

UNIVERSITE 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 DE LA DIATOMITE DE SIG ET DE L'ARGILE ROUGE  
D'ADRAR TRAITES THERMIQUEMENT ET APPLICATION DANS L'ADSORPTION DE  
POLLUANT COMME LE PLOMB**

Présenté par :

- **OULD MOHAMMED Imene Saadia**
- **BENMALTI Chahinez**

Soutenu le : 03/07/2022

Devant le jury composé de :

Président : **M.C.HARRATS** PR **Université de Mostaganem**  
Examineur : **M.S.BELHACHMI** 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 tout premier lieu, je remercie Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la santé, la volonté et la force pour survivre et pour dépasser toutes les difficultés.*

*J'exprime mes vifs remerciements à mon encadrant Mr BELHAKEM Ahmed pour son énorme contribution et orientation dans la réalisation de cette thèse.*

*Je n'oublie pas monsieur Mounir SAKMECHE qui a contribué à l'achèvement de ce travail de recherche.*

*Je remercie également les membres de jury qui ont bien voulu examiner et discuter ce travail.*

*Je remercie pareillement l'ensemble des membres du laboratoire pédagogique et laboratoire de recherche de l'Université Abdelhamid Ibn Badis-  
Mostaganem.*

*2021-2022*

# *Dédicace*

*A ma mère, que DIEU la protège, qui a été le secret de  
Ma patience et la poursuite de mes études et qui a  
Œuvré pour ma réussite.*

*A mon père, que dieux le protège, qui a été exemples éternels, mon soutien moral et  
source de joie et de bonheur*

*A mes frères Mohamed et Ilyes et ma belle sœur Marwa, sans oublier mon neveu  
Djawed*

*Aux personnes les plus proches Shahinez et Souhila*

*Imene*



# *Dédicace*

*A mes chers parents qui m'ont soutenus et encouragés durant toute la période de  
mes études*

*A mes chers grand parents que dieu les protège*

*A mon frère nadir*

*A mes amis proches : souhila, imene*

*Shahinez*



# RESUME

Dans cette étude, on a proposé d'appliquer le procédé d'adsorption d'acétate de plomb sur des matériaux traitée.

Le matériau adsorbant étudié est la diatomite et l'argile rouge Algériennes, Ces deux matériaux ont été préalablement caractérisés au moyen de plusieurs techniques physico-chimiques et spectroscopiques telles que : DRX, MEB, BET, spectroscopie IRTF et ATD/ATG.

Ce ci nous a permis d'établir une série de données avec les différentes propriétés de ces argiles.

Concernant l'adsorption d'acétate de plomb sur les argiles, deux effets ont été appliqués à savoir " la masse d'argile et la température.

**Mots clés** | caractérisation, argiles, acétate de plomb Adsorption

## **Abstract**

In this study, we have proposed to apply the adsorption of lead acetate on treated materials. Adsorbing material that has been studied, is diatom and red clay on the Algerian soil. These two materials have been previously characterized with many physico-chemical and spectroscopic techniques like: DRX - MEB - BET , spectroscopy IRTF and ATD / ATG . This, has permitted us to establish a series of data with various specifications of these clays. Regarding the adsorption of lead acetate on clays, two effects have been applied, namely : clay mass and temperature.

**Keywords** : characterization , clays, the adsorption of lead acetate

## ملخص

في هذه الدراسة ، تم اقتراح تطبيق عملية امتصاص خلاص الرصاص على المواد المعالجة.

المواد الممتزة التي تمت دراستها هي الدياتومايت الجزائري والطين الأحمر وقد سبق وصف هاتين المادتين باستخدام العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية والطيفية مثل: DRX, MEB, BET, IRTF ET ATG/ATD

سمح لنا هذا بإنشاء سلسلة من البيانات مع الخصائص المختلفة لهذه الطين

أما بالنسبة لامتناس خلاص الرصاص في الطين فقد تم تطبيق تأثيرين هما "كتلة الطين ودرجة الحرارة.

الكلمات المفتاحية : التوصيف والطين وخلاص الرصاص الامتزاز

# Sommaire

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

## GENERALITES SUR LES ARGILES

I. Généralité sur les argiles .....	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition .....	3
I.3 Origine .....	3
I.4 Composition générale de l'argile .....	4
I.5 Structure des minéraux argileux.....	4
I.5.1 La couche tétraédrique : .....	5
I.5.2 La couche octaédrique : .....	5
I.6 Classification des minéraux argileux .....	6
I.6.1 Minéraux de type 1/1 (T-O) :.....	7
I.6.2 Minéraux de type 2/1 (T-O-T):.....	7
I.6.3 Minéraux de type 2/1/1 (T-O-T-O) :.....	8
I.7 Propriétés des argiles : .....	8
I.8 Utilisation des argiles .....	9
CONCLUSION .....	10

## CARACTERISATION DES MATERIAUX ET ADSORPTION

II.1 INTRODUCTION .....	13
II.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) : .....	13
II.1.2 Analyses par diffractions des rayons X (DRX) .....	14
II.1.3 Spectroscopie Infra Rouge (FTIR) .....	15
II.1.4 Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X:.....	15
II.1.5 Teneur en carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> (NF P94-051) : .....	15
II.1.6 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie ATG/ATD (DLC) .....	16
II.1.7 Surface spécifique BET : .....	16
II.1.8 Mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C) .....	16

II.1.9	pH du point de charge zéro: .....	17
II.1.10	Granulométrie Laser :.....	17
II.2	INTRODUCTION .....	18
II.2.1	Definition.....	18
II.2.2	Types adsorption.....	19
a)	Adsorption physique.....	19
b)	Adsorption chimique.....	19
II.2.3	Différence entre Adsorption physique et Adsorption chimique.....	20
II.2.4	Description du mécanisme d'adsorption.....	20
II.2.5	Facteurs influençant l'adsorption.....	21
II.2.6	Isothermes d'adsorption.....	23
II.2.7	Les applications de l'adsorption	
II.3	METEAUX LOURDS .....	23
II.3.1.	Le plomb.....	24
II.3.1.1	Impact sur l'environnement .....	24
II.3.1.2	Effets du plomb sur la santé.....	24
II.3.1.3	utilisation.....	25
	CONCLUSION.....	25

### méthodes et résultats

III.1	Mode opératoire.....	28
III.2	Les méthodes de caractérisation.....	30
III.2.1	Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (IRTF).....	30
III.2.2	Mesures surface (BET).....	32
III.2.3	Analyses par diffractions des rayons X (DRX).....	32
III.2.4	Analyse thermique thermogravimétrique et différentielle .....	33

III.2.5	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
III.3	Analyse par spectrophotométrie UV/Visible.....	34
III.3.1	Préparation de la solution mère d'acétate de plomb.....	35
III.3.2	Préparation des solutions diluées.....	36
III.4	Résultats et discussion.....	37
III.4.1	Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (IRTF).....	37
III.4.2	Mesures surface (BET).....	41
III.4.3	Analyses par diffractions des rayons X (DRX) .....	42
III.4.4	Analyse thermique thermogravimétrique et différentielle ATG/ATD..	46
III.4.5	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	47
III.5	Spectre uv visible.....	49
III.5.1	Détermination de $\lambda_{max}$ .....	49
III.5.2	La courbe d'étalonnage d'acétate de plomb .....	49
III.5.3	Paramètres influençant le processus d'adsorption.....	51
	Conclusion générale.....	55

# Listes des figures

<b>Figure I.1</b> : Compositions des argiles.....	4
<b>Figure I.2</b> : Présentations de la structure des couches.....	5
<b>Figure I.3</b> Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile.....	6
<b>Figure I.4</b> Structure d'un minéral de type TO.....	7
<b>Figure I.5</b> : Structure d'un minéral de type TOT .....	7
<b>Figure I.6</b> : Structure d'un minéral de type TOTO.....	8
<b>Figure I.7</b> : Domaines d'études.....	9
<b>Figure II.1</b> : Appareillage de Microscopie électronique à balayage (MEB).....	13
<b>Figure II.2</b> : Appareillage de diffractions des rayons X (DRX).....	14
<b>Figure II.3</b> : l'unité optique d'une granulométrie laser.....	17
<b>Figure II.4</b> : le phénomène d'adsorption.....	18
<b>Figure II.5</b> : le mécanisme d'adsorption.....	21
<b>Figure III.1</b> : le protocole expérimentale.....	29
<b>Figure III.2</b> : Spectrophotomètre IR à transformée de Fourier.....	30
<b>Figure III.3</b> : le protocole de IRTF.....	31
<b>figure III-4</b> : L'appareil BET type « ASAP 2010».....	32
<b>Figure III.5</b> : l'appareil thermogravimétrique et différentielle ATG/ATD.....	33
<b>Figure III.6</b> : Spectrophotomètre UV visible type «SPECORD210.».....	34
<b>Figure III.7</b> : la solution mère d'acétate de plomb.....	35
<b>Figure III.8</b> : les solutions diluées (solutions filles).....	36
<b>Figure III.9</b> : spectre IR de diatomite avant le traitement.....	37
<b>Figure III.10</b> : spectre IR de la diatomite après le traitement thermique (120°C).....	38
<b>Figure III.11</b> : spectre IR de l'argile rouge avant le traitement.....	39
<b>Figure III.12</b> : spectre IR de l'argile rouge après le traitement thermique (120°C).....	40

<b>Figure III.13 :</b> L'isotherme d'adsorption - désorption de l'azote enregistrée sur l'argile rouge	41
<b>Figure III.14:</b> le diffractogrammes DRX de l'argile rouge avant le traitement.....	42
<b>Figure III.15:</b> le diffractogrammes DRX de l'argile rouge après le traitement.....	43
<b>Figure III.16:</b> le diffractogrammes DRX de la diatomite avant le traitement.....	44
<b>Figure III.17:</b> le diffractogrammes DRX de la diatomite après le traitement.....	45
<b>Figure III.18:</b> Courbes thermogravimétriques et différentielle d'argile rouge.....	46
<b>Figure III.19:</b> Courbes thermogravimétriques et différentielle diatomite.....	46
<b>Figure III.20:</b> Images du MEB d'argile rouge avant et après le traitement.....	48
<b>Figure III.21:</b> Images du MEB de la diatomite avant et après le traitement.....	48
<b>Figure III.22:</b> Spectre UV-visible de la solution acétate de plomb.....	49
<b>Figure III.23:</b> Courbe d'étalonnage d'acétate de plomb.....	51
<b>Figure III.24 :</b> Effet du masse sur la quantité adsorbée d'acétate de plomb.....	52
<b>Figure III.25 :</b> Effet du température sur la quantité adsorbée d'acétate de plomb.....	53

## Listes des tableaux

<b>Tableau II.1:</b> Différence entre Adsorption physique et Adsorption chimique.....	20
<b>Tableau III.1:</b> Les valeurs d'étalonnage d'acétate de plomb.....	50
<b>Tableau III.2:</b> Influence de la masse sur l'adsorption d'acétate de plomb (argile rouge traitée).....	52
<b>Tableau III.3:</b> Influence de la masse sur l'adsorption d'acétate de plomb (la diatomite traitée).....	52
<b>Tableau III.4:</b> Influence de la température sur l'adsorption d'acétate de plomb (argile rouge traitée).....	53
<b>Tableau III.5:</b> Influence de la température sur l'adsorption d'acétate de plomb (diatomite traitée).....	53

## Liste des abréviations

$\mu\text{m}$	: 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
L'aipea	: association internationale pour l'étude des argiles
T-O	: tétraédrique- octaédrique
T-O-T	: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique
T-O-T -O	: tétraédrique- octaédrique-tétraédrique- octaédrique
MEB	: Microscopie électronique à balayage
DRX	: diffractions des rayons X
$\lambda$	: la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.
$d_{hkl}$	: la distance réticulaire
$\Theta$	: l'angle de Bragg
n	: ordre de diffraction (nombre entier)
FTIR	: Spectroscopie Infra Rouge
$CaCO_3$	: carbonate de calcium
$CO_2$	: gaz carbonique
ATG	: Analyse thermique thermogravimétrique
ATD	: Analyse thermique différentielle

C.E.C : capacité d'échange cationique  
 mEq : le milliéquivalent  
 V : volume de la solution ( $L$ ).  
 CO : concentration initiale de l'adsorbant dans la phase liquide ( $mg. l^{-1}$ )  
 Ce : concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre ( $mg. l^{-1}$ ).  
 m : masse de l'adsorbant (g). Lorsqu'il s'agit d'un liquide adsorbé la relation  
 qe : La quantité de soluté adsorbée ( $mg. g^{-1}$ )  
 qm : La quantité maximale de soluté adsorbée ( $mg. g^{-1}$ )  
 Kcal/mol : kilocalorie par mole  
 $m^2/g$  : gramme par mètre  
 L : Litre  
 $mg. l^{-1}$  : milligramme par litre  
 $mg. g^{-1}$  : milligramme par gramme  
 % :le pourcentage  
 Kcal /mol :Kilocalorie per mole  
 ppm : *partie par million*  
 $c_1$  :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.  
 $\lambda_{max}$  : la longueur d'onde maximale.  
 A :L'absorbance.  
 $\epsilon$  : Coefficient d'adsorption molaire.  
 l : Épaisseur de la cellule.  
 OMS : organisation mondiale de la santé

## Introduction générale

La pollution reste un problème environnemental majeur. Cette pollution est due au rejet de certains composés dangereux, ce sont les raisons pour lesquelles, notre choix s'est porté sur les produits locaux et nationaux comme adsorbants et ceci dans le but de les valoriser.

La pollution par les métaux lourds est un problème majeur car ils sont toxiques et non biodégradables. Nous nous sommes penchés sur les moyens pour piéger ou dégrader ces polluants (métaux lourds) efficacement et plus économique pour palier à ce type de problème.

Notre travail a été focalisé sur l'utilisation de produits nationaux comme les argiles «l'argile rouge de la région d'Adrar et la diatomite de la région de Sig» qui se trouvent en quantité considérable dans notre pays et ceci pour les valoriser et les appliquer dans les domaines de la catalyse et l'adsorption.

Les argiles sont des matériaux constituent souvent des mélanges naturels et complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physiques et chimiques, c'est pour cela les spécialistes utilisent des différentes méthodes de caractérisation pour les identifier, tels que La méthode de spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons x, la Microscopie Électronique....

Nous avons structuré notre mémoire en deux parties : la partie théorique et la partie expérimentale.

La partie théorique comporte deux chapitres:

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les argiles avec leur classification.

Dans le second chapitre comporte d'une part, des généralités sur les techniques de caractérisation des matériaux dans le monde qui nous ont aidé à caractériser notre matériaux, d'autre part, on s'est intéressé au phénomène d'adsorption.

La deuxième partie présente le chapitre expérimental rassemble les matériels et méthodes. De plus, les caractéristiques des appareils et produits utilisés, les méthodes de caractérisation notre matériaux avec présentation et discussion des différents résultats obtenus

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

# **CHAPITRE I :**

## ***GENERALITES SUR LES ARGILES***

## I. Généralité sur les argiles

### I.1 Introduction

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 des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [entre les feuilles]. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [1]. Le mot argile est cependant plus récent, il vient du grec argilo dérivé de Argos qui veut dire blanc ou du latin argilla ; il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom.

La notion d'argile est relativement moderne. Dans les temps anciens, ce sont plutôt les mots assez mal définis, de terres et boues, qui étaient utilisés pour les usages liés à la santé. L'étude de l'argile a d'abord trouvé sa place dans le contexte scientifique plus large de l'étude des minéraux et, à ce titre, a été traitée de façon plus générale avec de nombreux autres minéraux.

### I.2 Définition

Les argiles sont des matériaux naturels répandus sur tous les continents. c'est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, dont le diamètre à 2 ou 4  $\mu\text{m}$  quelque soit sa nature minéralogique. Leurs potentialités d'utilisation à l'état naturel, selon les variétés présentes dans les différentes régions, sont bien en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés.

Les argiles sont des aluminosilicates simples. Il existe une grande variété d'argiles qui diffèrent par leur structure moléculaire, cristalline et leur composition chimique. [2]

### I.3 Origine

L'argile est un matériau naturel qui est né principalement de l'évolution des roches puis évolue dans le temps, passant d'un minéral argileux à un autre et modifiant ses propriétés initiales en fonction de l'environnement.

