

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابه

FACULTE : Sciences de l'ingénierat
DEPARTEMENT : Génie des procédés

Mémoire de fin d'étude
Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER

DOMAINE : Sciences et technologie
FILIERE : Génie des procédés

OPTION : Génie chimique

Thème

**Préparation et Caractérisation de Bentonite
Modifiée par un Polyoxométallate
Application à l'adsorption du Bleu de Méthylène**

Présenté par :
KAFI Bilal

Dirigé par
Dr ZABAT Nacéra

Jury de soutenance :

FERTIKH Nadia	Président	professeur	Université d'Annaba
KHALEF Nabila	Examineur	professeur	Université d'Annaba
ZABAT Nacéra	Rapporteur	MCA	Université d'Annaba

Promotion : Juin 2019

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I : les argiles

I.1. Généralité sur les argiles

I.1.2. Minéraux Argileux

I.2.1. Couche tétraédrique

I.2.2. Couche octaédrique

I.3. Classification des minéraux argileux

I.3.1. Les minéraux de type 1/1(ou T-O)

I.3.2. Les minéraux de type 2/1(ou T-O-T)

I.3.3. Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O)

I.3.4 Minéraux interstratifiés

I.4. Groupes des argiles

I.4.1. La kaolinite

I.4.1.1. Propriétés physico-chimiques de kaolin

I.4.1.2. Utilisation du kaolin

I.5. Les smectites

I.5.1. Propriétés physico-chimiques de smectites

I.6. Les illites

I.7. Les chlorites

I.8. Montmorillonite

I.9. Microstructure de la bentonite

I.9.1. Bentonite

I.9.1.1. Origine de la bentonite

I.9.1.2. L'utilisation de la bentonite

I.9.1.3. Argiles et environnement

Références bibliographiques

Chapitre II : L'adsorption

II. Type d'adsorption

II.1. Adsorption physique

II.2. L'adsorption chimique

II.3. Nature du solide

II.4. Les facteurs influençant l'adsorption

II.4.1. Natures de l'adsorbant

II.4.2. Température

II.4.3. Orientation des molécules

II.4.4. Surfaces spécifiques

II.4.5. Natures de l'adsorbant

II.. Les applications de l'adsorption

II.. Colorant étudié : le bleu de méthylène

Référence bibliographies

Chapitre III: Les polyoxométallates

IV.1. Structure des principaux heteropolyanions (HPAs)

IV.1.1. Hétéropolyanions de Keggin

IV.1.2. Structure de Dawson

IV.1.3. Hétéropolyanions d'Anderson

IV.1.4 Structure de Preyssler

Introduction générale

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leurs surfaces spécifiques, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques. Ces caractéristiques favorisent l'utilisation de ces argiles dans plusieurs domaines industriels tel que la pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire, notamment le domaine de traitement des eaux[1].

Le minéral argileux qui fait l'objet de notre travail est une bentonite locale issue de l'ouest d'Algérie(Maghnia). L'une des propriétés essentielle de la bentonite est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux. Le pontage des bentonites réside dans l'intercalation entre leurs feuillet de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

De nombreux travaux sur les argiles pontées [2] rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. A cause de leur grande performance et surtout de leurs stabilités thermiques. Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans ce cadre et a pour intérêt la préparation et l'application d'une nouvelle bentonite modifiée. Ce travail a pour objectif alors, d'étudier les éventuels effets structuraux de la fixation d'un polyoxométallate (POM) de type Preyssler sur une bentonite purifiée, dont le but d'obtenir un nouveau matériau argileux modifiée. Cette nouvelle technique de modification est appliquée pour la première fois. Elle entre dans le cadre de greffage de molécules telle que le POM sur un support argileux telle que la bentonite. A cet effet, on aboutira à la synthèse d'un nouveau matériau supporté possédant de meilleures propriétés d'adsorption pour l'élimination des polluants en milieu aqueux. Ceci, conduira aussi à l'obtention d'un catalyseur supporté [3] ayant des propriétés catalytiques intéressantes.

Ce travail est articulé autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des notions essentielles sur les minéraux argileux où nous décrivons les propriétés structurales, morphologique et les principes familles d'argiles.

Le deuxième chapitre traite la théorie d'adsorption.

Le troisième chapitre donne des généralités sur les polyoxométallates.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des fonctions de surface des bentonites étudiées.

Le cinquième comporte la procédure expérimentale de purification et de modification de la bentonite étudiée, suivie de son application à l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) et de la caractérisation texturale.

Chapitre I

Généralités sur les argiles

1.1. Généralités sur les argiles

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « Argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concerné [1], le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilo dérivé de Argos qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : argilla. Cette nomination par les anciens est semble-t-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique [21].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres ($<2\mu\text{m}$) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption [22], aussi L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (montmorillonite, kaolinite...) et de certaines impuretés. les impuretés sont constituées des oxydes et hydroxydes de silicium (le quartz et le cristobalite), des minéraux ferrifères (hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4), des carbonates (calcite CaCO_3 , dolomite $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$), des oxydes et hydroxydes d'aluminium (la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$) et de la matière organique[1].

A l'œil nu, l'argile se présente sous la forme d'un agglomérat qu'on peut transformer en une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement inférieur à $4\mu\text{m}$) ; nous allons utiliser le terme "agrégat" pour représenter les argiles à l'état poudreux, Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée 'feuille', ces derniers sont reliés entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de van der Waal [1]. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxyde de fer et d'aluminium, quartz feldspaths) au sein d'agrégat de tailles beaucoup plus grandes [23]

Les minéraux argileux et les argiles sont étudiés dans de nombreux domaines tels que : céramique, agriculture, géologie...etc. Pour les géologues, les argiles 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 matière industrielle (réfractaires, matériaux de construction), tandis que les agronomes, analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les

fertilisants. Quel que soit la discipline, la structure cristalline des argiles est importante, car elle est responsable des propriétés spécifiques du minéral [1].

1.2. Minéraux Argileux

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium plus ou moins hydratés sous forme de particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre, elles sont constituées d'un empilement de feuillets séparés par des intervalles qu'on appelle espace interfoliaire. L'association du feuillet et de l'espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux [25,26]. Chacun étant formé par un arrangement de deux unités structurales de base: le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'alumine et éventuellement de magnésium. [1.4].

L'argile est caractérisée par l'empilement de leurs feuillets élémentaires (figure 1). On distingue quatre niveaux d'organisation où les plans sont constitués par les atomes [21] :

- ❖ Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou de groupements D'hydroxyde formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- ❖ Les feuillets : elles correspondent à des combinaisons de couches.
- ❖ L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- ❖ Le cristal : il résulte de l'empilement de plusieurs couches.

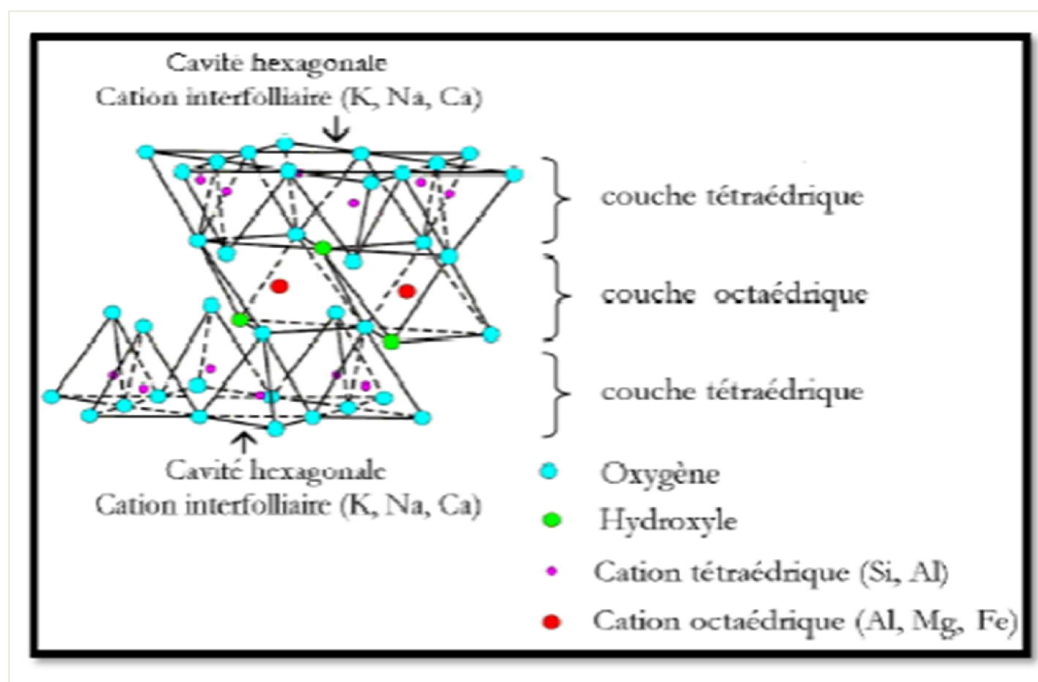


Figure 1.1 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets [21].

1.2.1. Couche tétraédrique

Elle est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central Si^{+4} (SiO_4^{4-} , dominant) et/ou Al^{3+} (AlO_4^{5-} , fréquent) et/ou Fe^{3+} (FeO_4^{5-} , occasionnel). Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygènes basaux, le quatrième étant l'oxygène apical). Les oxygènes basaux forment un plan d'oxygène de symétrie hexagonale (Figure I.2). La formule générale de cet ensemble est $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$ [1,27].

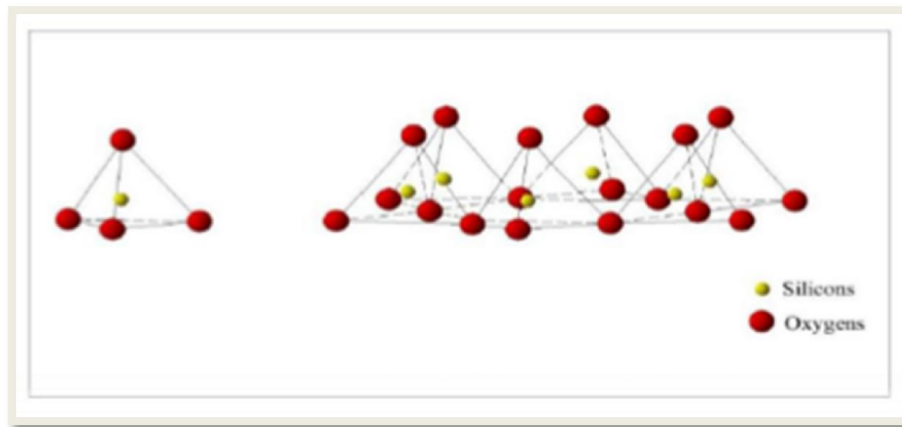


Figure I.2 : Eléments structuraux des tétraèdres [1].

I.2.2. Couche octaédrique

Elle est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement Al^{3+} et/ou Fe^{3+} et/ou Mg^{2+} et/ou Fe^{2+} . Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins. La couche est dite tri octaédrique. Si les cations des octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins. La couche est dite di octaédrique (figure I.3). La formule générale de ce groupement est $n [\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ou $n [\text{Mg}^3 (\text{OH})_6]$ [1,27].

