicace

A mes chers parents, je vous dédie ce travail, dont vous avez été la première raison de sa réussite et de son achèvement, Je te donne tous les mots d'amour, d'appréciation et de respect, vous avez été une source de force et de sécurité, je prie Dieu de prolonger votre vie et vous perpétuer la santé et le contentement

À mes frères et sœurs, je vous souhaite à tous succès, prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur.

A notre encadrant M. Ahmed Belhakem, merci d'avoir accepté de travailler sur notre mémoire et pour les bons conseils et le soutien que vous nous avez apportés

Mon cher ami Abdelhakim, avec qui j'ai partagé ce travail et nous avons passé des moments inoubliables

Mes collègues Shahinez et Iman, avec qui nous avons partagé le travail au laboratoire Vous avez tout le respect

Tous mes amis, et à toute la promotion de chimie appliquée 2021-2022

NOUREDDINE

Dédicace

Je dédie ce travail

À ma famille, qui m'a donné une éducation digne, leur amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui : surtout mes parents, qui ont fait un effort qui m'a encouragé à étudier.

Et au Professeur Ahmed Belhakem pour m'avoir soutenu durant mes études

Je remercie mes chères sœurs pour leurs encouragements constants et leur soutien moral,

Et à mon cher ami et frère Nouredine Bensada

A mes chers frères Abdelkader, Youcef, Habib, Nasro et Bilal pour leur soutien et leurs encouragements,

A toute ma famille universitaire pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire, à mes collègues qui sont avec le même encadrant, Shahinez, Imene sadia, Nesrine et samia, et à toute la promotion de chimie appliquée 2021-2022

ABDELHAKIM

Résumé :

Le but de ce travail est de valoriser les produits locaux algériens dans le domaine de l'élimination de polluants comme le plomb qui est très nocif. Pour cela, on a choisi deux types d'argile (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG).

Dans la première partie : les échantillons ont été traités chimiquement en deux étapes :

La première étape consistait à saturer nos échantillons avec NaCl et la deuxième étape était de les activer avec deux acides HCl et H₂SO₄ dans une certaine proportion, puis nous avons effectué plusieurs techniques et analyses sur les échantillons bruts, saturés et activés, à savoir DRX, MEB, BET, FTIR, ATG et ATD (DSC). le but de ces analyses est d'étudier les caractéristiques structurales et texturales de nos échantillons d'argile et l'effet du traitement chimique sur eux.

En spectromètre infrarouge (FTIR), il a été constaté que les échantillons activés présentent les meilleures caractéristiques leur permettant ainsi d'être testés dans l'adsorption du plomb par rapport aux échantillons bruts et saturés.

Dans la deuxième partie : nous avons testé les échantillons activés en adsorption de plomb en fonction de certains paramètres expérimentaux tels que la température et la masse de l'échantillon.

Les résultats ont montré que plus la masse des échantillons augmente, plus la quantité d'adsorption de plomb diminue.

Quant à la température il a été montré que celle à 45°C était la meilleure température à la quelle s'adsorbe le plomb.

Mots clés : argile jaune, diatomite, adsorption, plomb, polluants, modification chimique. Propriétés structurales et texturales.

ملخص :

الغرض من هذا العمل هو تقييم المنتجات الجزائرية المحلية في مجال القضاء على الملوثات (الرصاص) ، وبالتالي قمنا بدراسة نوعين من الطين (الطين الأصفر من أدرار ودياتومايت من سيق)

في الجزء الأول: عالجتنا عيناتنا كيميائياً على خطوتين

كانت الخطوة الأولى هي تشبيح عيناتنا بكلوريد الصوديوم والخطوة الثانية هي تنشيطها بالحمضين حمض الهيدروكلوريك و حمض الكبريت ، ثم قمنا بإجراء العديد من التقنيات والتحليلات عليها و هي حيود الأشعة السينية ، مطياف الأشعة تحت الحمراء ، التحليلات الحرارية ، الفحص المجهر الإلكتروني و قياس السطح المحدد و كانت هذه التحليلات على جميع حالات عيناتنا (خام ، مشبعة ، منشطة) و الغرض منها هو دراسة التركيب المورفولوجي وتحديد الخصائص الهيكلية والتركيبية لعينات الطين لدينا وتأثير المعالجة الكيميائية عليها .

وباختبار مطياف الأشعة تحت الحمراء ، وجد أن العينات المنشطة هي أفضل العينات التي سنستخدمها لإمتزاز الرصاص مقارنة بالخام والمشبعة .

في الجزء الثاني: اختبرنا العينات المنشطة في إمتزاز الرصاص وفق معايير تجريبية معينة مثل درجة الحرارة وكتلة العينة . أظهرت النتائج أنه كلما زادت كتلة العينات ، قلت كمية إمتزاز الرصاص .

أما بالنسبة لدرجة حرارة الاختبار ، فقد كانت 45 درجة هي أفضل درجة لإمتزاز أكبر كمية من الرصاص .
الكلمات المفتاحية : الطين الأصفر ، دياتوميت ، الإمتزاز ، الرصاص ، الملوثات ، التعديل الكيميائي . الخصائص التركيبية و الهيكلية

Abstract:

The purpose of this work is to promote local Algerian products in the field of the elimination of pollutants such as lead which is very harmful. For this, two types of clay were chosen (yellow clay from Adrar and diatomite from SIG).

In the first part: the samples were chemically treated in two steps:

The first step was to saturate our samples with NaCl and the second step was to activate them with two acids HCl and H₂SO₄ in a certain proportion, then we performed several techniques and analyzes on the raw, saturated and activated samples, i.e. XRD, SEM, BET, FTIR, ATG and ATD (DSC). the purpose of these analyzes is to study the structural and textural characteristics of our clay samples and the effect of chemical treatment on them.

In infrared spectrometer (FTIR), it was found that the activated samples have the best characteristics thus allowing them to be tested in lead adsorption compared to raw and saturated samples.

In the second part: we tested the samples activated in lead adsorption according to certain experimental parameters such as the temperature and the mass of the sample.

The results showed that as the mass of the samples increases, the amount of lead adsorption decreases.

As for the temperature, it has been shown that 45°C was the best temperature at which lead is adsorbed.

Key words: yellow clay, diatomite, adsorption, lead, pollutants, chemical modification. Structural and textural properties.

Liste des abréviations

Argilla	: Le mot latin pour l'argile
Argillos	: Le mot grec pour l'argile
AIPEA	: Association Internationale pour l'Etude des Argiles.
μm	: Le micromètre
O^{2-}	: ions d'oxygène
Si^{4+}	: un ion de silicium
Al^{3+}	: ion d'aluminium
Mg^{2+}	: ion de magnésium
HO^-	: hydroxyde
Å	: angström
T-O	: tétraédrique- octaédrique
T-O-T	: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique
T-O-T-O	: tétraédrique- octaédrique-tétraédrique- octaédrique
CEC	: Capacité d'échange cationique
DRX	: Diffraction des rayons X
FTIR	: Spectroscopie Infra Rouge
ATG	: Analyse thermique thermogravimétrique
ATD	: Analyse thermique différentielle
DSC	: La calorimétrie différentielle à balayage
ICTAC	: International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
MEB	: La microscopie électronique à balayage
BET	: Brunauer, Emmet et Teller
BJH.	: Barrett, Joyner et Halenda

Liste des figures

Figure I.1 . Structure de l'unité tétraédrique et octaédrique	4
Figure I.2. Disposition de l'unité tétraédrique pour former la Couche tétraédrique.	5
Figure I.3. Disposition de l'unité octaédrique pour former la Couche octaédrique.	6
Figure I.4. les couleurs d'argile	7
Figure I.5. Structure des minéraux argileux (Duchaufour, 1988)	9
Figure II.1 Appareil en configuration DRX - Bragg Brentano	17
Figure II.2. Un spectromètre infrarouge	18
Figure II.3 La technique ATD selon ICTAC	18
Figure II.4 Le thermogramme ATD.....	19
Figure II.5. Schéma d'un DSC plateau et ATD	20
Figure II.6. La mesure thermogravimétrique.	21
Figure II.7 Prosimètre à gaz BET Quant achrome.....	21
Figure II.8 La microscopie Electronique à Balayage.....	24
Figure II.9. Granulométrie laser (CILAS) [15].....	25
Figure II.10. Spectromètre de fluorescence X (Philips PW1606)	26
Figure II.11. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	27
Figure III.1. Préparation et mélange la solution de NaCl.	33
Figure III.2. Préparation des deux types d'argile (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG)33	
Figure III.3. Agitation du mélange de NaCl avec les argiles (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG) puis filtration des mélanges.....	34
Figure III.4. Récupération les deux échantillons d'argile et séchés dans une étuve à 50 °C puis finement broyée	34
Figure III.5. Préparation l'acide chlorhydrique HCl et l'acide sulfurique H ₂ SO ₄	35
Figure III.6. Agitation de l'argile saturée au NaCl en présence des acides HCl et H ₂ SO ₄ puis on filtre puis on filtre les mélanges d'argile.....	35
Figure III.7. Récupération les deux échantillons d'argile activées et séchés dans une étuve à 50 °C puis finement broyée	36
Figure III.8. Les échantillons que nous utiliserons dans nos analyses et caractérisations	36
Figure III.9. Un spectromètre infrarouge de type IRPrestige-21.....	38
Figure III.10. Les analyses thermiques : ATG et ATD/DSC	39

Figure III.11. La solution mère de plomb.....	41
Figure III.12. Spectrophotomètre UV-Visible (Specord 210 Plus).....	41
Figure III.13. Les solutions diluées de plomb	42
Figure III.14. Bain-marie électrique	43
Figure III.15. Bain-marie électrique	44
Figure IV.1. Les courbes ATG /ATD de diatomite	49
Figure IV.2. Les courbes ATG /ATD de l'argile jaune	50
Figure IV.3. le graphe de la BET	51
Figure IV.4. Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile jaune brut.....	52
Figure IV.5. Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile jaune saturée avec NaCl ...	52
Figure IV.6. Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile jaune activée avec H ₂ SO ₄ + HCl	53
Figure IV.7. Diagramme de diffraction des rayons X de la diatomite brut	53
Figure IV.8. Diagramme de diffraction des rayons X de la diatomite saturée avec NaCl.....	54
Figure IV.9. Diagramme de diffraction des rayons X de la Diatomite activée avec H ₂ SO ₄ + HCl.....	54
Figure IV.10. MEB de l'argile jaune brute.....	55
Figure IV.11. MEB de l'argile jaune après traitement chimique.....	55
Figure IV.12. MEB de la diatomite brute	55
Figure IV.13 MEB de la diatomite après traitement	55
Figure IV.14. Spectre infra rouge de la diatomite brut	56
Figure IV.15. Spectre infra rouge de la diatomite saturée avec NaCl.....	57
Figure IV.16. Spectre infra rouge de la Diatomite activée avec H ₂ SO ₄ + HCl.....	57
Figure IV.17. Spectre infra rouge de la Argile jaune brut	58
Figure IV.18. Spectre infra rouge de l'argile jaune saturée avec NaCl	58
Figure IV.19. Spectre infra rouge de l'argile jaune activée avec H ₂ SO ₄ + HCl	59
Figure IV.20. Spectre visible de la solution d'acétate de plomb.	60
Figure IV.21. Courbe d'étalonnage de Pb ²⁺	62
Figure IV.22. Influence de la température sur la capacité d'adsorption l'acétate de plomb par les argiles activées avec HCl + H ₂ SO ₄	63
Figure IV.23. Influence de la masse de l'échantillon sur la capacité d'adsorption l'acétate de plomb par les argiles activées avec HCl + H ₂ SO ₄	64

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralité sur les argiles.

Tableau I.1. Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces..	8
Tableau I.2. Caractéristiques des différentes familles d'argile :.....	10
Tableau I.3. La surface spécifique de quelques minéraux argileux.....	11
Tableau I.4. Les principales utilisations de l'argile :	12

Chapitre IV : Résultats et discussions.

Tableau IV.1. Résultats de la courbe d'étalonnage.....	61
Tableau IV.2. Le tableau montre l'évolution des concentrations instantanées et des absorbants d'acétate de plomb en fonction de la température	62
Tableau IV.3. Quantité fixée d'acétate de plomb en mg/g d'adsorbant en fonction de la température.....	63
Tableau IV.4. Le tableau montre l'évolution des concentrations instantanées et des absorbants d'acétate de plomb en fonction de la masse de l'échantillon.....	63
Tableau IV.5. Quantité fixée d'acétate de plomb en mg/g d'adsorbant en fonction de la masse de l'échantillon	64

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	2
Chapitre I : Généralité sur les argiles	
I.1.Introduction.....	3
I.2.Définitions.....	3
I.3.Minéralogie et cristalochimie	4
I.3.1.Structure et composition chimique des minéraux argileux.....	4
I.3.1.1.La couche tétraédrique	5
I.3.1.2.La couche octaédrique	5
I.4.Classification selon la couleur	6
I.5.Classification des minéraux argileux	7
I.5.1.Les minéraux à 7Å de type 1/1	7
I.5.2.Les minéraux à 10Å de type 2/1	7
I.5.3.Le groupe de minéraux à 14Å de type 2/1/1	8
I.6.Propriétés des minéraux argileux.....	9
I.6.1.La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau	9
I.6.2.Capacité d'échange cationique	10
I.6.3.Charge des surfaces argileuses.....	11
I.6.3.1 La charge permanente	11
I.6.3.2.La charge variable.....	11
I.6.4.Surface spécifique	11
I.6.5.La densité de charge spécifique	12
I.7.Utilisations des argiles	12
Références bibliographiques	13
Chapitre II : Les techniques de caractérisation et Définition de l'adsorption	
II.1. Introduction	15

II.2. Diffraction des rayons X (DRX)	15
II.2.1. Principe de la diffraction des rayons X	16
II.3. Spectrométrie infrarouge	17
II.3.1. Principe de la spectrométrie infrarouge	17
II.4. Les analyses thermiques	18
II.4.1. Définition de la technique ATD selon ICTAC	18
II.4.1.1. Principe de détection de la technique ATD	19
II.4.1.2. Le thermogramme ATD	19
II.4.1.3. Quelques applications de la technique ATD	19
II.4.2. Définition de la technique DSC selon ICTAC	19
II.4.2.1. Quelques applications de la méthode DSC	20
II.4.3. Définition de la technique ATG selon ICTAC	20
II.4.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) ou Thermogravimétrie (TG)	20
II.4.3.2. Quelques applications de la méthode ATG	21
II.5. Porosimètre à gaz (BET)	21
II.6. La microscopie Electronique à Balayage	23
II.7. Granulométrie par diffraction laser	24
II.8. La spectrométrie de fluorescence X	25
II.8.1. Principe	25
II.9. PARTIE 2 : L'Adsorption	26
II.9.1 Définition de l'adsorption	26
II.10. Les types d'adsorption	26
II.10.1. L'adsorption physique (physisorption)	26
II.10.2. l'adsorption chimique (chimisorption)	27
II.11. Description du mécanisme d'adsorption	27
II.12. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption	28
II.12.1. Masse de l'adsorbant	28

II.12.2. Concentration de l'adsorbat.....	28
II.12.3. pH.....	28
II.12.4. La température.....	28
II.12.5 Vitesse d'agitation.....	28
II.12.6. La Force ionique.....	28
II.13. Adsorption du plomb.....	29
Références bibliographiques.....	30

Chapitre III : Matériel et méthodes

III.1. Introduction.....	32
III.2. Choix de l'argile.....	32
III.3. Traitement chimique de l'argile.....	32
III.3.1. Matériel.....	32
III.3.2. Produits utilisés.....	32
III.3.3. Saturation d'argile.....	33
III.3.4. L'activation d'argile.....	34
III.4. Les échantillons que nous utiliserons dans nos analyses et caractérisations.....	36
III.5. Détermination des propriétés structurales et texturales des échantillons d'argile.....	37
III.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	37
III.5.2. Les analyses thermiques : ATG et ATD/DSC.....	38
III.5.3. La Diffraction de rayons X.....	39
III.5.4. La technique BET.....	39
III.5.5. Microscope électronique à balayage.....	39
III.6. Adsorption du Plomb.....	40
III.6.1. Matériel.....	40
III.6.2. Préparation de la solution mère de l'acétate de plomb.....	40
III.6.3. Détermination de λ_{\max}	41
III.6.4. Préparation des solutions diluées.....	41

III.7.L'étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption.....	42
III.7.1.Influence de la température	43
III.7.2.Influence de la masse de l'échantillon	44
Références bibliographiques	46

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	47
IV.2.Traitement chimique de l'argile.....	47
IV.2.1.Saturation d'argile	47
IV.2.2.L'activation d'argile	47
IV.3.Détermination des propriétés structurales et texturales des échantillons d'argile.....	48
IV.3.1.Les analyses thermiques : ATG et ATD/DSC	48
IV.3.2.La technique BET	50
IV.3.3.La Diffraction de rayons X (DRX)	51
IV.3.4.Microscope électronique à balayage (MEB).....	55
IV.3.5.La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	56
IV.4.Adsorption du Plomb	60
IV.4.1.Choix de l'argile	60
IV.4.2.Déterminer λ_{\max}	60
IV.4.3.La courbe d'étalonnage.....	61
IV.5.L'étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption	62
IV.5.1.Influence de la température.....	62
IV.5.2.Influence de la masse de l'échantillon.....	63

Conclusion générale

Conclusion générale	65
---------------------------	----



Introduction Générale

Introduction générale

L'argile est une matière première naturelle utilisée dans de nombreux domaines depuis l'Antiquité. ces argiles forment généralement un mélange naturel complexe de minéraux.

L'utilisation des argiles notamment des argiles riches en SiO_2 et Al_2O_3 , [1] est connue comme un nouvel essor industriel et un intérêt croissant car c'est un matériau naturel. Son utilisation varie de l'industrie alimentaire à l'industrie cosmétique, pharmaceutique et de la construction [2].

Le rôle important qu'elle joue figure parmi les meilleures méthodes d'adsorption des polluants par rapport à d'autres méthodes souvent coûteuses telles que l'échange d'ions, la floculation, la coagulation, l'adsorption sur divers supports, la thérapie biologique et l'oxydation classique.[3]

L'adsorption est l'une des méthodes les plus approuvées pour éliminer les polluants, en raison de sa grande capacité à purifier l'eau polluée. le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé mais reste très cher et exigeant

En plus du renouvellement c'est un facteur limitant. Il a donc encouragé ce travail de recherche en l'orientant vers des procédés de transformation utilisant des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. [4]

L'Algérie est un pays qui regorge de matériaux importants pouvant servir l'environnement dans le domaine du traitement des eaux polluées, qui est devenu un problème mondial qui coûte aux pays des sommes énormes pour résoudre ce problème. [5]

C'est ce qui nous a poussés à étudier les produits naturels locaux disponibles en abondance d'une part pour les valoriser et investir, et d'autre part du fait de leur faible coût par rapport aux produits importés.