#### I.4 Composition générale de l'argile

L'argile se compose généralement de minéraux qui sont dans la saleté. Ces composants sont la silice [silicium], qui sont estimés à 60%, L'aluminium, 25% et les autres matériaux: l'oxyde de fer, 8%, la chaux et le magnésium, 6% et la matière organique, 1%.

La composition de l'argile peut varier d'un type à l'autre, en fonction de sa couleur, par exemple l'argile rouge est riches en oxyde de fer par contre la Verte présente une faible teneur en fer. [3]

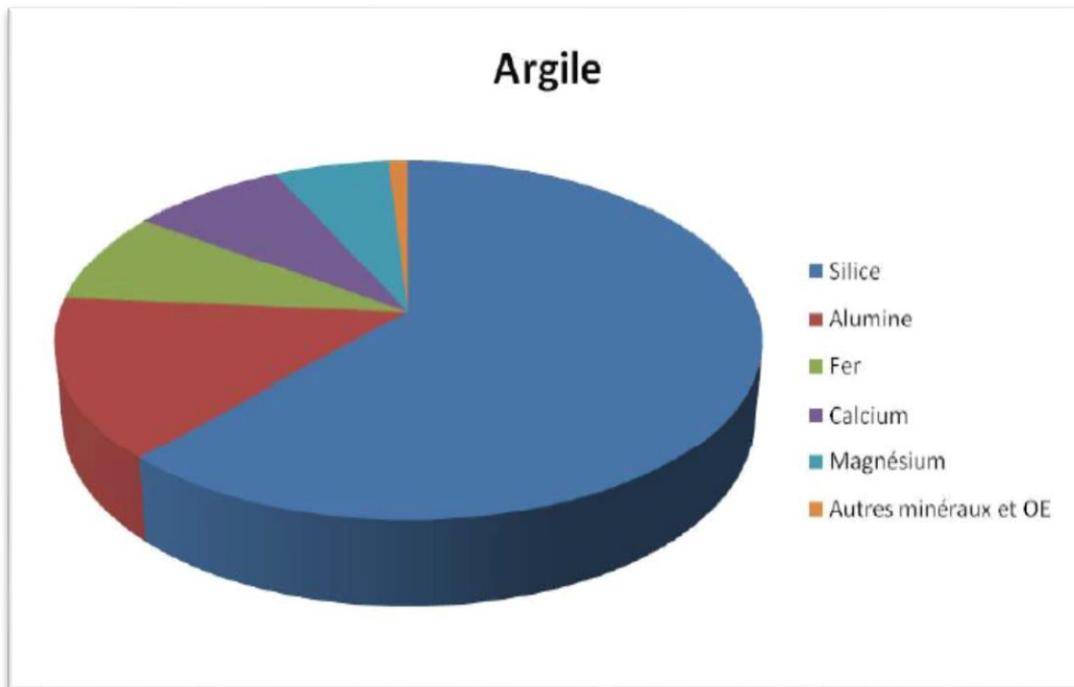


Figure I.1 : Compositions des argiles [3]

#### I.5 Structure des minéraux argileux

La structure des minéraux argileux se prête assez facilement à une description directe. Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Rappelons tout d'abord que les ions oxygène et les hydroxydes sont de relativement grande taille par rapport à la plupart des cations. De ce fait, ce sont ces éléments qui vont conférer à la structure son aspect caractéristique. En particulier, on trouve dans les structures une disposition en couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium) qui reflète la texture particulière de ces minéraux et de quelques autres qui sont leurs compagnons fréquents et qui d'ailleurs, en possèdent propriétés. Il s'agit de certains oxydes et hydroxydes [4]

### I.5.1 La couche tétraédrique :

Est formée d'un tétraèdre (Figure I.2 ) au sommet duquel quatre ions d'oxygène ( $O^{2-}$ ) enserrent un ion de silicium ( $Si^{4+}$ ), équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche contiguë d'oxygène. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å [4].

### I.5.2 La couche octaédrique :

Est formée d'un octaèdre (Figure I.2 ) au centre duquel un ion d'aluminium ( $Al^{3+}$ ) ou de magnésium ( $Mg^{2+}$ ) est équidistant aux six hydroxydes ( $OH^-$ ) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couche octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å[4].

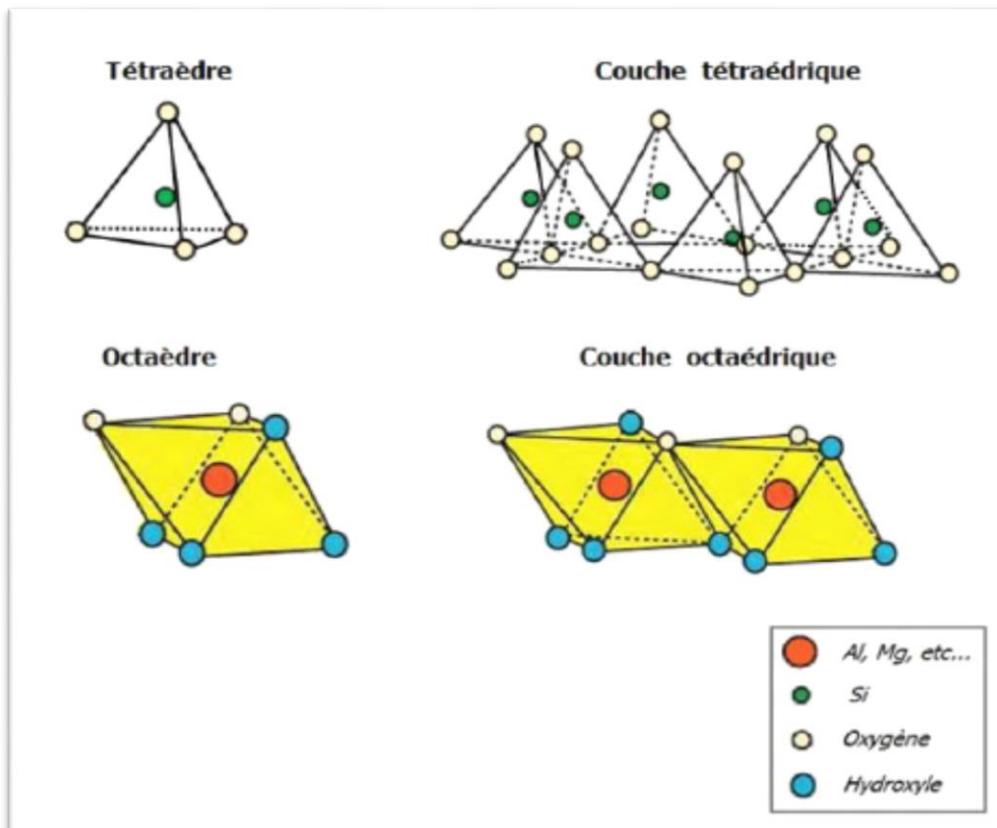
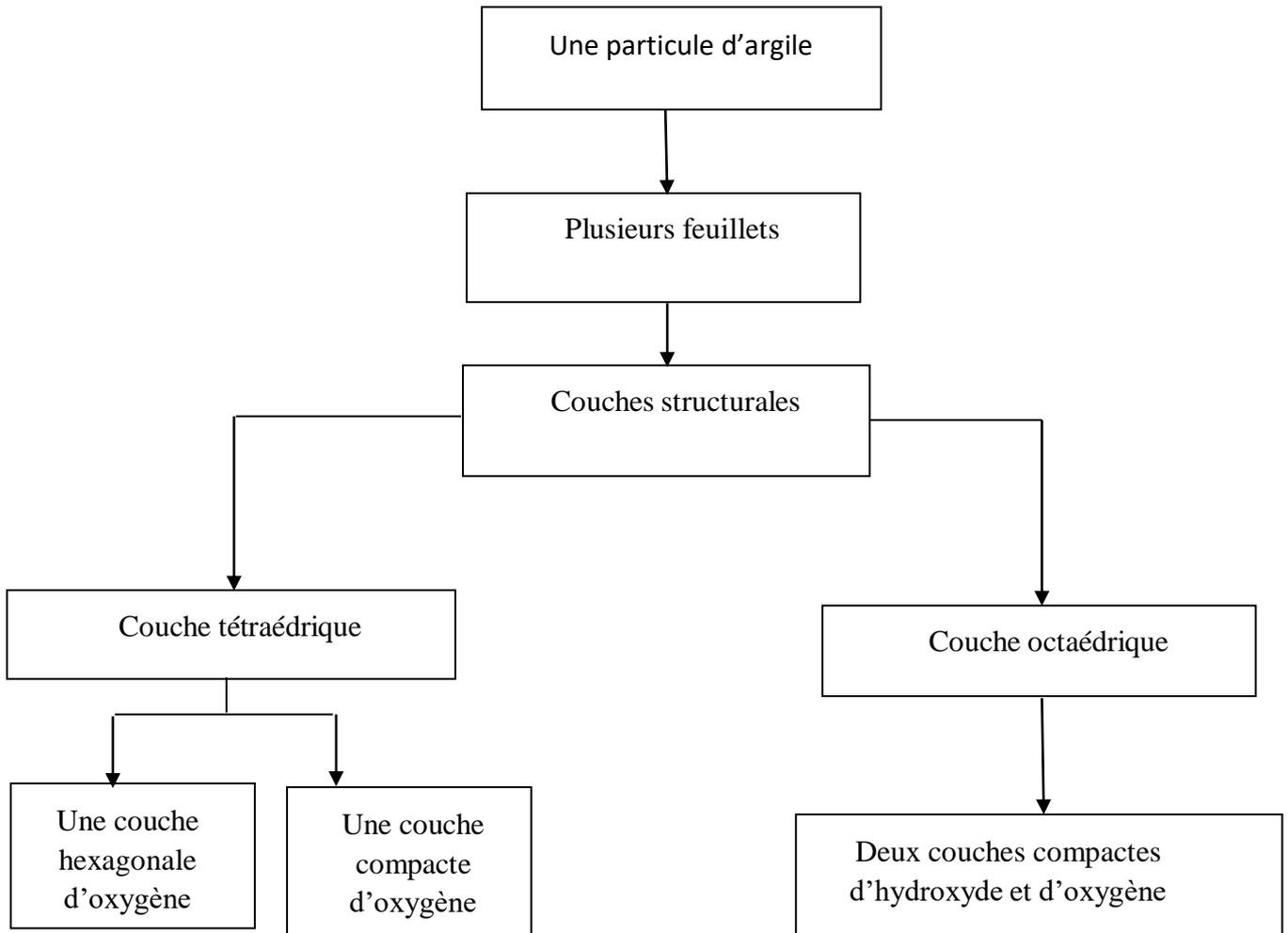


Figure I.2: Présentations de la structure des couches [4]



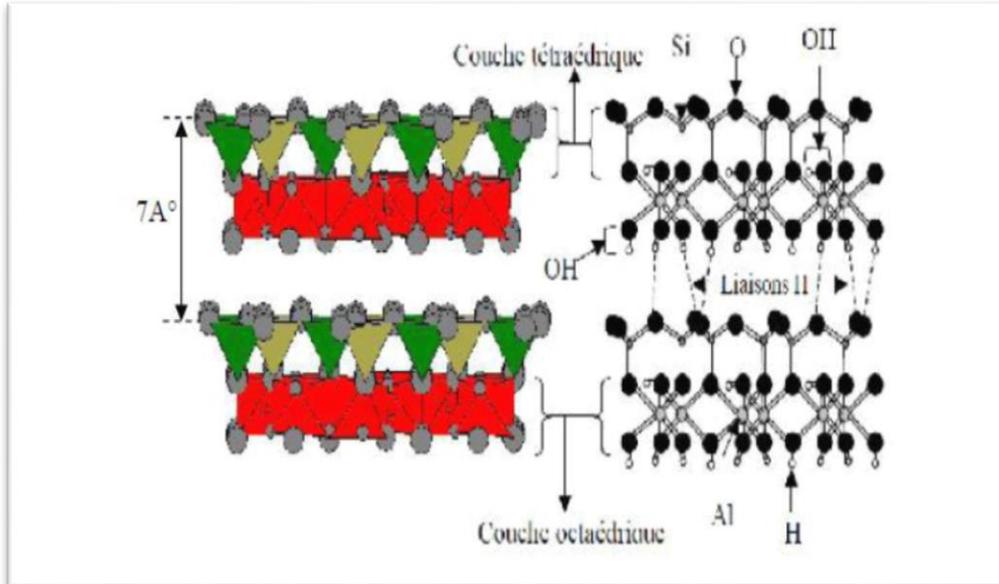
**Figure I.3 :** Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile. [5]

## I.6 Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) ont permis d'aboutir à une classification des argiles qui repose sur l'utilisation des critères suivants: structure et épaisseur des couches. On distingue ainsi 3 groupes:

**I.6.1 Minéraux de type 1/1 (T-O) :**

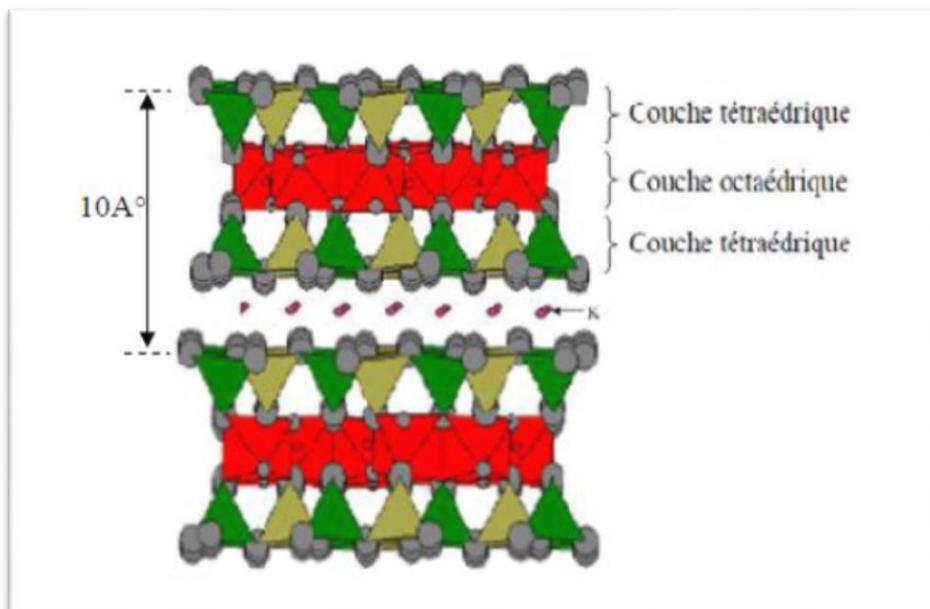
Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique, Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å, l'exemple le plus cité est la kaolinite. [6]



**Figure I.4 :** Structure d'un minéral de type TO [6].

**I.6.2 Minéraux de type 2/1 (T-O-T):**

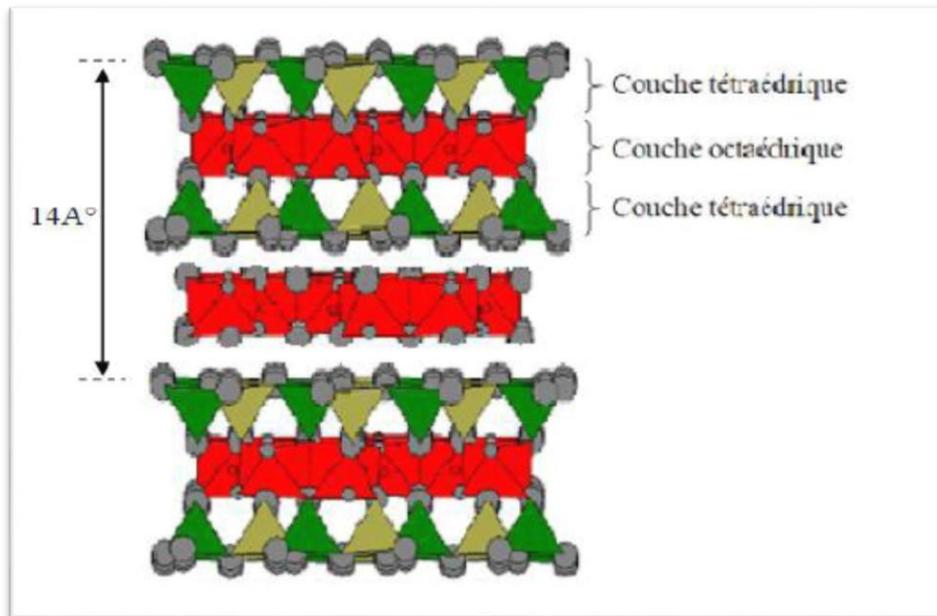
Cette structure comporte trois couches: deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique, Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. l'exemple le plus cité est les illites [6]



**Figure I.5 :** Structure d'un minéral de type TOT [6].

### I.6.3 Minéraux de type 2/1/1 (T-O-T-O) :

Cette famille est caractérisée par un feuillet à quatre couches (T,O,T,O) constitué en plus des trois couches de la série 2/1, par une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire ; les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille. Il est qualifié de T:O:T:O ou de type 2:1:1. L'épaisseur du feuillet est d'environ 14 Å. l'exemple le plus cité est les smectites. [6]



**Figure I .6:** Structure d'un minéral de type TOTO [6].

### I.7 Propriétés des argiles :

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes:

- Ils sont de petite taille, hautement réactifs chimiquement et physiquement et ont de très grandes surfaces de contact.
- Elles ont des propriétés chimiques d'un fluide hydratant.
- Fragiles, elles se cassent facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- On peut les cuire pour obtenir des céramiques. Parce qu'elles sont transformables,
- Elles sont miscibles à l'eau, (gonflent pour former une pâte).