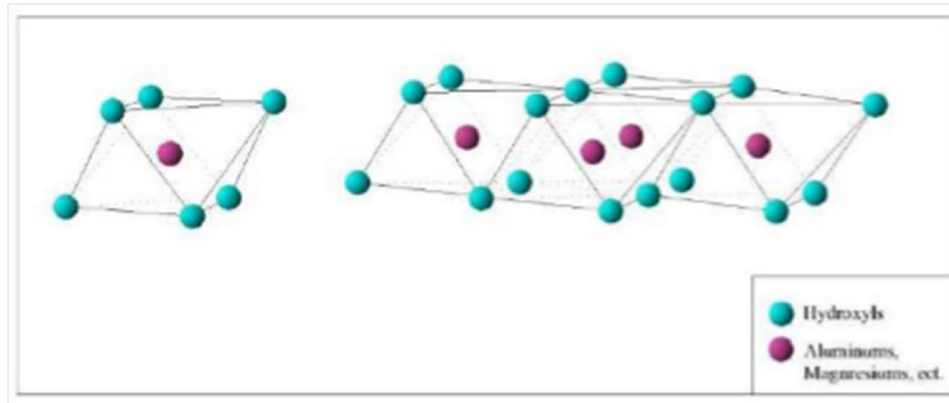


Figure I.3 : Éléments structuraux des octaèdres [1].

I.3. Classification des minéraux argileux

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimique et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIPEA : Association Internationale Pour l'Étude des Argiles)) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles [29], on distingue deux grandes familles de minéraux : [27]

1) Les minéraux fibreux (interstratifiés) qui sont caractérisés par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés (figure I.4) ; elles sont souvent magnésiennes sont des espèces à pseudo feuillets dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites [4,30].

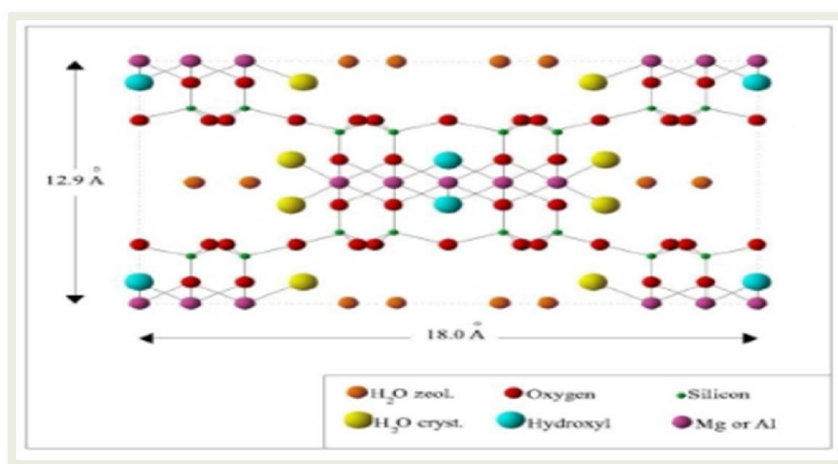


Figure I.4: Argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite.

2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques [4,30], Nous distinguons ainsi quatre groupes :

- Type 1/1 (Minéraux à 7 Å).
- Type 2/1 (Minéraux à 10-15Å).
- Type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å).
- Minéraux interstratifiés.

1.3.1. les minéraux de type 1/1(ou T-O)

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique [28]. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogène interfeuillets stabilisent alors l'empilement (figure 1.1). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [21]. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [31].

1.3.2. Les minéraux de type 2/1(ou T-O-T)

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas, ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes : [28]

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

- ✓ Dans la première situation, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.
- ✓ Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace interfoliaire par des ions potassium K^+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets est compensé par l'introduction dans l'espace interfoliaire.

1.3.3. Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O)

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium [21]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14\AA , à ce type correspond le groupe du chlorite [23].

1.3.4 Minéraux interstratifiés

Les similitudes dimensionnelles, à micro échelle, des différentes argiles, permettent l'interstratification de plusieurs types de feuillets. Parmi les interstratifiés les plus fréquents, citons : illite-smectite, entre argiles T-O-T, mais aussi interstratifiés entre argiles T-O-T et argiles T-O, tel que smectite-kaolinite. Ces interstratifiés peuvent présenter tous les degrés d'ordre, entre distribution parfaitement régulière et distribution totalement aléatoire des différents types de feuillets [32].

Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillet de minéraux argileux élémentaires de nature différente, en proportion variées. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillet se fait selon des séquences répétitives (exple : A-B-A-B-A-B).

Un interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine [33].

1.4. Groupes des argiles

1.4.1. La kaolinite

Le kaolin est un minéral composé de silicates d'aluminium hydratés, de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ et fait partie de la famille des phyllosilicates de type T-O. D'origine chinoise, il vient du mot "Kaoling" signifiant terre des hautes collines, le kaolin est blanc mais peut être coloré par les Ox hydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocre) ou vert [1]. On la trouve

soit sous forme hydraté ou non. La kaolinite di octaédrique non hydraté a une distance basale qui varie de 7,1 à 7,4 Å. [30]. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique à cœur de silicium (SiO_4) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_6$, la capacité d'échange d'ions est très faible de part une occupation totale des sites octaédriques ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Néanmoins, il reste une possibilité d'échange en sites tétraédriques entre Si_{4+} et Al_{3+} . Cette substitution provoque l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu, la surface spécifique est de l'ordre de $40\text{m}_2/\text{g}$ [34]

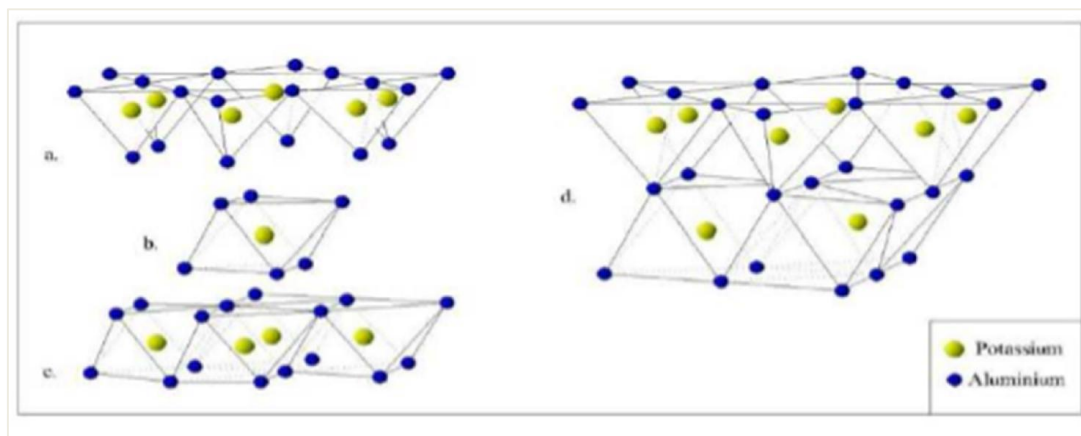


Figure 1.5 : Modèle structural de kaolinite : **a-** feuillet tétraédrique, **b-** octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, **c-** feuillet octaédrique, **d-** modèle schématique de la couche de kaolinite .

1.4.1.1. Propriétés physico-chimiques de kaolin

Ces propriétés ont été largement étudiées par cases et Murray, Le kaolin est considéré comme:

- ❖ Un minéral non gonflant.
- ❖ Les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.
- ❖ PH neutre ou basique.
- ❖ Bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment)
- ❖ Doux et non abrasif.
- ❖ Plastique, faiblement réfractaire et faiblement conducteur de chaleur et d'électricité.

1.4.1.2. Utilisation du kaolin

La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser comme pigment de couche dans le papier, ce qui augmente la brillance, le lissé et la blancheur du papier tout en prévenant le dégorgeement de l'encre. Le kaolin, est utilisé comme charge renforçant dans la fabrication du caoutchouc naturel, de certains caoutchoucs synthétiques, de matières thermoplastiques

(résines vinyliques), de peintures antiacides, de savons hydrocarburés. En raison de sa plasticité, de sa couleur pâle et de sa résistance, il est utilisé dans la fabrication de porcelaine. Le kaolin peut également jouer le rôle d'un diluant, adsorbant ou transporteur ; il peut être utilisé comme vecteur de médicament, produit pharmaceutique, produit de beauté comme il peut être utilisé dans la fabrication des engrais, insecticides, détergents et en tannerie de cuirs et polissage [1]

1.5. Les Smectites

Ce sont des phyllosilicates de type **T-O-T** constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur interfeuillet associé est d'environ 14 Å, [35] les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. [36] Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [37].

1.5.1. Propriétés physico-chimiques de Smectites

- ❖ Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.
- ❖ Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire.
- ❖ Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative.
- ❖ Possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes [4].

1.6. Les Illites

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate de type T-O-T, les feuillets possèdent une charge globale négative plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions de potassium K^+ anhydres situés entre les feuillets, le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire [2] les ions k^+ assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets. On peut aussi rencontrer dans le feuillet de silice certaines substitutions isomorphes partielles de Al^{3+} par Mg^{2+} et F^{2+} ainsi que de silicium par l'aluminium. Les particules des illites sont plates de forme moins régulière que celle des particules de kaolinite. et la différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que

les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. [38] L'illite a une capacité d'échange cationique faible (de 20 à 40 meq /100g).

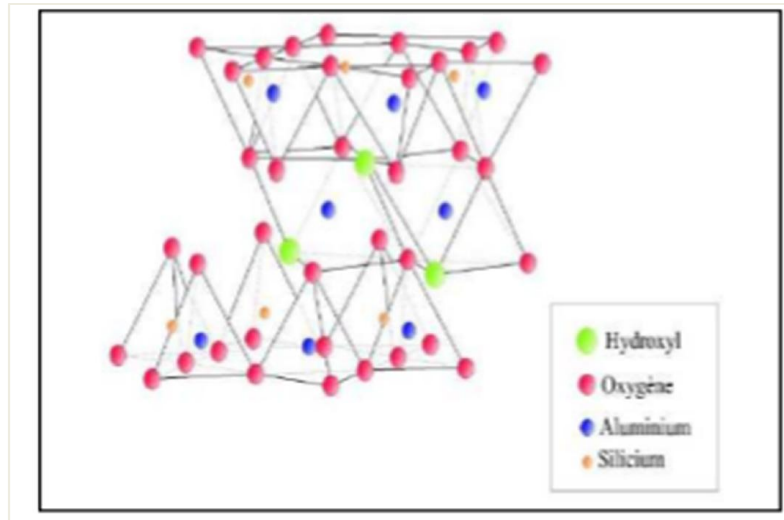


Figure I.6 : Modèle structural de l'illite. [34]

I.7. Les chlorites

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température [44].

I.8. Montmorillonite

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). [39]

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [40]

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite, ça correspond à des Phyllosilicates de type TOT [18] dont le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice [30] deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14Å, épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8Å pour une montmorillonite séchée à 110°C).

Une substitution partielle de l'aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente (figure I.7). Les forces de Van der Waals sont faibles par rapport aux autres forces de liaison. Cela se

traduit par une déficience en charge négative nette dans les feuillets en octaèdre. Pour cette raison les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. La montmorillonite est donc caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très petite [41].