Dans notre étude, nous avons choisi deux types d'argiles (argile jaune pour d'Adrar et diatomite de SIG) et utilisé sur celles-ci un ensemble d'analyses et de caractérisations avant et après modification chimique pour déterminer leur type et leurs propriétés structurales et texturales afin d'améliorer leur qualité et leur efficacité dans l'adsorption des polluants (absorption Plomb).

Références bibliographiques

- [1] El Ouahabi, M «valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc» thèse de doctorat 2013 à l'Université de Liège.
- [2] .Hernot, F « l'argile son utilisation à l'officine » thèse 2016 doctorat, La France.
- [3] Khalla M «Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à partir de l'argile locale et application dans le traitement des rejets industriels» Mémoire du Master 2 (Juillet 2021) Université de 8 mai 1945
- [4] Mabrouk, S «utilisation d'une argile locale de la région de Touggourt dans l'épuration des eaux usées. Performances épuratoires et conditions optimales» thèse de doctorat (2020) Université Kasdi Merbah Ouargla
- [5] Khaldi, .K «élimination de polluants en milieu aqueux par matériaux aluminosilicates d'origine algérienne : diatomite et diatomite activée » 2018 Thèse de doctorat de l'université de Oran-Algérie.



Chapitre I

Généralité sur les argiles

Chapitre I

Généralité sur les argiles.

I.1.Introduction

Le mot argile aurait deux origines, l'une de latine par le mot « Argilla », l'autre de grec par le mot « Argillos », qui veut dire blanc, ce terme a deux sens, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. de manière générale, est signifié l'ensemble des particules dont la taille de grain est inférieure à $2\mu\text{m}$. [1]

Le mot « Argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires, cristaux. il n'existe pas une mais des argiles. selon leur composition et concentration en minéraux. [2]

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations inter foliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. [3]

I.2.Définitions

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllo silicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité.

Les argiles sont formées par l'organisation en couches de tétraèdres de SiO_2 et d'octaèdres d' $\text{Al}(\text{OH})_3$. on classe les argiles en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (0,7, 1 ou 1,4 nm), qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al). Al peut être substitué par des cations Ni^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{+2} , Fe^{3+} , Mn^{2+} qui induisent un déficit structural de charge compensé par la présence de cations Na^+ , K^+ , Ca^+ ...) hydratés dans l'espace interfoliaire.

Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles Macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation ou gonflement) où s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures) [4]

I.3.Minéralogie et cristallographie

En 1980, les comités des nomenclatures de l'.A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [5]. les termes plan, couche, et feuillet se référant à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante:

- Les plans: (planes) sont constitués par les atomes.
- Les couches: (sheets), tétraédrique ou octaédrique, sont formés par une combinaison de plans.
- Les feuillets: Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très important [6].

I.3.1.Structure et composition chimique des minéraux argileux

Les propriétés qui définissent la composition des minéraux argileux sont dérivées des composés chimiques présents dans les minéraux argileux, de l'arrangement symétrique des atomes et des ions et des forces qui les lient entre eux. Les minéraux argileux sont principalement connus comme des silicates complexes de divers ions tels que l'aluminium, le magnésium et le fer. Sur la base de la disposition de ces ions, les unités cristallines de base des minéraux argileux sont de deux types :

Le tétraèdre silicium-oxygène est constitué de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène et s'unit pour former la feuille de silice.

L'octaèdre d'aluminium ou de magnésium est constitué d'aluminium entouré de six unités d'hydroxyle et se combine pour former la feuille de gibbsite (si l'aluminium est le principal atome dominant) ou la feuille de brucite (si le magnésium est le principal atome dominant) (**Figure I.1**).

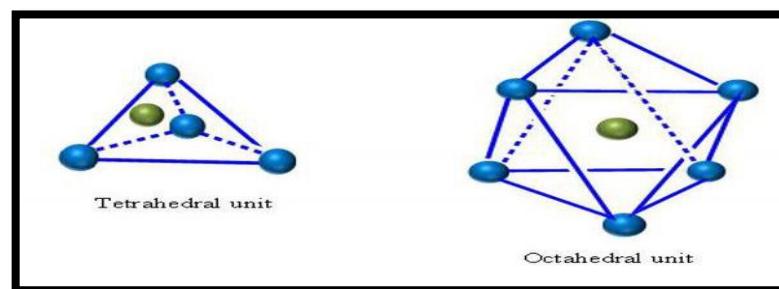


Figure I.1. Structure de l'unité tétraédrique et octaédrique

I.3.1.1. La couche tétraédrique

Le principal atome dominant dans la feuille tétraédrique se trouve sous la forme du cation Si^{4+} . L'élément de base de la feuille tétraédrique est une unité d'atomes de Si entourés de quatre atomes d'oxygène, connue sous le nom de tétraèdre de silice. Le feuillet tétraédrique est formé par le partage de trois atomes d'oxygène de chaque tétraèdre avec les trois tétraèdres les plus proches, comme le montre la **Figure I.2**. Ces atomes d'oxygène sont connus sous le nom d'oxygène basal qui connectent les paires de tous les tétraèdres ensemble (plus ou moins) dans un plan tandis que le quatrième atome d'oxygène reste libre et forme la liaison avec d'autres éléments polyédriques connus sous le nom d'oxygène apical. Les oxygènes apicaux sont tous dans un plan séparé et fournissent un lien entre les deux tétraèdres et la feuille octaédrique. comme il n'y a qu'un seul oxygène apical par tétraèdre, chaque tétraèdre partage un coin avec un octaèdre dans le feuillet octaédrique.

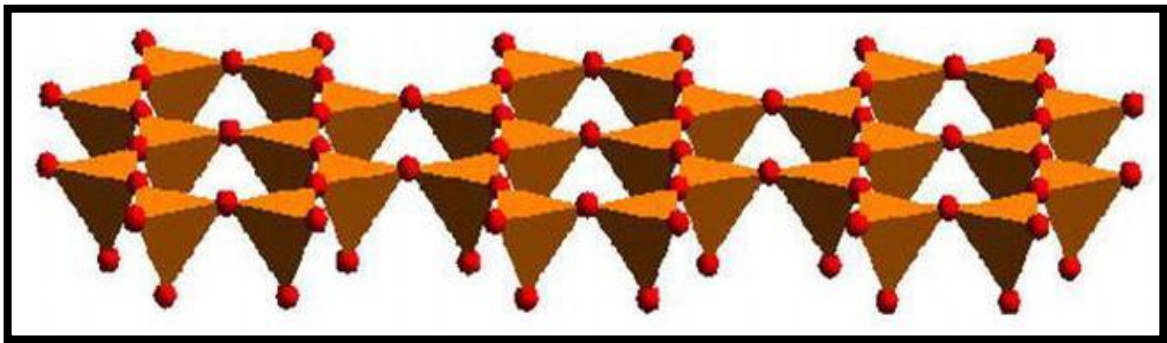


Figure I.2. Disposition de l'unité tétraédrique pour former la Couche tétraédrique.

Le feuillet tétraédrique est porteur d'une charge négative en raison de la substitution isomorphe de Al^{3+} à la place de Si^{4+} qui génère une déficience de charge dans le feuillet tétraédrique. Les cations tétraédriques courants sont Si^{4+} , Al^{3+} et Fe^{3+} .

I.3.1.2. La couche octaédrique

Les principaux atomes dominants dans les feuilles octaédriques sont Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six atomes d'oxygène ou d'un groupe hydroxyle, ce qui donne lieu à un bloc de construction à huit côtés connu sous le nom d'octaèdre. Les feuilles octaédriques se présentent sous deux formes : dioctaédrique ou trioctaédrique.

Lorsque l'aluminium ayant trois valences positives est présent dans le feuillet octaédrique, seuls deux tiers des sites sont remplis afin que les charges soient équilibrées, ce qui entraîne la formation d'un feuillet dioctaédrique. lorsque du magnésium ayant deux valences de charge positive est présent, les trois positions sont remplies pour équilibrer la charge, ce qui entraîne la formation d'un feuillet

trioctaédrique. Par conséquent, pour le feuillet di-octaédrique, Al^{3+} est le principal atome dominant avec $Al_2(OH)_6$ comme formule de cellule unitaire et souvent abrégé en équivalent stœchiométrique $Al(OH)_3$ où deux atomes Al^{3+} sont coordonnés avec six ions oxygène ou hydroxyle.

Dans le feuillet tri-octaédrique, Mg^{2+} est l'atome dominant principal où trois atomes Mg^{2+} sont coordonnés avec six ions oxygène/or hydroxyle ayant une formule de cellule unitaire de $Mg_3(OH)_6$ (également écrit comme $Mg(OH)_2$). La gibbsite ou hydrargillite (oxyde d'aluminium hydraté, $Al_2(OH)_6$ ou $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) et la brucite (oxyde de magnésium hydraté, $Mg(OH)_2$) sont les minéraux généralement décrits dans la littérature sur la chimie, la minéralogie et la structure des argiles. Le feuillet octaédrique est formé par le partage de deux oxygènes de chaque octaèdre lorsque plusieurs octaèdres sont liés ensemble horizontalement (**Figure I.3**). [7]

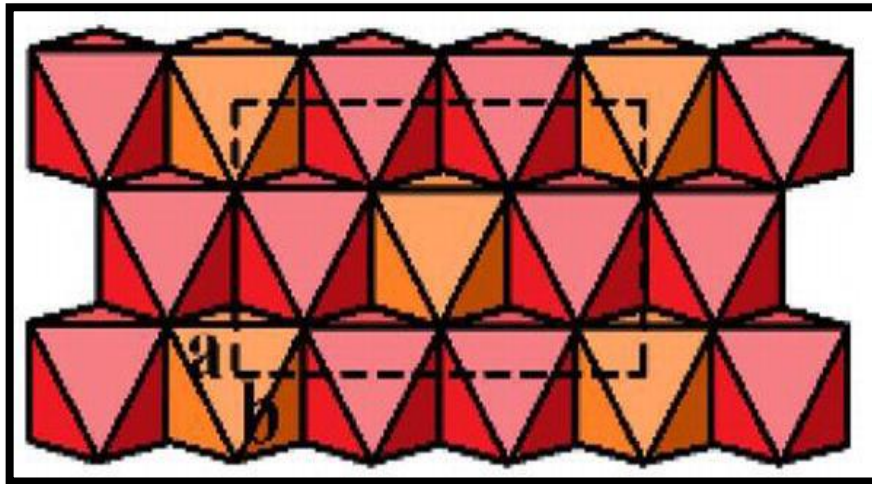


Figure I.3. Disposition de l'unité octaédrique pour former la Couche octaédrique. [7]

I.4. Classification selon la couleur

L'argile a plusieurs couleurs, mais on ne peut pas les identifier à travers les couleurs. on peut trouver une couleur pour plusieurs types d'argile.

Vert : es argiles vertes présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les montmorillonites, les illites et les smectites.

Blanche : Cette argile ne contient aucune matière colorante. on trouve souvent des kaolinites, mais il y a aussi des smectites.

Rose : Ces roches argileuses ne se produisent pas naturellement, mais sont un mélange d'argile rouge et d'argile blanche

Rouge : Généralement des illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer.

Jaune : Ces illites riches en oxyde de fer et magnésie. [8]



Figure I.4. les couleurs d'argile. [9]

I.5. Classification des minéraux argileux

On trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllo silicates, la première classification adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA) (Caillère *et al.* 1982a) s'appuie sur les grandes données structurales. La deuxième établie par Mering et Pedro (1969) (Mering and Pedro, 1969) prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs, on distingue 3 grandes familles (Caillère *et al.*, 1982a ; Deng *et al.* 2002 ; Bailey, 1980)(Figure I.5) :

I.5.1. Les minéraux à 7Å de type 1/1

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique, Son épaisseur est d'environ 7 Å, l'exemple le plus cité est la kaolinite.

I.5.2. Les minéraux à 10Å de type 2/1

Cette structure comporte trois couches: deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique, elle est variable en fonction du contenu de la couche inter foliaire de 9Å à 15Å, elle est de :

- 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs) ;
- 10 Å si les cations inter foliaires sont anhydres (cas de K^+ pour le groupe des micas et micas durs) ;
- 12,5 Å si les cations échangeables inter foliaires sont entourés d'une couche d'eau (cas de Na^+ pour le groupe des smectites et celui des vermiculites) ;

- 15 Å si les cations échangeables inter foliaires sont entourés de deux couches d'eau (cas de Ca^{2+} pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).

Le tableau 1 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

I.5.3. Le groupe de minéraux à 14Å de type 2/1/1

Cette famille est caractérisée par un feuillet à quatre couches (Te, Oc, Te, Oc) constitué en plus des trois couches de la série 2/1, par une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace inter foliaire ; les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille. [10]

Le tableau 1 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces

Tableau I.1. Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces

(Jasmund and Lagaly, 1992). [11]

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

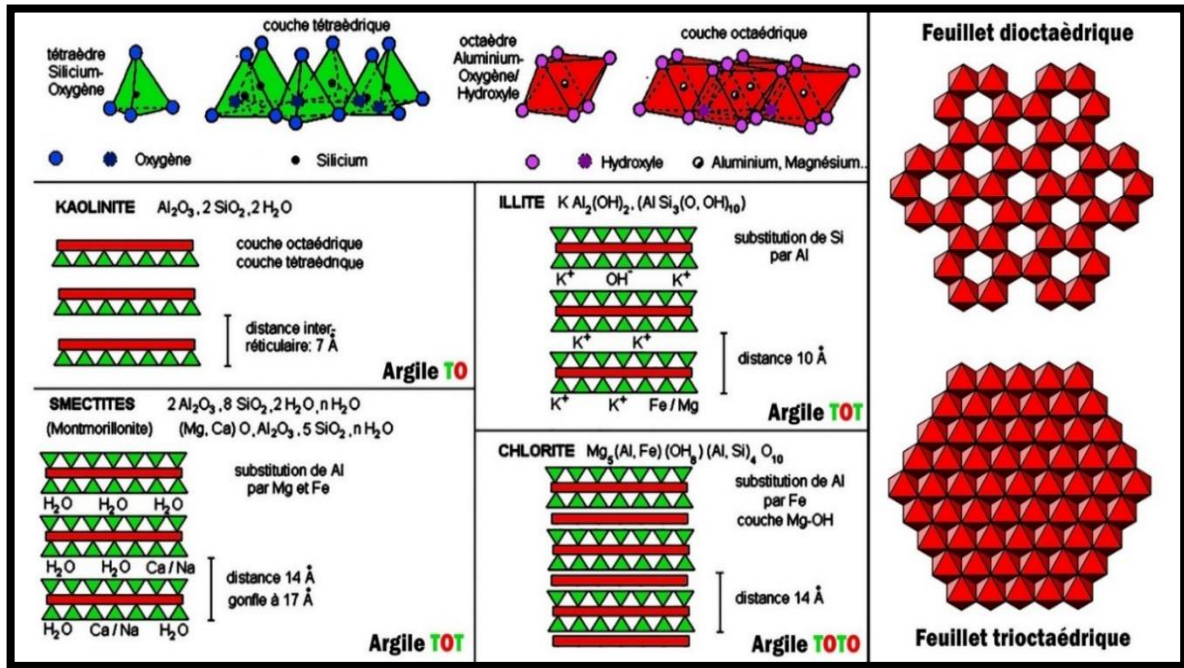


Figure I.5. Structure des minéraux argileux (Duchaufour, 1988). [12]

I.6. Propriétés des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques. [13]

I.6.1. La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau

De manière générale, toutes les argiles ont une capacité de rétention plus ou moins importante des molécules d'eau. mais seuls quelques-uns sont capables d'incorporer des quantités appréciables de molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites, les vermiculites et les minéraux interlaminaires font partie des argiles qui se caractérisent par une forte capacité d'adsorption d'eau entre les couches de leur structure, ce qui provoque une variation de leurs volumes et donc leur gonflement. Il est à noter que le gonflement des argiles dépend aussi de leur composition, puisque ces matériaux sont constitués de minéraux argileux et d'autres minéraux associés. la texture des argiles joue également un rôle clé dans ce processus d'expansion. Pour les argiles naturelles, cette propriété est également liée au site de prélèvement, qui génère une spécificité pour chaque type d'argile selon sa genèse et ses milieux de formation.

Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10 Å. cette distance est variable selon l'état d'hydratation. Ainsi, elle est d'environ 12,5 Å pour l'incorporation d'une couche d'eau au

tour du cation interfoliaire et de 15 Å pour deux couches. Cette hydratation conduit à une augmentation du volume pouvant atteindre les 95 %. Par ailleurs, il y a des minéraux argileux contenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement, il s'agit des argiles fibreuses. [14]

I.6.2.Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents pouvant être substitués par les cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. elle est généralement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g), où 1 meq correspond à 96,5 coulomb. cette caractéristique dépend du type d'argile, de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. cette propriété est importante dans le comportement rhéologique des argiles. Il existe différentes méthodes pour mesurer de CEC. En général, une argile naturelle est saturée d'une solution contenant des cations en excès, puis une analyse élémentaire est effectuée pour évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. cette mesure est généralement effectuée avec des cations NH_4^+ ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile de substitution permet de déterminer le CEC. [15]

Tableau I.2.

Tableau I.2.Caractéristiques des différentes familles d'argile :

nom	type	diamètre d'une particule (μm)	surface spécifique en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	C.E.C en meq/100g
Kaolinite	1:1	0,1 - 4	10 - 30	3 - 15
Illite	2:1	0,1 - 1	100 - 175	25 - 40
Smectite	2:1	0,1	700 - 840	80 - 100
Vermiculite	2:1	0,1	760	100 - 150
Chlorite	02:01:01	0,1	20	5 - 15

I.6.3. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions iso morphiques et à l'environnement, conduisant à deux différentes contributions.

I.6.3.1 La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. elle provient des substitutions iso morphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

I.6.3.2. La charge variable

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. elle n'apparaît qu'en suspension. il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire. [16]

I.6.4. Surface spécifique

La surface spécifique correspond à la somme des surfaces de tous les sites échangeables accessibles à un ion ou une molécule cette surface se présente sur les faces basales (la surface externe comprise entre les particules) et les bordures de cristaux (la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire) avec des proportions qui varient selon le type de minéral et le pH. Elle est exprimée en unité de surface par unité de masse. La montmorillonite possède une surface très importante. L'estimation de la surface se fait par plusieurs méthodes. La plus fréquemment utilisée est la méthode BET ou elle utilise l'azote à la température de 77K. les valeurs de surfaces de quelques argiles sont rassemblées dans le **tableau I.3**.

Tableau I.3: La surface spécifique de quelques minéraux argileux [17].

Argile	Surface totale (m ² /g)
Kaolinites	10-30
Illites	100-175
Smectites	700-800
Vermiculites	760
Chlorites	100-175

I.6.5. La densité de charge spécifique

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

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

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer donc une diminution de son épaisseur. [18]

I.7. Utilisations des argiles

Le **Tableau I.4** montre l'importance de l'argile et leur application et utilisation dans différents secteurs [19].