- La présence des sels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules d'eau, cette sensibilité provoque des modification de la dilatation, de la contraction et de propriétés mécanique.
- Possédant une structure en feuillets et une charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions d'échange cationique [7].

**I.8 Utilisation des argiles**

Les argiles sont étudiées dans de nombreux domaines (figure I-7). Pour les géologues, elles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs civils s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants [8]. plus que cela peuvent être utilisées en dépollution soit comme adsorbant des polluants organiques et inorganiques (comme indiqué dans notre étude) , soit comme support pour la dégradation catalytique des polluants organiques. [8]

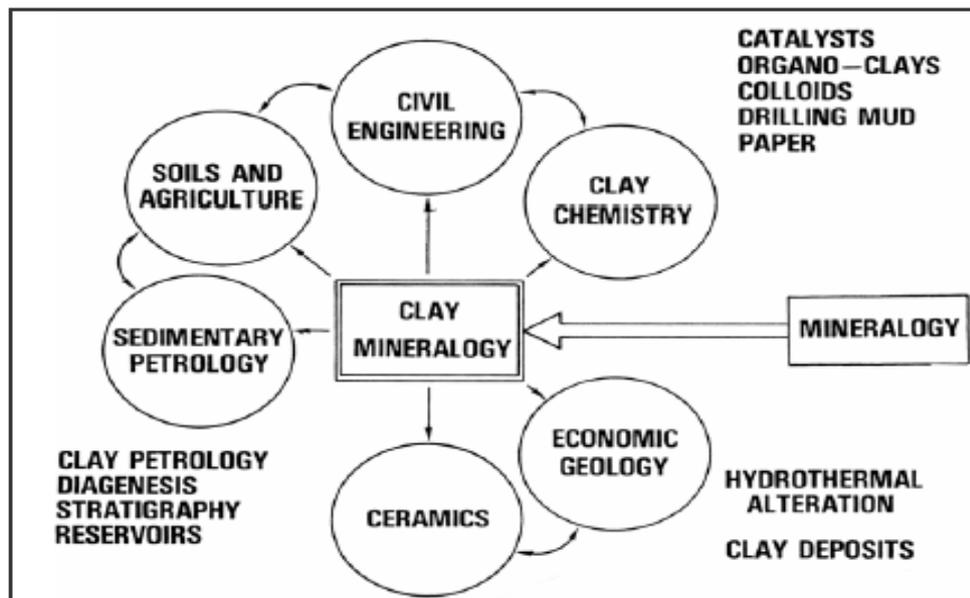


Figure I.7: Domaines d'études [8].

**Conclusion**

Le matériau argileux varie d'une région à l'autre Par ailleurs, Notre travail est focalisé sur 2 régions, la commune de sig a mascara et la commune d'Adrar. Certaines personnes se pose la question sur notre choix des régions , On peut conclure que ces régions se caractérise par un climat sec à grandes variations climatologiques de température, et se distingue aussi de point de vue géologique par des formations argileuses dominantes , plus que cela notre travail est en collaboration avec laboratoire qui se situe a Adrar .

## Références bibliographiques

- [1] A. BOUKERROUI, A. OURARI, M.S.COPPER (ii) ions removal from aqueous solution using entonite treated with ammonium chloride. American journal of physical chemistry 1(2012)
- [2] KOFFI LEON KONAN. interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. these de doctorat,(2006). universite limoges.
- [3][https://www.google.com/search?q=composition+g%C3%A9n%C3%A9rale+de+1%e2%80%99argile&source=lnms&tbm=isch&sa=x&ved=2ahukewjc7dqyl\\_j2ahvix4ukhxddd5iq\\_auoaxoecaeqaw&biw=1366&bih=625&dpr=1#imgsrc=rpcyi9pfxlfi2m](https://www.google.com/search?q=composition+g%C3%A9n%C3%A9rale+de+1%e2%80%99argile&source=lnms&tbm=isch&sa=x&ved=2ahukewjc7dqyl_j2ahvix4ukhxddd5iq_auoaxoecaeqaw&biw=1366&bih=625&dpr=1#imgsrc=rpcyi9pfxlfi2m)
- [4] minéralogie des argiles. structure et propriétés physico-chimique tome 2. editor henin, stephane (1910-2003). auteur - rautureau, michel. auteur - cailleraï.
- [5] M. HARRAT contribution a l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique étude sur site : unité maghreb céramique de touggourt (1) 31/ 01/ 2007.
- [6] C.HUANG , w.yi-fong, p.(2006). adsorption of a cationic dye (méthylène blue) onto spent activated clay, journal of hazardous materials 144 ,355–362
- [7] Y. BENTAHAR. caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application a l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. autre. comue universite cote d'azur (2015 - 2019); universite abdelmalek essaadi (tetouan, maroc), 2016. français. nnt : 2016azur4081
- [8] eslinger et peaver, clay minerals for petroleum geologists and engineers,ed. tulsá, (1988).

# **CHAPITRE II :**

## ***CARACTERISATION DES MATERIAUX ET ADSORPTION***

## Partie 1 : caractérisation des matériaux

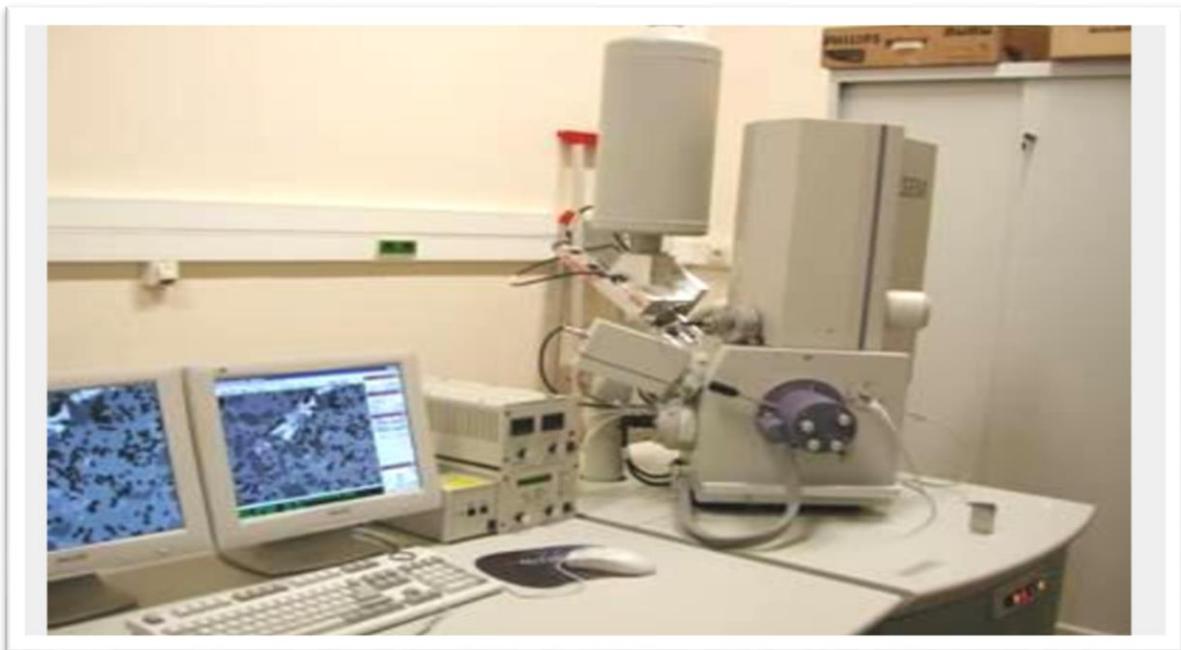
### II.1 INTRODUCTION

La caractérisation d'un matériau consiste à en analyser les propriétés. Elle s'effectue par des essais pouvant être normalisés, qui sont de plusieurs classes : mécaniques, physiques, chimiques et physico-chimiques.

Dans ce chapitre nous allons voir une étude théorique sur les méthodes de caractérisation.

#### II.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de Surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Cette technique a été utilisée pour étudier la morphologie des particules à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type Phillips XL30 EM. Il fournit des informations sur les caractéristiques Microstructurales d'un matériau, Ces caractéristiques peuvent prédire le comportement mécanique des matériaux. [1]



**Figure II.1** : Appareillage de Microscopie électronique à balayage (MEB) . [1]

### II.1.2 Analyses par diffractions des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés Selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des Rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle par Rapport au faisceau incident [2] par l'observation de raies à partir Des quelles peuvent être déterminées les distances réticulaires  $d_{hkl}$ , caractéristiques d'un Composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \quad (\text{II.1})$$

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident. ( $cm^{-1}$ )

$d_{hkl}$  : la distance réticulaire

$\theta$  : l'angle de Bragg

$n$  : ordre de diffraction (nombre entier)



**Figure II.2** : Appareillage de diffractions des rayons X (DRX) .[3]

### II.1.3 Spectroscopie Infra Rouge (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une technique rapide, économique, facile et non destructive. C'est une technique courante de caractérisation pour les argiles, elle permet entre autre de déterminer leurs structures à partir des vibrations de leurs réseaux. Elle est très sensible aux modifications de la structure d'argile résultant d'un traitement chimique, physique ou thermique. [4]

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0.8$  à  $2.5$  mm (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5$  à  $25$  mm (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000$  mm (ou  $\nu = 10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ )

### II.1.4 Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X:

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. [4]

### II.1.5 Teneur en carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> (NF P94-051) :

La teneur en carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> d'un sol est déterminée par attaque à l'acide chlorhydrique d'une certaine quantité de sol sec. La mesure de la quantité de gaz carbonique dégagé permet de calculer la masse de carbonate de calcium dissoute et donc la teneur en carbonates de calcium du sol CaCO<sub>3</sub>, exprimée en pourcentage de la masse de la phase solide du sol. [5]

La teneur en carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> est représentée par la formule suivante :

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{\text{Volume de gaz carbonique (CO}_2\text{) dégagé par 0,5g d'échantillon}}{\text{volume de gaz carbonique (CO}_2\text{) dégagé par 0,5 de CaCO}_3} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{La réaction qui se produit est de forme : CaCO}_3 + 2 \text{ HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \quad (\text{II.3})$$

### II.1.6 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie ATG/ATD (DLC)

L'analyse différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrie (ATD-ATG) sont deux techniques d'analyse thermique complémentaires. Utilisées simultanément, qui permet d'observer le comportement d'un matériau lors d'une montée en température. Cette technique met en évidence les changements d'états physico-chimiques qui se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques par mesure de différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte (ATD) et par suivi de sa masse (ATG). [6]

### II.1.7 Surface spécifique BET :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des Matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface Spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids D'adsorbant. [7]

La surface spécifique déterminée à partir de méthodes d'adsorption peut aussi être utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols et la capacité de rétention d'eau.

### II.1.8 Mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C)

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) permet de connaître le pouvoir fixateur du sol vis-à-vis des cations. Elle mesure le nombre total de sites disponibles pour l'échange de cations (sites chargés négativement sur le complexe adsorbant du sol). Plus la CEC sera élevée, plus les cations seront stockés par le sol. C'est le réservoir de fertilité d'un sol. C'est un paramètre assez stable dans le temps, très lié à la nature du sol. Elle résulte des charges négatives situées à la surface des argiles et des matières organiques. Elle est également dépendante du pH. Son unité est le milliéquivalent par 100 grammes (mEq/100 g) de sol ou le centimole de charge positive par kilogramme sachant que  $1 \text{ cmole}(+)/\text{kg} = 1 \text{ meq}/100\text{g}$ . [8]

### II.1.9 pH du point de charge zéro:

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Le caractère acide ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide et vice versa. Si le  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est positive Si le  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est négative [9].

### II.1.10 Granulométrie Laser :

La granulométrie par diffusion laser est une technique de mesure indirecte couramment utilisée pour déterminer la distribution de taille des matériaux granulaires pulvérulents. Le principe de la méthode est le suivant :

- l'unité optique du granulométrie enregistre l'image de la diffusion (diffraction, réflexion, réfraction) d'un rayonnement monochromatique par une suspension de particules.
- des images de diffusion sont calculées à partir d'un modèle de diffusion, en fonction de distributions granulométriques théoriques. [10]



**Figure II.3:** l'unité optique d'une granulométrie laser. [10]

## Partie 2 : le phénomène d'adsorption

### II.2 INTRODUCTION

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées [11].

#### II.2.1- Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz. Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [12], elle peut être physique ou chimique.

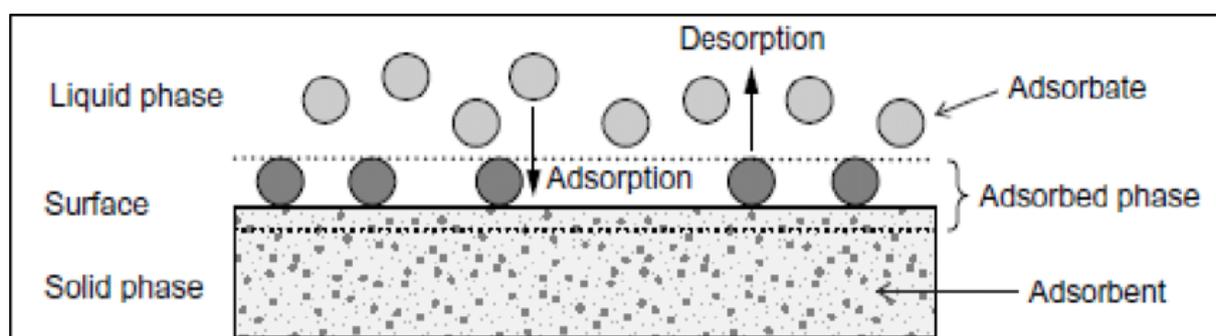


Figure II.4 : le phénomène d'adsorption [13].