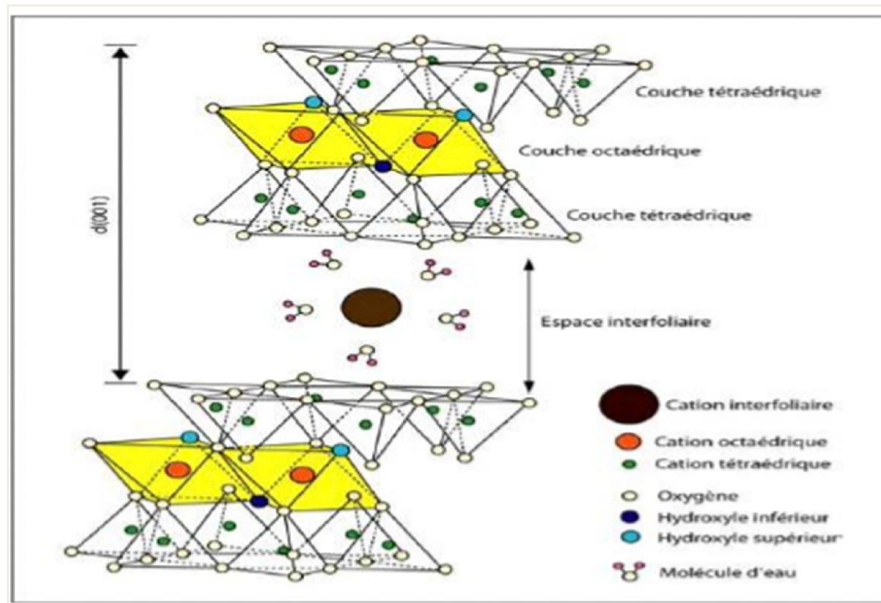


Figure 1.7 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [42].

- La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de 90 m²/g.
- Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la Figure 1.8 la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite.

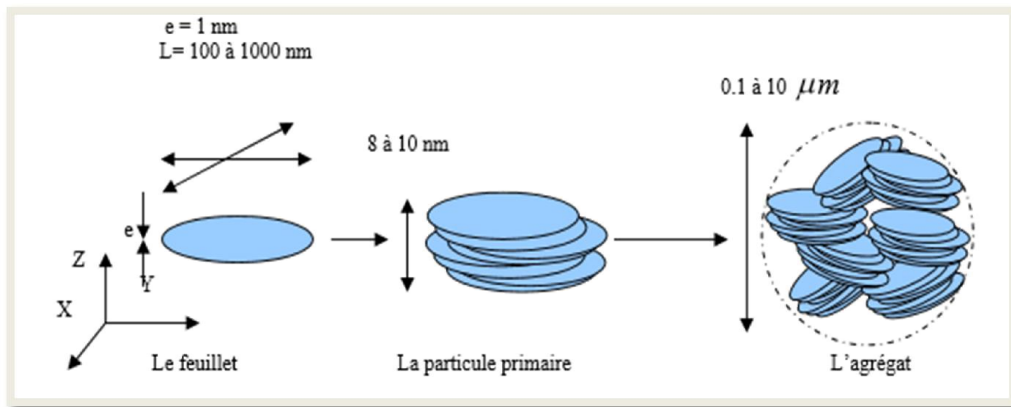


Figure 1.8: Structure multi-échelle de la montmorillonite [42].

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution. Elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales, dans le cas des montmorillonites. La littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile

a) Feuillet

Les feuillets est l'unité structure de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Il représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électrons par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédrique [28].

Les cations qui compensent la montmorillonite sont en générale des cations de calcium ou bien de sodium ; les montmorillonites compensées par des cations de calcium sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations de sodium, elles sont appelées des montmorillonites sodiques

b) Le cristal

Les phyllosilicates forment des cristaux composés d'un empilement de feuillets, leur nombre détermine l'épaisseur du cristal, les cristaux sont constitués d'un nombre variable de feuillets (3 ou 4 pour les smectites jusqu'à plusieurs dizaines pour les chlorites). Les cristaux de smectites sont très petits (cristallites de moins de 1µm) et ont une épaisseur très faible (quelque nm, c -à -d quelque feuillets) [4].

c) Particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractéristiques par un empilement de feuillets identique parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. [28]

d) L'agrégat

Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux c'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée "particules primaires" orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces coulombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matière organique. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 et 10 microns [28,43] Grâce à l'agrégat, on peut voir différents niveaux de porosité à partir de formation ou d'empilement structurale multi-échelle de la montmorillonite ce qui explique leur aptitude au gonflement.

1.9. Microstructure de la bentonite

1.9.1 Bentonite

Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur

Le terme bentonite a été proposé en 1898 pour désigner une argile au toucher savonneux appartenant à la formation « Benton shale » et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) ou la première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890, connue aussi sous le terme de terre à foulon Cette formation tire son nom de Fort-Benton situé à 650 Km environ au Nord d Rock River [45].

La bentonite, qui est une argile constituée principalement de montmorillonite, est caractérisée par une couche octaédrique d'atome d'Aluminium (Al) placé entre deux couches tétraédriques

d'atomes de silicium (Si). La substitution isomorphe de Al^{3+} par Si^{4+} et Mg^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaédrique conduit à une charge négative nette sur la surface de la bentonite. Ce déséquilibre de charge est compensé par des cations échangeables (Na^+ et Ca^{2+} , etc.) à la surface de la bentonite [48].

De formule brute : $Si_4 (Al_{(2-x)} Rx) (O_{10}, H_2O) (Ce_x, nH_2O)$ ou $Si_4 (Al_{(2-x)} Rx) (H_2O)_n$ avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs.). Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. Elle possède diverses propriétés, notamment elle absorbe les protéines réduit l'activité des enzymes. Les boues bentoniques (recélant une fraction de bentonite), sont utilisées dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés leur place, elles peuvent être ajoutées au compost

1.9.1.1. Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite ; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites [28]. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates, etc.

1.9.1.2. L'utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes...etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. [2]

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante.

I.9.1.3. Argiles et environnement

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement :

- Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exemple : rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl) ;
- Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;
- Rôle dans la santé.

Suite aux propriétés d'adsorption des argiles et leur capacité à former des complexes organominéraux, ils interviennent dans l'élimination des polluants dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces polluants peuvent être rapidement piégés, mais l'efficacité du processus d'adsorption dépend des propriétés et de la concentration de ces derniers et d'autres facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des argiles. [1].

Références bibliographiques

- [1] B. Meroufel, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, These de Doctorat Université de Lorraine 2015.
- [2] S. Mouaziz, Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bisimidazolium- application à l'adsorption du bleu de Toléon, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2012.
- [3] R. Boussahel, Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination, Thèse de l'Université de Limoges, n°17, 2001.
- [4] G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif-1, 2014.
- [5] Pédro.1994 « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson ».
- [6] Michel D.2003 « Annuaire des minéraux du Canada ».
- [7] R. Naseem, M. Ikram. Et S. S Tahir. (1999) Adsorption Sci. Technol. 17(5), 1999.
- [8] Min-Yu, T Su-Hsia, L. 2006 « Removal of basic dye from water onto pristine and HCl activated montmorillonite in fixed beds. Desalination 194, 156–165 ».
- [9] G.W Beall, 2003 The use of organo-clays in water treatment. Appl Clay Sci 24, 11–20
- [10] Gładysz-Płaska, A, Majdan, M., Pikus, S., Sternik, D. 2012 « Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. Chem. Eng. J 179, 140–150 ».
- [11] S. Kaufhold, P.Lortz, M. Dohrmann, R. Nüesch, 2007 « About the possible upgrade of bentonite with respect to iodide retention capacity. Appl. Clay Sci. 35, 39–46 ».
- [12] Yilmaz, N, Yapar, 2004 « Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium- bentonites. Appl. Clay Sci. 27, 223–228 ».
- [13] B. Zaghoun, H, Boutahala, M. 2011 « Adsorption of 2, 4, 5-trichlorophenol by organo montmorillonites from aqueous solutions: kinetics and equilibrium studies. Chem. Eng. J. 170, 120–126 ».
- [14] Z. Lifang, Z. Runliang. 2008 « Surface structure of CTMA+ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 320, 19–24 ».
- [15] Betega et al. 2008 « Organoclays: properties, preparation and application. Appl. Clay Sci., 42, 8-24 ». aqueous solutions: a review, J. Hazard. Mater. 167 (2009) 1–9.
- [16] Rhodes C.N. et al. 1991 « the effect of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl₂ alkylation catalysts. Chem. Soc. Chem. Comm., 804-807 ».
- [17] Rhodes C.N. Brown D.R. 1992 « Structural characterization and optimization of acid treated montmorillonite and high- porosity silica supports for ZnCl₂ alkylation catalysts. J. Chem. Soc. Faraday Trans.88, 2296-2274 ».
- [18] H. Ziani, F. Ouazzani, Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida, Mémoire de master Université Dr Moulay Tahar De Saida, 2016.
- [19] Robert. M.1996 « Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le Développement, Masson, Paris ».

- [20] Eslinger. Et Peaver.1988 « Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA ».
- [21] M. Réda Bou chicha, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université Elhadj Lakhdar –Batna. 2010.
- [22] A. Chauvel, Monnier, Sur la signification générale de l’analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C.R.Acad. SCI., 264, série D, 1969-1972 (1967).
- [23] L. Amirouche. Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l’effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou , 2011.
- [24] GAOMBALET Jérôme. Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage .Ecole polytechnique. P.30, 2004.
- [25] A. Nacera, A. Baaloucha, Adsorption du cadmium par des argiles activées P.F.E Ingénieur I. C. I Mostaganem, 1997.
- [26] R. Morel (1989). « Les sols cultivés » Tech. Et Dec. Lavoisier, Paris.
- [27] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris ». 1982
- [28] N. Jozja, Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, These de doctorate, l'Université d'Orléans, 2003.
- [29] Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds,Clay-Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals »
- [30] N. Choufa, Epuration des eaux usées : l’élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux, Mémoire de Magister, Université Mohammed Chérif Messaadia, Souk Ahras ,2013.
- [31] Charradi Khaled, Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires, Université de Grenoble. P .5- 6,2010.
- [32] D. Sylvain, Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrologène. Université D’Orleans. P .24-25-26, 2007.
- [33] C. H. Makhloufi, Influence de l’ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimiques des ciments. Université de Mohamed Boudiaf de M’sila. 2006.
- [34] M. Deribere, A. Esme.1943 « La Bentonite, Dunod, Edition 2 ».
- [35] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T.Z. Obretenov et A. Gaid.1988 « Physicochemical and structural characteristic of some bentonitic clays for north-western Algeria. Analysis, 16, 292-299 ».
- [36] Ch. Bardon, M.T. Bieber, L. Cuies, C. Jacquine et A. Nectowm.1983 « Revue de l'institut français du pétrole (I.F.P), vol ».
- [37] R. Clavetr, Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. I. Saturation par des cations monovalents, Ann. Agnon., 24,77-133, 1973.
- [38] G. Sposito, D. Grasso.1999 « Surfactant Science Series, 85, 207-249 ».

- [39] L. Pluart, Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [40] Jean Cos.et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition. Ed Borderas, paris. ISBN : 2-04-015 .793-X ».
- [41] L. Mekki, Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila). Université Mohamed Boudiaf M'SILA. ,2006
- [42] Alain Meunier.2002 « Argiles. Edition scientifique GB ».
- [43] G. Akcay, M. Akcay, K. Yurdakoc.2006 « The characterization of prepared Organo montmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxy alcanoic acid herbicides from aqueous solution, J. Colloid and Interface Sci. 296, 428-433 ».
- [44] D.M. Moore, R.C. Reynolds.1997 « X-ray diffraction and the indentification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford University Press ».
- [45] H.V. Terrisse, Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du Ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [46] B. Nabil, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, (2007)

Chapitre II

L'adsorption

II. Type d'adsorption

II.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals [19] correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire [15,16].