Tableau I.4. Les principales utilisations de l'argile :

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Industrie de forage	<ul style="list-style-type: none"> • Liant et enrobage du forage. • Ingrédient minéral du forage.
Industrie alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> • clarification et purification des vins. • Décoloration des huiles. • Filtration des bières.
Industries pharmaceutique set cosmétiques.	<ul style="list-style-type: none"> • Liant des pommades. • Adsorbant de matières pharmaceutiques.
Industrie	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants	<ul style="list-style-type: none"> • Vernis et lutte thixotropie.
Industrie chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Support des pesticides.
Engrais	<ul style="list-style-type: none"> • Additif d'engrais.
Production végétale	<ul style="list-style-type: none"> • Amélioration du rendement de sol.
Matériau de construction	<ul style="list-style-type: none"> • Ingrédient du ciment.
Péto chimie	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. • Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier	<ul style="list-style-type: none"> • Papier pour impression et production spéciale.

Références bibliographiques

- [1]. Hernot F « l'argile son utilisation à l'officine », thèse de doctorat.2016.la France.
- [2] Mekki, « comportement d'une argile expansive frottement sur consolidée » thèse de doctorat, .2018. L'université de M'silla
- [3] Tizaoui K «élimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes » mémoire de master .2013. L'université de Tlemcen-Algérie.
- [4] Samake D «Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile». Thèse de doctorat .2009. L'université de Bamako.
- [5] Hakkoum A« Dépôt de particules d'or sur argile préparation, caractérisation et application catalytique» .Mémoire de magister. 2010. l'université Aboubekrbelkaid-tlemcen,
- [6] ELOuahabi M «Valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc» thèse de doctorat. 2013. L'université de Liège
- [7] <https://www.intechopen.com/chapters/76780>
- [8] Hernot F « l'argile son utilisation à l'officine », thèse de doctorat.2016.la France,
- [9] <https://themodernwitch.fr/argile-bienfaits/>
- [10] <https://agronomie.info/fr/classification-des-mineraux-argileux/>
- [11]https://www.researchgate.net/figure/Schema-simplifie-montrant-la-classification-des-principaux-mineraux-argileux-et-leurs_fig8_260563401
- [12] <https://www.le-comptoir-geologique.com/argile-lexique.html>
- [13] S. Hénin – Bulletin du groupe français des argiles, 1956.
- [14]Bentahar Y «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse» thèse de doctorat. 2016.Université de Nice Sophia Antipolis.
- [15]ELOuahabi M«Valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc»thèse de doctorat. . 2013. L'université de Liège
- [16] Bouazza F « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose» Thèse de doctorat. 2019. l'université de Tlemcen-Algérie.
- [17] Ghemit R «Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées : Etudes d'adsorption» thèse de doctorat.2018. Université Ferhat Abbas –Setif-1.
- [18]Mahammedi.F«Adsorption-des-poly-organiques-en-solution-aqueuse-par-des-argiles-naturelles-de-la-région-de-Tlemcen» Thèse de doctorat.2017. L'université de Tlemcen-Algérie.
- [19] Chaheb N, « L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt» Diplôme de Magister .2016.Univetrsite Mohamed khider –Biskra.



Chapitre II

*Les techniques de caractérisation
et Définition de l'adsorption*

Chapitre II

Les techniques de caractérisation et Définition de l'adsorption

II.1. Introduction

Dans ce chapitre sont décrites les différentes méthodes d'analyses utilisées, celles qui permettent les propriétés structurales et textural d'argile et pouvant être étudiées à différentes échelles avec des méthodes appropriées. L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IR), Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX), à l'échelle atomique par microscopie électronique à balayage (MEB), mesure de la surface spécifique (B.E.T) et capacité d'échange cationique (CEC), la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X et l'analyse granulométrique par sédimentation. D'autre part, les pertes en masse caractéristiques des produits ont été déterminées par thermogravimétrie (ATG).

Et dans la deuxième partie, nous aborderons la définition de l'adsorption. [1]

II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide, elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification les minéraux argileux des argiles naturelles ainsi que les minéraux (« impuretés ») associés. [2]

Cette technique est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Les rayons X proviennent de la désexcitation des atomes ionisés par interaction avec un rayonnement ou une particule, ce processus d'interaction conduit à l'excitation et / ou l'ionisation des atomes de la matière. La désexcitation de l'atome conduit à l'émission d'électrons Auger ou de rayons X. chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique, donc elle permet l'identification des phases argileuses, des minéraux associés (impuretés), des répartitions entre les phases et des empilements entre les feuillets

Cette méthode a été utilisée dans cette étude pour caractériser les argiles avant et après activation et pour identifier les modifications structurales induites par ces interactions. Les argiles sont formées d'empilements de feuillets eux-mêmes constitués de séries de couches de cristaux. La distance entre les feuillets et le nombre de couches formant ceux-ci est caractéristique de chaque minéral, chaque minéral est caractérisé par une série de pics en des places bien déterminées du diffractogramme.

Le diffractogramme d'un échantillon réel est la somme de ceux de ses constituants. [3]

II.2.1. Principe de la diffraction des rayons X

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

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

Avec

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : l'angle de réflexion. ;

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

n : l'ordre de réflexion.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être déterminé en appliquant la formule de **Scherrer** (1918):

$$d_{hkl} = \theta \lambda \cos l_{hkl} k'$$

Où

d_{hkl} = la longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ;

l_{hkl} = la largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian) ;

k' = une constante dépendante de l'appareil utilisé ;

λ = la longueur d'onde du rayonnement ; θ = l'angle de diffraction. [4]

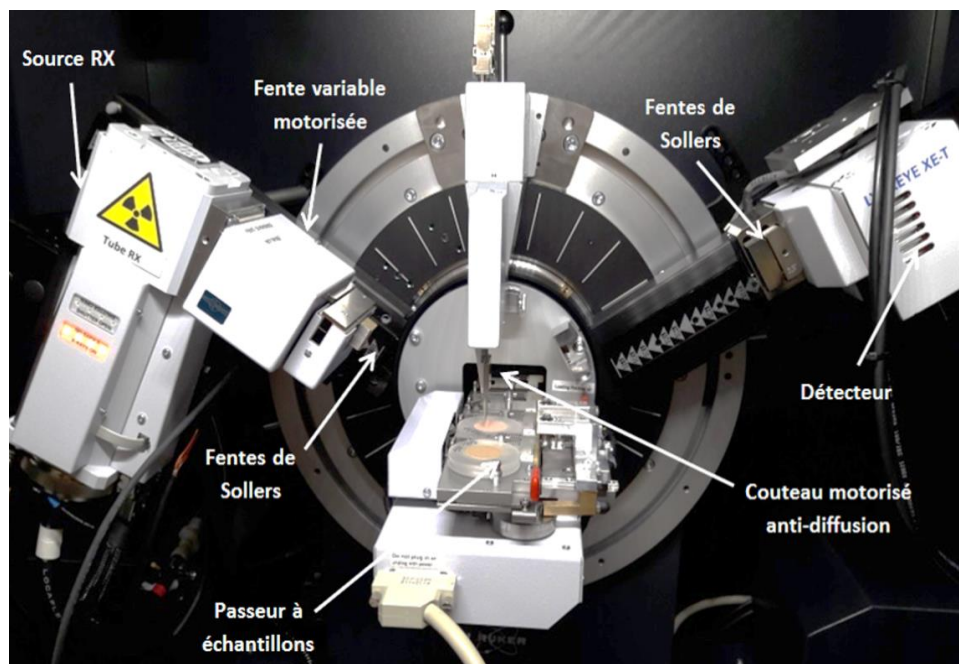


Figure II.1. Appareil en configuration DRX - Bragg Brentano [5]

II.3. Spectrométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule.

La spectrométrie infrarouge qui est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié. [6]

II.3.1. Principe de la spectrométrie infrarouge

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

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ } \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$)

- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \text{ }\mu\text{m}$ (ou $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$)
- lointain infrarouge : $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ }\mu\text{m}$ (ou $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$). [7]

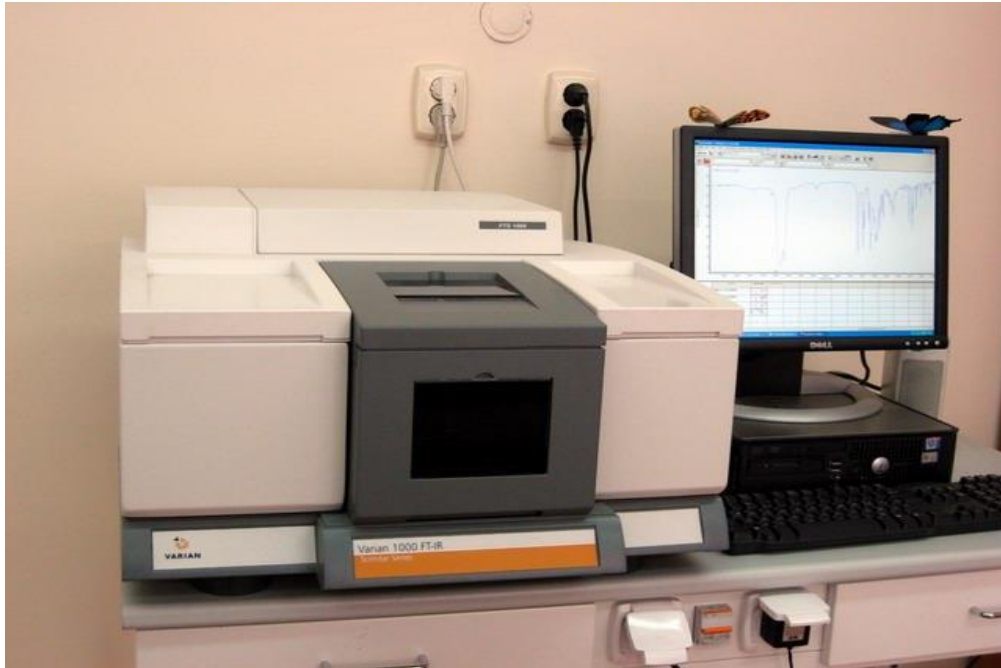


Figure II.2. Un spectromètre infrarouge. [8]

II.4. Les analyses thermiques

II.4.1. Définition de la technique ATD selon ICTAC

Une technique dans laquelle la différence de température entre un échantillon et un matériau référence est mesurée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée

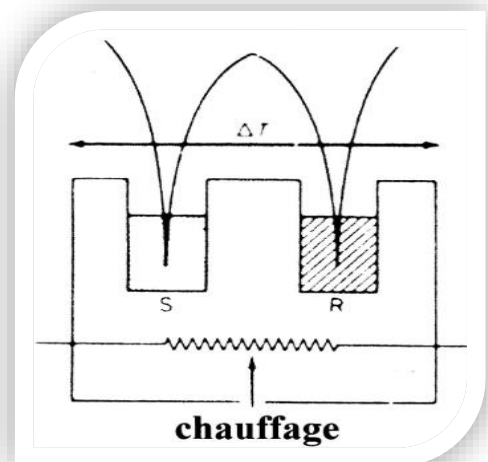


Figure II.3. La technique ATD selon ICTAC

II.4.1.1. Principe de détection de la technique ATD

Montage différentiel de thermocouples dans le creuset mesure et le creuset Référence

Ensemble monté dans un bloc chauffant à température régulée

Mesure de la f.é.m. aux bornes du thermocouple, proportionnel à l'écart de température ΔT entre Mesure et Référence.

II.4.1.2. Le thermogramme ATD

Endothermique pour la fusion, dénaturation gélatinisation, déshydratation, transition vitreuse, pyrolyse,....

Exothermique pour la cristallisation gélification, oxydation polymérisation, fermentation, décomposition,....

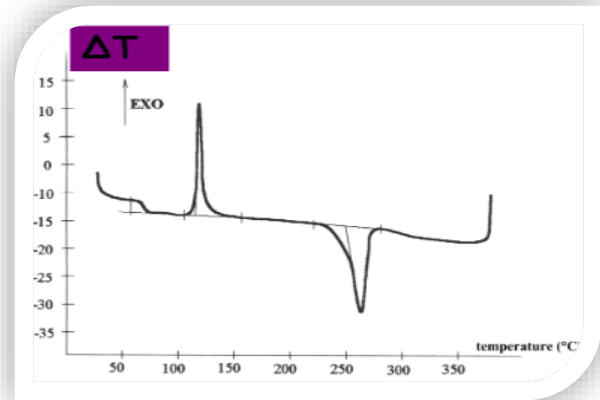


Figure II.4. Le thermogramme ATD

II.4.1.3. Quelques applications de la technique ATD

- Fusion et cristallisation
- Transitions de phase (transition vitreuse, ordre-désordre,...
- Diagramme de phase
- Déshydratation et déhydroxylation
- Décomposition
- Oxydation, réduction, ...

II.4.2. Définition de la technique DSC selon ICTAC

Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) une technique dans laquelle le flux thermique (puissance thermique) à un échantillon est mesuré en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée

En pratique, la différence de flux thermique entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset référence (vide ou non) est mesurée

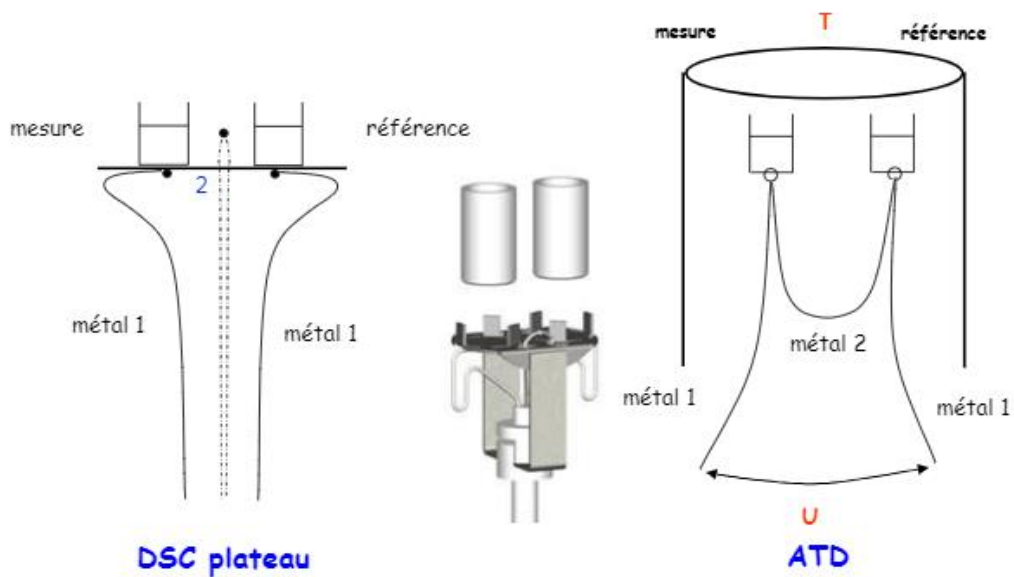


Figure II.5. Schéma d'un DSC plateau et ATD

II.4.2.1. Quelques applications de la méthode DSC

- Changements de phase : fusion, cristallisation, sublimation, évaporation
- Transitions de phase : ordre-désordre, polymorphisme, point de curie
- Transition vitreuse
- Dénaturation
- Gélification, gélatinisation
- Déshydratation, déhydroxylation
- Dégradation, pyrolyse, décomposition
- Oxydation, combustion, réduction
- Réaction, polymérisation, réticulation, vulcanisation

Chaleur spécifique, cinétique, pureté,...

II.4.3. Définition de la technique ATG selon ICTAC

II.4.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) ou Thermogravimétrie (TG)

Une technique dans laquelle la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée.

L'instrument s'appelle un analyseur thermogravimétrique (ATG) ou une thermobalance

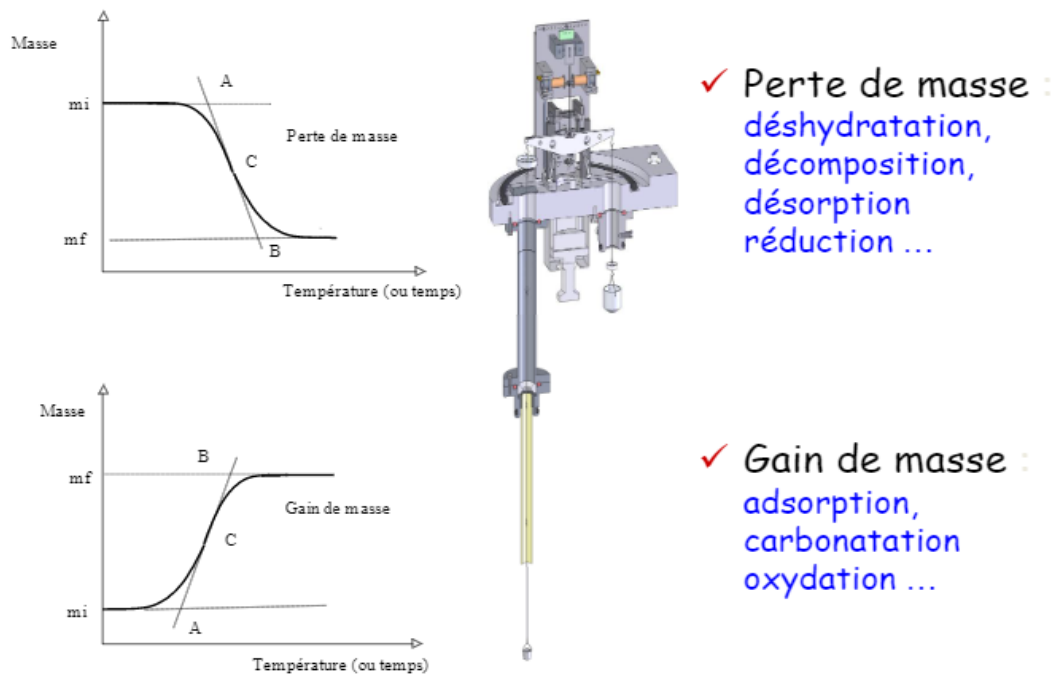


Figure II.6. La mesure thermogravimétrique.

II.4.3.2. Quelques applications de la méthode ATG

- Déshydratation et déhydroxylation de matières premières et de produits inorganiques et organiques
- Décomposition de polymères, matériaux inorganiques et organiques
- Réaction dans différentes atmosphères (hydrogène, CO, ...)
- Oxydation, combustion
- Etude en atmosphère corrosive
- Etude sous atmosphère humide (vapeur d'eau)
- Couplage avec spectrométrie de masse ou spectrométrie infra-rouge. [9]

II.5. Porosimètre à gaz (BET)

La mesure de la surface spécifique s'effectue dans un porosimètre multi gaz ASAP 2010 M commercialisé par la société micromeritics, la mesure est basée sur l'application de la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller), elle repose sur l'adsorption physique d'un gaz

Sur un solide et sur les caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène, à savoir son exothermicité et sa réversibilité, cette technique consiste à laisser entrer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon de solide de masse connue (l'adsorbant). Préalablement, un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon

dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz d'adsorption (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide (-196°C). pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbé à la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide.