### II.2.2- Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption: adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

#### *a) Adsorption Physique*

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 40 Kcal/mol [14], ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

#### *b) Adsorption Chimique*

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules, sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide[15]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 40 et 200Kcal/mol[16] ; la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption

### II.2.3 Différence entre Adsorption physique et Adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	inférieures à 40 Kcal /mol	40 et 200Kcal/mol
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Liaisons	Force de Vander Waals	Chimiques
Cinétique	Très rapide	Très lente
Desorption	Facile	Difficile
Energies d'activation	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu	Energie d'activation peut être mise en jeu dans le procédé
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Reversibility	Réversible	Irréversible

**Tableau II.1:** Différence entre Adsorption physique et Adsorption chimique

### II.2.4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. **Figure II.5** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

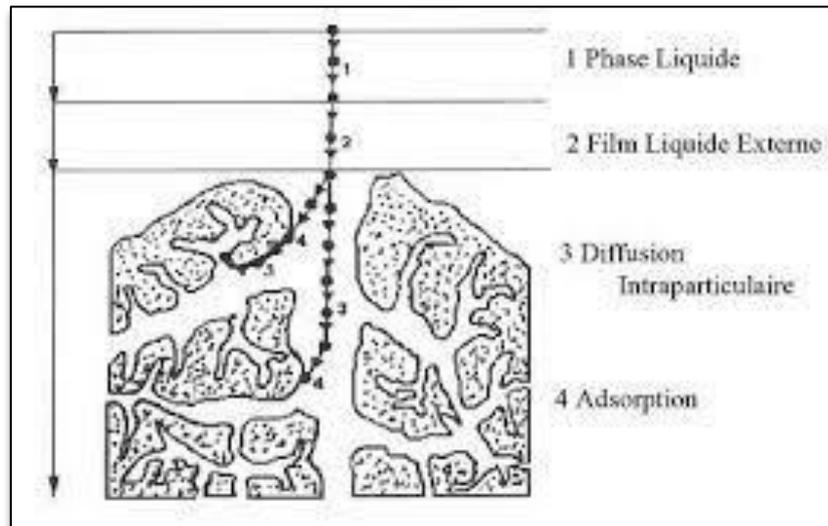


Figure II.5 : le mécanisme d'adsorption

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

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [17]

### II.2.5 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbât dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux sont cités ci-dessous

- **la température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature de molécules adsorbées [18].

- **Concentration**

On observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles.

- **La surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant une surface par unité de masse, elle est exprimée en (m<sup>2</sup>/g) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées .[19]

- **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. [20]

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. [20]

- **Le pH :**

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides[21].

## II.2.6 Isothermes d'adsorption :

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme .Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution [22]. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante .La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant ( $q_e$ ) est calculée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \times v \quad (\text{II.4})$$

Où :

$V$ : volume de la solution ( $L$ ).

$C_0$ : concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide ( $mg. l^{-1}$ )

$C_e$  : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre ( $mg. l^{-1}$ ).

$m$ : masse de l'adsorbant (g). Lorsqu'il s'agit d'un liquide adsorbé la relation devient comme suit :

$$q_e/q_m = f(C_e)T \quad (I. 2) \quad (Solide. Liquide) \quad (II.5)$$

$q_e$  : La quantité de soluté adsorbée ( $mg. g^{-1}$ )

$q_m$  : La quantité maximale de soluté adsorbée ( $mg. g^{-1}$ )

$C_e$  : Concentration massique de soluté ( $mg. l^{-1}$ ) [23]

### II.2.7 Les applications de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses :

- Catalyse hétérogène
- Séparation; purification et assèchement des gaz
- Chromatographie
- Mesure de l'aire des solides poreux et des poudres
- Dans les processus de clarification et décoloration des rejets textiles. [23]

## II.3 METAUX LOURDS

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, les métaux lourds. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques présentent toute fois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable. Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on retrouve : le plomb

### II.3.1. Le plomb

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement qui est présent partout dans l'environnement (dans les roches, le sol, l'eau et l'air), c'est un métal dense, gris bleuté mou, malléable et flexible de masse atomique  $207.21 \text{ g.mol}^{-1}$  et numéro atomique  $Z=82$ , sa conductivité électrique est faible, il appartient au groupe 14 du tableau périodique des éléments. Il possède 20 isotopes. [24]

#### II.3.1.1 Impact sur l'environnement

La plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère, une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb [25]

#### II.3.1.2 Effets du plomb sur la santé

L'OMS classe le plomb parmi les dix produits chimiques gravement préoccupants pour la santé publique qui appellent une action des États Membres pour protéger la santé des enfants et des adultes contre l'exposition au plomb [26].

Le plomb peut causer des dommages au système nerveux, il peut également endommager les reins, le foie et le système reproducteur, processus cellulaires de base et les fonctions cérébrales.

Les symptômes d'intoxication sont l'anémie, l'insomnie, des maux de tête, des étourdissements, de l'irritabilité, la faiblesse des muscles, des hallucinations et des dommages rénaux [27]

**II.3.1.3 Utilisation**

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie, avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle ; et pendant la révolution industrielle, le plomb a trouvé des applications dans l'agriculture, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles. [28]

**Conclusion**

Ce chapitre est le début d'une étude de toutes les propriétés des argiles en adsorption. La valorisation de ces matériaux locaux est devenue nécessaire avec une rentabilité intéressante.

Dans le chapitre suivant, un travail expérimental doit être mené dans le but d'améliorer les caractéristiques physique-chimiques et les propriétés d'adsorption de ces matériaux.

# **CHAPITRE III :**

## *Méthodes et résultats*

---

## Partie Expérimentale

Nous présentons dans ce chapitre, en premier lieu les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés sur notre travail. En deuxième lieu, les différentes techniques de caractérisations utilisées sont : MEB ; DRX, BET, ATG/ATD et (IRTF) ainsi que la Spectrophotométrie UV-Visible pour les mesures d'adsorption, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption en étudiant les effets de certains paramètres opératoires sur l'adsorption.

Et En dernier de ce chapitre, on va voir les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du plomb

### Les produits utilisez:

#### La diatomite

Dans notre thèse on s'intéresse à un matériau local appelé la diatomite qui se trouve en abondance en Algérie. La diatomite c'est une roche sédimentaire siliceuse, poreuse et friable formée entièrement ou presque de "squelettes" de diatomées.

- argile rouge (Adrar).
- Diatomite
- Eau distillée.
- Chlorure de sodium (Na Cl).
- Eau distillé

### Matériels utilisez:

- Bécher (1L).
- Erlenmeyer (1L).
- Verre de montre.
- Entonnoir Büchner.
- Fiole à vide
- barreau magnétique.

- Spatule.
- Papier filtre

### Appareillage

- Agitateur
- Etuve
- Spectromètre Infra rouge IR
- L'appareil BET « ASAP 2010 »
- diffractomètre de rayons X Phillips Xpert-pro
- MEB
- Spectrophotomètre UV visible « SPECORD 210»

### III.1 Mode opératoire

Pour préparer une solution chlorure de sodium 10 %. On pèse 10 g Na Cl poudre et on les dissout dans un litre d'eau distillée. Après, on pèse 14g d'argile rouge et 14g de la diatomite et on a rajouté à 350 ml de solution de chlorure de sodium NA CL dans 2 béchers différents, ensuite on agite, pendant 2 heures30 minutes à l'aide d'un agitateur.

Par la suite, les solutions sont séparées des solides par filtration sous vide et les laissé séché pendant une nuit. Après le séchage complet on pèse les quantités finales des produits et les deviser en parts égales pour faire une activation thermique.

L'activation thermique signifie mettre en évidence la chaleur résultant des transformations subies par les échantillons à différentes températures (30°C, 60°C, 90°C, 120°C) pendant 4 heures dans une étuve. Apres les mettre rapidement dans des tube bien fermé.

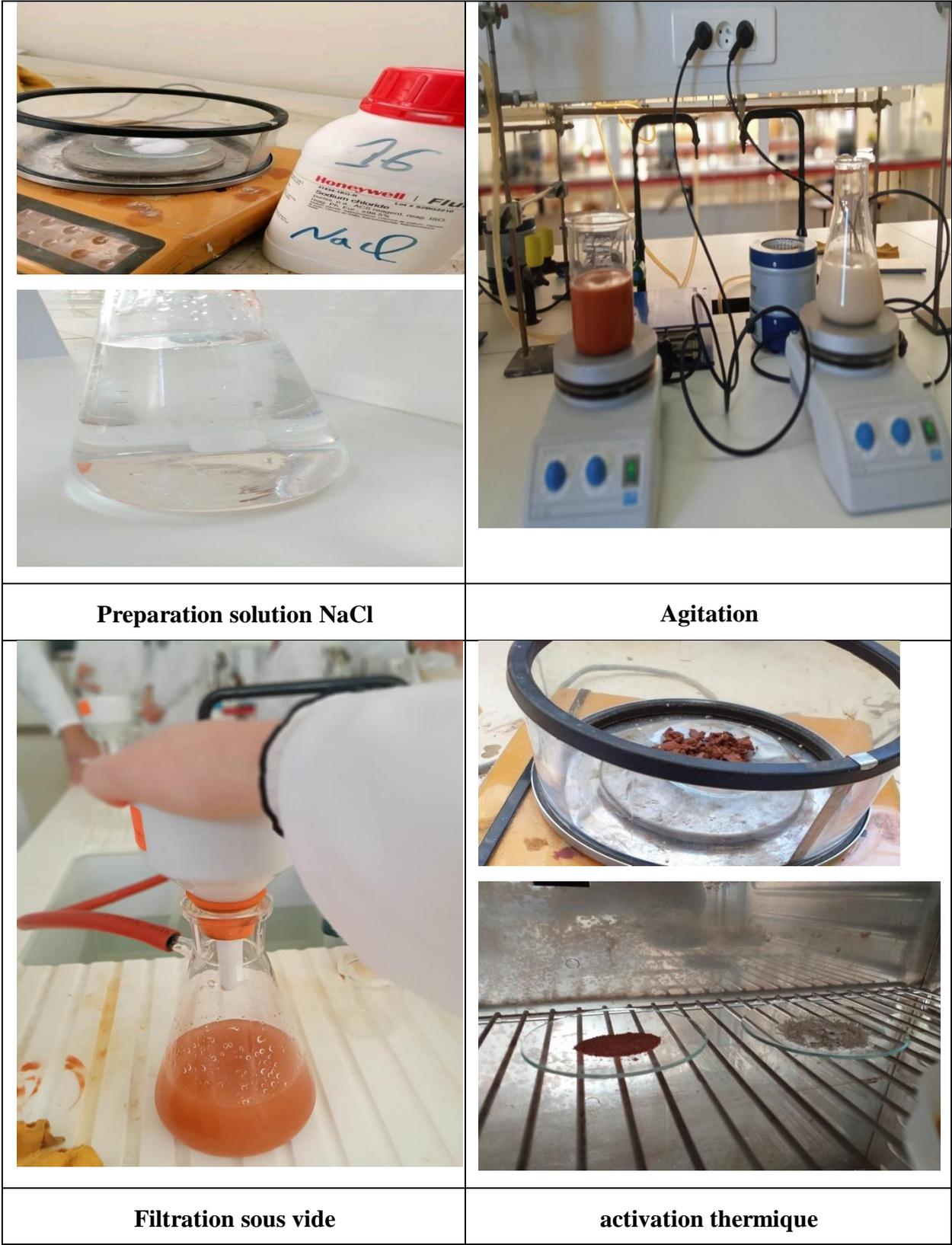


Figure III.1 : le protocole expérimentale

## III.2 Les méthodes de caractérisation

### III.2.1 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (IRTF)

#### Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre transformée de Fourier balayant le domaine de fréquence entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.2 :** Spectrophotomètre IR à transformée de Fourier.

#### Le protocole

l'analyse IR s'effectue sur des pastilles de KBR.

Tous d'abord Les échantillons doivent être bien séchés . La méthode de préparation consiste à broyer le mélange 0,0995 g « 99,5mg» de Kbr avec 0,0005g «0,5mg » d'échantillon avec mortier et pilon en Agathe . Ce mélange est comprimé sous pression réduite pour former une fin pastille , Une fois le mélange pastille est soumis directement a l'analyse IRTF.

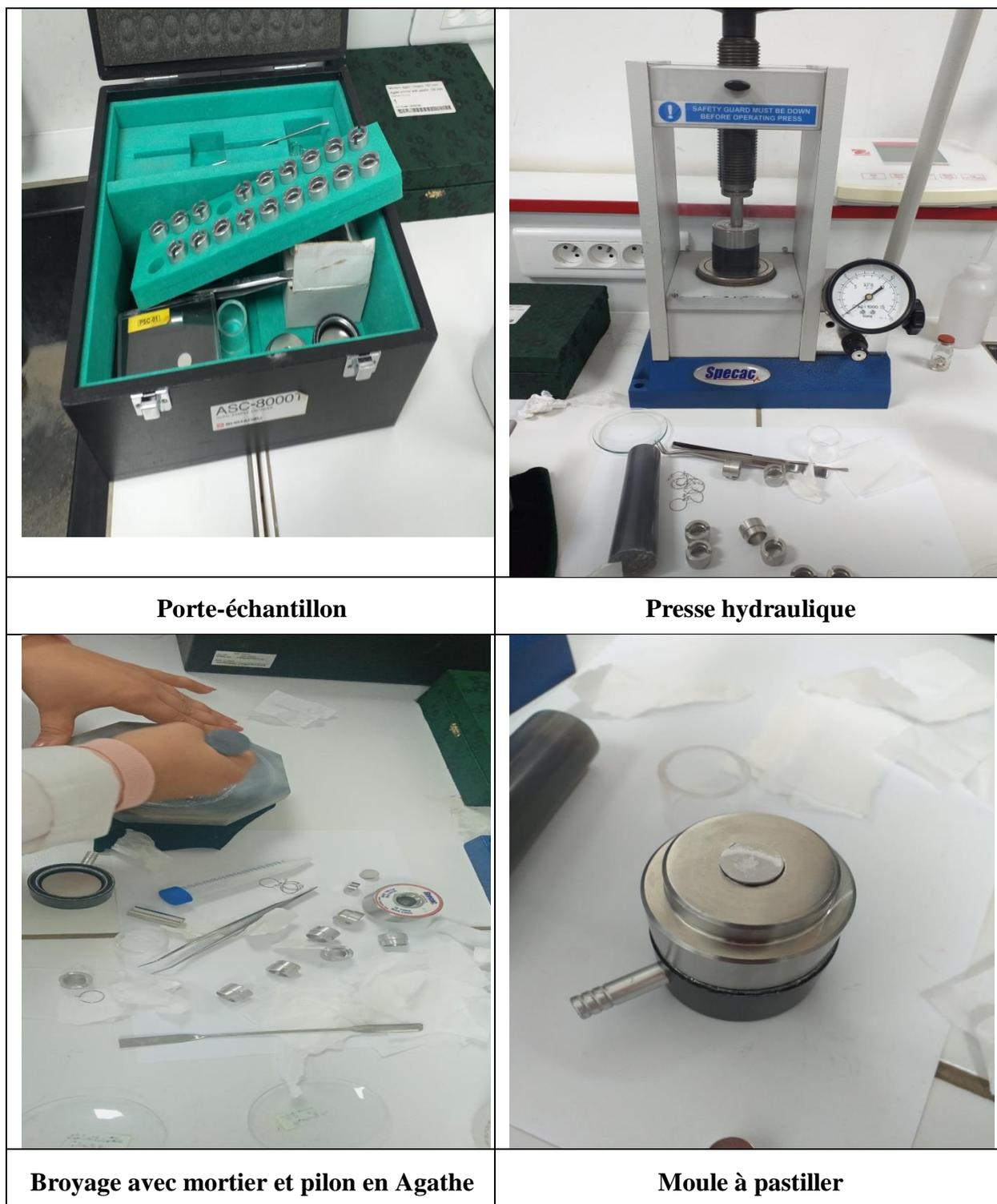
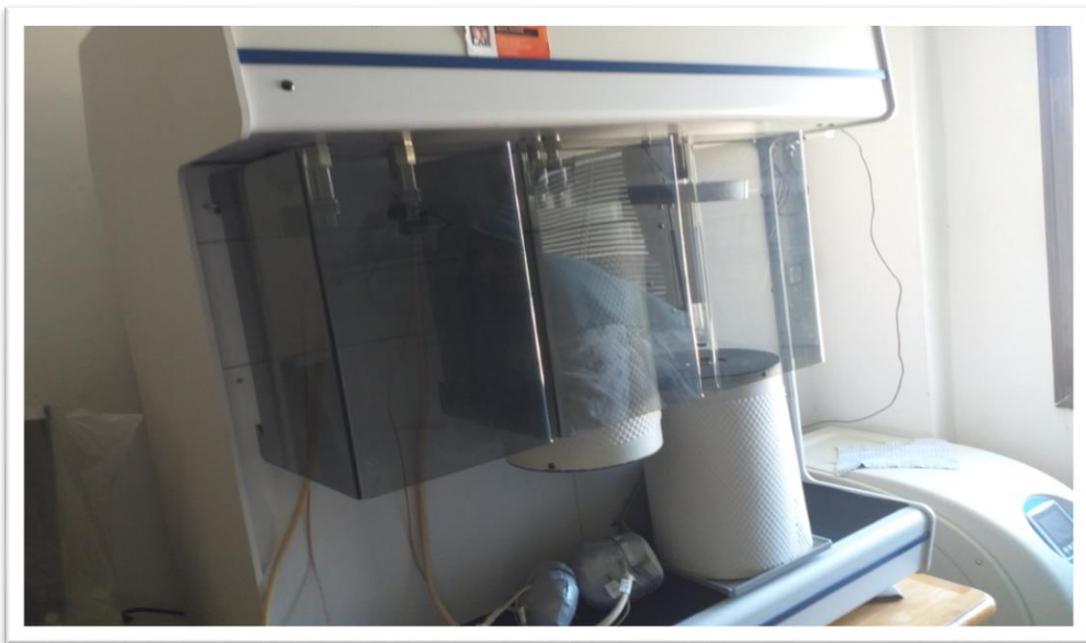


Figure III.3 : le protocole de IRTF

### III.2.2 Mesures surface (BET)

#### Principe

La surface spécifique des argiles permet notamment de déterminer, selon la théorie de BET (Brunauer, Emmet et Teller). C'est une méthode absolue qui prend en compte la surface du matériau accessible à l'azote. Elle permet déterminer des informations sur la distribution de pores correspond aux poudres et types d'isotherme. L'appareil BET utilisé dans ce travail est du type « ASAP 2010». (**figure III-4**)



**figure III-4:** L'appareil BET type « ASAP 2010».

### III.2.3 Analyses par diffractions des rayons X (DRX)

#### Principe

La diffraction des rayons X est une technique essentielle pour l'étude et l'identification des matériaux. Elle nous permet d'Identifier différentes phases minérales contenues dans deux matériaux (diatomite et argile rouge).

