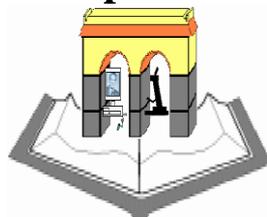


**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université de Mustapha Stambouli Mascara**



**Faculté des Science et de la Technologie**  
**Département de Chimie**

## **Mémoire de fin d'études**

**En vue de l'obtention du Diplôme Master Chimie**  
**Option : Chimie des Substances Naturelles et**  
**Préparations Pharmaceutiques**

### **Theme**

**Traitement et caractérisation de l'argile et adsorption des produits polluants pharmaceutique**

**Présenté par :**

**M<sup>r</sup>. ROUACHED Djilali.**

**M<sup>r</sup>. Adassen Lyes.**

**Président : MAB Argoub kada**

**Examinatrice : MAA Ouis Dalila**

**Encadreur : MCB Djebbar Mustafa**

**Année Universitaire : 2015 / 2016**

# Dédicace

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :*

*A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*A mon très cher père,*

*A mes frères et mes sœurs.*

*A toute ma famille.*

*A tous mes amis surtout ceux de la chambre.*

*A Tous ceux que j'aime et je respecte.*

*A tous mes camarades de groupe :*

**Chimie des Substances Naturelles Préparations Pharmaceutiques**

*A tous les enseignants et toutes les enseignantes de département chimie*

**ROUACHED. D**

*Adassen Lyes*



## Remerciement

Je tiens à remercier mon promoteur, le **Mr. DJABBAR Mustafa**, pour son encadrement, son soutien tout au long de mon travail ainsi que son aide documentaire et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier le **Mr Argoub kada**, président de jury pour l'honneur qu'il me fait de présider la soutenance de mon mémoire ainsi que la **Examinatrice Ouis Dalila**, pour l'honneur qu'il me font d'accepter la tâche d'examiner mon travail.

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de L'université **Mustafa stambouli** (**Mascara**) pour toutes les connaissances Acquis auprès d'eux et qui ont beaucoup contribué pour la réalisation de ce travail.

Je remercie les personnes qui ont aidé de près ou de loin pour leur précieuse aide dans la prise en charge des différentes analyses, particulièrement

## *List de figure*

**Figure I.1 : Composition des couches tétraédriques et octaédriques : a) Tétraèdre, b) couche tétraédrique, c) octaèdre, d) Couche octaédrique.**

**Figure I.2 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite)**

**Figure I.3 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite) [2].**

**Figure I.4 : structure de chlorite**

**Figure I.5 : (a) : Double Couche Gouy-Chapmann.**

*(b) : Transport des éléments colloïdes.*

**Figure I.5: phénomène de Gonflement d'une particule argileuse**

**Figure I.6 : Les différents types d'argiles**

**Figure I.7 : Structure de la montmorillonite.**

**Figure I.8 : principe de la diffraction des rayons X**

**Figure I.9: Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain**

**Figure I.10: Typologie des isothermes d'adsorption**

**Figure II.1 : La bentonite de Maghnia.**

**Figure II.2 : agitation du mélange de l'argile et l'eau**

**Figure II.3 : Distribution granulométrique de la bentonite Brute.**

**Figure II.4 : Distribution granulométrique de la bentonite traitée.**

**Figure III.1. Structure de Bleu de brillant**

**Figure III.2: Effet du pH sur la capacité de rétention du colorant bleu brillant**

**Figure III.3 : Influence sur l'adsorption du bleu brillant sur l'argile brute**

**Figure III.4: Influence de concentrations initiales en colorant sur l'adsorption du bleu brillant sur l'argile brute**

## ***List de tableau***

**Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leur espèce.....**

**Tableau I.2: Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids).....**

**Tableau I.3 présente les différences entre les deux types a d'adsorption .....**

**Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimique de la bentonite de Maghnia.....**

**Tableau II.2: Composition chimique des argiles exprimée en pourcentage massique d'oxyde.....**

**Tableau III.1. Paramètres de Langmuir et de Freundlich de l'Adsorption de bleu brillant par l'argile.....**

.