L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est :

$$v = \frac{V_m C'}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (C' - 1) \frac{P}{P_0}\right)}$$

Où P est la pression d'équilibre d'adsorption,

P_0 La pression de vapeur saturante d'adsorbat à la température de l'adsorption,

V le volume adsorbé de vapeur,

V_m Le volume nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface et

C' la constante d'adsorption du gaz utilisé

L'équation BET peut être mise sous une forme linéaire pour des valeurs de pression relative $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ comprises entre 0,05 et 0,3 :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c'} + \left(\frac{c' - 1}{v_m c'}\right) \frac{p}{p_0}$$

Cette équation est appelée transformée linéaire BET de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs de V_m et de C' sont obtenues à partir de la pente de la droite $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ et de son ordonnée à l'origine.

Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz, A_{gaz} est connue (16,2 Å² pour l'azote), la surface spécifique du solide, S_{BET} , est obtenue grâce à la relation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{N_a A_{\text{gaz}} V_m}{V_{\text{mol}} m_{\text{sol}}}$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro,

V_{mol} Le volume molaire et

m_{sol} La masse de l'échantillon solide

La mesure du volume poreux total repose sur la mesure du volume d'azote adsorbé jusqu'à $p/p_0 = 0,98$.

Le modèle de calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) permet de déterminer la distribution de taille de pores, et donc les volumes micro- et méso poreux. Le volume méso poreux peut également être obtenu par application du modèle B.J.H. (Barrett, Joyner et Halenda) [10]



Figure II.7 Prosimètre à gaz BET Quant achrome [11]

II.6. La microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopie en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface, aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre² et 20 nanomètre². [12]



Figure II 8. La microscopie Electronique à Balayage [13]

II.7. Granulométrie par diffraction laser

Cette technique est basée sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer qui est valable une fois le diamètre des particules est supérieur à cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident.

Dans le cas de sphère lisse, La relation suivante est vérifiée :

$$\sin\theta = 1.22 \lambda / d$$

Où,

- θ : angle de diffraction
- d : diamètre des particules
- λ : la longueur d'onde du faisceau [14]



Figure II.9. Granulométrie laser (CILAS) [15].

II.8. La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide, elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles.

II.8.1. Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité, l'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique. [16]



Figure II.10. Spectromètre de fluorescence X (Philips PW1606) [17].

II.9. PARTIE 2 : L'Adsorption

II.9.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. C'est un processus physicochimiques traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption par un solide peut être définie aussi comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité.

L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption. [18]

II.10. Les types d'adsorption

II.10.1. L'adsorption physique (physisorption) : qui est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Ce type d'adsorption est réversible et exothermique.

II.10.2. l'adsorption chimique (chimisorption) : qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbât et l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption physique la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes. [19]

II.11. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires, en effet, pour que l'adsorbât termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit (**Figure II.11**)

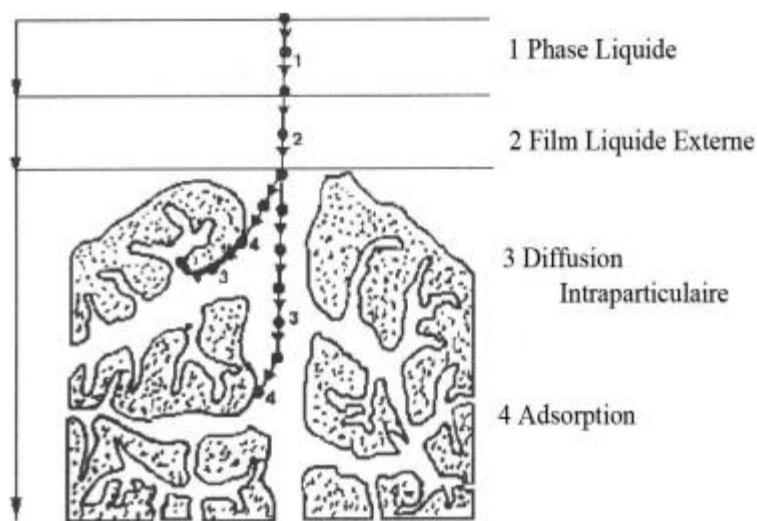


Figure II.11. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

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

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (diffusion du soluté à travers le film liquide vers la Surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [20]

II.12. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption

II.12.1. Masse de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant elle joue un rôle important pour la disposition des molécules sur la surface du l'adsorbat

L'adsorption d'une substance donnée dans une solution croit avec la masse d'adsorbant, si on a la taille des particules de l'adsorbant est petite, et la surface de contact est grand. Si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas

Du fait du cout élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide solide optimal est recommandé

II.12.2. Concentration de l'adsorbat

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables

II.12.3. pH

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption.

II.12.4. La température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid

II.12.5 Vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation est utilisée comme facteur important dans l'adsorption. Elle permet de homogénéiser la solution, et la distribution de l'adsorbat dans la surface de l'adsorbant, et permet à la température d'être répartie uniformément dans tout le bécher

II.12.6. La Force ionique

Dans les solutions diluées, le coefficient d'activité d'un électrolyte fort donné est le même dans toutes les solutions de même force ionique [21]

II.13. Adsorption du plomb

Les métaux lourds (plomb) sont des métaux toxiques et sont des polluants environnementaux dangereux en raison de leur toxicité et de leur forte tendance à se concentrer dans l'environnement. Cela peut signifier une menace pour les écosystèmes et la santé humaine. Contamination par les métaux lourds dans les flux de déchets de nombreuses industries, telles que les eaux usées Dans les usines chimiques polluées par des ions de métaux lourds représentent dangereux pour tous les êtres vivants, en particulier pour les humains.

L'adsorption est une procédure importante pour éliminer les traces de métaux lourds de l'environnement.

Les principales caractéristiques des adsorbants pour éliminer les métaux lourds sont forte affinité et grande capacité de charge. Les adsorbants naturels possèdent généralement ces propriétés. Divers matériaux tels que l'argile et les minéraux argileux ont été utilisés comme matériaux adsorbants pour l'élimination de métaux lourds provenant de l'eau et des eaux usées.

L'argile est une substance naturelle terreuse à grain fin d'un groupe de minéraux cristallins. L'argile est utilisée depuis des milliers d'années et conserve toujours sa place parmi les adsorbants les plus importants. L'argile a également été utilisée pour des études chimiques à diverses fins, y compris l'adsorption de divers métaux organiques, inorganiques, radioactifs et lourds.

Deux types d'argile ont été choisis comme matériau adsorbant, le premier type (l'argile jaune d'Adrar)

Et le deuxième type (diatomite de SIG)

Ce sont des types locaux, disponibles en abondance et faciles à obtenir [22]

Références bibliographiques

- [1] BOUAZZA F « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose» Thèse de doctorat. 2019. l'université de Tlemcen-Algérie..
- [2] BENTA HAR Y «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse» thèse de doctorat. 2016. Université de Nice Sophia Antipolis.
- [3] ZEN S « Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie» Thèse de doctorat .2015. Université 8 mai 1945 de Guelma
- [4] SAMAKE, D « Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile» Thèse de doctorat .2009. L'université de Bamako
- [5] <https://ites.unistra.fr/services-plateformes/diffractometre-rx>
- [6] KHALDI K «élimination de polluants en milieu aqueux par matériaux aluminosilicates d'origine algérienne : diatomite et diatomite activée » Thèse de doctorat .2018. L'université d'Oran.
- [7] SAMAKE, D « Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile» Thèse de doctorat .2009. L'université de Bamako
- [8] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge.
- [9] <https://docplayer.fr/17702388-Les-differentes-techniques-d-analyse-thermique-et-de-calorimetrie-au-service-de-l-expertise-chimique-pierre-le-parlouer-leparlouer-orange.html>..
- [10] ZAPATA-M «synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux» thèse de doctorat .2004.l'institut national polytechnique de Toulouse
- [11]https://oraprdnt.uqtr.quebec.ca/pls/public/gscw045a.afficher_sommaire?owa_no_site=20&owa_no_fiche=73&owa_no_champ_selectionne=1&owa_no_choix_selectionne=291431
- [12] SAMAKE, D « Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile» Thèse de doctorat .2009. L'université de Bamako
- [13]<https://www.ecam.fr/materiaux-structures/ressources-scientifiquetechiniques/fonctionnement-microscope-electronique-a-balayage-meb/>
- [14] IBN GHAZAL. M « synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leurs applications dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds» Thèse de doctorat .2009.Université Mohammed V - Agdal Faculté des Sciences Rabat.
- [15] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Granulom%C3%A9trie>
- [16] <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01393984/document>

[17] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_des_rayons_X

[18] Khalla M « Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à partir de l'argile locale et application dans le traitement des rejets industriels» Mémoire du projet de fin d'étude Master 2 .2021.Université de 8 mai 1945

[19] BENTAHAR Y «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse» thèse de doctorat. 2016. Université de Nice Sophia Antipolis.

[20] ZEN S « Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie» Thèse de doctorat .2015. Université 8 mai 1945 de Guelma

[21] Mme BOUDIA R «étude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active» » Thèse de doctorat .2021. Université de sidi bel abbés.

[22]<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.080>



Chapitre III

Matériel et méthodes

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Afin de connaître la structure morphologique et les propriétés structurales et texturales de nos échantillons d'argile (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG), nous avons effectué les analyses suivantes sur nos produits à l'état brut et chimiquement modifiés : Spectroscopie infrarouge (IR), analyse par diffraction des rayons (DRX), à l'échelle atomique de la Microscopie électronique à balayage (MEB), mesure de surface spécifique (B.E.T), analyses thermiques (ATG et ATD), et grâce à la spectroscopie infrarouge (IR), nous choisirons les meilleurs échantillons (jaune et diatomite) parmi les bruts et traitée chimiquement.

III.2.Choix de l'argile

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé 2 types d'argile différents qui sont locaux et disponibles en abondance et nous avons des centres où nous faisons nos recherches sur ces types d'argile.

- ARGILE 1 : Argile jaune d'Adrar.
- ARGILE 2 : diatomite de SIG.

III.3.Traitement chimique de l'argile

III.3.1.Matériel

- Des appareils : l'agitateur et balance, l'étuve ...etc. ;
- Une verrerie d'usage général : le bécher, Le mortier et le pilon, les tubes à essai, l'erenmeyer, Verre de montre,
- Une verrerie volumétrique : les pipettes (graduée, jaugée) et la burette ;
- Accessoires : la pissette, l'entonnoir, le papier filtre...etc.

III.3.2Produits utilisés

- NaCl, HCl, H₂SO₄

III.3.3. Saturation d'argile

Nous préparons d'abord une solution de chlorure de sodium (10%) en mélangeant 100g de NaCl/1litre, puis nous avons mis 20 g de chaque échantillon (argile jaune Adrar et diatomite SIG) dans des béchers séparés auxquels nous avons ajoutés 500 ml de la solution de NaCl que nous avons préparée. Ce mélange est agité à une vitesse de 200 tours/minute pendant 2h 30 min puis nous les filtrons et les rinçons à l'eau distillée plusieurs fois.

A la fin, les deux échantillons e l'argile ont été récupérés et séchés dans une étuve à 50°C jusqu'à ce que nos produits sèchent bien puis ils ont été finement broyés.

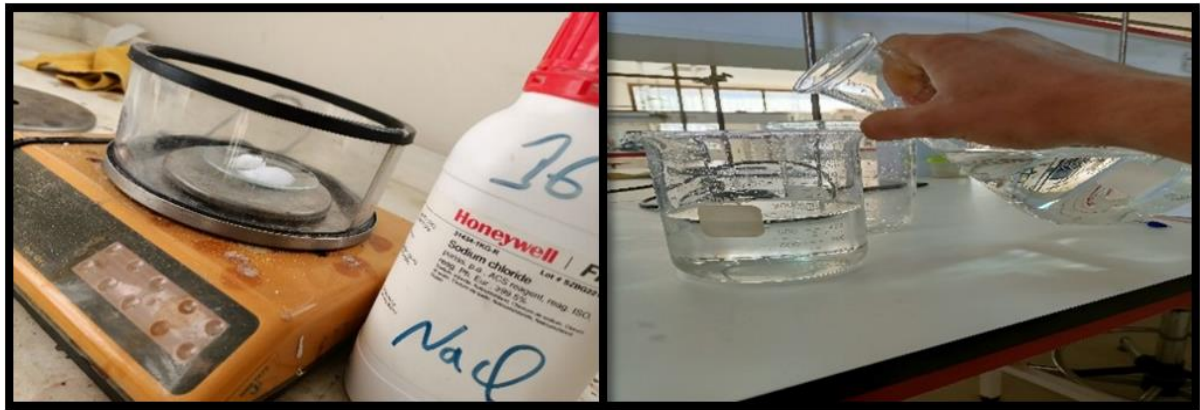


Figure III.1. Préparation et mélange la solution de NaCl.

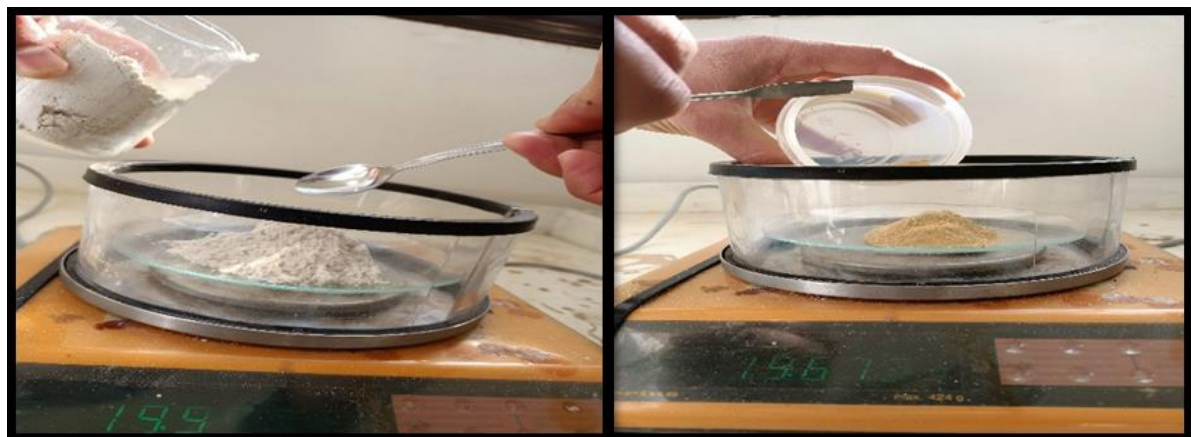


Figure III.2. Préparation des deux types d'argile (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG)



Figure III.3. Agitation du mélange de NaCl avec les argiles (argile jaune d'Adrar et diatomite De SIG) puis filtration des mélanges



Figure III.4. Récupération les deux échantillons d'argile et séchés dans une étuve à 50 °C Puis finement broyée.

III.3.4.L'activation d'argile

On prépare deux béchers, le premier bécher de 100 ml dans lequel on prépare une solution d'HCl (0,1N) i.e. : 8,35ml de HCl/L, et le deuxième bécher 100 ml nous avons préparé une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,1N) i.e : 2,72 mL de H_2SO_4 /L, puis on mélange les deux solutions. Ensuite on prend nos échantillons saturés au NaCl : argile d'Adrar et diatomite de SIG), on prend 100 ml de la solution que l'on a mélangé et on y met 10 g de notre premier échantillon argile

D'Adrar, on prend 100 ml du dans la même solution on met 10 g de notre deuxième échantillon de diatomite de SIG, puis on agite à une vitesse de 200 tours/min pendant 4h, puis on filtre et on rince plusieurs fois à l'eau distillée.

Enfin, les deux échantillons ont été récupérés de l'argile activée et séchés dans une étuve à 50°C puis finement broyés.



Figure III.5. Préparation l'acide chlorhydrique HCl et l'acide sulfurique H₂SO₄



Figure III.6 Agitation de l'argile saturée au NaCl en présence des acides HCl et H₂SO₄ puis on filtre les mélanges d'argile.



Figure III.7. Récupération les deux échantillons d'argile activées et séchés dans Une étuve à 50 °C puis finement broyée

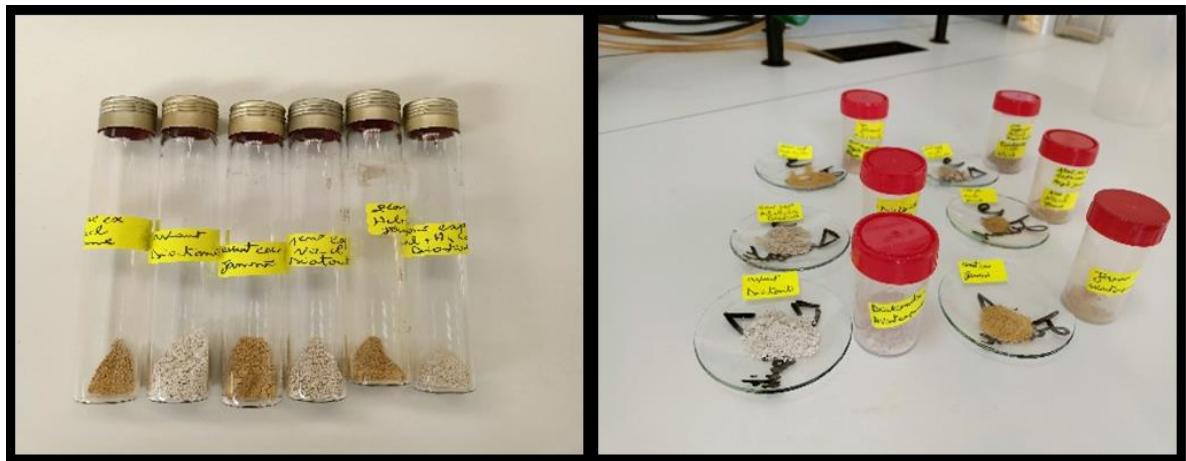


Figure. III.8. Les échantillons que nous utiliserons dans nos analyses et caractérisations

III.4. Les échantillons que nous utiliserons dans nos analyses et caractérisations est :

1. L'argile jaune brute d'Adrar.
2. Diatomite brute de SIG.
3. L'argile jaune d'Adrar saturé de NaCl.

4. Diatomite saturé de NaCl pour SIG.
5. L'argile jaune d'Adrar activée avec H_2SO_4+HCl .
6. Diatomite de SIG activée avec H_2SO_4+HCl .