II.2. L'adsorption chimique

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, 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 [20] par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. [21] Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. [19]

Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau I.1: Différences entre la physisorption et la chimie-sorption [22,23].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique forte (grande affinité adsorbat/adsorbant)
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la Température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Homogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique
Caractéristique de phénomène	Non spécifique	Spécifique
Vitesse d'adsorption	Très marquée (elle ne requiert pas d'énergie d'activation)	Limitée (elle requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus)
Influence de l'élévation de la température	Diminue avec l'augmentation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface
Etat de surface	Adsorption en multicouche possible	Adsorption en monocouche
Réversibilité	Très réversible	Difficilement réversible
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole

II.3. Nature du solide

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (PH, Nature des cations liés, Saturation de la surface par des molécules organiques...). Ainsi pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit le plus grand

possible. Par conséquent, seuls les matériaux possédant une surface étendue constituent de bons adsorbants. Ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de division ou de dispersion élevé). Parmi les adsorbants utilisés en pratique citons en premier lieu les différentes espèces de charbons adsorbants spécialement préparés (charbon de bois, d'os, etc.). Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface des pores. Ainsi, 1g de bon charbon adsorbant (charbon actif ou activé) a une surface poreuse interne de 400 à 900m². En plus de la surface totale des pores, la nature de la porosité, c'est à dire la proportion des pores de telles ou telles dimensions, joue un rôle essentiel dans les processus d'adsorption. M. Doubinine et ses collaborateurs [18] élaboré les méthodes d'études de la structure fine des pores des adsorbants et montré l'importance de cette structure pour leur pouvoir adsorbant dans diverses conditions. En plus des charbons actifs, on utilise comme adsorbants d'autres substances très poreuses ou fortement dispersées, comme le silicagel, l'alumine, le Kaolin et certaines Aluminosilicates. Ainsi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonite par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800m²/g, leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel. En plus des adsorbants naturels déjà mentionnés, de nouveaux adsorbants sont développés

II.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

II.4.1. Natures de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de

substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

II.4.2. Température

La température qui définit la nature de l'adsorption, l'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

II.4.3. Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H

II.4.4. Surfaces spécifiques

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.

II.4.5. Natures de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composant de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [24,25].

Tableau I.1: Les principaux adsorbants industriels, leurs critères de choix et leurs propriétés physiques [23]

Principaux adsorbants industriels	Critères de choix d'adsorbants industriels	Propriétés physiques des adsorbants
<ul style="list-style-type: none"> - Argiles et terre décolorantes - Gels de silice - Alumine et bauxite activées - Tamis moléculaires - Charbon actifs - Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os) 	<ul style="list-style-type: none"> - haute capacité d'adsorption - grande efficacité - sélectivité élevée - résistance physique - inertie chimique - aptitude à être régénéré facilement - prix peu élevé. 	<ul style="list-style-type: none"> - porosité interne - fraction de vide externe é correspondant à un garnissage en vrac - masse volumique apparente de la couche en vrac - masse volumique de la particule - masse volumique vraie. - surface spécifique des pores. - rayon moyen des pores. - capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais

II.10. Les applications de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances régissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, à la suite de travaux de (N.Zéliniski) [40], qui permet de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution ; par exemple

lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc....), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau. De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin. Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface.

III.4.4. Colorant étudié : le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est e colorant cationique [26] faisant partie de la classe des colorants thiazines, de formule chimique brute $C_{19}H_{18}ClN_3S_2 \cdot 2H_2O$ et de solubilité dans l'eau dépassant 100 mg/l. Ce colorant dont la micelle élémentaire recouvre 135 Å se présente sous forme d'un parallélépipède rectangle de dimensions 3,25 Å .7,6 Å .17 Å. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple titre d'exemple, dans la teinture du coton, du bois et du papier, [27,28] il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés : monohydrate, di hydraté, tri hydraté et penta hydraté, [29] le plus courant c'est le tri hydraté. [30]

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

Références bibliographies

- [1] Brüscheiler B. J., Küng S., Bürgi D., Muralt L., Nyfeler E., *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 69 (2014) 263–272.
- [2] Jian L., Chika M., Laursen R., Feng Z., Yang Z., Wenying L., *Journal of Archaeological Science*, 40 (2013) 4444–4449.
- [3] Montagner C., Bacci M., Bracci S., Freeman R., Picollo M., *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, 5 (2011) 1669–1680.
- [4] Komissarchik S., Nyanikova G., *LWT- Food Science and Technology*, 58,(2014)315–320.
- [5] Giridhar P, Akshatha V, Parimalan R, A Review on Annatto Dye Extraction, *Journal of Scientific Research & Reports*, 3(2) (2014) 327–348.
- [6] Gómez V., Cuadros R., Ruisánchez I., Callao M.P., *Analytica Chimica Acta*, 600, 1–2, (2007) 233–239.
- [7] Abel A., *Colour Design Theories and Applications A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles*, (2012) 433–470.
- [8] Wrobel D., Boguta A., Ion R., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 138 (2001) 7–22.
- [9] Brunet C., Clonier I., De la Sayette A., *La Phytothérapie Européenne*, 65 (2012) 15–21.
- [10] Bensalaha N., Quiroz Alfaro M.A., Martínez-Huitle C.A., *Chemical Engineering Journal*, 149 (2009) 348– 352.
- [11] Chavan R.B., 16 - Environmentally friendly dyes, In *Woodhead Publishing Series in Textiles*, edited by Clark M., Woodhead Publishing, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 1(2011) 515–561.
- [12] Nilgün Y., Cengiz B., Müşerref Ö., Yüksel S., *Applied Surface Science*, 258 (2012) 2534–2539.
- [13] Maiyong Z., Dehai M., Chengjiao W., Jian D., Guowang D., *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 2125– 2129.
- [14] Alok M., Gupta V.K., Arti M., Jyoti M., *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 821–832.
- [15] N. Bouziane, *Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre*. Université Mentouri de CONSTANTINE, 2007.
- [16] Dae Jung K, Namgoo K., Wang G.S., Seoung H.K., *Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths*. *Chemical Eng. Journal* 137, 244–250 (2008).
- [17] G. Derafa, *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques*, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-SETIF-1,2014.
- [18] Michel D.2003 « *Annuaire des minéraux du Canada* ».
- [19] Aipea.1996 « *Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32* ».
- [20] Jean Cos. Et Guy sanglera.1981 « *Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition*. ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X ».

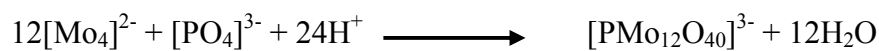
- [21] PEDRO.G1994.1946. « Les minéraux argileux, 47-64. Dans pédologie .2Constituants et propriétés du sol.Eds , Du chaufour Ph.et SouthierB. Masson. Paris5p. MERINGJ. On the hydratation of montmorillonite. Faraday Soc.42B, pp.205-219 ».
- [22] D.M. RUTHVEN, 1984.principles of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, New York.
- [23] Millot G.1964 « Géologie des argiles. Edition Masson, Paris »
- [24] S.Haddoum, S.Selatnia,2008,Biosorption du plomb surbiomasse (pleuratus Mutilus); mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique.
- [25] S.E. Chitour,1981. Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU.Alger
- [26] JOHNSON. A. WILLIAM. Invitation à la chimie organique. 1ère édition, 2003.
- [27] Sharma Y.C, Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. J. Haz Mat 142, 449–454 (2007)
- [28] Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. Chemical Eng. Journal 136, 99–107 (2008).
- [29] Morel. R.1989 « Les sols cultivés. Lavoisier, Tec. et Doc., Paris ».
- [30] Belle,L,N and labuza ,tp 2000;practical aspects of moisture isotherm Measurement and use 2nd edition AACC egan press ,egan MN.
- [31] SLASLI Mohammed Abdel bassat. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Université de NEUCHÂTEL. P. 9-10-11-17-18-20-21-22, 2002.
- [32] G. Li a,b, Qing Zhou, S . Zhang, JianweiLi, Solubilities of ammonia in basic imidazolium ionic liquids. Fluid Phase Equilibria 297 (2010) 34–39
- [33] Monarrez I. M, Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octorat, institue agronomique Paris – Grignon 2004.
- [43] M.Bouvet ; 2005 ,Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, thèse de doctorat,institut national polytechnique de Lorraine,Ensaia.
- [35] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., J. 1991., Water. Research., 25, 499-528.
- [36] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., J. 2001., African journal of science and technology
- [37] Brunauer. (1944), ((the adsorption of gases and vapours)) Oxford university.
- [38] Souad GHALI, étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux Mémoire de Magister, Université Skikda 2008.
- [39] C, Chitour, physico-chimie des surfaces d'adsorption gaz-sol et liq-sol 2ème tome 2ème édition 2004.
- [40] V. KIR EEV., cours de chimie physique Edition MIR. Moscov URSS 1975.

Chapitre III

Les polyoxométallates

Introduction

Les hétéropolyanions (en abrégé HPA) ou polyoxométallates (en abrégé POM) appartiennent à un très grand groupe de clusters anioniques, généralement construit avec des métaux de transition oxyanions liés par des ions oxydes [1]. On désigne sous le nom de POM, des composés résultant de la condensation d'un certain nombre d'ions autour d'un ion de nature différente polyoxométallates [2]. Historiquement, le premier exemple de polyoxometalate a débuté au 19ème siècle. C'est en 1826 que le premier hétéropolycomposé apparaît dans la littérature, attribué aux travaux de Berzelius [3], il s'agissait du phosphomolybdate d'ammonium $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, obtenu selon la réaction :



Les hétéropolyanions (HPAs) sont des solides pouvant être préparés dans une large gamme de composition et de structure. Ces HPAs sont connus pour la couleur généralement bleue de leurs produits réduits. L'état oxydé de ces espèces peut prendre diverses couleurs, selon leur composition et selon le degré d'oxydation des métaux de transition. Les membres les plus étudiés de cette famille sont les HPAs à structure de Dawson, grâce à leur plus grande stabilité et à leur facilité de préparation [1,2].

Ce composé montra déjà des applications très intéressantes en chimie analytique. En 1934, une autre structure de POM appelée structure de kegglin (anion phosphotungstate) a été établie par Keggin[4]. Depuis ces découvertes, d'autres structures ont été établies, par exemple, celle de Wells-Dawson [5], qui a eu une large application en chimie analytique et en catalyse [6].

Les hétéropolyanions ditungsto-phosphoriques présentent différentes formes moléculaires et structurales, entre autres, les formes sels saturées et les formes lacunaires (vacantes). Les espèces lacunaires permettent d'accéder à un nombre important de produit nouveaux. En raison de leurs propriétés oxydoréductrices, ces hétéropolyanions continuent à faire l'objet de développement et de recherches dans différents domaines, tels que la catalyse hétérogène et homogène [7], la science des matériaux, la biologie et la médecine [8]. Dans le domaine de médecine, un grand nombre de polytungstate a été testé comme agent antitumoraux et antiviraux et antisida [9]. Certains HPA de type Dawson, saturés et lacunaires, ont synergiquement augmenté l'activité antibactérienne des antibiotiques [10]. Certains sels de polyoxométallates se sont révélés biologiquement actifs, spécialement les molybdates et les vanadates. Ils sont très sélectifs vis-à-vis de l'inhibition de certaines enzymes (phosphatases, déshydrogénase, isomérases) [11].