**Tableau III.2. Paramètres thermodynamiques d'Adsorption de bleu brillant par l'argile.....**

**Tableau III.3. Paramètres cinétiques d'adsorption du colorant bleu brillant à différentes concentrations pour l'argile.....**

# Sommaire

**Dédicace**

**Remerciement**

**List de tableau**

**List de figure**

Introduction générale .....01

## **CHAPITRE I : les argiles**

I.1 Définition.....02

I.2 structure et cristalochimie des argiles.....03

I.2.1 Couche tétraédrique .....03

I.2.2 Couche octaédrique.....03

I.2.3.Espace interfoliaire..... 04

I.3. Classification des minéraux argileux..... 04

I.3.1 Les minéraux de type 1/1 (T-O) .....04

I.3.2.Les minéraux de type 2/1 (T-O-T) :.....05

I.3.3 Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O).....06

I.3.4 Minéraux Interstratifiés.....06

I.4. Propriétés des argiles .....08

I.4.1 Colloïdalité :.....08

I.4.2.Dispersion.....09

I.4.3. Gonflement et hydratation .....09

I.4.4. Adsorption d'ions .....	10
I.5 Les différents types d'argiles.....	10
I.6. Les propriétés thérapeutiques des argiles .....	11
I.6.1 Capacité d'Adsorption .....	11
I.6.2 Radio-Activité .....	11
I.6.3Réminéralisation.....	11
I.6.4 Cicatrisation.....	12
I.6.5 Dépuration.....	12
I.7. Les impuretés dans les argiles.....	12
I.8.Activation des argiles .....	12
I.9 Les Bentonites .....	12
I.9.1 Historique.....	12
I.9.2 définition.....	13
I.9.3 Origine de la bentonite.....	13
I.9.4 Structure de la bentonite.....	13
I.9.5 Composition chimique de la bentonite.....	14
I.9.6 Formule chimique de la montmorillonite.....	15
I.9.7 Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite.....	15
I.9.7.1 Capacité d'échange cationique (CEC) .....	15
I.9.7.2 Capacité de gonflement.....	15
I.9.7.3 Colloïdalité.....	15
I.9.8 Application de la bentonite.....	16

I.9.9 Application et effet thérapeutique des bentonites.....	16
I.9.10 Méthodes de caractérisation .....	16
I.10.9 La nature de l'adsorbât .....	22
I.11.1 Le pouvoir Absorbant de l'argile.....	23
I.11.2 Utilisation de l'argile en phytothérapie .....	23
I.11.3 La composition et les vertus de l'argile.....	23
I.11.4 Argile en cosmétique.....	24
I.11.5 Les propriétés curatives de l'argile.....	25
I.11.6 Antitoxique .....	25
I.11.7 Pouvoir hémostatique .....	25
I.11.8 Énergisante .....	25
I.11.9 Cataplasmes et emplâtres d'argile.....	25
I.11.10 Utilisation de l'argile en comprimés.....	26
I.11.11 Toxicité de l'argile.....	26
Conclusion .....	27

## **CHAPITRE II : Traitement de la Bentonite**

Introduction.....	28
II.1.Objectif .....	28
II.2 le choix de la bentonite.....	28
II.3 étapes de traitement de bentonite .....	28
II.3.1 Etape physique (préparation de l'échantillonnage) .....	28

II.3.2 Etape chimique.....	29
II.4 Caractérisation physico-chimique de l'argile .....	30
II.4.1 Analyse granulométrique .....	30.
II.4.2 Composition chimique .....	32
II.5 Méthodes de caractérisation .....	34
II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	34
II.5.2 Infrarouge à transformée de Fourier (IR)....	35
II.5.2 Conclusion .....	37