III.5.Détermination des propriétés structurales et texturales des échantillons d'argile

Afin de déterminer la composition minérale de l'argile et de déterminer son type, nous avons utilisé un ensemble de tests, qui sont :

III.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Un spectromètre infrarouge de type IRPrestige-21 a été utilisé, la gamme de longueur d'onde était de $400-4000\text{cm}^{-1}$. Où nous avons apporté les échantillons que nous voulons étudier (l'argile jaune d'Adrar et la diatomite de SIG de la forme brute et saturée de NaCl et activée avec de l'acide chlorhydrique et acide sulfurique), nous mélangeons 0,0005g de chaque échantillon et ajouté 0,0995g de KBr à chacun d'eux et bien broyé afin d'homogénéiser le mélange. Ensuite chaque échantillon a été placé dans un moule et le piston ont été insérés et pressés sous une pression de 80 kPa afin d'éliminer l'air et d'obtenir des comprimés transparents de 1 mm d'épaisseur et de 13 mm de diamètre. Ensuite, nous avons inséré les échantillons compressés dans l'appareil, et la façon dont cela fonctionne consiste à soumettre les échantillons de l'argile dans la plage de rayonnement infrarouge. L'argile absorbe le rayonnement en fonction des fréquences de ses vibrations, de sorte que la liaison chimique passe d'un niveau vibratoire inférieur à un niveau supérieur, ce qui entraîne une augmentation du mouvement vibratoire ou rotationnel des particules, puis elle revient à une position stable et rayonne de l'énergie absorbée et forme ensuite une image numérique, qui est traitée par transformée de Fourier pour donner enfin le spectre d'absorption, à travers lequel l'identité des substances dans nos échantillons est détectée.[1]



Figure III.9. Un spectromètre infrarouge de type IRPrestige-21

III.5.2. Les analyses thermiques : ATG et ATD/DSC

A l'aide de l'instrument (TA Instruments Discovery SDT 650), nous étudions l'ATG et la DTA d'échantillons d'argile (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG) à l'état brut.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique pour suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cela permet de suivre les réactions chimiques c'est-à-dire les différentes pertes de masse susceptibles de se produire à l'intérieur du matériau au cours de ce traitement. L'échantillon est soumis à un traitement thermique de 50°C à 700°C à vitesse constante Programmé à 20°C par minute. Le débit d'azote est de 50 ml/min. La masse utilisée pour chaque échantillon varie de 18 à 33 mg

L'Analyse Thermique Différentielle ATD/DSC (Differential Scanning Calorimètre) est basée sur l'étude de l'énergie et de son caractère endothermique ou exothermique avec nos échantillons que nous étudions (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG) à l'état brut lorsqu'ils subissent des transformations physiques ou chimiques au cours du cycle thermique. Ces analyses sont relatives. Les valeurs obtenues proviennent de l'évolution des paramètres de l'échantillon par rapport à une référence étalon inerte.

La méthode ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et une substance de référence est mesurée en fonction de la température. [2]



Figure III.10. Les analyses thermiques : ATG et ATD/DSC

III.5.3. La Diffraction de rayons X

Afin de connaître les structures de nos produits, la technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour ses fins. Tous nos échantillons, avant et après traitement chimique, ont subi ce type d'analyse. Ces analyses DRX ont été effectuées dans leur totalité à l'université d'Adrar en utilisant un appareil type Philips PW-1830 muni d'un logiciel de traitement de données Panalytical PRO xpert. Les diffractogrammes des différents échantillons seront exposés dans la partie résultats et discussion.

III.5.4. La technique BET

Nous avons envoyé nos échantillons d'argile (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG) avant et après traitement chimique au laboratoire de catalyse et environnement (L.C.E.Caen) en France pour effectuer les analyses BET/BJH. L'appareil utilisé est un Micromeritics-ASAP-2010). Ces deux méthodes nous ont permis de déterminer la surface spécifique, les types de pores (micropores typ1 I) et la taille de ces pores (BJH).

III.5.5. Microscope électronique à balayage

Nous avons envoyé nos échantillons d'argile (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG) avant et après traitement chimique à Adrar pour les étudier au microscope électronique (ZEISS EVO) à balayage afin d'obtenir des images topographiques en deux dimensions qui nous permettent d'étudier la surface et sa topographie et les transformations qui s'est produites après le traitement chimique.

III.6. Adsorption du Plomb

L'adsorption est l'un des meilleurs mécanismes pour éliminer les polluants d'une façon générale et ceux des eaux usées en particulier. Parmi les polluants que nous avons essayé d'étudier dans ce mémoire est le plomb de par son effet néfaste sur la santé humaine et l'environnement.

Afin d'éliminer ce polluant, nous avons apporté quelques échantillons d'argile (argile jaune d'Adrar et diatomite de SIG) et nous avons effectué des expériences de saturation avec du NaCl et d'activation avec des HCl et H₂SO₄ et pour connaître les meilleurs échantillons qui ont une capacité d'adsorption élevée, nous avons effectué une spectroscopie infrarouge sur nos échantillons avant et après saturation et activation, grâce à laquelle nous obtiendrons une courbe pour chaque échantillon et nous les comparerons en étudiant la meilleure bande d'adsorption OH.

Sur la base de cette comparaison, nous choisirons les meilleurs échantillons que nous utiliserons pour l'adsorption du plomb

Et après avoir choisi les échantillons d'argile, nous effectuerons des tests en faisant varier quelques paramètres comme la température et la masse de l'argile ajoutée afin de déterminer les conditions optimales pour la meilleure adsorption du plomb à l'aide de nos échantillons d'argile.

III.6.1. Matériel

- Des appareils : bain-marie électrique et Spectrophotomètre UV-Visible, balance ...etc. ;
- Une verrerie d'usage général : le bécher, Le mortier et le pilon, les tubes à essai, l'erenmeyer
- Verre de montre,
- Une verrerie volumétrique : la burette ;
- Accessoires : la pissette, l'entonnoir, le papier filtre...etc.

III.6.2. Préparation de la solution mère de l'acétate de plomb

Préparation d'une solution mère d'acétate de plomb (très soluble dans l'eau) à 1000 mg/L en dissolvant 1 g d'acétate de plomb dans 1 litre d'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique on obtient une solution homogène et transparente.



Figure III.11. La solution mère de plomb

III.6.3. Détermination de λ_{\max}

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV-visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}), appartient à l'intervalle de 200 à 400 nm.

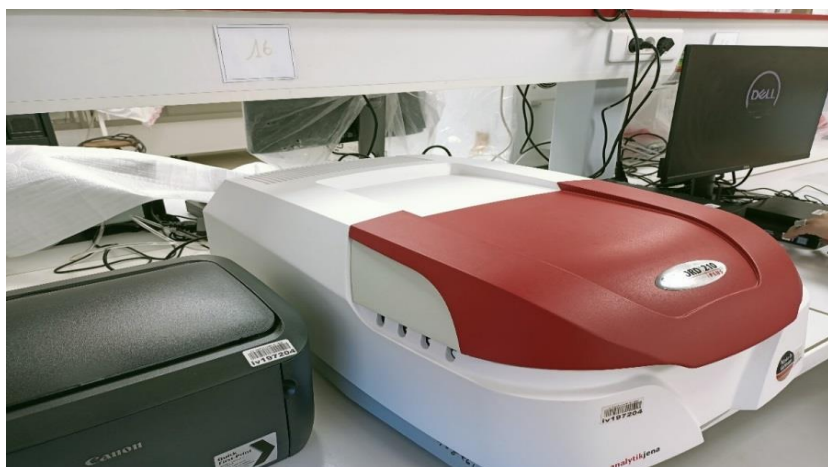


Figure III.12. Spectrophotomètre UV-Visible (Specord 210 Plus)

III.6.4. Préparation des solutions diluées

A partir de cette solution mère déjà préparé on prépare des solutions filles à des concentrations variées : 10ppm, 25ppm, 50ppm, 100ppm, 150ppm, 150ppm, 200 ppm. Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution

$$C_1V_1=C_2V_2$$

C_1 : Concentration de la solution mère (mol/l) ;

C_2 : Concentration de la solution fille ;

V_1 : Volume de la solution mère à prélever ;

V_2 : Volume de la solution fille [3]

Après on trace la courbe d'étalonnage qui obéit à la relation de BEER-LAMBERT qui donne l'absorbance en fonction de la concentration de la substance. La loi de Béeer – Lambert :

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Abs : densité optique ;

l : épaisseur de la cellule de référence (cm) ;

C : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l) ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm) [4]



Figure III.13. Les solutions diluées de plomb

III.7.L'étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption

Nous avons mené des expériences qui peuvent avoir un effet direct sur le déroulement de l'adsorption du plomb en utilisant nos échantillons d'argile.

Les facteurs les plus influents sont : la température et la masse de l'échantillon.

III.7.1. Influence de la température

La température est une variable essentielle dans les procédés d'adsorption. Pour cela, nous avons soigneusement étudié l'effet de la température sur l'adsorption, et nous avons fixé tous les facteurs en ajustant le coefficient de température.

Nous avons utilisé les meilleurs échantillons de qualité sur lesquels nous avons testé la saturation et l'activation, en fonction de l'IR dont nous connaissons les meilleurs échantillons d'adsorption.

Tout d'abord, nous préparons une solution d'acétate de plomb en mélangeant 1 gramme de poudre d'acétate de plomb avec 1 litre d'eau et en la plaçant dans un erlenmeyer sous agitation jusqu'à ce que nous nous assurons d'obtenir un mélange homogène.

Ensuite, nous prenons 0,5 gramme d'argile de diatomite avec 50 ml de solution d'acétate de plomb, la même expérience que nous répétons avec de l'argile jaune et les mettons dans un bécher et les secouons dans un bain-marie à température ambiante 25° pendant 90 minutes, puis nous répétons l'expérience à une température de 45° et 65°.

Puis les solutions sont filtrées pour obtenir les solutions filtrées, qui seront passées sur un spectrophotomètre UV visible afin d'obtenir les valeurs d'adsorption qui seront placées sur la courbe de titrage pour obtenir la quantité d'acétate de plomb adsorbée au final.



Figure III.14. Bain-marie électrique

III.7.2. Influence de la masse de l'échantillon

La masse de l'échantillon est une variable essentielle dans les absorbeurs, nous avons fixé tous les facteurs et ajusté la masse de l'échantillon.

Nous avons utilisé les meilleurs échantillons de qualité à partir desquels nous avons testé la saturation et l'activation, sur la base de l'IR, nous connaissons les meilleurs échantillons d'adsorption de boue. Tout d'abord, nous préparons la solution d'acétate de plomb en mélangeant 1 gramme de poudre d'acétate de plomb avec 1 litre d'eau et en la plaçant dans un erlenmeyer sous agitation jusqu'à ce que nous nous assurons d'obtenir un mélange homogène.

Ensuite, nous prenons 0,5 g d'argile de diatomite avec 50 ml de solution de plomb, la même expérience que nous répétons avec de l'argile jaune et le mettons dans un bécher et le secouons dans un bain-marie pendant 90 minutes à température ambiante, puis nous répétons la même expérience avec faire passer la masse des deux échantillons d'argile à 1 g puis à 1,5 g.

Les solutions sont ensuite filtrées pour obtenir des solutions filtrées, qui seront passées sur un spectrophotomètre UV visible afin d'obtenir les valeurs d'adsorption qui seront placées sur la courbe de titrage et à partir desquelles on calcule la quantité d'acétate de plomb adsorbé à la fin.



Figure III.15. Bain-marie électrique

Après avoir mesuré l'absorbance de la solution filtrée à partir des deux tests (température et masse de l'échantillon) à l'aide d'un spectrophotomètre visible/UV avec une longueur d'onde qui correspond à l'adsorption maximale

Nous avons calculé la capacité d'adsorption du plomb en utilisant la formule suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * v/m \text{ (II.2)}$$

Où :

q_e : la quantité fixée de métal en mg/g d'adsorbant.

C₀ : concentration initiale du métal [mg/L].

C_e : concentration instantanée du métal [mg/L].

V : le volume de la solution [L].

m : la masse de l'adsorbant utilisé [g]. [5]

Références bibliographiques :

[1] SAMAKE, D « Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile»
Thèse de doctorat .2009. L'université de Bamako.

[2] <https://docplayer.fr/17702388-Les-differentes-techniques-d-analyse-thermique-et-de-calorimetrie-au-service-de-l-expertise-chimique-pierre-le-parlouer-leparlouer-orange.html>

[3] <https://www.lachimie.net/index.php?page=34#.YqY0VMXMLIU>

[4] <https://www.lachimie.fr/definitions/beer-lambert.php>

[5] BOUAZZA F «Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose»
Thèse de doctorat .2016.universite abou-bekr belkaid – Tlemcen



Chapitre IV

Résultats et Discussions

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats et discuterons de la structure morphologique et déterminerons les caractéristiques structurales et texturales de nos échantillons d'argile (Argile Jaune d'Adrar et Diatomite de SIG), à travers les analyses suivantes sur nos produits bruts et chimiquement modifiés : Spectroscopie infrarouge (IR), analyse par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à l'échelle atomique (MEB), mesure de surface spécifique (B.E.T), analyses thermiques (ATG et ATD), et après ces analyses nous présenterons les meilleurs échantillons d'argile, à savoir les argiles (jaune et diatomite) activées avec HCl et H₂SO₄ que nous avons réalisées Il a des expériences d'adsorption de polluants (plomb).

IV.2.Traitement chimique de l'argile

Le traitement chimique a pour but de saturer le produit et d'éliminer certaines impuretés afin d'augmenter sa surface spécifique ou d'augmenter les sites pour sa capacité d'adsorption.

IV.2.1.Saturation d'argile

Nous utilisons du NaCl pour saturer Les échantillons que nous avons utilisés dans nos expériences (l'argile jaune d'Adrar et la diatomite de SIG).Nos échantillons contiennent des pores cationiques et nous utilisons du NaCl pour l'échange ionique .A chaque fois que Na⁺ entre, un des éléments cationiques sort comme Mg²⁺ ou Ca²⁺ , Et plus le Na⁺est élevé, plus les éléments cationiques sont sortis. Aussi parce qu'il est facile de retirer le Na⁺ lorsque vous souhaitez activer l'argile avec de l'acide.

IV.2.2.L'activation d'argile

Nous avons utilisé de l'acide chlorhydrique(HCL) et de l'acide sulfurique(H₂SO₄) pour créer des sites acides et ces sites sont des sites d'adsorption, et les sites acides sont divisés en deux types et nous avons créé l'un de ces types, le site de Bronsted (H⁺), où les cations dans l'espace interfoliaire sont remplacés par (H⁺) ions et une augmentation d'une surface spécifique et la dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et de la couche tétraédrique de silicium avec dissolution des cations structuraux.

IV.3. Détermination des propriétés structurales et texturales des échantillons d'argile

Afin de déterminer la composition minérale de l'argile et de déterminer son type, nous avons utilisé un ensemble de tests, qui sont :

IV.3.1. Les analyses thermiques : ATG et ATD/DSC

Pour comprendre le comportement et la description des matériaux, il est nécessaire de connaître leur température et s'ils sont endothermiques ou exothermiques, c'est pourquoi nous les avons utilisés ATG et ATD.

Sur **Figure IV.1**. De diatomite brute on remarque :

- **ATG** : sur les courbes ATG on remarque deux points d'inflexions qui correspondent à deux pertes de masse :

a- le premier point d'inflexion situé entre 80-100 C° et qui peut être expliqué par le départ des molécules d'eau d'hydratation de 2,5% (eau extra-réseau ou non-structural)

b- Deuxième inflexion à 650 c° : début d'un affaissement structural donc formation de composés provenant de la destruction de la diatomite et il est évalué à 3.5 % de la masse totale.

- **ATD** : sur les courbes ATD on a trois pics : deux pics exothermiques et un pic endothermique

Première pic à 100 c° exothermique : confirmation du départ des molécules d'eau

(Non structurale)

Deuxième pic à 400 c° endothermique : perte de masse du complexe organique 2.5 %

(à la dés hydroxylation des feuillets) Il n'apparaissait pas sur le diagramme peut-être à cause d'une erreur de manipulation mais cela nous a été confirmé le pic endothermique

Troisième pic à 650 c° exothermique : confirmation de un début d'un affaissement structural

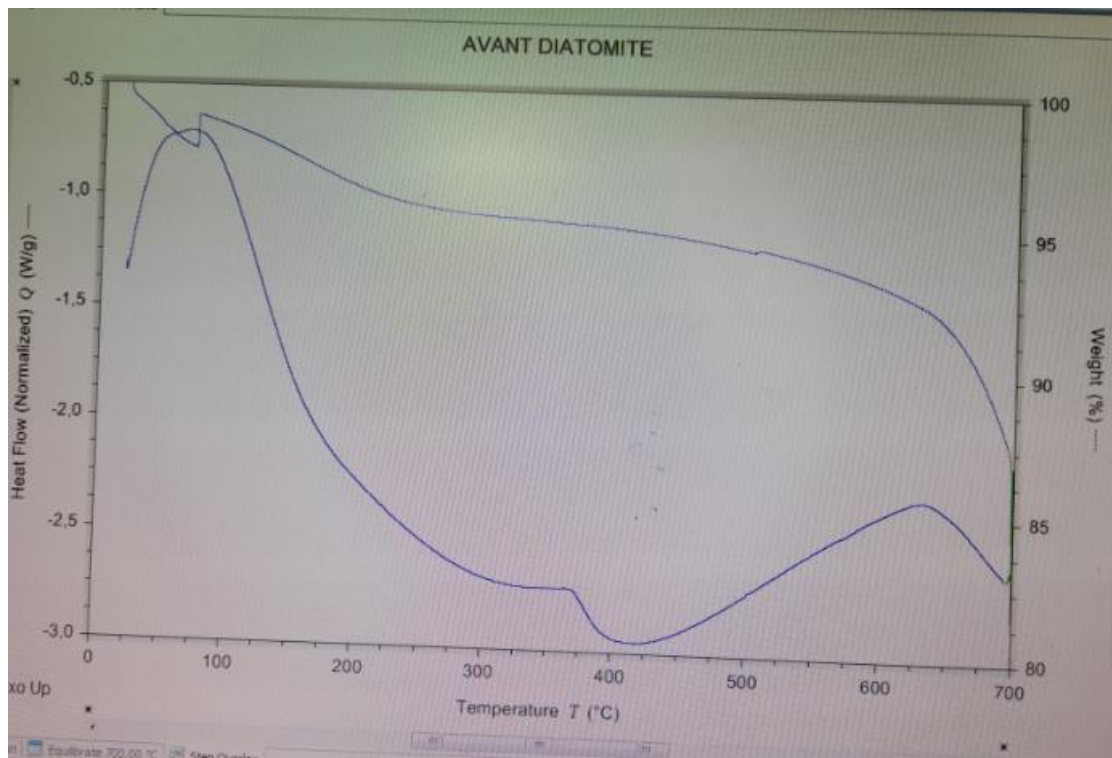


Figure IV.1. Les courbes ATG /ATD de diatomite

Sur **Figure IV.2.** De l'argile jaune on remarque :

- **ATG** : sur les courbes ATG on remarque quatre inflexions

Première inflexion à 100 C°: La raison de cette inflexion est le départ des molécules d'eau d'hydratation de 4.5 % (eau extra-réseau ou non-structural)

Deuxième inflexion à 180 c° jusqu'au la Troisième inflexion à 290 c° : Perte de masse de 2% et nous pensons que cela fait partie des produits organiques trouvés dans l'argile jaune

Quatrième inflexion à 650 c° : début d'un affaissement structural donc formation de composés provenant de la destruction de l'argile jaune et il est évalué à 3.5 % de la masse.

- **ATD** : sur les courbes ATD on a quatre pics : deux pics exothermiques et deux pics endothermiques

Première pic à 100 c° exothermique : confirmation du départ des molécules d'eau (non structurale)

Deuxième pic à 180 c° exothermique jusqu'au la Troisième pic à 290 c° endothermiques :

Ils nous assurent une perte de masse et nous pensons que cela fait partie des produits organiques trouvés dans l'argile jaune.