Il faut noter que les polyoxométallates ont été aussi employés pour le traitement de la pollution : dépollution d'une eau souillée, réduction électrocatalytique d'oxyde d'azote : NO^{2-} , NO et NO_2 . [12]

IV.1. Structure des principaux heteropolyanions (HPAs)

Les hétéropolyanions (HPAs) constituent une classe de composés particulière par la diversité de ses structures moléculaires et de sa réactivité. Un grand nombre de différentes structures a été obtenu en fonction du rapport X/M/O. Les hétéropolyanions sont groupés en famille portant le nom de celui qui a proposé la structure ; dont les plus connues sont [16,17] :

- Hétéropolyanion de Keggin : $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)-}]$,
- Hétéropolyanion de Dawson : $[\text{X}^{2n+}\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{(16-2n)-}]$,
- Hétéropolyanion d'Anderson $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}^{(12-n)-}]$,
- Structure de Preyssler $(\text{XM}_{56}\text{O}_{110})^{n-}$

Les hétéropolyanions les plus couramment utilisées sont ceux de Keggin, d'Anderson-Evans et de Dawson

IV.1.1. Hétéropolyanions de Keggin

Les HPAs possédants un hétéroatome en coordination tétraédrique a une structure dite de « Keggin » $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)-}]$ (Figure IV.1). Ils présentent un rapport métal /hétéroatome (M/X) égal à 12 et leurs structures sont formées d'assemblage de quatre groupements M_3O_{13} (triades), autour du groupement XO_4 . Chaque triade est composée de trois groupements MO_6 partageant trois arêtes. Les triades sont liées au tétraèdre central (XO_4) par l'intermédiaire des atomes d'oxygène formant ainsi, des ponts oxo. Les triades sont connectées entre elles par les sommets ou les arêtes. Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue 4 types d'atomes différents :

- 4 atomes d'oxygène communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène communs aux octaèdres de deux groupements M_3O_{13} différents.
- 12 atomes d'oxygène communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux).



Figure IV.1 : Structure de Keggin

IV.1.2. Structure de Dawson

Cette structure a été établie pour la première fois en 1953 par Dawson mais avait déjà proposée auparavant par Wells en 1945 et elle a été affinée par d'Amour. La structure est formée d'un empilement d'octaèdres autour d'un hétéroélément (P). L'association d'octaèdres MO₆ dans lesquels l'atome métallique est au centre et dont les sommets sont constitués d'atomes d'oxygène conduit à deux types de groupements W₂O₁₀ et W₃O₁₃. [5]

La formule chimique de POM à structure de Dawson est comme suit : K₆P₂W₁₈O₆₂·14H₂O.

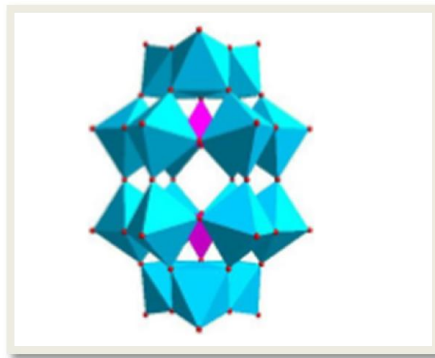


Figure IV.3: Structure de l'HPA de Dawson.

IV.1.3. Hétéropolyanions d'Anderson

La structure d'Anderson (Figure IV.4) a pour formule générale XM₆O₂₄ⁿ⁻ avec un rapport métal/hétéroatome de 6. Ce HPA présente la particularité d'être plan. Il est composé de six octaèdres MO₆ et d'un octaèdre XO₆. Chaque octaèdre de M est relié à deux autres MO₆ par des arêtes et à l'atome central par une arête également. [13]



Figure IV.4 : Structure d'Anderson

IV.1.4 Structure de Preyssler

Nous nous intéressons plus particulièrement à la structure de **Preyssler** qui est l'objectif des travaux de cette synthèse.

Certains grands anions hétéropolytungstate ont des structures qui permettent la liaison et l'échange de divers alcalins et alcalins des cations de métaux de terre dans une cavité centrale de taille appropriée. L'anion hétéropolytungstophosphate remarquablement robuste, décrit pour la première fois par Preyssler [14] comme une espèce $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ appartient à

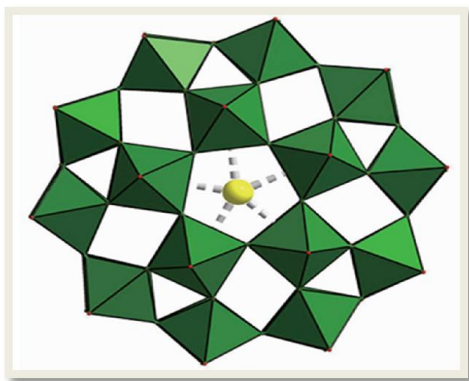


Figure IV.5 : Structure de Preyssler.

De taille appropriée. L'anion hétéropolytungstophosphate remarquablement robuste, décrit pour la première fois par Preyssler [14] comme une espèce $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ appartient à quelques anions d'hétéropolytungstate encapsulant des alcalins tels que les ions lanthanides [15]. Ces anions Preyssler cryptés par lanthane présentent un grand intérêt concerne leur activité antivirale potentielle et leurs applications en tant que catalyseurs solides hétérogènes et solution catalytique homogène.

Références bibliographiques

- [1] M. Abbessi, Synthèse et propriétés d'hétéropolyanions vanado- molybdo-tungsto-phosphoriques en vue d'une application en catalyse d'oxydation PhD, Thèses Université Paris VI, France ,1989.
- [2] R. Contant, Ciabrini J.P, Stereospecific preparations of new n-molybdo-(18-n) tungsto-2-phosphates and related "defect" compounds (n = 2, 4 or 5) *Inorganic and Nuclear Chemistry*. 43, 1525-1528, 1981.
- [3] J. Berzelius , 1826, Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns *Pogg. Ann*, 6, 369-392.
- [4] Keggin, J.F. 1934 Structure and formula of 12-phosphotungstic acid. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 144, 75–100
- [5] Dawson, B. 1953, The structure of the 9(18) -heteropolyanion in potassium 9(18) tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62})_{14}H_2O$. *Acta. Crystallogr* 6, 113-126
- [6] B. Keita, W. Lu, L. Nadjo, R. Contant, M. Abbessi, J. Canny, M. Richet, (1999) Electrochemical and catalytic behaviour of Dawson-type complexes derived from $[(1),2,3P_2Mo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$ and first transition metal ions, *J. Electroanalytical Chemistry*, 477, 146-157
- [7] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, Y. Wu, Pingping Zhao, 2009, Sulfonated organic heteropolyacid salts: Recyclable green solid catalysts for esterifications, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 313, 1-6.
- [8] J. Li, F. Zhai, X. Wang, E. Li, S. Zhang, Q. Zhang, X. Du, (2008) Synthesis and biological activity of triorganogermanium substituted heteropolytungstates, *Polyhedron*, 27, 1150-1154.
- [9] C. L. Hill, M. S. Weeks, R. F. Schinazi, (1990) Anti-HIV-1 activity, toxicity, and stability studies of representative structural families of polyoxometalates, *J. Med. Chem.* 33, 2767-2772
- [10] N. Fukuda, T. Yamase, Y. Tajima, (1999) Inhibitory effect of polyoxotungstates on the production of penicillin-binding proteins and beta-lactamase against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, *Biol. Pharm. Bull.* 22, 463-470.
- [11] Renaud Prudent, Bernold Hasenknopf, Claude Cochet, (2008) Les polyoxométallates Des inhibiteurs inorganiques de la protéine kinase CK2 *Med Sci (Paris)* ; 24 : 1012–1014
- [12] Changwen Hu, Masato Hashimoto, (1993) Catalysis by Heteropoly Compounds. XXII. Reactions of Esters and Esterification Catalyzed by Heteropolyacids in a Homogeneous Liquid-Phase Effects of the Central Atom of Heteropolyanions Having Tungsten as the Addenda Atom *Journal of Catalysis* 143, 437-448
- [13] Hea-Chung Joo, Ki-Min Park, Uk Lee, (2015) Crystal structure of the Anderson-type hetero-polyoxometalate; $K_2 [H_7CrIIIMo_6O_{24}] \cdot 8H_2O$: a redetermination revealing the position of the extra H atom in the polyanion *Acta Crystallogr E Crystallogr Commun.* 71, 157–160
- [14] Chisato Kato, Kseniya Yu. Maryunina, Katsuya Inoue, Shotaro Yamaguchi, Hiroki Miyaoka, Akio Hayashi, Masahiro Sadakane, Ryo Tsunashima, Sadafumi Nishihara (2017) Synthesis, Characterization, and Structure of a Reduced Preyssler-type Polyoxometalate, *Chemistry Letters* 46, 602-604

- [15] Michael H. Diekman, Gennaro J. Gama, Kee-Chan Kim, Michael T. Pope, The Structures of Europium(III)- and Uranium (IV) Derivatives of $[P_5W_{30}O_{110}]^{5-}$: Evidence for "Cryptohydration".
- [16] Putaj P., Lefebvre F.. Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms, Coordination Chemistry Reviews, 255(15), 1642-1685, 2011.
- [17] Gouzerh P., Che M.. From Scheele and Berzelius to Müller, Polyoxometalates (POMs) revisited and the missing link between the bottom up and top down approaches. L'actualite chimique, 298, 9-22, 2006.
- [18] Krebs B., Klein R. Synthesis and structural chemistry of novel heteropolymolybdates and tungstates. J. Molecular Engineering, 343-59, 1993.
- [19] Weinstock I. A. Cowan J.J., Barbuzzi E.M.G., Zeng H., Hill C. L. Equilibria between α and β isomers of kegglin heteropolytungstates. J. Am.Chem. Soc. 121, 4608-4617, 1999

Partie expérimentale

Chapitre IV

Caractérisation des fonctions de surface

Introduction

Dans ce chapitre, la démarche expérimentale consiste à effectuer une série d'essais pour déterminer un bon nombre de paramètres et d'indices permettant l'identification du matériau argileux, car le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption de la bentonite [1].

Cette caractérisation va nous permettre à avoir une idée sur les fonctions de surfaces occupants la bentonite étudiée à son état naturel et après sa purification, ensuite sa modification chimique par le greffage de POM.

Les paramètres de caractérisation physicochimiques qui ont été réalisées sont : Capacité d'échange cationique, Surface spécifique, Taux d'humidité, Méthode de Bohème, Méthode de PHpzc .

IV.1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux Cations compensateurs pour compenser la charge négative [2]. Les argiles sont caractérisées par une capacité d'échange cationique, qui est définie comme étant le nombre de cations qu'il est possible de substituer par les cations compensateurs présents dans leurs espaces interfoliaires. La CEC des minéraux argileux est exprimée en meq/100g.

Nous avons utilisé le test du bleu de méthylène [3] pour déterminer la capacité d'échange cationique de notre bentonite; pour cela nous avons suivi les étapes suivantes :

A. Détermination du pourcentage du poids sec

Placer 1g d'échantillon de bentonite dans l'étuve (105°C) et laisser pendant 24h. Peser à nouveau l'échantillon. L'équation détermine le pourcentage du poids sec :

$$ps = \frac{p \text{ après}}{p \text{ avant}} \cdot 100$$

P_{après} : poids de l'échantillon après l'étuvage (0.8241g).