Les enregistrements des diagrammes de DRX ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre de rayons X Phillips Xpert-pro.

### III.2.4 Analyse thermique thermogravimétrique et différentielle ATG/ATD (DLC)

#### Principe

L'objectif de l'analyse thermique est de suivre l'évolution des matériaux au cours des traitements thermiques (transition de phase, changement d'état, de composition...).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la perte ou le gain de masse d'un échantillon.

L'analyse différentielle (ATD) mesure la transition exothermique et endothermique.



**Figure III.5** : l'appareil thermogravimétrique et différentielle ATG/ATD

### III.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

#### Principe

Un microscope électronique à balayage (ME) utilise un fin faisceau d'électrons tiré par un canon à électrons. Les lentilles électromagnétiques focalisent le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Grâce à des études de microscopie à balayage d'échantillons d'argile rouge et de diatomite, nous avons pu confirmer la nature des particules qui composent la phase argileuse à partir de leur morphologie et de leur taille.

### III.3 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

Le spectrophotomètre UV-Vis est un appareil équipé d'une source de lumière UV-Vis et d'une cellule photoélectrique.

Il permet de déterminer la proportion de lumière absorbée par la cuvette contenant l'échantillon par rapport à la cuvette de référence contenant le solvant (généralement l'eau).

Il est réalisée sur un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans le spectroscope, elle est irradiée par un rayonnement d'intensité  $I_0$ . Une partie de cette lumière incidente étiquetée  $I_0$  est absorbée par le milieu et le reste noté  $I$  est transmis. Par conséquent, l'intensité du rayonnement du réservoir ( $I$ ) est inférieure à l'intensité du rayonnement initial ( $I_0$ ).intervalle de ce travail 200nm -400nm.

La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de longueur  $l$  est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon l C. \quad (\text{III.1})$$

$A$  : absorbance(sans unité).

$\varepsilon$  =coefficient d'absorption molaire ( $\text{L.mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$ )

$l$ = largeur () de cuve en cm.

$C$ = concentration de la solution ( $\text{mol.L}^{-1}$  )



**Figure III.6** : Spectrophotomètre UV visible type «SPECORD210.»

### III.3.1 Préparation de la solution mère d'acétate de plomb

La solution mère d'acétate de plomb est préparée à raison de 1000ppm. En faisant dissoudre 1g d'acétate de plomb ( $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ) dans un litre d'eau distillée. A l'aide d'un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène transparente.



**Figure III.7:** la solution mère d'acétate de plomb

### III.3.2 Préparation des solutions diluées :

A partir de cette solution mère on prépare des solutions filles à des concentrations variées : 10ppm, 25ppm, 50ppm, 100ppm, 150ppm, 200ppm, 250ppm. Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

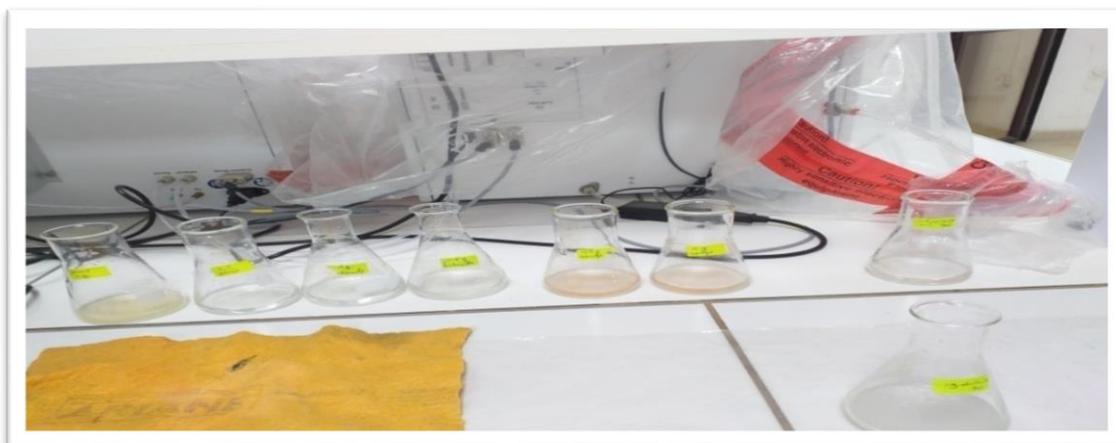
$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (III.2)$$

**C<sub>1</sub>** : Concentration de la solution mère (mol/l).

**C<sub>2</sub>** : Concentration de la solution fille.

**V<sub>1</sub>** : Volume de la solution mère à prélever.

**V<sub>2</sub>** : Volume de la solution fille.



**Figure III.8:** les solutions diluées (solutions filles)

### III.4 Résultats et discussion

#### III.4.1 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (IRTF)

- ✓ L'analyse des ces spectres montre les principales bandes des modes de vibration des différents groupements fonctionnels de la diatomite avant et après le traitement thermique (120°C) .

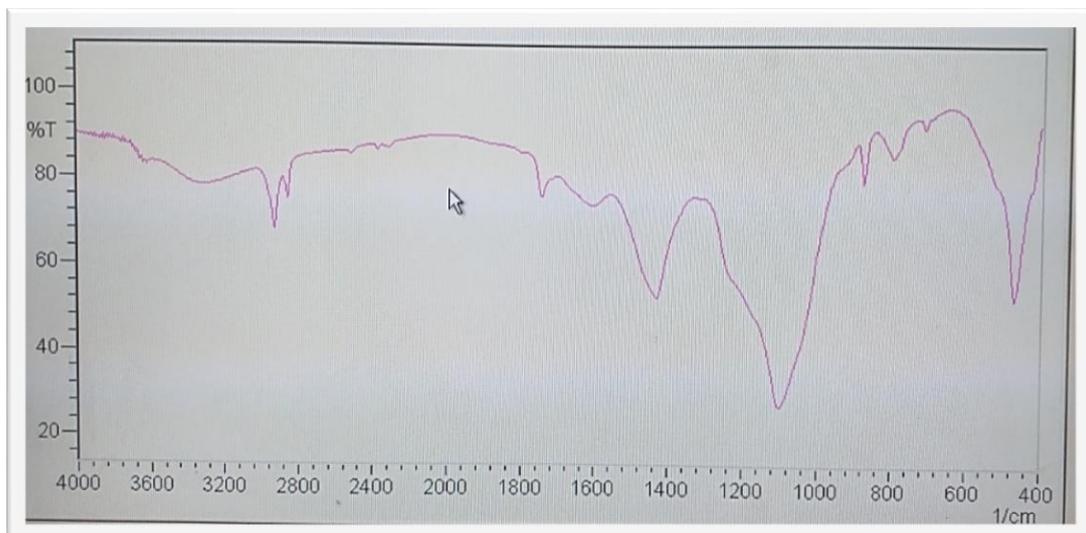


Figure III.9 : spectre IR de diatomite avant le traitement.

#### La diatomite avant le traitement :

**800 cm<sup>-1</sup>:** On observe des vibrations angulaires du groupement Al-O-H ,une bande à 848 cm<sup>-1</sup>

Attribuée à la présence d'aluminium en position tétraédrique.

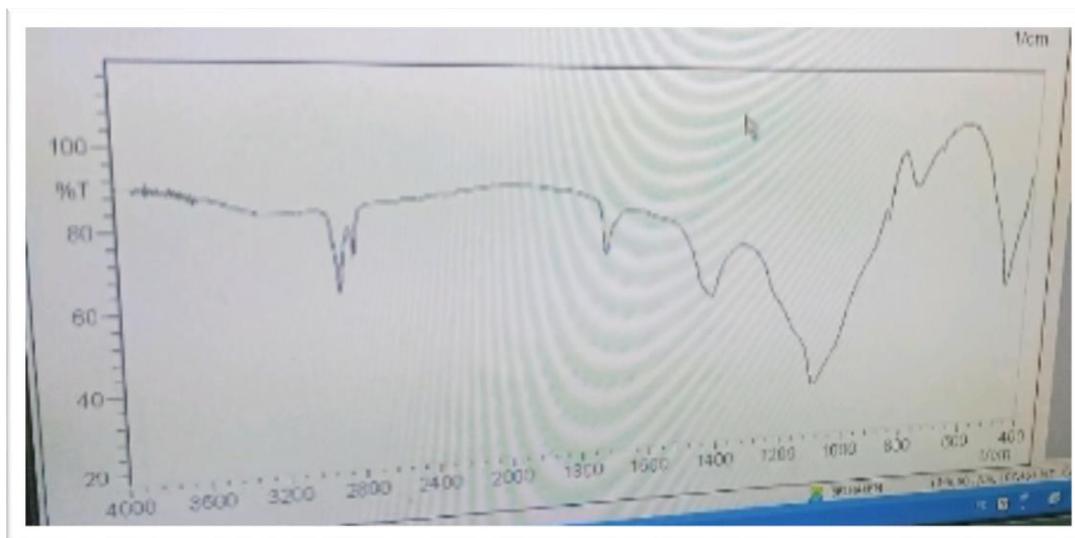
**1000-1200 cm<sup>-1</sup> :** bande large intense située entre **1000-1200** cm<sup>-1</sup> et centrée vers 1100cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

**1400 cm<sup>-1</sup> 1600 cm<sup>-1</sup> :** une bande est attribuée aux vibrations C-O soit alcool ou bien un acide.

**1600 cm<sup>-1</sup> 1650 cm<sup>-1</sup> :** une faible bande correspond aux vibrations liaisons C=C alcènes

**1800 cm<sup>-1</sup>:** une bande est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau adsorbées entre les feuillets .

**2800-3200 cm<sup>-1</sup>**: 2 bandes correspondent aux vibrations de Liaison C-H dans la diatomite.



**Figure III.10** : spectre IR de la diatomite après le traitement thermique (120°C).

### Diatomite 120°C :

**400 cm<sup>-1</sup> - 500 cm<sup>-1</sup>** : la bande de vibration de cette liaison Si-O-MVI (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédriques) apparaissent dans l'intervalle 400-450 cm<sup>-1</sup>.

**1000-1200 cm<sup>-1</sup>** : bande intense située entre **1000-1200** cm<sup>-1</sup> et centrée vers 1100cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

**1400 cm<sup>-1</sup> 1600 cm<sup>-1</sup>** : une bande forte est attribuée aux vibrations C-O soit alcool ou bien un acide.

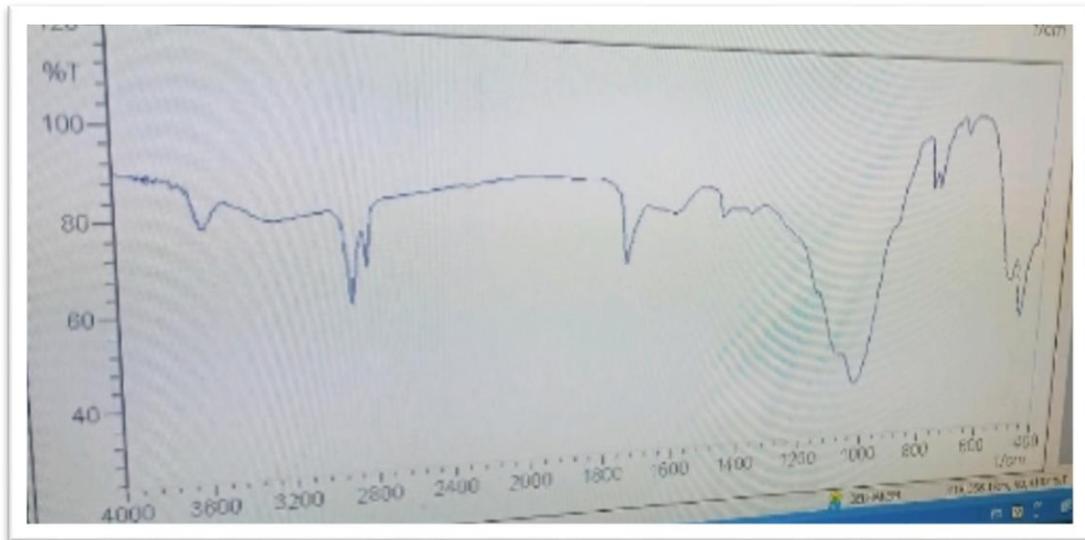
**1800 cm<sup>-1</sup>**: une bande est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau adsorbées entre les feuillets .

**2800-3200 cm<sup>-1</sup>**: 2 bandes correspondent aux vibrations de Liaison C-H dans la diatomite.

on constate la disparition des faibles bandes caractérisant la calcite à 2400cm<sup>-1</sup> dans le cas de l'argile traitée. Le traitement conduit à un petit changement au niveau à **800 cm<sup>-1</sup>** correspond aux vibrations angulaires du groupement Al-O-H.

Ce changement peut être attribué à la dissolution partielle des cations en position octaédrique et à la formation de silice amorphe.

- ✓ L'analyse des ces spectres montre les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels de l'argile rouge avant et après le traitement thermique (120°C) :



**Figure III.11** : spectre IR de l'argile rouge avant le traitement.

### **l'argile rouge avant le traitement :**

**400 et 600 cm<sup>-1</sup>** : L'ensemble des pics correspond aux déformations angulaires des liaisons Si-O-M (M= Al, Mg, Fe, Li).

**600 cm<sup>-1</sup> - 800 cm<sup>-1</sup>**: les bandes attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-AL, Si-O-Al / Al-OH-Mg, Si-O-Mg et Mg-OH aux alentours de 710 cm<sup>-1</sup>

**1000 cm<sup>-1</sup>**: une bande large intense correspond aux vibrations d'allongement de la liaison SiO<sub>2</sub>. elle caractérise la silice libre cristallisée (quartz), Dans l'argile rouge

**1600-1800 cm<sup>-1</sup>**: une bande centrée vers 1700 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau adsorbées entre les feuillets .