Quatrième pic à 680 c° endothermiques : confirmation de un début d'un affaissement structural

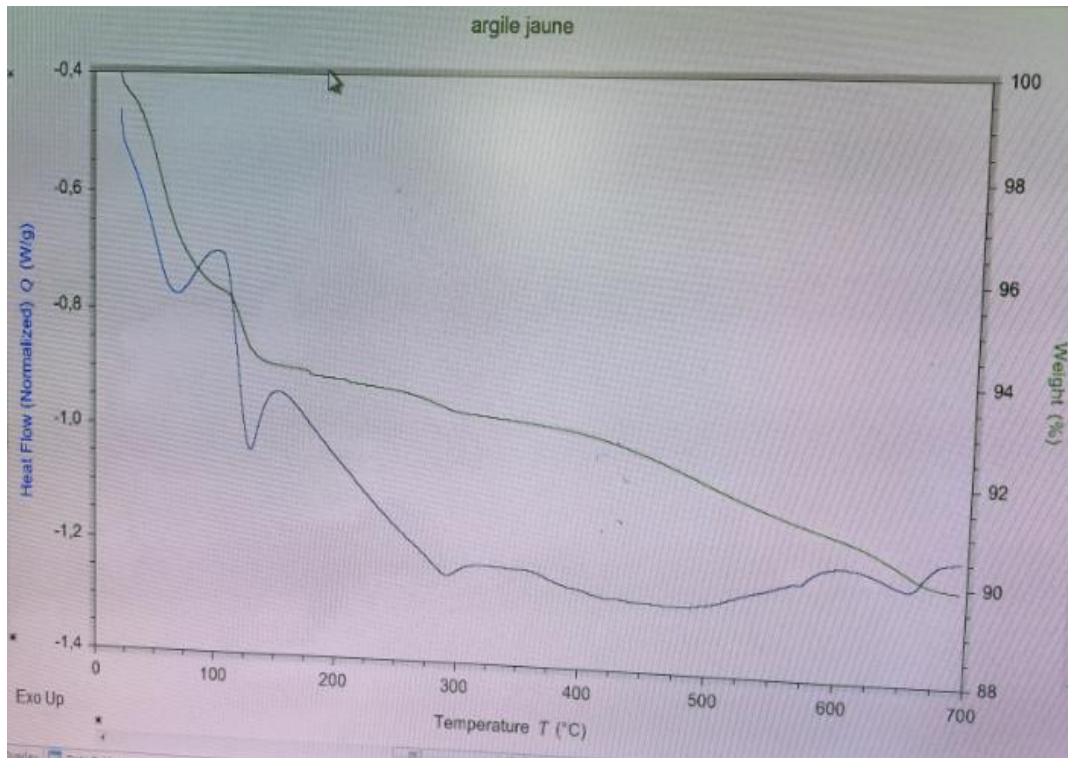


Figure IV.2. Les courbes ATG /ATD de l'argile jaune

IV.3.2. La technique BET

Sur le graphe de la BET qui donne l'adsorption/désorption N₂ avant et après traitement chimique, on remarque que les deux courbes avant (a) et après (b) pour l'argile jaune sont de type I ce qui montre le caractère micropore de notre matériau ce qui se caractérise par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans la région des faibles pressions d'équilibre. Le graphe d'une part révèle clairement qu'on a le même type de courbe avant et après ce qui laisse penser que le matériau en question est stable et n'est pas influé par les échanges effectués

Et la surface spécifique que nous donne le dispositif BET est : $S_{BET}=450-550 \text{ m}^2/\text{g}$

On remarque l'existence d'une courbe (C) qui est plate ne correspond à aucun résultat nous pensons qu'il y a eu une erreur de manipulation.

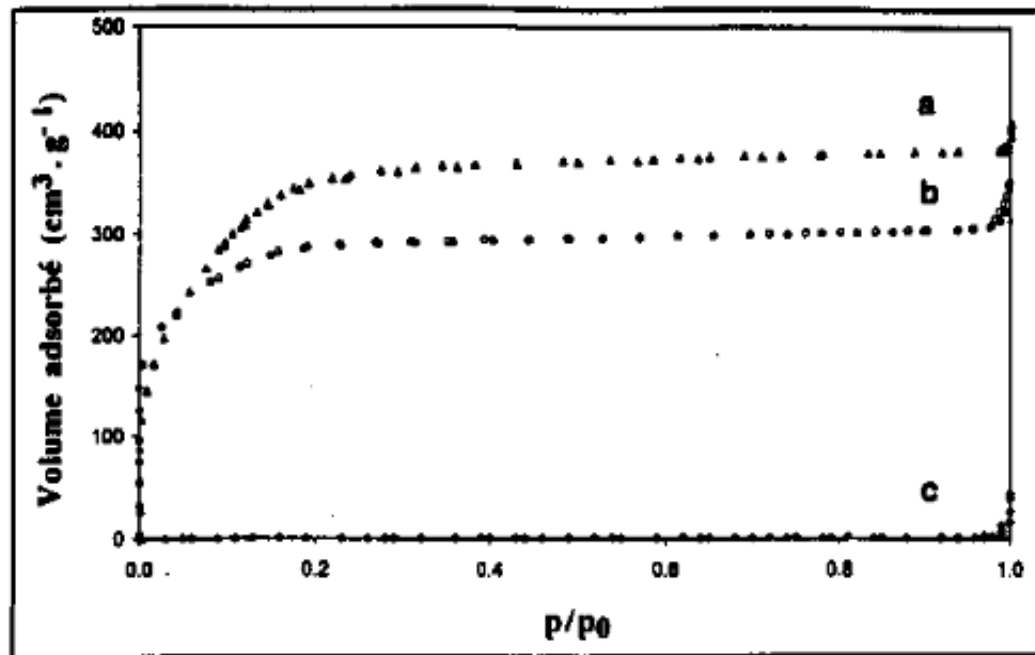


Figure IV.3. le graphe de la BET

IV.3.3. La Diffraction de rayons X (DRX)

Nous avons étudié les échantillons d'argile jaune d'Adrar et le diatomite de SIG par diffraction des rayons X et l'étude des graphes a montré que la présence de pics suggère que nos échantillons sont bien cristallisés et nous avons remarqué que certains pics présents avant (saturation avec NaCl et activation avec HCl et H₂SO₄) ont disparu laissant place à la formation d'autres pics

les pics qui ont disparu ($2\theta: 11.61^\circ$, 23.37° et 29.11°) pour l'argile jaune brut et ($2\theta: 21.63^\circ$) pour la diatomite brut, et les pics qui se sont formés ($2\theta: 40.45^\circ$) pour argile jaune activée avec H₂SO₄ + HCl et ($2\theta: 11.62^\circ$, 30.95° , 50.19°) pour Diatomite activée avec H₂SO₄ + HCl, ce qui laisse penser qu'il y a disparition de phases formant la structure initiale de nos échantillons et formation de nouvelles phases, Les intensités de certains pics ont augmenté et d'autres ont diminué, indiquant qu'il y a effectivement un léger affaissement structurel comme ceux observés à ($2\theta: 50.13^\circ$) pour l'argile jaune brut et ($2\theta: 20.87^\circ$, 39.43°) pour la diatomite brut.

Et il y a des pics qui n'ont pas été affectés par un traitement chimique comme ($2\theta: 26.61^\circ$) pour l'argile jaune brut et ($2\theta: 29.41^\circ$) pour la diatomite brut.

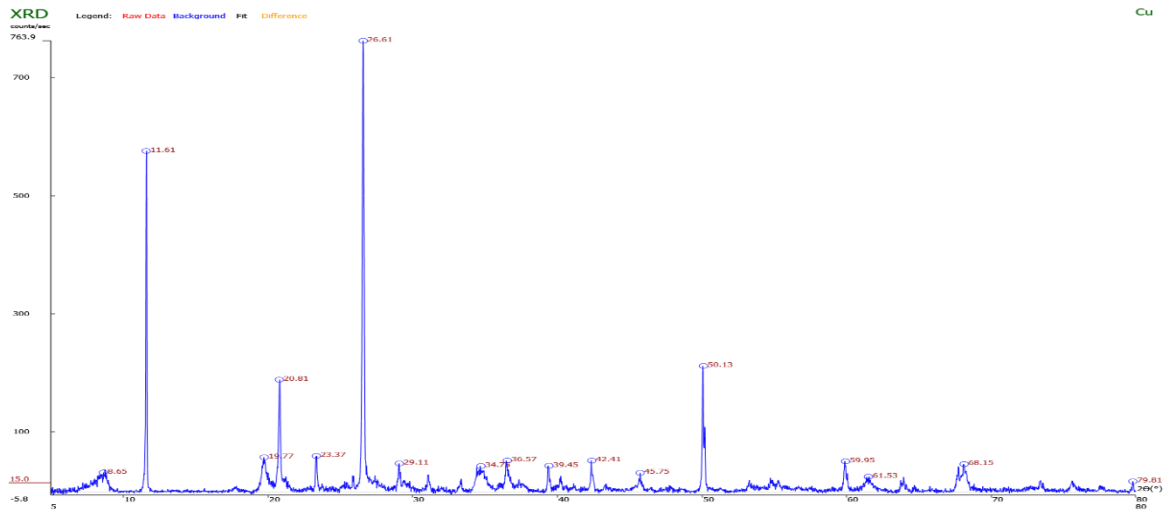


Figure IV.4. Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile jaune brut

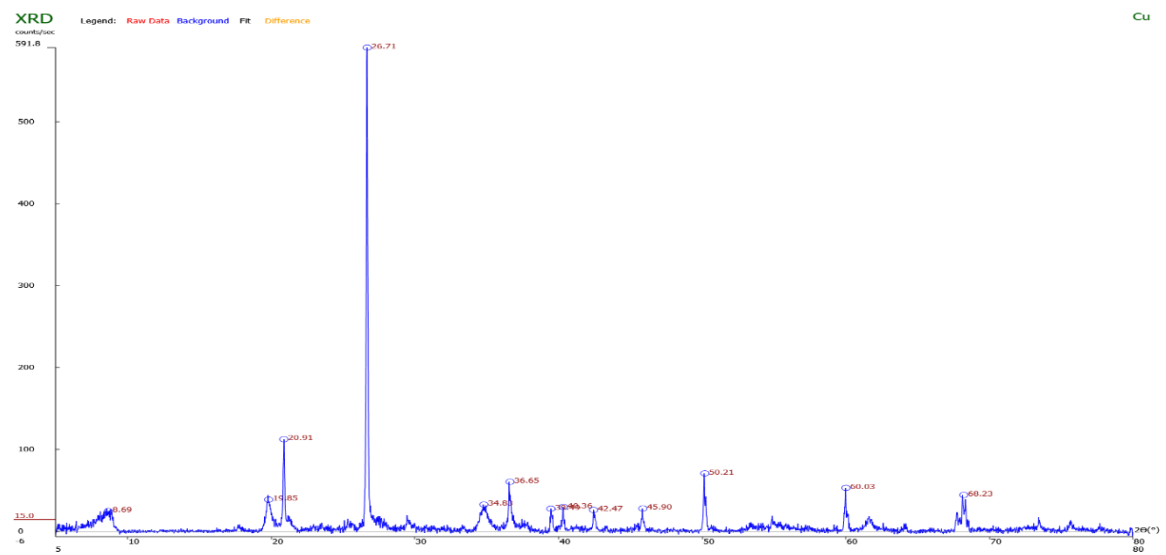


Figure IV.5. Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile jaune saturée avec NaCl

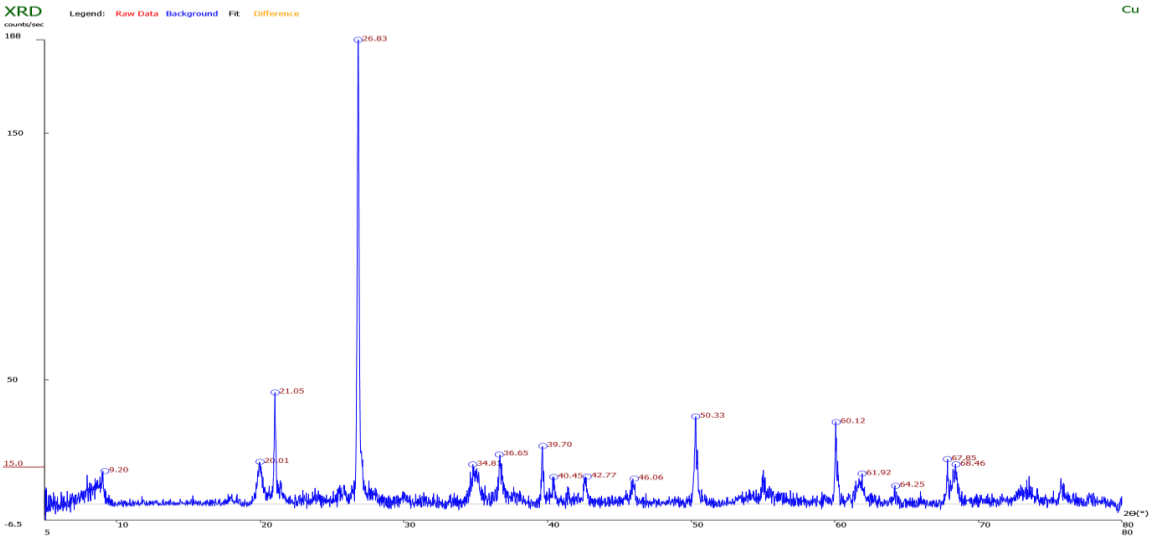


Figure IV. 6. Diagramme de diffraction des rayons X de l'argile jaune activée Avec H₂SO₄ + HCl

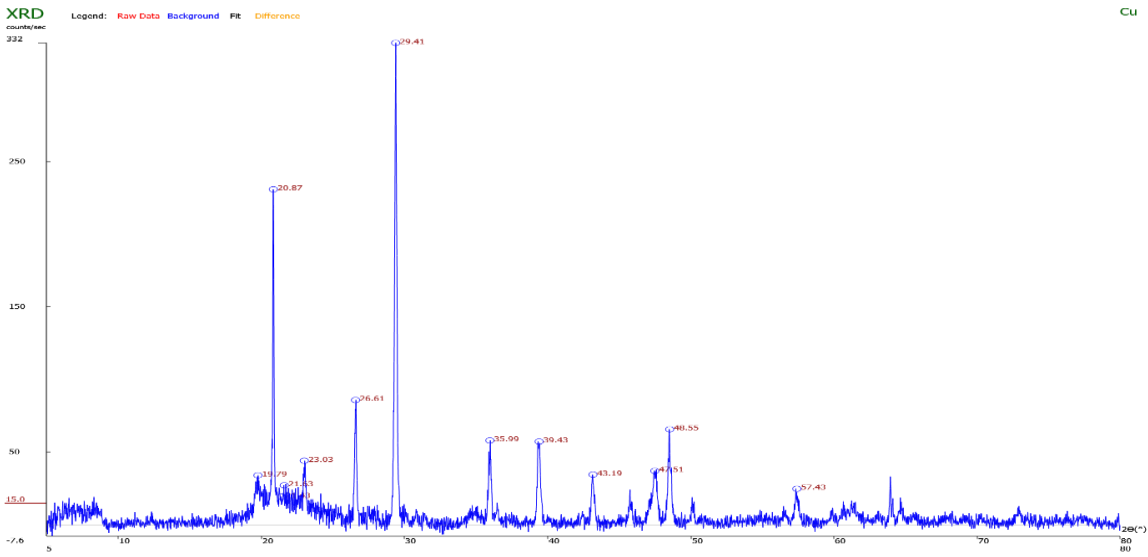


Figure IV.7. Diagramme de diffraction des rayons X de la diatomite brut

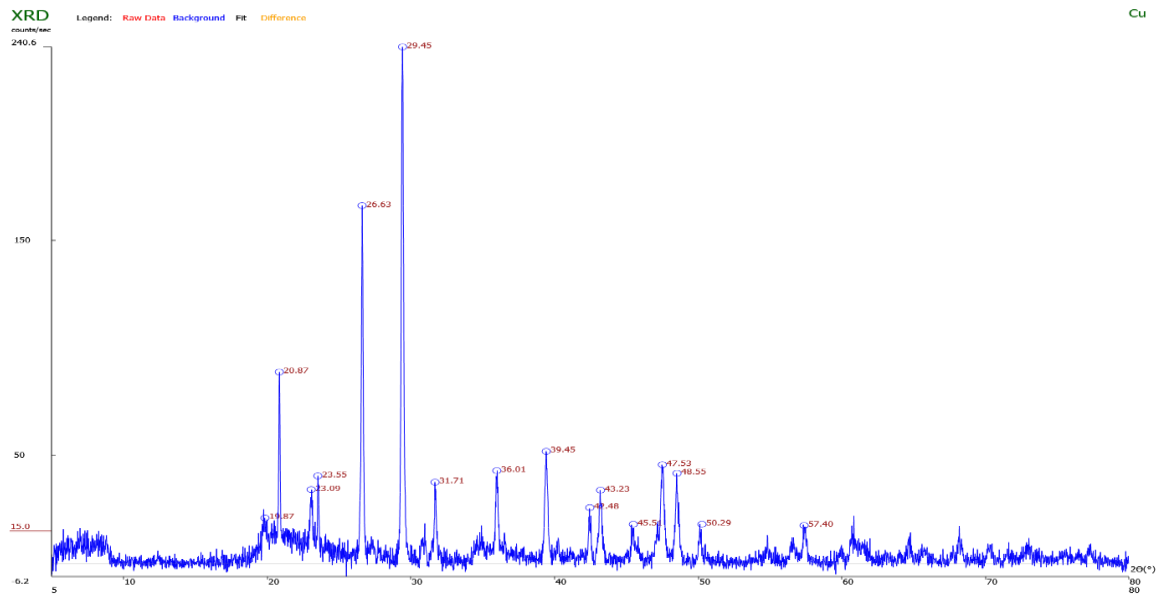


Figure IV.8 Diagramme de diffraction des rayons X de la diatomite saturée avec NaCl