P_{avant} : poids de l'échantillon avant l'étuvage (1g).

Après 24h en mesure l'échantillon et en trouve 0.8241 g.

Donc Ps =82.41%

B. Préparation de la solution de bleu de méthylène (0,01M)

C. Détermination de la capacité d'échange cationique

Peser 1,5g de bentonite. Ajouter 20 mL d'eau distillée en agitant pendant 2h ensuite laisser reposer 4h. Ajouter 1mL de H_2SO_4 (5M) pour faciliter le titrage (point de virage claire) ensuite 2 mL du bleu de méthylène, l'agitation est maintenue pendant 5 minutes puis à l'aide d'une baguette, déposer une goutte de la suspension sur le papier filtre (test de la tache), deux cas sont possibles :

Test positif

Nous pouvons dire que le test est positif si la tache déposée sur le papier filtre forme une auréole (figure IV.1). Dans ce cas, procéder au test de vérification après 5 minutes d'agitation sans introduire 2 mL du bleu de méthylène ; si les auréoles disparaissent ajouter à nouveau 2 mL; par contre si les auréoles persistent après 5 minutes, laisser agiter la suspension pendant 20 minutes de plus et répéter le test de la tache; si les auréoles disparaissent, ajouter prudemment quelques gouttes et procéder au test, si les auréoles persistent après 25 minutes, l'essai sera terminé.

Test négatif

On dira que le test de la tâche est négatif si la tâche déposée sur le papier filtre est sans auréole (figure IV.2). Dans ce cas, ajouter 2ml de bleu et laisser agiter pendant 5 minutes puis refaire l'essai de la tâche. Cette opération sera répétée autant de fois qu'il sera nécessaire (Tant que le test de la tâche restera négatif).

Remarque : Pendant tout le déroulement de l'essai, l'agitation n'est jamais interrompue.

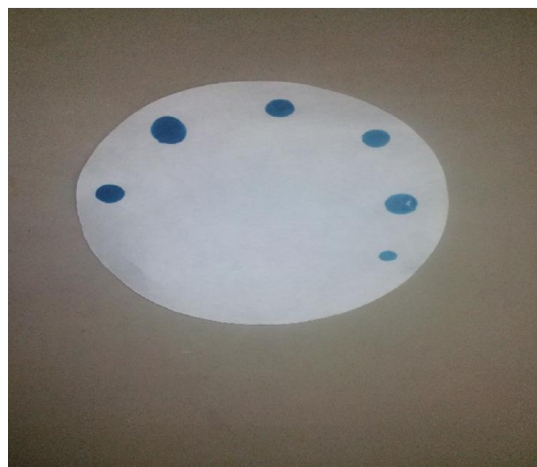


Figure IV.1 : Test positif de la tâche. **Figure IV.2 :** Test négatif de la tâche

La valeur de CEC est calculée à partir de la relation suivante [4] :

$$CEC = \left(\frac{100.V}{ps.m} \right) \cdot C_{BM}$$

V : volume du bleu de méthylène ajouté (20 ml).

m : poids de l'échantillon (1,5 g).

Ps : pourcentage du poids sec de l'échantillon.

C_{BM} : concentration du bleu de méthylène

Notre bentonite présente une CEC de 91 meq/100g. Cette valeur est relativement importante car elle est comprise dans la gamme de la capacité d'échange cationique des argiles de type Bentonite qui est généralement entre 80 -150 meq/ 100g.

IV.2. Surface spécifique

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation des argiles. Elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule y compris la porosité [5].

Pour déterminer la surface spécifique développée par les grains de Bentonite, nous avons procédé aussi au test de la tâche du bleu de méthylène, ensuite nous nous servons de l'équation suivante [3]:

$$S_{sp} = \left(\frac{V_B}{100} \right) \cdot \left(\frac{N}{373} \right) \cdot 130 \cdot 10^{-20}$$

$$\Rightarrow S_{sp} = 20.99 V_B \text{ (m}^2\text{/g)}$$

V_B /100 : Fraction en % du bleu.

N : Nombre d'Avogadro 6.023 10⁺²³.

373 : Masse moléculaire du bleu de méthylène en gramme.

130 .10⁻²⁰ : Surface en cm² d'une molécule d'eau.

D'après la classification recommandée [6], la bentonite de Maghnia S.S.T = 564.9 cm²/g.

C'est-à dire notre sol est une illite on peut expliquer cela par la présence d'impuretés.

IV.3. Taux d'humidité

Pour révéler ce paramètre, il faut : Sécher 5g de bentonite (m0) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24h à 105°C). Peser l'échantillon séché (m1). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante [7].

Références

- [1] A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293 (2006) 303-311.
- [2] Ceyda Bilgic, « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral », *Journal of colloid and Interface Science* ; 281, 33-38, 2005.
- [3] Azzouz F.Z. (2006). Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen. Mémoire de magister, université de Tlemcen.
- [4] Harrat M. (2007). Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique. Mémoire de magister en génie des procédés. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [5] Tingué W., Emmanuel M., Gisèle M., Pierre P.A. (2010). Mineralogical and geotechnical characterization of dredged sediments from the canal Bois de chene. *Aqua-LAC*, 2
- [6] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, (2000).
- [7] Inglethorpe S.D.J., Morgan D.J. (1993). Industrial minerals potential of Fiji. Nottingham UK. British Geological Survey, 32
- [8] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 237-242.
- [9] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011)
- [10] JIN, Y. and K.H. ROW, , *KOREAN J. Chem. Eng.*, Vol.22, No.2, pp.264-267 (2005).
- [11] L.C. Bell, A.M. Posner, J.P. Quirk, *Journal of Colloid and Interface science*, 42, 250-261 (1973).
- [12] K.L. Kouassi, A.V. I. Wognin, T. Gnagne, Y.A. n'go, J.R. COURIVAUD, P. KASSY, M. Deme et K. AKA, Caractérisation des sables et morphologie du fond du lac du barrage hydroélectrique de Taabo, *Sciences et Nature*, 4 (2007) ; 93-103.
- [13] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [14] T. Nagaoka, Yoshihisa Uchida, Kotaro Ogura. Uptake of alkali and alkaline earth metal ions into electrochemically pretreated glassy carbon fibres by flow-through electrolysis, *Analytica Chimica Acta*, Volume 220, 269–274, 1989.
- [15] Helene LE Pape, S 2003. Etude des propriétés germicides de fibres de carbone activé « Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion ». Ph.D, thèse, E.D252.S.T.S, Université de Limoge.
- [16] Michele Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant, *Magister Ingenieriae*. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.F (2002).
- [16] H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. *Angew. Chem. Int. Ed* 3, 669. (1966).

Chapitre V

Procédure expérimentale

**(Synthèse, tests d'adsorption et caractérisations
texturales des bentonites)**

Introduction

Cette partie expérimentale consiste en la synthèse d'un nouveau matériau argileux à base de polyoxométallate (POM). Ce dernier étant une molécule inorganique synthétisée par nous-même. Tandis que le support argileux étant une bentonite locale à l'état naturel. Pour ce faire, nous allons d'abord purifier cette bentonite brute par un protocole de traitement bien spécifique, ensuite nous procédons à la modification de cette bentonite purifiée par le greffage du POM sur cette dernière. Comme, ce greffage se fait pour la première fois, nous allons optimiser les conditions opératoires de modification de cette bentonite, en agissant sur le rapport massique bentonite/POM, sur le temps de contact entre bentonite-POM, la quantité de fer ajoutée, sur la température de modification et sur la nature de l'ion métallique. Ensuite, ce nouveau matériau obtenu (bentonite modifiée) sera testé pour l'adsorption d'un polluant le bleu de méthylène en milieu aqueux. En outre, on tentera de relier ces évolutions de la capacité d'adsorption avec les modifications structurales de la bentonite, par une caractérisation texturale permettant de comparer la bentonite brute, purifiée et modifiée.

V.1. Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homo-ionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite...) [1,2], mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques, dont le procédé de purification a consisté un lavage de 60g de bentonite dans un litre de l'eau distillé avec agitation à hélice pendant 3 heures puis une décantation, l'opération se répète 3 fois pour l'élimination des sels résiduels [3] , après le lavage un traitement chimique a été effectué selon le protocole suivant:

- Le lavage de la bentonite par 1L d'HCl 0.5 M avec un agitateur mécanique pendant 2 h, le PH de la solution au départ égale à 2. Après décantation et filtration en fait un lavage à l'eau distillée et on continue ce lavage jusqu'à PH=7. Ensuite, le séchage et la récupération de l'argile. Et ceci, pour la destruction de carbonates, l'élimination du sulfure de fer.
- L'oxydation par H₂O₂ (30 v) pendant 24 h, sous l'effet de la température de 60°C et l'agitation mécanique pour éliminer la matière organique.
- Une quantité de bentonite est introduite dans un bécher contenant un litre de solution de NaCl (1M). La suspension est agitée à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 4h. Cette opération a pour but de traiter la bentonite purifiée par sodification qui permet

de remplacer les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identique.

V.2. Modification de la bentonite

Pour la modification de la bentonite par le POM, le protocole suivant a été adapté :

Dans une fiole de 100 ml, on met 50 ml d'eau distillée, à laquelle on ajoute une masse de bentonite sodifiée (bentonite purifiée) avec une quantité de POM assurant la stœchiométrie POM/bentonite désirée. Ensuite, on ajoute une masse de nitrate de fer, jouant le rôle d'un pont ou d'un métal liant entre la bentonite qui a une charge négative et le POM qui est aussi chargé négativement. Le mélange est agité à 3500t/min sous température ambiante et pendant un temps bien précis. Après décantation, les bentonites modifiées sont récupérées. Les échantillons de la bentonite obtenus à la fin de chaque étape de lavage sont séchés à 105 °C. Ils sont conservés dans des flacons en verre teintés pour les tests ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.

V.2.1 Optimisation des paramètres de modification de la bentonite

Sachant que le protocole de la modification de la bentonite n'est pas référencié, alors tous les paramètres entrant dans la préparation de la bentonite modifiée sont optimisées. Les meilleures conditions opératoires sont choisies en fonction des tests d'adsorption de BM sur l'échantillon de bentonite modifiée obtenue après chaque mode de préparation.

Les paramètres à optimiser sont comme suit :

- Rapport massique POM/bentonite ;
- Température de modification ;
- Temps de contact (Agitation) ;

V.2.1.1 Effet du rapport massique POM/ bentonite

Le protocole de modification de l'argile est réalisé à des rapports massiques POM/ bentonite égaux à 1,2, 3 et 4. Après récupération de l'argile modifiée, un test d'adsorption de BM est effectué sur cette argile et ensuite comparé à la bentonite brute et purifiée.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.1 et figure V.2 .