**2800-3200 cm<sup>-1</sup>**: 2 bandes correspond aux vibrations liaison est de Liaison C-H dans l'argile.

**3600-4000 cm<sup>-1</sup>**: la bande d'adsorption représentant les vibrations de valence OH liées a l'aluminium structurale . OH libre

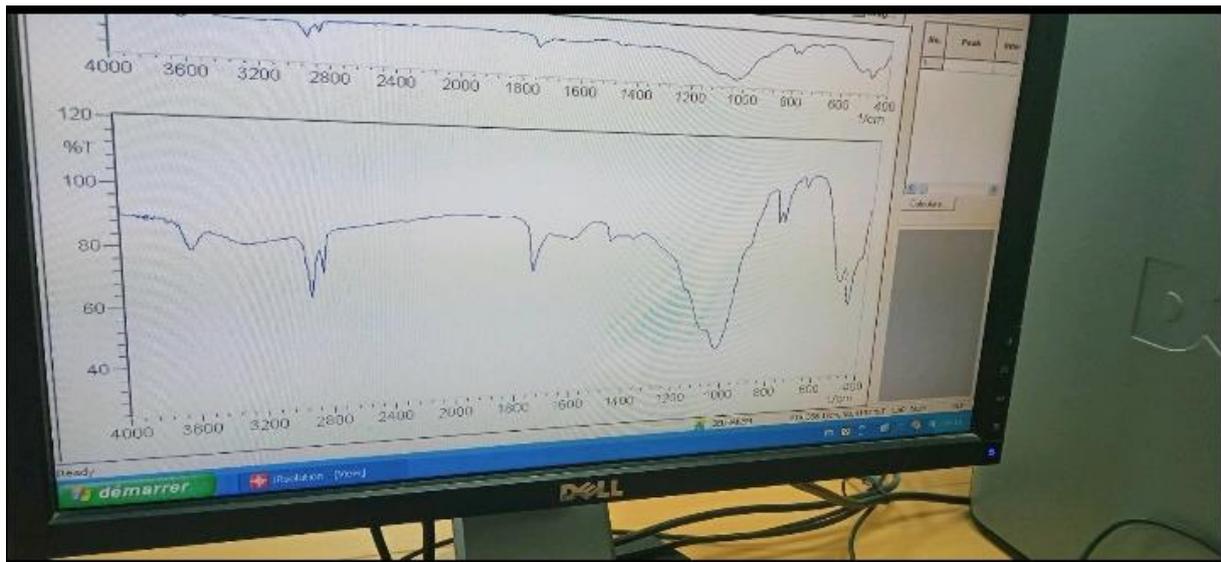


Figure III.12 : spectre IR de l'argile rouge après le traitement thermique (120°C).

### **l'argile rouge (120°C) :**

**400-600 cm<sup>-1</sup>:** les 2 pics entre 600 et 400 cm<sup>-1</sup> correspondent aux déformations angulaires des liaisons Si-O-M (M= Al, Mg, Fe, Li).

**600-800 cm<sup>-1</sup>:** ensembles des pics attribués respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al, Si-O-Al / Al-OH-Mg, Si-O-Mg et Mg-OH .

**1000 cm<sup>-1</sup>:** une bande intense correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile.

**1400 cm<sup>-1</sup> 1600 cm<sup>-1</sup> :** une faible bande est attribuée aux vibrations C-O soit alcool ou bien un acide.

**1600-1800 cm<sup>-1</sup>:** la bande qui s'étale entre ce intervalle est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

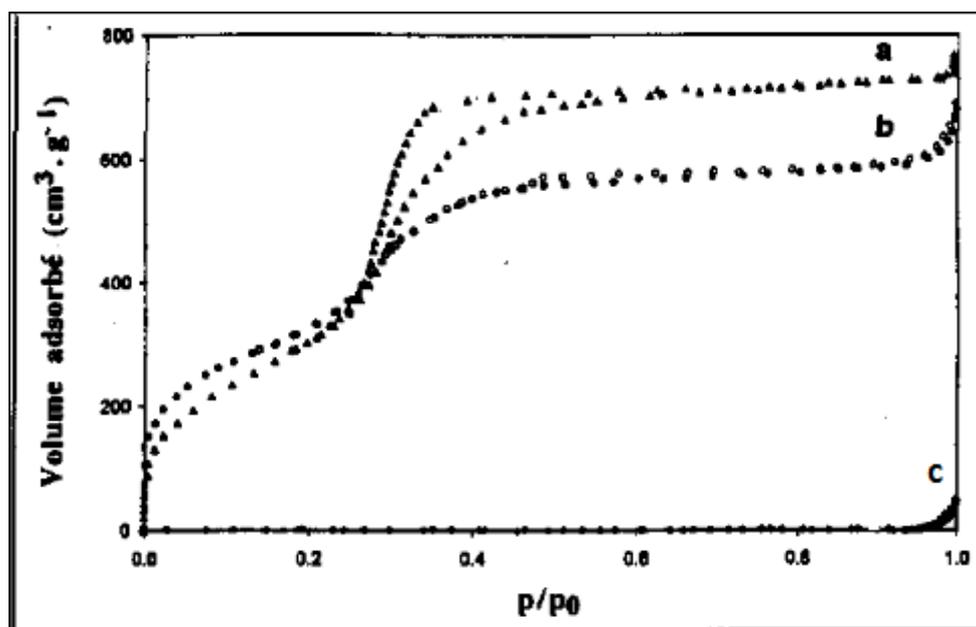
**2800-3200 cm<sup>-1</sup>:** 2 bandes correspondent aux vibrations liaison est de Liaison C-H dans l'argile rouge . oH

**3600 et 4000 cm<sup>-1</sup>:** bande d'adsorption représentant les vibrations de valence OH liées à l'aluminium structurale .

Le traitement conduit à une apparence une faible bande au niveau de l'intervalle 1400 cm<sup>-1</sup> 1600 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations C-O soit alcool ou bien un acide. Ce changement peut être attribué à la dissolution partielle des cations en position octaédrique et à la formation de silice amorphe

### III.4.2 Mesures surface (BET)

L'isotherme d'adsorption - désorption de l'azote enregistrée sur l'argile rouge est donnée sur la Figure. **Figure III.13**



**Figure III.13** : L'isotherme d'adsorption - désorption de l'azote enregistrée sur l'argile rouge

D'après cet isotherme on remarque que : L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote est de type IV, ce qui montre 2 courbes différents (avant et après le traitement thermique) .la courbe B avant le traitement correspond à la condensation capillaire de l'azote dans les mésopores présentant des tailles de pores dans la gamme de 20 – 100 Å , Et la courbe A est obtenue après le traitement lorsque l'adsorbant contient des pores appelés micropores dans le domaine des rayons de pores compris entre 0 et 20 Å.

A propos la courbe C correspond a la diatomite ceci peut être de erreur dans manipulation.

- Surface spécifique de notre produit , Avec :

A: Argile rouge traitée ( après le traitement thermique)

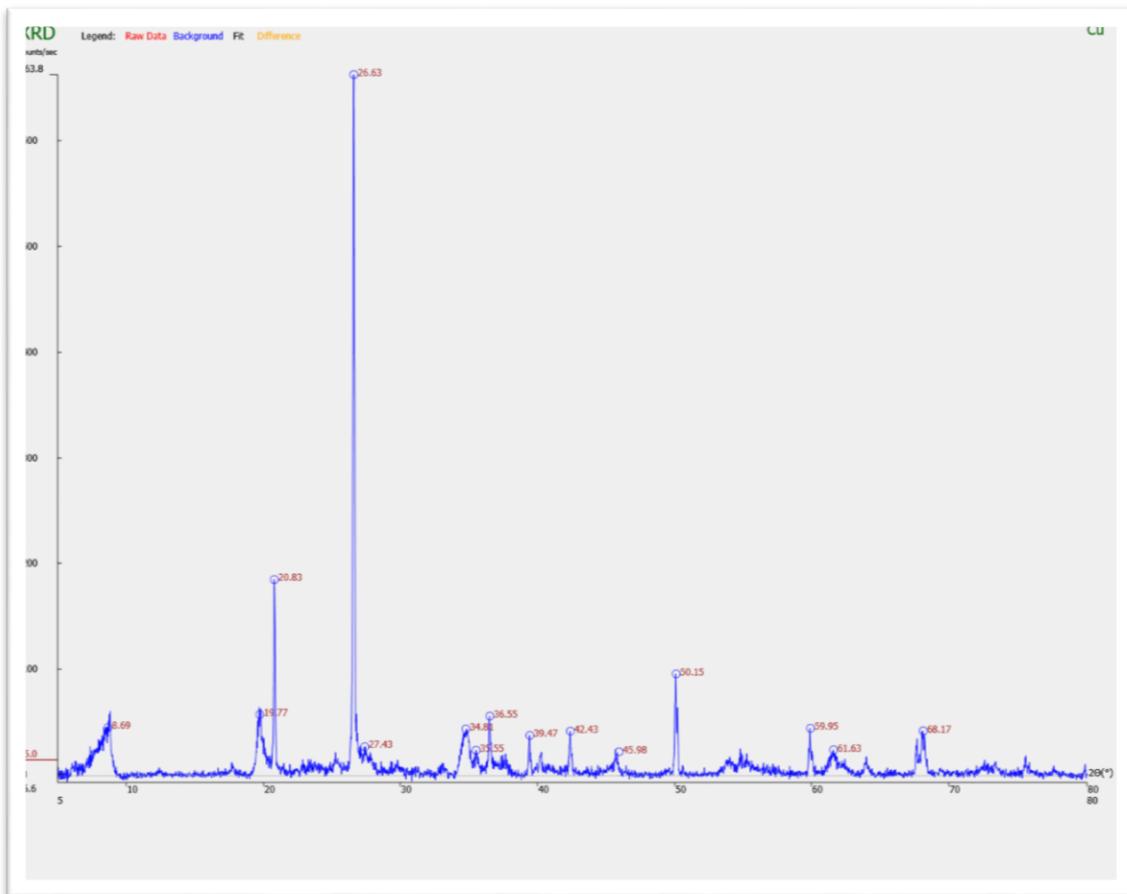
B: Argile rouge brute ( avant le traitement thermique)

C: diatomite

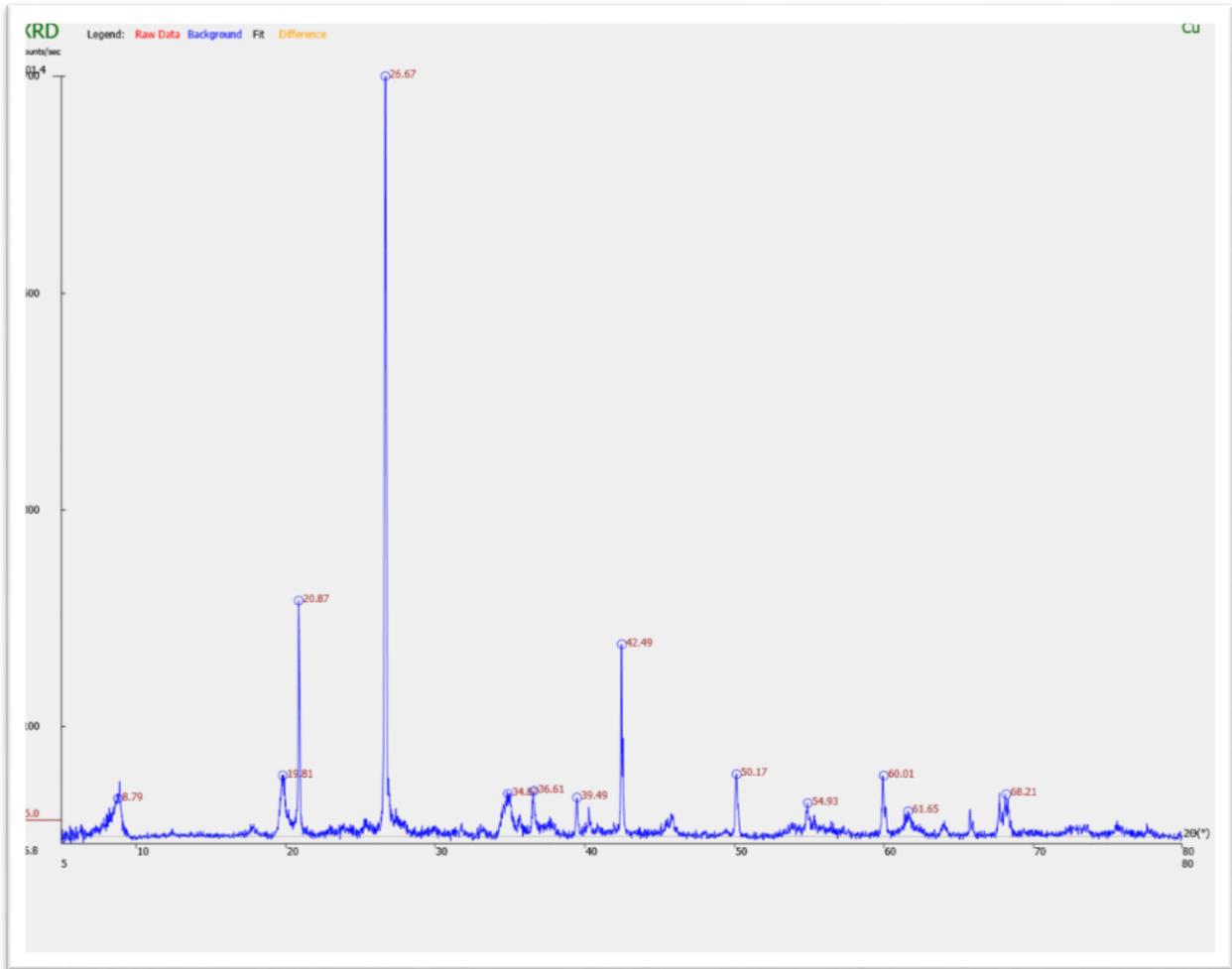
### III.4.3 Analyses par diffractions des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des argiles précurseurs argile rouge et la diatomite ( avant et après le traitement thermique) présentés sur les figures révèlent la présence des minéraux argileux et des phases cristallines essentiellement sous forme  $2\theta$ .

Les diffractogrammes RX de l'argile rouge est illustrés par les Figure III.14, Figure III.15.