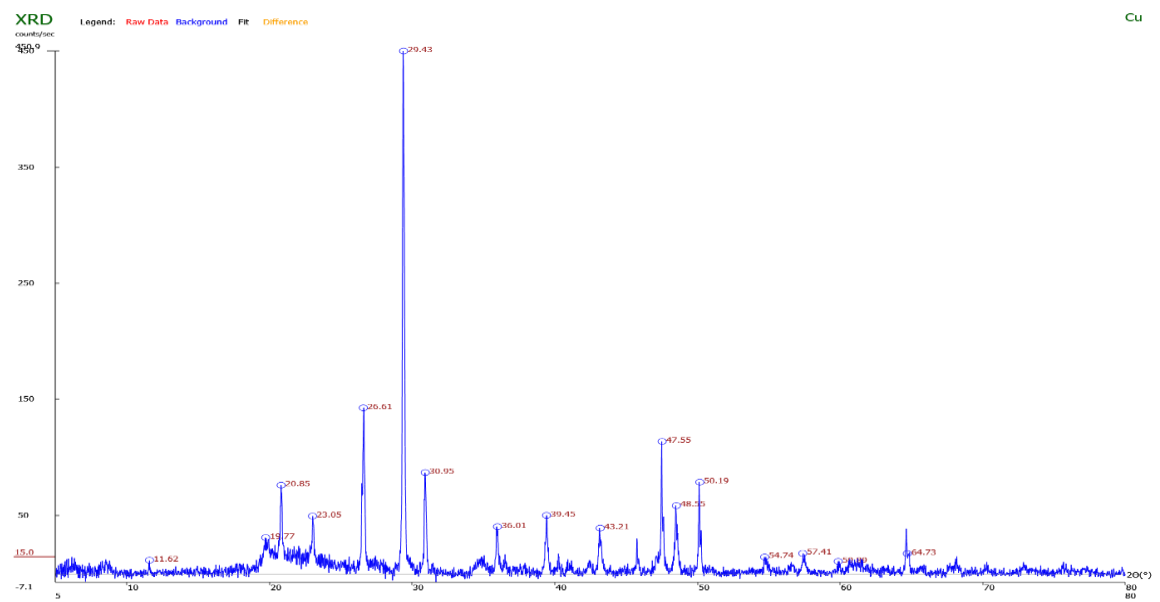


Figure IV.9. Diagramme de diffraction des rayons X de la Diatomite activée avec H₂SO₄ + HCl

IV.3.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Avant et après on remarque que la morphologie de nos échantillons (Figure 1 pour l'argile jaune brute et le Figure 2 pour l'argile jaune après traitement chimique) confirme bien ce qui a constaté on DRX c'est-à-dire qu'il y a disparition des phases et apparition de nouvelles phases après traitement chimique

et on remarque aussi une formation d'une phase amorphe qui est nette et se fait après traitement avec les acides HCl et H₂SO₄

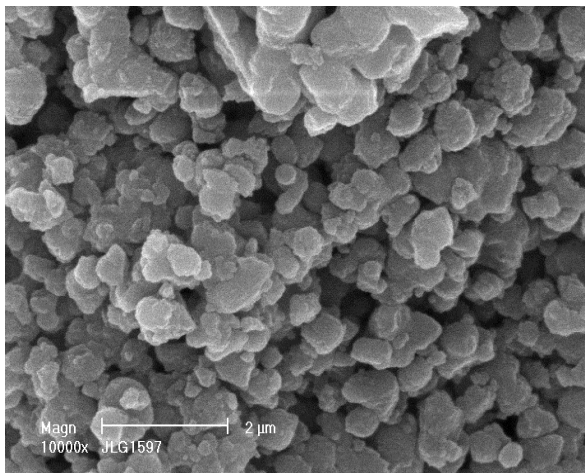


Figure IV.10 MEB de l'argile jaune brute

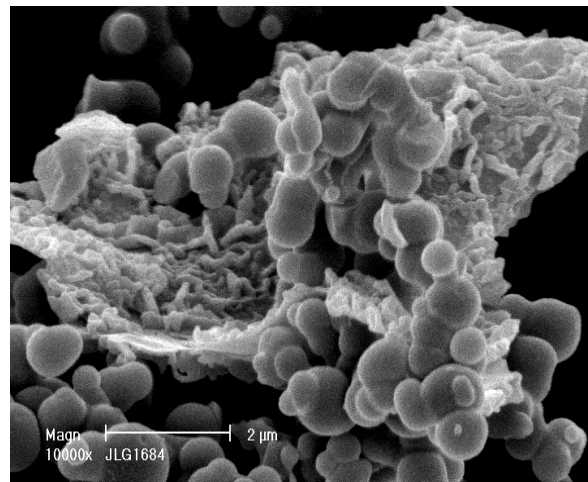


Figure IV.11. MEB de l'argile jaune après
Traitement chimique.

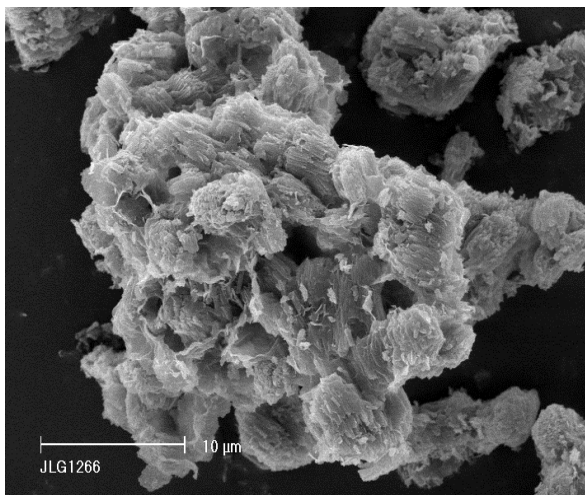


Figure IV.12, MEB de la diatomite brute

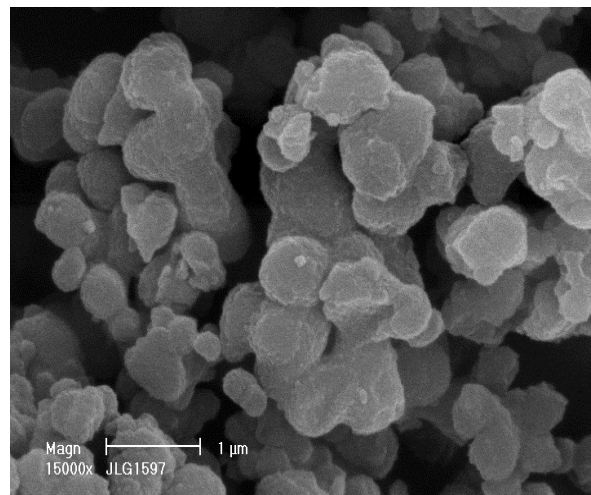


Figure IV.13 .MEB de la diatomite après
Traitement chimique

IV.3.5. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Nous avons étudié des échantillons d'argile jaune d'Adrar et de diatomite bruts, saturés en NaCl et activés avec du HCl et H₂SO₄ par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

L'objectif principal de cette étude est de sélectionner les meilleurs échantillons pour pouvoir les appliquer en adsorption du plomb qui peut être considéré comme un micropolluant.

Les figures suivantes qui donnent les différents spectres IR sont enregistrées dans un intervalle allant de 400-4000 cm⁻¹

Nous remarquons dans nos deux échantillons d'argile jaune et de diatomite qu'ils ont une petite bande OH situées entre 3600-3700 cm⁻¹ à l'état brut, qui a légèrement augmenté après l'expérience de saturation avec NaCl, et sa taille a augmenté davantage et est devenue plus importante après leur activation avec les acides HCl et H₂SO₄.

Et l'augmentation de la bande OH indique une augmentation des sites acides, et ces sites sont justement les sites actifs utilisés en adsorption

Nous en concluons que les meilleurs échantillons que nous utiliserons dans les expériences d'adsorption du plomb sont des échantillons d'argile jaune et de diatomite activés avec des acides HCl et H₂SO₄.

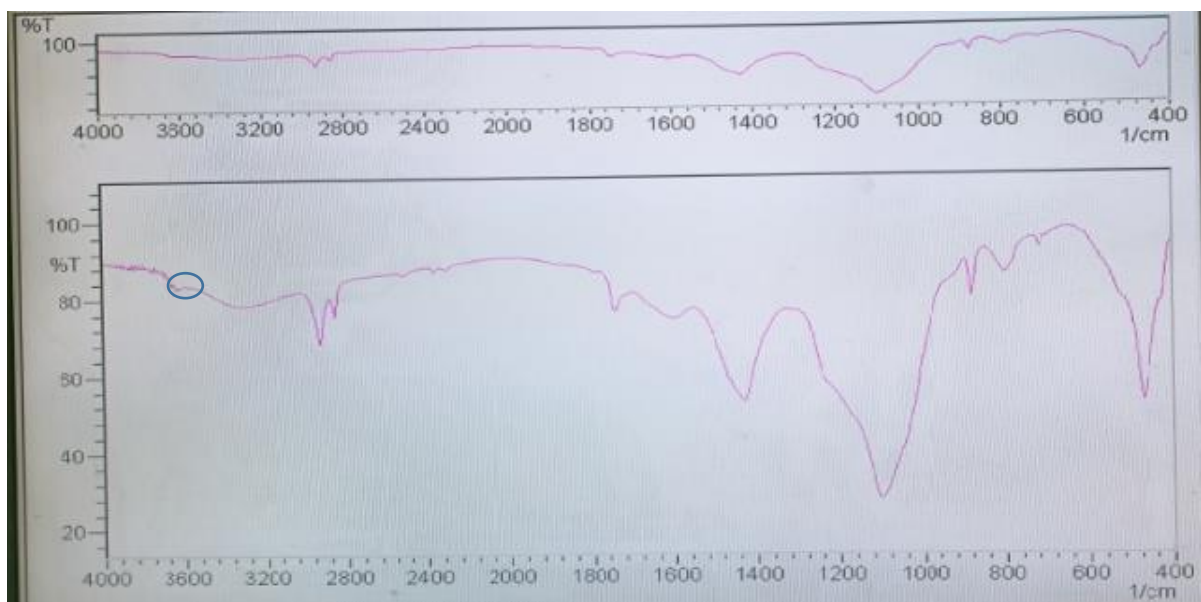


Figure IV.14. Spectre infrarouge de la diatomite brut

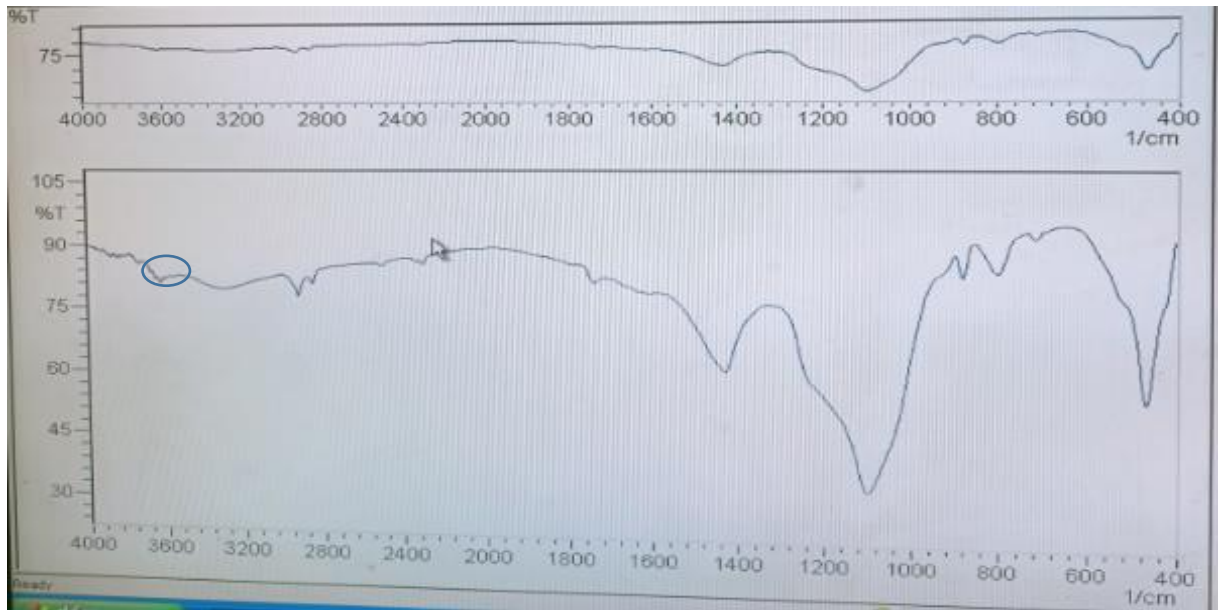


Figure IV.15. Spectre infrarouge de la diatomite saturée avec NaCl

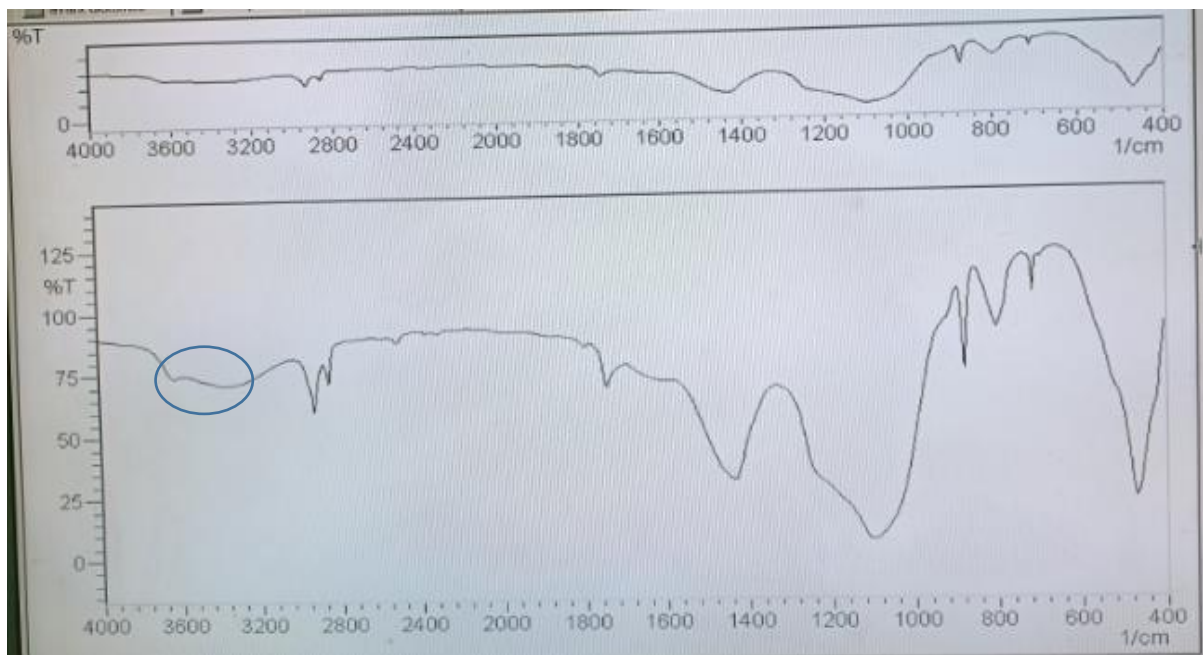


Figure IV.16. Spectre infrarouge de la Diatomite activée avec H₂SO₄ + HCl

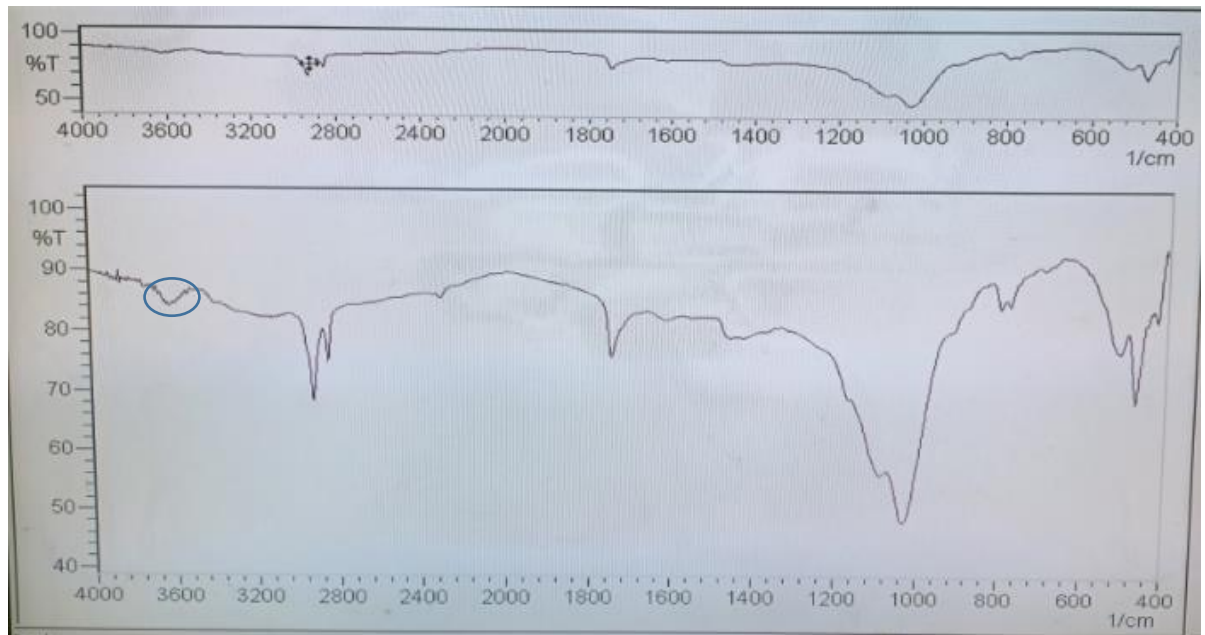


Figure IV.17. Spectre infrarouge de la Argile jaune brut

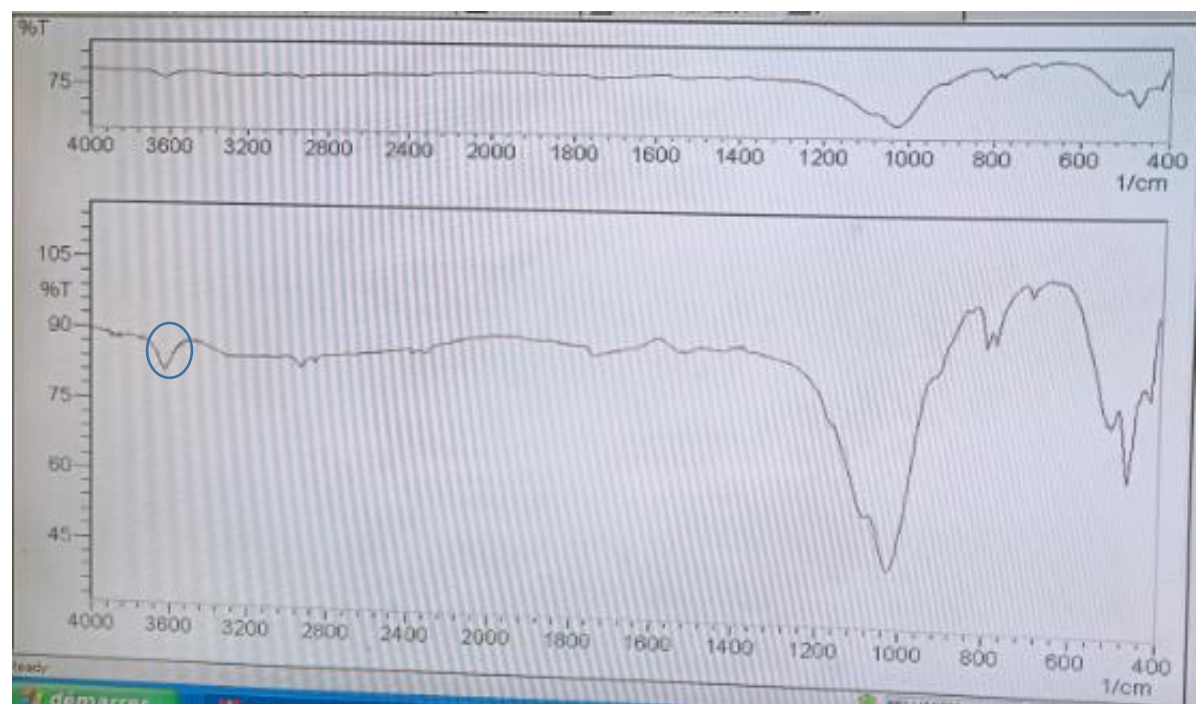


Figure IV.18. Spectre infrarouge de l'argile jaune saturée avec NaCl

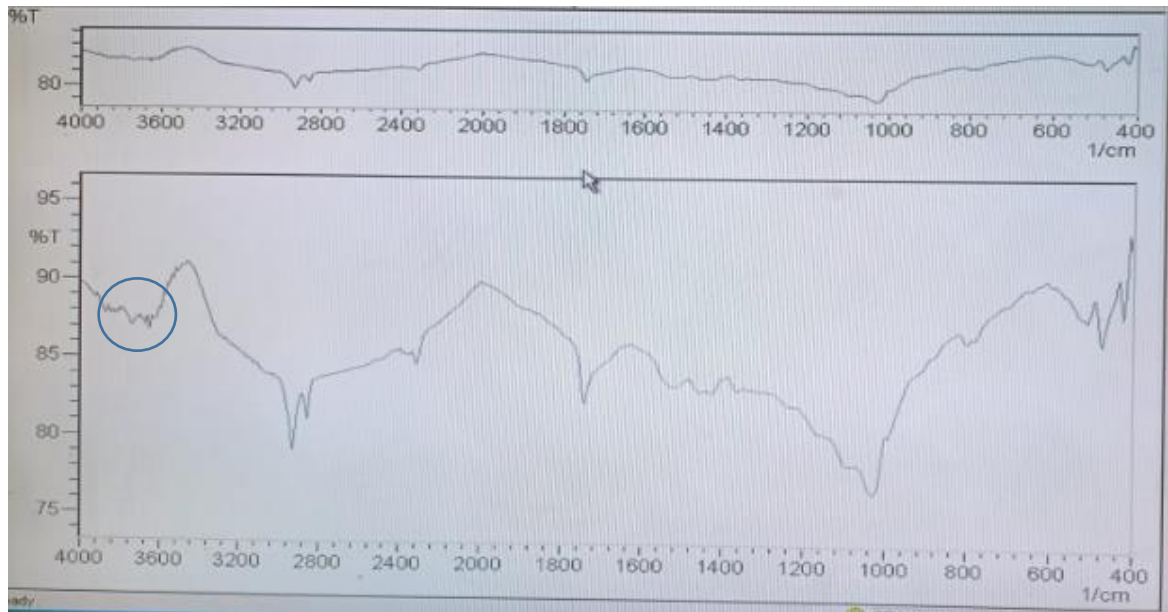


Figure IV.19. Spectre infrarouge de l'argile jaune activée avec $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