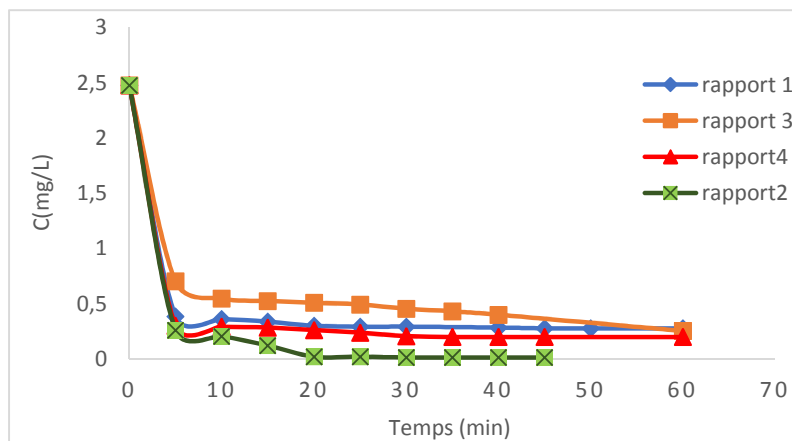


Figure V .1 : Cinétique d'adsorption de BM sur la bentonite modifiée en fonction des rapports massiques POM/ bentonite

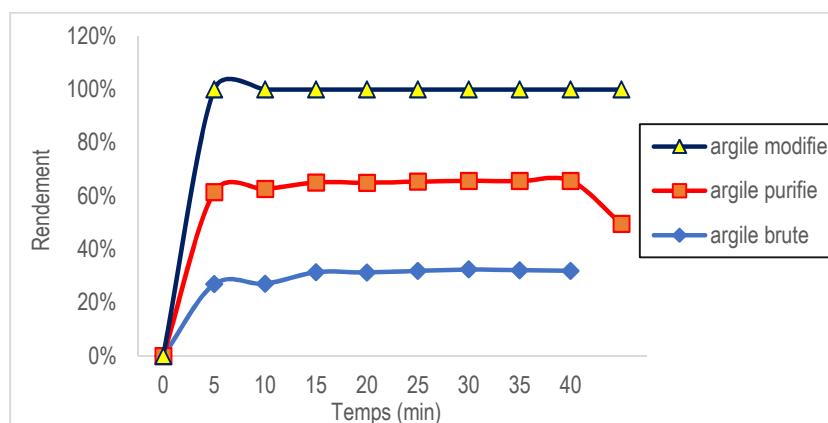


Figure V .2 : Rendement d'adsorption de BM sur les différentes bentonites en fonction de temps

La figure V.1 révèle que la meilleure cinétique d'adsorption du BM est obtenue pour un rapport massique POM/bentonite égale à 2. La figure V .2 montre que le rendement de la bentonite modifiée (99%) est meilleur que celui de la bentonite purifiée et brute qui sont respectivement (70%) et (40%). D'après ces figures on remarque que la cinétique d'adsorption de BM sur la bentonite modifiée présente une allure caractérisée par une forte adsorption de ce colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation rapide jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est de 20 minutes pour la bentonite modifiée, 30min pour la bentonite purifiée et 40 min pour la bentonite brute.

V.2.1.3 Effet de la température de modification

Le protocole de modification de l'argile par le POM a été réalisé cette fois-ci à des températures allant de 20°C à 50°C, en gardant le rapport POM/Argile =2 et masse de fer= 0,2g. Les résultats des tests d'adsorption du BM sur l'argile qui a été modifiée à différentes Températures sont représentés sur la Figure V.4.

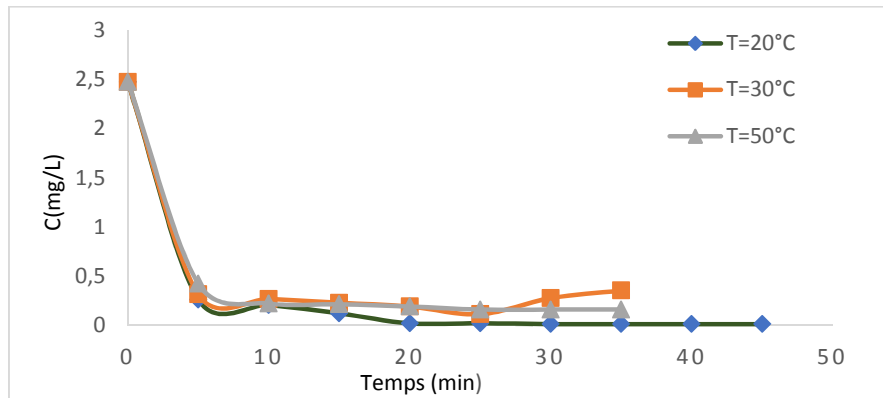


Figure V.4 : Cinétique d'adsorption de BM sur la bentonite modifiée à différentes températures

D'après la figure V.4, nous constatons qu'une augmentation de la température de modification, diminue sensiblement l'adsorption de BM sur l'argile modifiée. Donc la température n'a pas d'effet significatif sur la modification. Par conséquent, le protocole expérimental de modification est réalisé de préférence à température ambiante.

V.2.1.4 Effet de temps de contact

L'effet de temps de contact bentonite-POM ou temps d'agitation au cours du mode opératoire a été réalisé à différents temps variant entre 3h, 5h et 24h. Les bentonites modifiées ont été récupérées et testées sur l'adsorption du BM. Les résultats des tests d'adsorption du BM sur la bentonite qui a été modifiée à différents temps de contact sont représentés sur la Figure V.5.

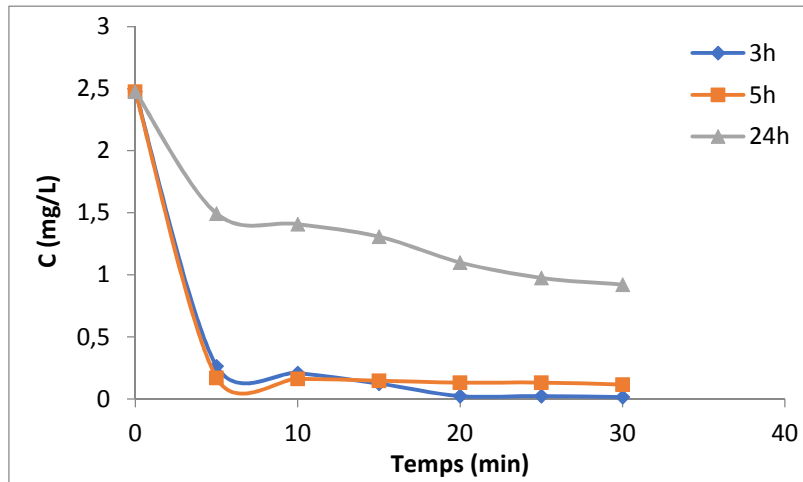


Figure V.5 : Cinétique d'adsorption de BM sur la bentonite modifiée à différents temps de contact

La Figure V.5, montre que l'augmentation du temps de contact entre bentonite-POM, n'est pas recommandée, car elle fait diminuer l'efficacité de la bentonite modifiée vis à vis de l'adsorption du BM.

V.2 Tests de stabilité de l'argile modifiée

V.2.1 Stabilité en fonction de la concentration de BM

Dans le but de vérifier la stabilité de la bentonite modifiée en milieux aqueux, à la fin de chaque test d'adsorption, la même concentration de BM est ajoutée à cette même solution initiale. Pour cela, on utilise des solutions de BM à différentes concentrations (2ppm, 5ppm et 10ppm), lorsque la réaction est terminée pour chaque solution, on rajoute les mêmes concentrations initiales qui ont été utilisées et on suit leurs évolutions en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures V.7 et 8.

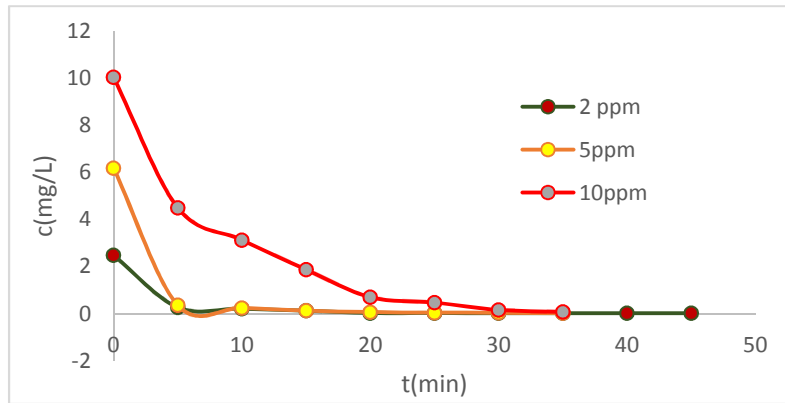


Figure V.7 : Effet de la concentration initiale de BM par l'adsorption sur la bentonite modifiée

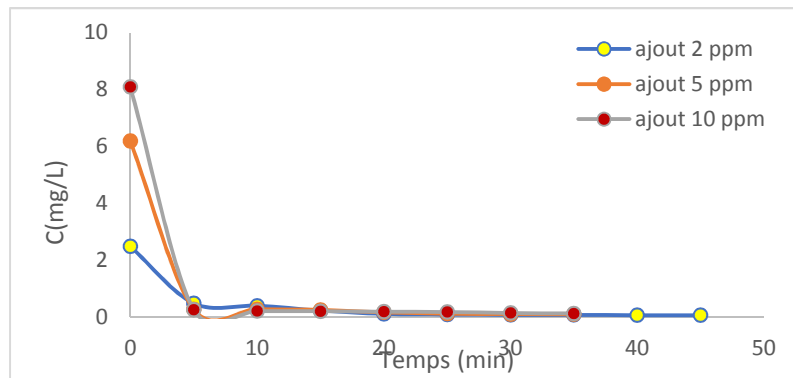


Figure V.8: Effet de l'ajout des concentrations initiales de BM par l'adsorption sur la bentonite modifiée

D'après la figure V.7, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale de BM fait diminuer sa capacité d'adsorption sur l'argile modifiée au premiers temps des réactions chimiques. A partir du temps $t=15\text{min}$, toutes les concentrations initiales utilisées 2,5 et 10ppm convergent vers la même concentration résiduelle qui devient très petite.

La figure V.8, montre que le rajout des mêmes concentrations initiales sur les mêmes solutions déjà utilisées, influence positivement l'adsorption de BM sur l'argile modifiée et que l'allure de courbes sont presque identiques. Ceci prouve que l'argile modifiée par le POM est toujours stable et fonctionnelle en milieu aqueux.

V.2.2 Stabilité en fonction de la température

La réutilisation de l'argile modifiée à différentes températures, et après rajout de la concentration en BM en même milieu réactionnel a été réalisée.

Le résultat est présenté sur la figure V.9.

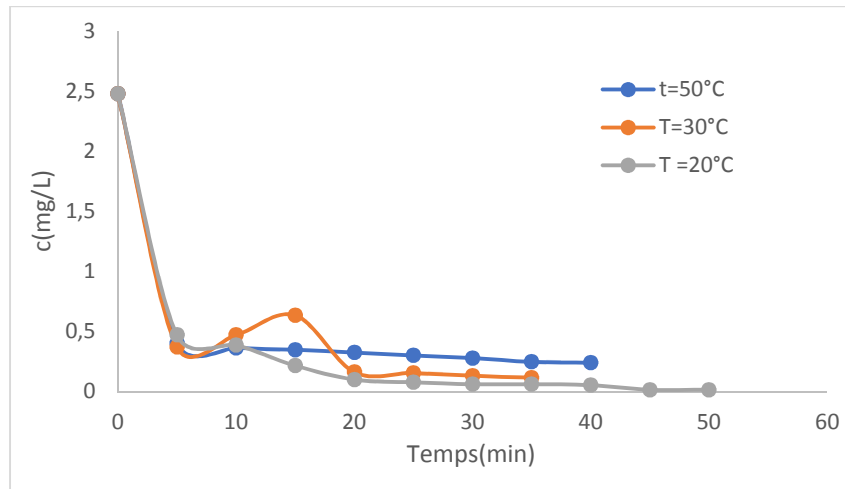


Figure V.9: Effet de l'ajout des concentrations initiales de BM par l'adsorption sur la bentonite modifiée à différentes températures (POM/Argile=2, PH=5.8, T=20°C, $m_{\text{argile}}=0.0173$, $m_{\text{fer}}=0.2\text{g}$)

La figure V.9. montre que cette argile modifiée à température ambiante est plus efficace et plus stable vis à vis de l'adsorption du BM. D'où des modifications de cette argile à hautes températures ne sont pas nécessaires.