**Figure III.14:** le diffractogrammes DRX de l'argile rouge avant le traitement.

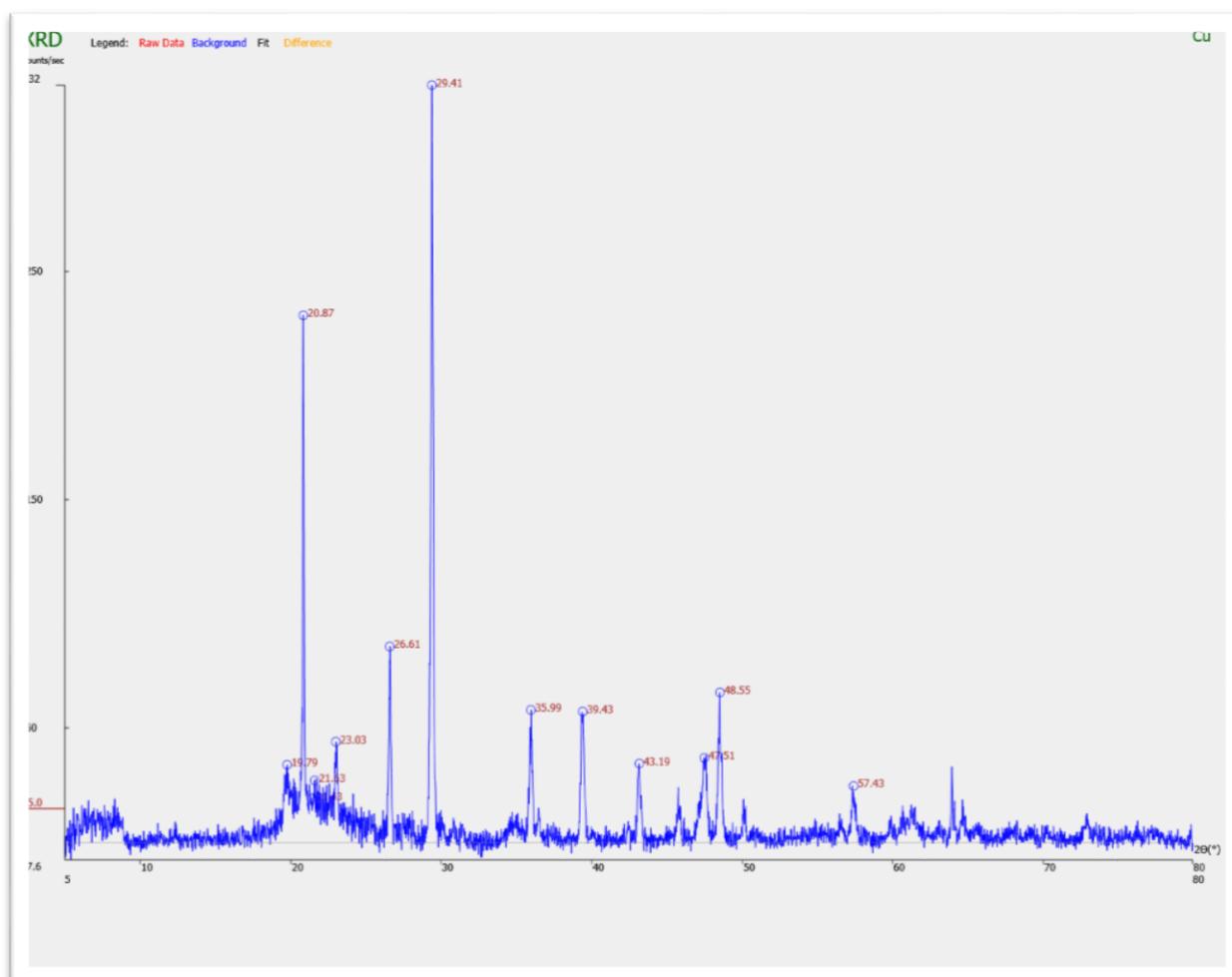


**Figure III.15:** le diffractogrammes DRX de l'argile rouge après le traitement.

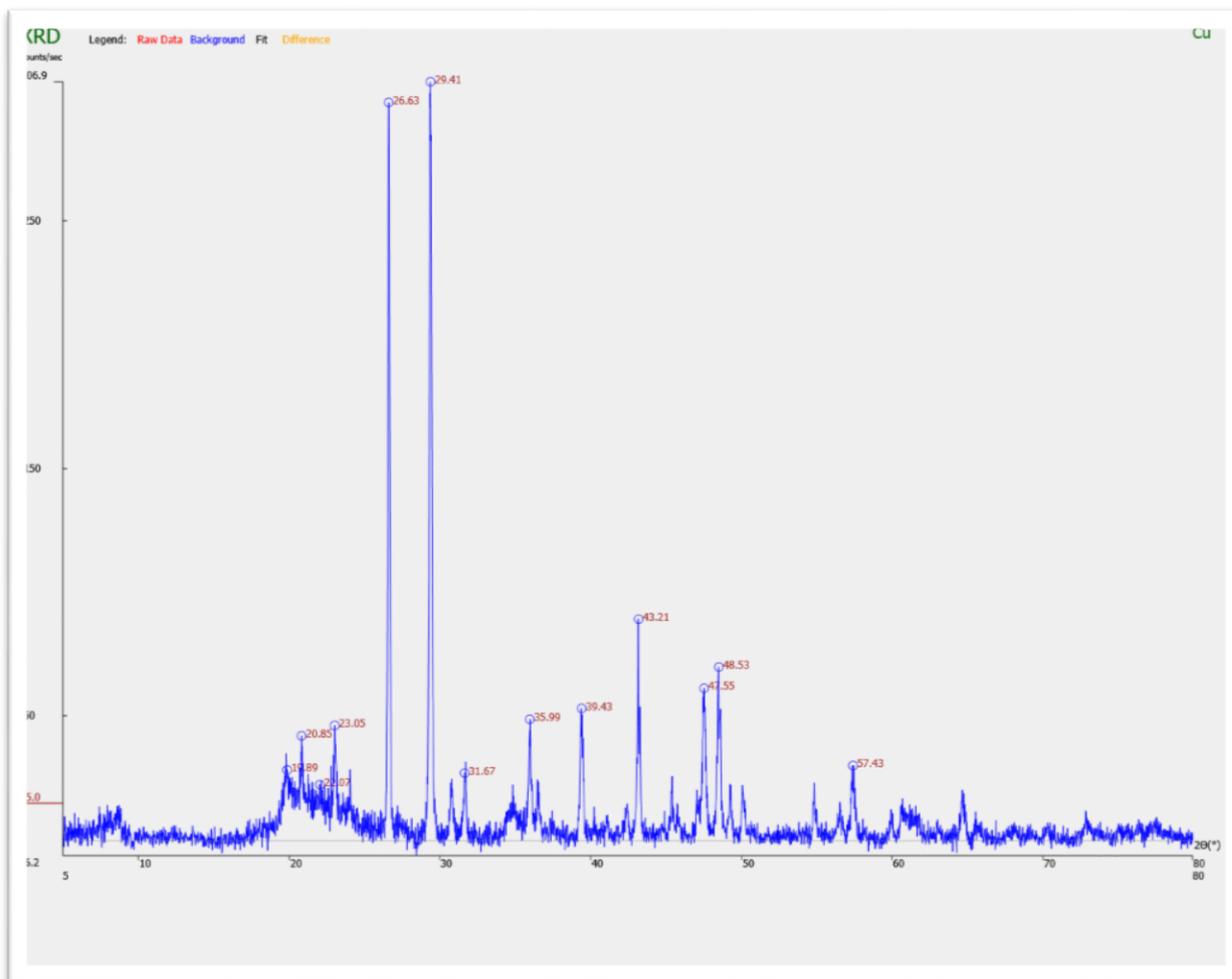
Les figures III.14 et III.15 représentent l'examen du diffractogramme des argiles rouges respectivement brute et traitée.

A propos l'argile rouge, Nous avons pas observé de différence importante les spectres DRX Et cette différence était dans les valeurs de  $2\theta$  ( $0,04 \text{ \AA}$  entre eux ) où toutes ces valeurs sont dans le diffractogramme d'argile brute était obtenue dans diffractogramme d'argile traitée avec un pic qui est un peu plus intense vers  $42,50 \text{ \AA}$ .

Les diffractogrammes RX de la diatomite est illustrés par les Figure III.16, Figure III.17



**Figure III.16:** le diffractogrammes DRX de la diatomite avant le traitement.



**Figure III.17:** le diffractogrammes DRX de la diatomite après le traitement.

Les Figures montrent que les principaux pics de l'échantillon de diatomite correspondent aux différents minéraux formant cette diatomite. Il est clair que le diffractogramme RX de la diatomite traitée thermiquement est un peu différent de celui de la diatomite brute, Il est également noté que un pic est diminué d'intensité vers 20,87 Å et un autre pic est augmenté d'intensité remarquablement vers 26,63 Å. En effet, Nous n'avons pas observé de différence importante dans les spectres DRX dans la plupart des pics

III.4.4 Analyse thermique thermogravimétrique et différentielle ATG/ATD (DLC)

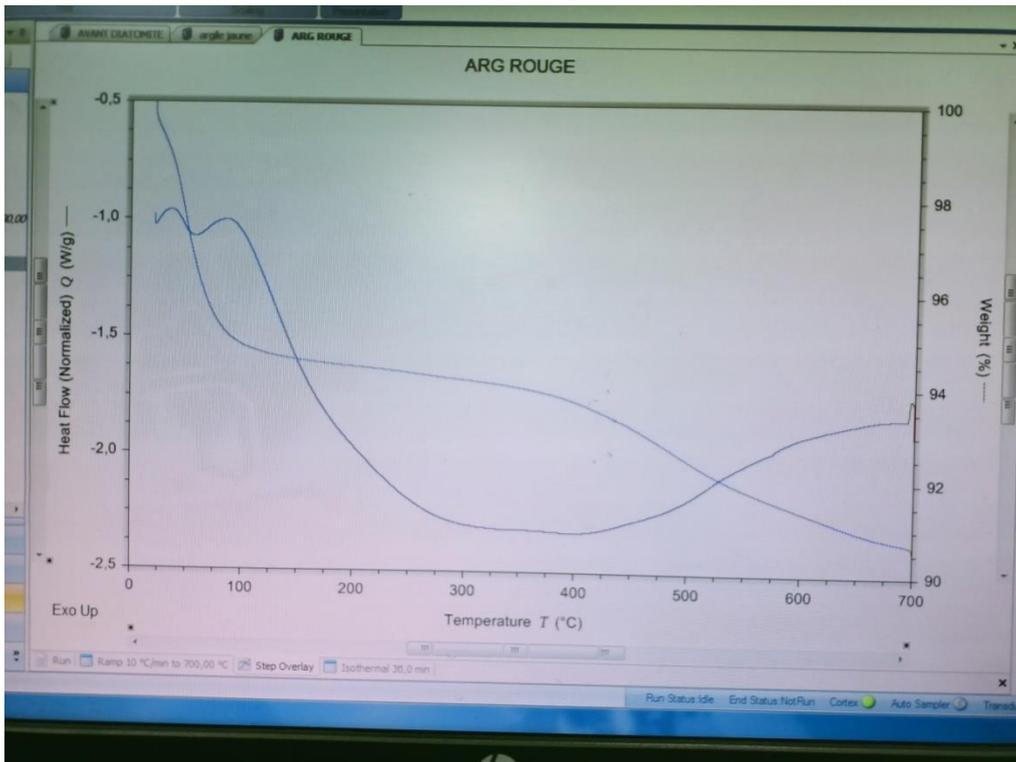


Figure III.18: Courbes thermogravimétriques et différentielle d'argile rouge.

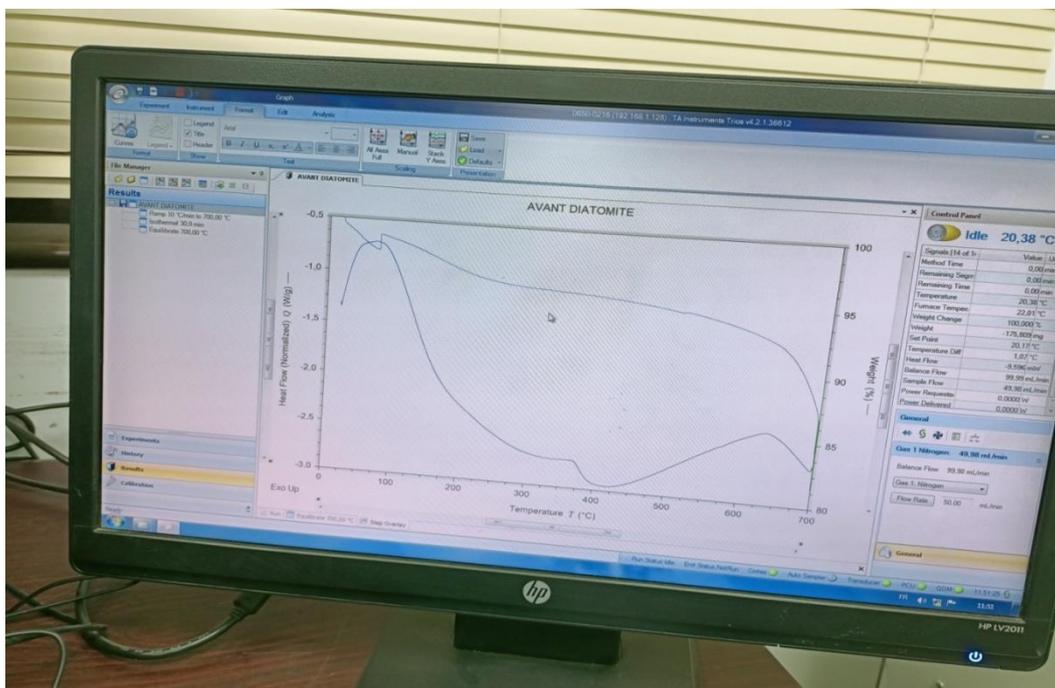


Figure III.19: Courbes thermogravimétriques et différentielle diatomite.

### **Analyse thermique thermogravimétrique ATG**

La courbe de ATG de l'argile rouge et la diatomite présente deux pertes en poids, l'une à une température de 80°C à 100°C, correspond au départ de l'eau hygroscopique, est liée à la finesse des grains et de degré, cette étape de déshydratation ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit d'eau physiosorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile. Une autre perte importante entre 500°C et 650°C, due à la déshydroxylation des hydroxyles de structure.

### **Analyse thermique différentielle ATD (DLC):**

Le premier pic exothermique se situe vers 100°C correspond au départ de l'eau interfoliaire.

Le second pic endothermique s'étale entre 300°C et 400°C est attribuée au départ de l'eau de constitution.

A 650°C on remarque la présence d'un phénomène exothermique qui signifie la destruction ou réorganisation d'un réseau cristallin.

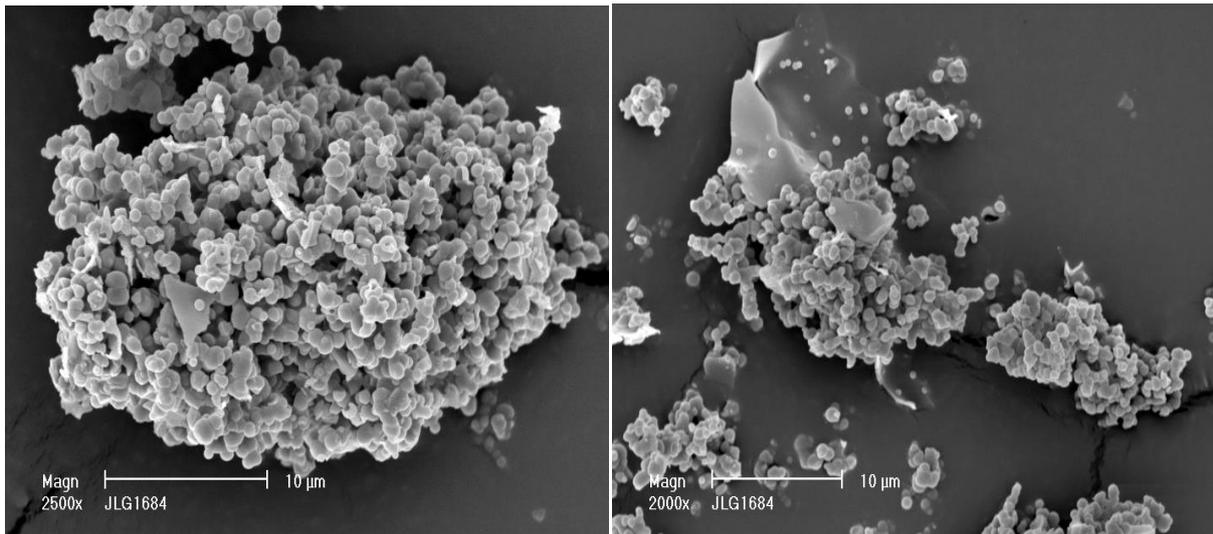
L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution du poids d'un échantillon soumis à un programme de température (dynamique ou isotherme) et maintenu sous une atmosphère donnée (oxydante, inerte, hydratante...)

L'analyse thermogravimétrique des échantillons a montré deux pertes de poids, une à basse température, qui était de l'eau physiosorbée. Les autres pertes de poids sont plus importantes à haute température en raison de la déshydroxylation des hydroxyles des structures.

### **III.4.5 Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

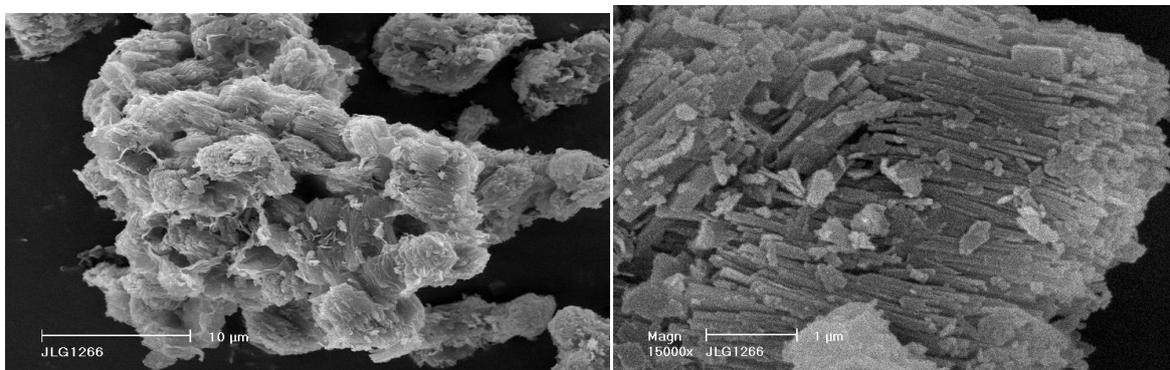
Le traitement thermique a provoqué quelques modifications, on observe au microscope électronique à balayage (MEB) que les particules de l'argile sont collées entre elles et se présentent sous forme d'un seul bloc.