L'adsorption

IV.4. Adsorption du Plomb

Après notre étude des deux échantillons d'argile brute (jaune et diatomite) brute et traités chimiquement par spectroscopie infrarouge, nous avons conclu que les échantillons activés avec les acides HCl et H₂SO₄ augmentaient les sites d'adsorption, et ce sont les meilleurs échantillons que nous utiliserons pour l'adsorption du plomb.

IV.4.1. Choix de l'argile

- Argile jaune activée avec deux acides HCl et H₂SO₄
- Diatomite activée avec deux acides HCl et H₂SO₄

IV.4.2. Déterminer λ_{\max}

L'analyse quantitative par spectrophotométrie UV/VIS nécessite la détermination de λ_{\max} . A cette valeur de longueur d'onde l'absorption est maximale. Spectre de la figure (Figure IV.20), montre que l'absorption maximale se situe à 265 nm.

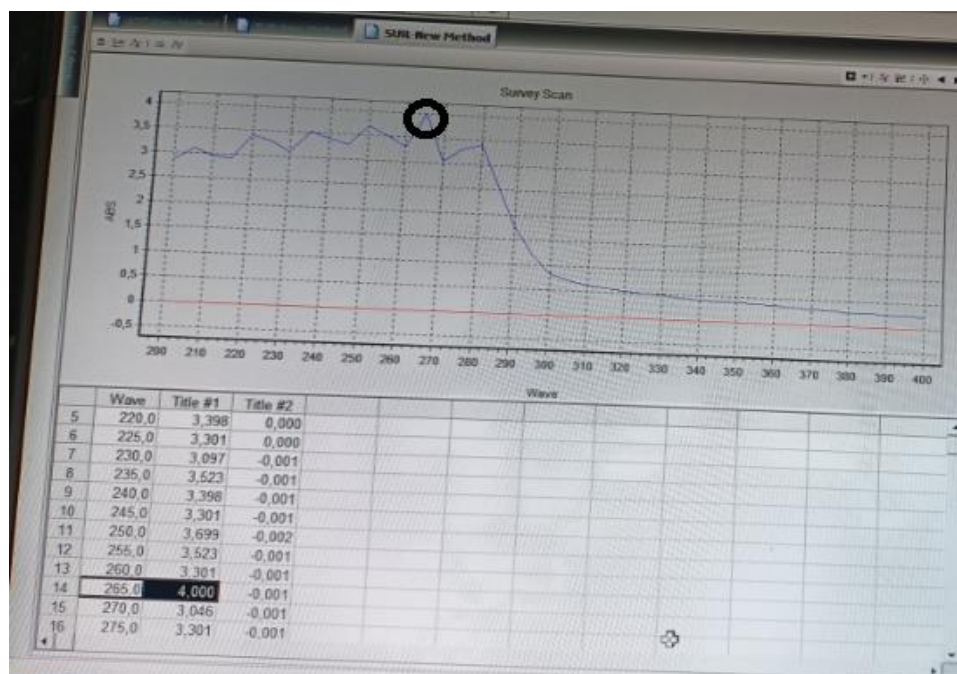


Figure IV.20. Spectre visible de la solution d'acétate de plomb.

IV.4.3. La courbe d'étalonnage

La quantification de l'absorption des ions Pb^{2+} sur l'argile nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage qui sert à calculer les concentrations. Pour cela c'est une solution mère Pour une concentration de $C_0 = 1000$ mg/L, une série de solutions ont été préparées concentrations connues, puis leur absorbance a été mesurée à $\lambda_{max} = 265$ nm (**Figure IV.20**).

La relation entre l'absorption et la concentration est régie par la relation de base de B er-Lambert :

$$A = \epsilon l C$$

Où :

A : absorbance

ϵ : coefficient d'adsorption molaire ($M^{-1} cm^{-1}$)

l :  paisseur de la cellule (=1cm)

Les résultats des mesures sont rassemblés dans **le tableau IV.1**. On traçant A en fonction de C, on obtient une droite de pente ϵl (**Figure IV.21**).

Tableau IV.1. Résultats de la courbe d'étalonnage :

N�	1	2	3	4	5	6	7
V _{sol. mère} (ml)	25	20	15	10	5	2.5	1
Veau distillée (ml)	75	80	85	90	95	97.5	99
C (mg/l)	250	200	150	100	50	25	10
A	0,7624	0,6102	0,48	0,3301	0,18	0,0672	0,0654

$$C \text{ (mg/l)} = (C_0 * V_{\text{sol mère}}) / V_t$$

$$V_t = 100\text{ml}$$

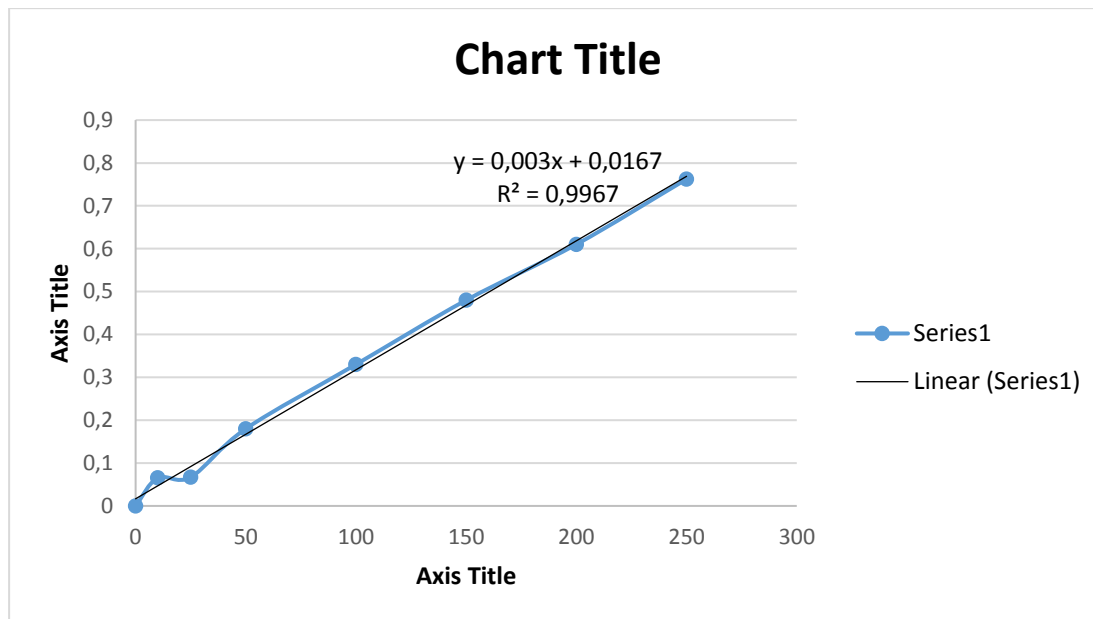


Figure IV.21. Courbe d'étalonnage de Pb²⁺.

La valeur de R² proche de 1 vérifie bien la loi Bêér-Lambert.

IV.5.L'étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption

Nous avons fait des expérimentaux qui peuvent avoir un impact direct sur le déroulement de l'adsorption des adsorbats par ces argiles.

Les paramètres les plus influents sont: la température et la masse de l'échantillon.

IV.5.1.Influence de la température

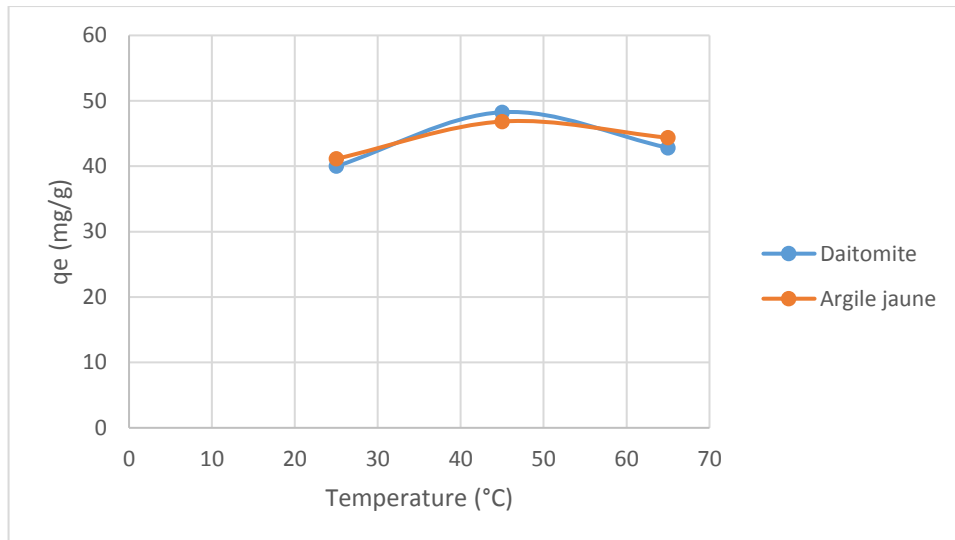
Nous avons étudié l'effet de la température sur l'adsorption du plomb par nos échantillons d'argile (argile jaune et diatomite), et le résultat était comme indiqué dans les tableaux (**Tableau IV.2, Tableau IV.3**) et le graphique (**Figure IV.22**)

Tableau IV.2.Le tableau montre l'évolution des concentrations instantanées et des absorbants d'acétate de plomb en fonction de la température :

Température C°	Argile jaune		Diatomite	
	A	C _e (mg/l)	A	C _e (mg/l)
25	0,5401	177.1	0,6103	200.12
45	0,1927	63.18	0,1057	34.66
65	0,3435	112.63	0,4374	143.42

Tableau IV.3.Quantité fixée d'acétate de plomb en mg/g d'adsorbant en fonction de la température.

q_e (mg/g)	Argile Jaune	Diatomite
Température C°		
25	41,14	39,99
45	46,84	48,26
65	44,36	42,82

**Figure IV.22.**Influence de la température sur la capacité d'adsorption du plomb par les argiles activées avec HCl et H₂SO₄

Il a été observé dans nos échantillons d'argile jaune et de diatomite que lorsque nous passons de la température ambiante à une température plus élevée, la quantité d'adsorption de plomb augmente jusqu'à atteindre 45° où la quantité d'adsorption la plus élevée et après cela, la quantité d'adsorption commence à diminuer chaque le temps que la température monte plus de 45°.

IV.5.2.Influence de la masse de l'échantillon

Nous avons étudié l'effet de la masse de l'échantillon sur l'adsorption du plomb par nos échantillons d'argile (argile jaune et diatomite), et le résultat était comme indiqué dans les tableaux (Tableau IV.4, Tableau IV.5) et le graphique (Figure IV.23) :

Tableau IV.4. Le tableau montre l'évolution des concentrations instantanées et des adsorbants d'acétate de plomb en fonction de la masse de l'échantillon :

la masse (g)	Argile Jaune		Diatomite	
	A	C_e (mg/l)	A	C_e (mg/l)
0.5	0,403	132.14	0,3011	98.73
1	0.7097	232.71	0,4581	150.21
1.5	0.4979	163.26	0.7325	240.19

Tableau IV.5. Quantité fixée d'acétate de plomb en mg/g d'adsorbant en fonction de la masse de l'échantillon :

q_e (mg/g)	Argile Jaune	Diatomite
0.5	86,78	90,127
1	38,36	42,48
1.5	27,89	25,327

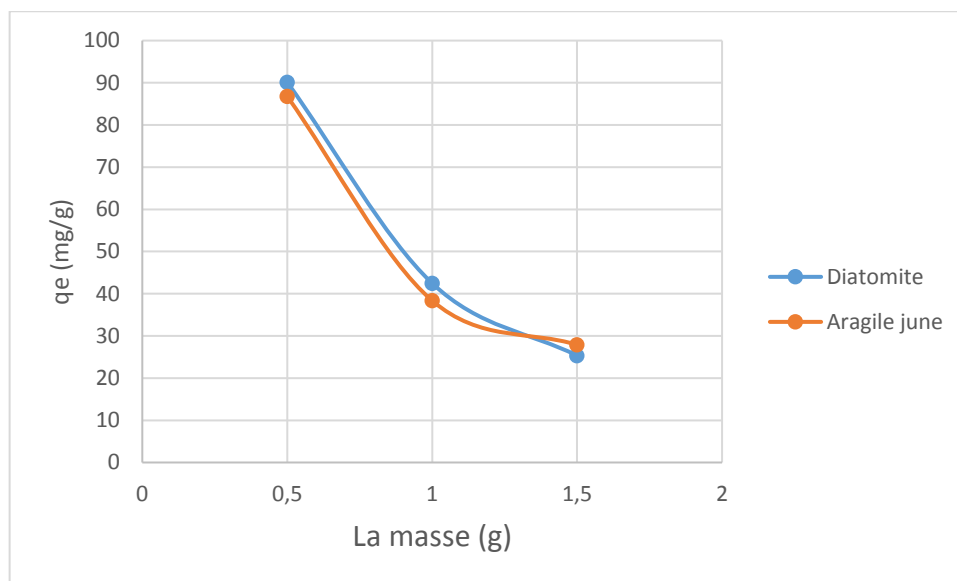


Figure IV.23. Influence de la masse de l'échantillon sur la capacité d'adsorption du plomb par les argiles activées avec HCl et H₂SO₄

Il a été observé que plus la masse de nos échantillons d'argile jaune et de diatomite est augmentée, plus la quantité d'adsorption de plomb est diminuée.



Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette mémoire étudie une problématique largement posée dans le domaine de la recherche scientifique, qui réside dans l'exploitation et la valorisation des matériaux naturels locaux, dont font partie les argiles et leur valorisation dans le domaine industriel, notamment dans l'adsorption des polluants minéraux. Et dans un effort pour trouver un moyen économique de nous permettre de le faire, nous avons pensé à exploiter deux sources importantes d'argile locale, qui sont l'argile jaune d'Adrar et la diatomite du SIG.

Dans un premier temps, nous avons démarré le traitement chimique des échantillons d'argile (jaune et diatomée) en deux étapes :

* La première étape nous avons utilisé du NaCl pour saturer les échantillons.

La deuxième étape consiste à activer les échantillons avec de l'acide chlorhydrique HCl et de l'acide sulfurique H₂SO₄ pour créer des sites acides, et ces sites sont des sites d'adsorption qui aident à l'adsorption des polluants.

Et puis nous avons effectué un jeu d'analyses sur les échantillons dans tous leurs états (brut, saturé et activé) et la première analyse est la diffraction des rayons X et l'étude des graphiques a montré que la présence des pics indique que nos échantillons ont bien cristallisé et que leur l'activation a entraîné la disparition des phases qui constituent la structure initiale de nos échantillons et la formation de nouvelles phases, ce qui a été confirmé par l'étude de la structure morphologique des échantillons avant et après traitement chimique par microscopie électronique à balayage (MEB).

Et il a été constaté en testant la technique BET que les échantillons étudiés ont une surface spécifique allant de 450 -550 m²/g

Grâce à des analyses thermiques (ATG et ATD), nous avons conclu la température appropriée pour la perte de chaque composé présent dans nos échantillons et que la température élevée à 700° début d'un affaissement structural de nos échantillons

Enfin, il a été trouvé à l'aide de la spectroscopie infrarouge que les échantillons activés avec de l'acide chlorhydrique HCl et de l'acide sulfurique H₂SO₄ avaient une bande OH accrue et cela indique une augmentation des sites acides, et ces sites sont précisément les sites actifs utilisés dans l'adsorption et nous en concluons que les meilleurs échantillons à utiliser dans les expériences d'absorption du plomb sont les échantillons d'argile jaune et de diatomite activés avec HCl et H₂SO₄.

Dans une deuxième étape de ce travail, un ensemble de facteurs affectant l'adsorption du plomb ont été étudiés, qui résident dans l'effet de la masse de l'échantillon et l'effet de la température.

Conclusion générale

Grâce aux résultats expérimentaux menés sur la capacité d'adsorption d'échantillons d'argile de plomb (jaune et diatomite) représentés par les facteurs mentionnés ci-dessus, nous avons pu déterminer les conditions optimales de

* Température : 45° était le meilleur température pour adsorber la plus grande quantité possible de plomb

* Masse de l'échantillon : où 0,5 g est la meilleure masse pour l'adsorption de la plus grande quantité possible de plomb

Les analyses de nos échantillons d'argile ont donné des résultats satisfaisants indiquant que leur structure aide beaucoup dans le domaine de l'adsorption du plomb, surtout si elle est traitée chimiquement.