V.3. Caractérisation de la texture des bentonites étudiées

V.3.1 Microscopie optique

L'observation métallographique de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un microscope optique de type NIKON Eclipse Lv150N, équipé d'une caméra photographique qui permet l'obtention d'un grand nombre de photos des différentes microstructures et qui transforme ces photos par un logiciel NIS-Elements 4.10.00. [5]

L'étude de la microstructure a comme objectif de vérifier les effets des traitements chimiques et même thermiques. La préparation métallographique des échantillons consiste en :

- La préparation des lames minces (voir partie préparation des échantillons de ce chapitre).
- Le polissage qui est mécanique avec du papier abrasif ($100\mu\text{m}$), disposé sur les disques d'une polisseuse. Après chaque polissage, les échantillons sont nettoyés de tous résidus avec de l'eau.

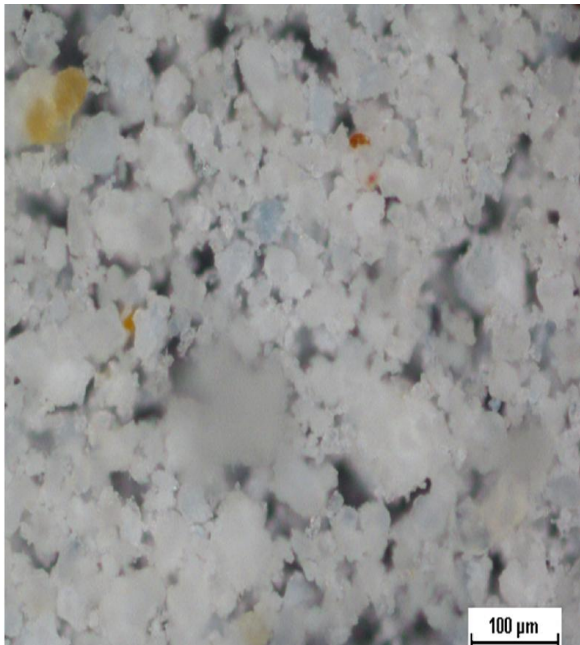


Figure V.10: image par microscope optique de l'argile brute

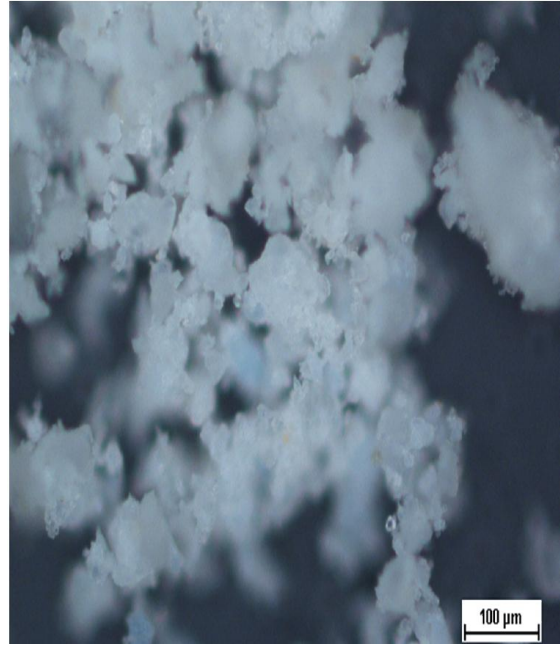


Figure V.11: image par microscope optique de l'argile purifiée

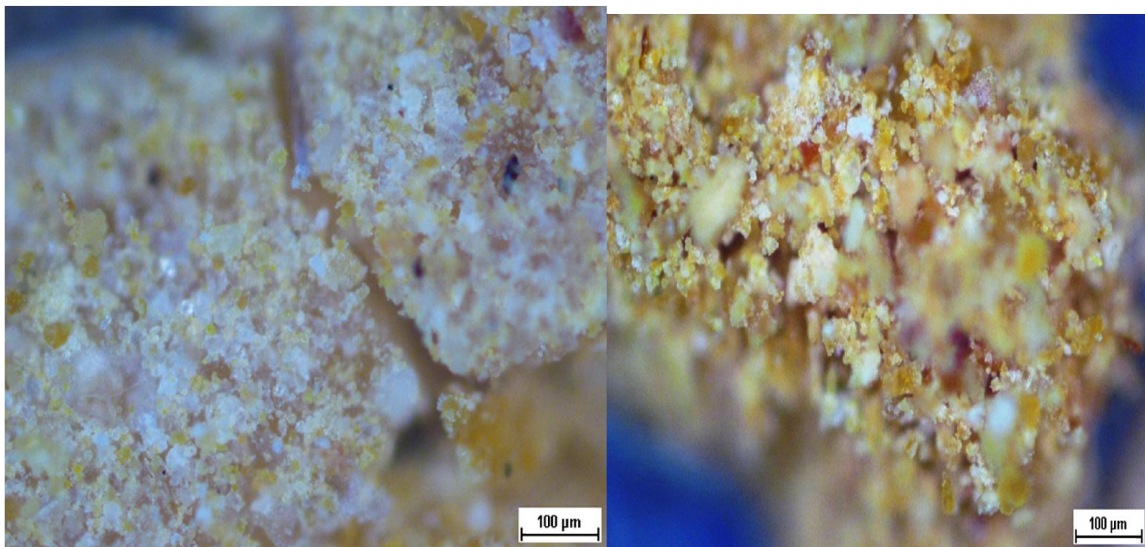


Figure V.12: image par microscope optique de l'argile modifiée

V.3.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante qui permet l'observation de la morphologie et de la texture des surfaces d'un matériau. Cette analyse est basée sur la détection des rayonnements électroniques (diffusés, rétrogradés, dispersés, réfléchis) émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

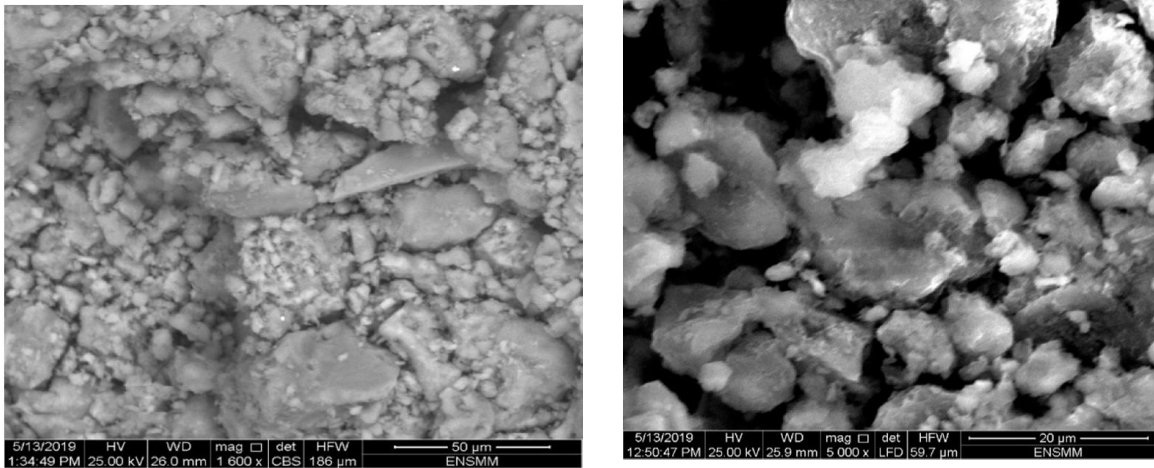


Figure V.15 : Images MEB de l'argile brute à grossissement : 1600X, 5000X

L'image de MEB sur la (figure V.15) présente des agrégats de grains de la bentonite brute sous forme sphérique et de dimension hétérogène. Pour un grossissement plus élevé (20µm), nous observons de grosses cavités de forme irrégulière ; ceci confirme la composition hétérogène de notre bentonite brute.

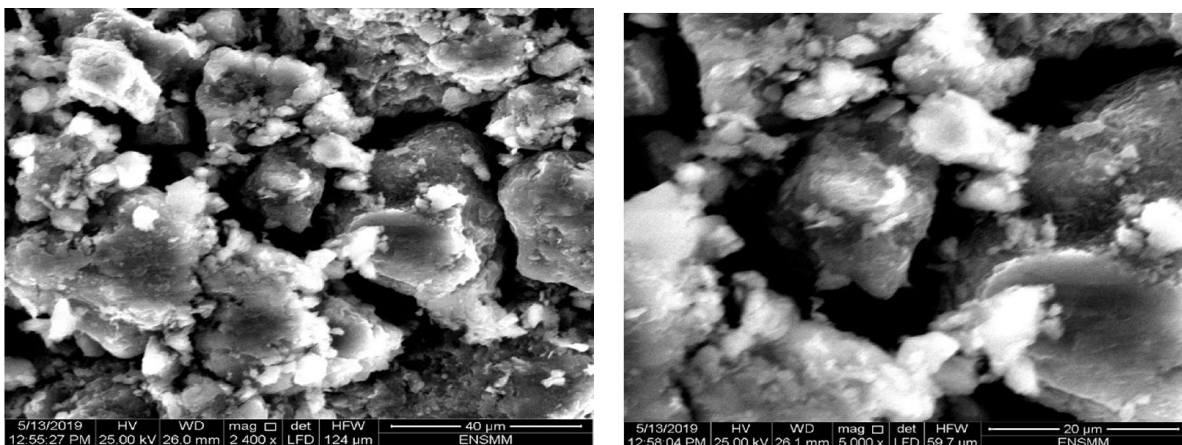


Figure V.16 : Images MEB de l'argile purifiée à grossissement : 2400X, 5000X.

Références

- [1] K.O.ADEBOWALE, I.E.UNUABONAH, B.I.OLU-OWOLABI, Adsorption of some heavy metal ions on sulfate and phosphate-modified Kaolin, *Applied Clay Science*, 29, 145–148, 2005.
- [2] K.O. ADEBOWALE, E. UNUABONAH, B.I.OLU-OWOLABI, I. BAMIDELE, The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, B134, 130–139, 2006.
- [3] E.I.UNUABONAH, K.O.ADEBOWALE, B.I.OLU-OWOLABI, L.Z.YANG, L.X. KONG, Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraboratemoified Kaolinite clay, Equilibrium and thermodynamic studies, *Hydrometallurgy*, 93, 1–9 2008.
- [4] E.GALAN, P.APARICIO, A.MIRAS, K.MICHAILIDIS, A.TSIRAMBIDES, Technical properties of compounded kaolin sample from Griva (Macedonia, Greece), *Applied Clay Science*, 10, 1996
- [5] SAMIA KHERFI, Caractérisation physico-chimique des Géomatériaux , Diplôme de Magister .UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE ,2012 .