Après le traitement thermique, on remarque qu'il y a eu une déformation de l'ensemble et une dispersion des particules. Ce qui veut dire que la structure a été détruite, c'est ce qui a été constaté en DRX.



**Figure III.20:** Images du MEB d'argile rouge avant et après le traitement

l'analyse de MEB des matériaux nous confirme ce qui est constaté en DRX, c'est-à-dire qu'il y'a une disparition et apparition de nouvelles phases après traitement thermique



**Figure III.21:** Images du MEB de la diatomite avant et après le traitement

La première constatation qui fut établie grâce au microscope électronique est que la morphologie des particules est plus nette par rapport a celle de avant traitement thermique on remarque la disposition des ces particules sont en forme de tube.

### III.5 Spectre uv visible

#### III.5.1 Détermination de $\lambda_{max}$ :

La figure III.22, représente le balayage entre 200 nm et 400nm, d'une solution de 1000ppm, introduite dans une cuve de 1cm de largeur mise dans un spectrophotomètre d'UV-Visible. Les valeurs obtenues après ce balayage nous ont permis de montrer que le maximum d'absorption est situé à 265nm.

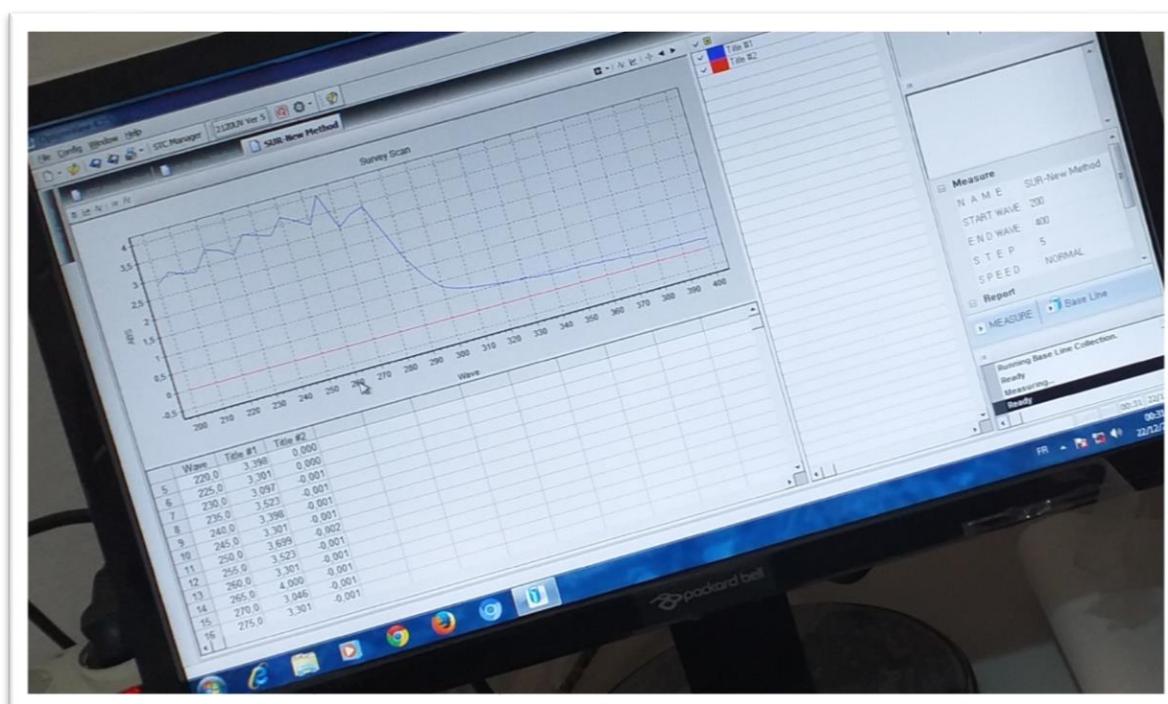


Figure III.22: Spectre UV-visible de la solution acétate de plomb

#### III.5.2 La courbe d'étalonnage d'acétate de plomb

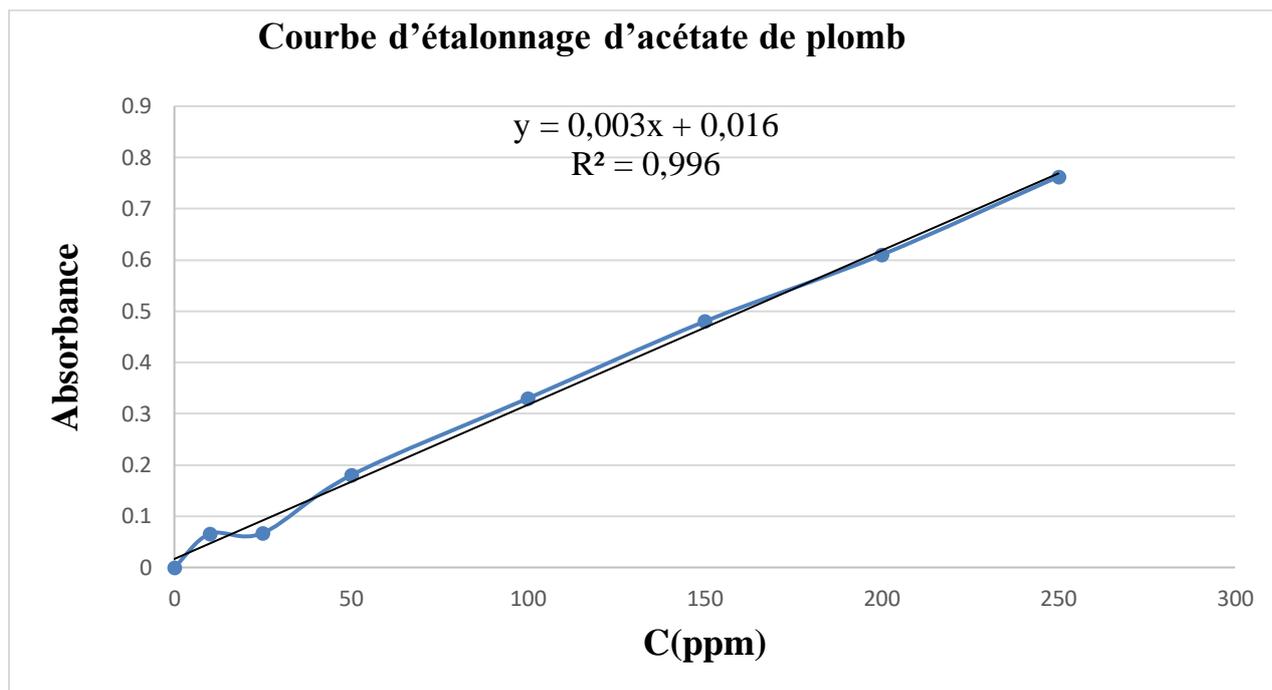
a quantification l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur l'argile, nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage qui va nous aider pour le calcul des concentrations. Pour cela, on effectue des dilutions à partir de solution mère. Par la suite, on fait passer chaque solution dans le spectrophotomètre UV-Visible. La courbe obtenue est représentée sur Figure III.23.

La relation entre l'absorbance et la concentration est régie par la relation fondamentale de Beer-Lambert:

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau (III.1) On traçant  $A$  en fonction de  $C$ , on obtient une droite de pente  $\epsilon l$ .

<b>(Pb (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm</b>	<b>Absorbance</b>
0	0
10	0,0654
25	0,0672
50	0,18
100	0,33
150	0,48
200	0,61
250	0,7624

**Tableau III.1:** Les valeurs d'étalonnage d'acétate de plomb



**Figure III.23:** Courbe d'étalonnage d'acétate de plomb

### III.5.3 Paramètres influençant le processus d'adsorption

#### a) Effet de la masse d'adsorbant:

Pour déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer le maximum d'acétate de plomb, des différentes masses d'argile rouge et la diatomite (on a pris l'échantillon d'argile rouge et la diatomite de 120 °c) 0,5mg ; 1 mg ; 1,5 mg , sont introduites séparément dans 50ml d'acétate de plomb sous une agitation d'un bain marie magnétique et température ambiante pendant 2 heures30 minutes.

Après la séparation par filtration , le filtrat est analysé par le spectrophotomètre UV visible.

#### b) Effet de la température d'adsorption:

Pour étudier l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption d'acétate de plomb par l'argile rouge et la diatomite a été réalisée aux températures différents (25 °C ; 45 °C ; 65 °C), sont introduites séparément dans 50ml de solution d'acétate de plomb sous une agitation d'un bain marie pendant 2 heures30 minutes.

Après la séparation par filtration , le filtrat est analysé par le spectrophotomètre UV visible.

### Résultats pour Effet de la masse d'adsorbant:

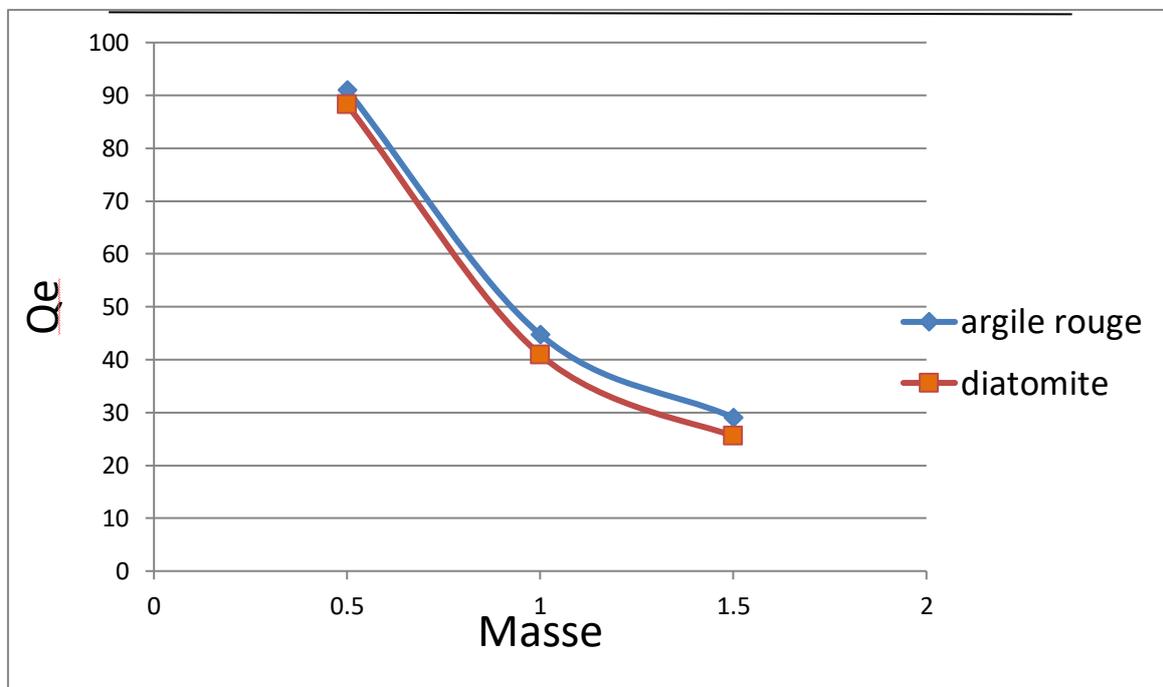
Les tableau (III.2) , (III.3) et la figure (Figure III.24) représentent La quantité de soluté adsorbée en fonction de la masse.

masse(g)	0,5	1	1,5
Qe d'argile rouge	91,03	44,75	29,07

**Tableau III.2:** Influence de la masse sur l'adsorption d'acétate de plomb (argile rouge traitée)

masse(g)	0,5	1	1,5
Qe diatomite	88,23	40,93	25,508

**Tableau III.3:** Influence de la masse sur l'adsorption d'acétate de plomb (la diatomite traitée)



**Figure III.24 :** Effet du masse sur la quantité adsorbée d'acétate de plomb.

Les tableaux (III.2) (III.3) nous donnent la quantité de soluté adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant. Ces tableaux montrent que dans tous les cas, la quantité de soluté adsorbée diminue lorsque la masse de l'adsorbant augmente ce qui peut indiquer une saturation progressive des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant.

### Résultats pour l'effet de la température d'adsorbant:

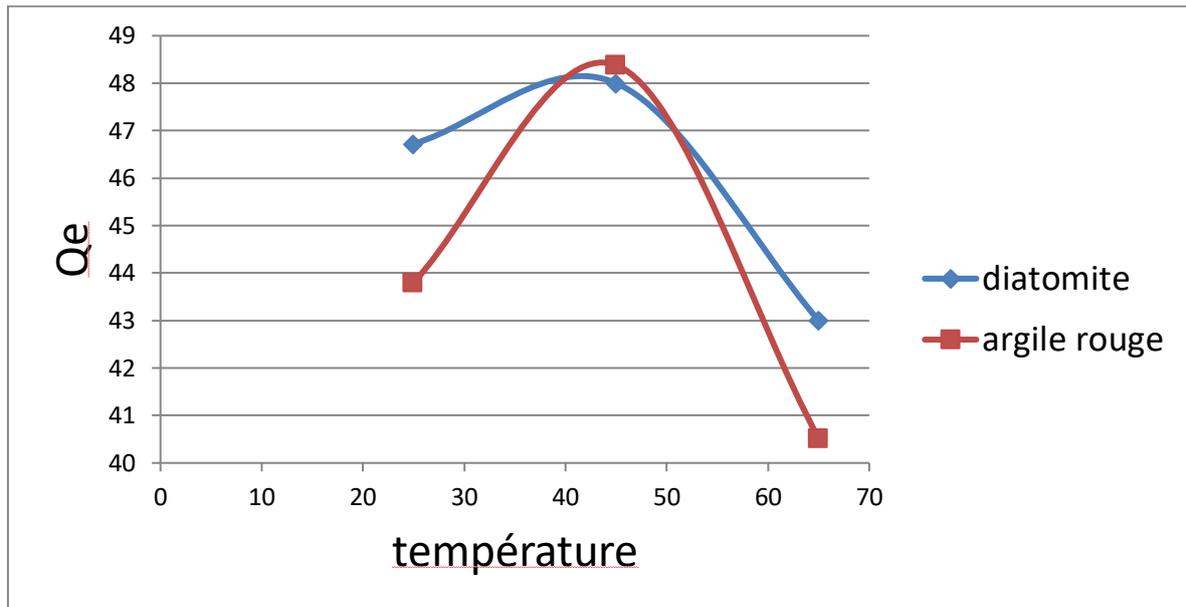
Les tableaux (III.4) , (III.5) et la figure (III.25) représentent la quantité de soluté adsorbée en fonction des températures.

Températures	25	45	65
Qe d'argile rouge	43,8	48,38	40,52

**Tableau III.4:** Influence de la température sur l'adsorption d'acétate de plomb (argile rouge traitée)

Températures	25	45	65
Qe diatomite	46,721	48	43

**Tableau III.5:** Influence de la température sur l'adsorption d'acétate de plomb (diatomite traitée)



**Figure III.25 :** Effet du température sur la quantité adsorbée d'acétate de plomb

Une légère augmentation de La quantité de soluté adsorbée a été observée avec la température, reflétant la nature endothermique. En revanche, La quantité de soluté adsorbée, diminue légèrement avec l'augmentation de la température, en accord avec un processus exothermique.

On peut aussi expliquer cette diminution de l'adsorption par le phénomène inverse de l'adsorption, qui est le phénomène de désorption

Donc, Nous avons choisi La meilleure température pour une bonne adsorption est de 45°C

## Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif principal, d'une part de caractériser des produits locaux qui s'ont l'argile rouge de la région d'Adrar et la diatomite de Sig d'autre part leur utilisations dans l'adsorption d'un certain polluant tel que l'acétate de plomb.

Les deux types d'argiles ont été traité thermiquement et caractérisés par la microscopie électronique a balayage MEB, la diffraction des rayons X DRX, spectroscopie infrarouge IR, Analyse thermique thermogravimétrique et différentielle ATG ATD, surface spécifique BET

Cette étude nous confirme l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de ces deux matériaux dans le domaine de l'adsorption.

Les résultats que nous avons obtenus lors de notre étude expérimentale nous ont permis de conclure que les argiles que nous avons choisies sont de bon adsorbant, et il est nécessaire de les traiter avant l'utilisation.