### **CHAPITRE III : Adsorption de Bleu brillant Par l'argile**

Introduction.....	38
III.2. Structure de Bleu de <b>brillant</b> .....	<b>39</b>
III.3. Les expériences d'adsorption.....	39
III.4. L'influence du pH.....	40
LII.5. L'influence de la température.....	40
III.6. L'influence de la concentration initiale en colorant.....	40
III.7. Mécanisme de la cinétique d'adsorption.....	40
III.8. Le modèle du pseudo-premier-ordre.....	40
III.9. Le modèle du pseudo second ordre.....	41
III.10. analyse des résultats.....	41
III.10.1.Effet de la concentration initiale en colorant.....	41
III.10.2. Effet du pH sur la capacité de rétention du colorant bleu brillant...41	
III.10.3.Étude cinétique.....	42

III.11. Paramètres thermodynamiques.....	42
III.12. Conclusion .....	47
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>48</b>

### **Reference bibliographique**

# Introduction

## **Introduction générale :**

Les argiles sont des minéraux naturels utilisés par l'homme depuis des millénaires du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications : matériaux de construction, céramique, moules pour la métallurgie, extraction pétrolière, fabrication des ciment, agriculture, alimentation animale et humaine, santé cosmétique papeterie, textile-matière plastique, produits pharmaceutiques...ect .

La connaissance des pollutions causées par les micropolluants inorganiques ou organiques a toujours souffert d'un retard entre l'utilisation des composés et la connaissance de leurs toxicités induites. L'industrie pharmaceutique a connu un essor très important depuis les années 1960 et la consommation de produits pharmaceutiques atteint 3,1 milliards de boîtes de médicaments (ANSM, 2014a), un niveau qui reste assez stable voire en légère baisse depuis 2000 (ANSM, 2014b), mais qui représente une évolution de 200% depuis 40 ans. Nous allons donc tester les capacités d'adsorption d'argiles naturelles à faiblement modifiées dans différentes conditions expérimentales, afin de déterminer leur réel potentiel d'adsorption.

**Le premier chapitre** tentera de faire le point sur l'état de l'art dans ce domaine en le subdivisant en trois parties : **(i)** tout d'abord, études bibliographiques sur les argiles leurs origines et classification **(ii)** un point sur le traitement et caractérisation de l'argile et leurs capacités d'adsorption des composés pharmaceutiques et pour terminer, **(iii)** études thermodynamiques et énergétique de l'argile.

# Chapitre 01

## I.1 Définition :

L'argile, du latin « argilla », désigne un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux (feldspath, quartz etc.) ainsi que des impuretés (oxyde de fer, titane etc.). Par ailleurs, ce mélange est caractérisé par une certaine plasticité et des grains ayant une taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$  [1].

Les argiles sont des aluminosilicates provenant essentiellement de lents processus de cristallisation hydrothermale dans les roches volcaniques, sédimentaires ou métamorphiques.

**I.2 structure et cristallographie des argiles :** Les cristaux sont conçus à partir d'un empilement de feuillets élémentaires de façon ordonnée telle que :

- Les plans sont constitués d'atomes.
- Les couches tétraédriques et octaédriques sont constituées de combinaison de plans.
- Les feuillets tétraédriques et octaédriques sont constitués de combinaison des couches.
- Ainsi le cristal est le résultat de l'empilement de ces couches.

Les principaux constituants de l'argile sont le silicium et l'aluminium, qui forment sa charpente. Ces ions Si occupent les centres des structures tétraédriques et les autres cations métalliques occupent les centres des octaèdres, en plus des molécules d'eaux. Si deux des centres de la couche octaédrique sur trois sont occupés par un ion métallique trivalent tel que  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , cette argile est dite dioctaédrique, par contre si la totalité des cavités de cette même couche octaédrique est occupée par des ions métalliques bivalents, tels que le  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , on dira que cette argile est trioctaédrique. Il peut exister une substitution isomorphe au sein de la structure de l'argile telle que :

$\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent remplacer le  $\text{Si}^{3+}$  dans les couches tétraédriques ou  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent aussi remplacer le  $\text{Al}^{3+}$ . Le résultat de ces substitutions donne naissance aux déficits de charges, ce qui nous permet de définir le rôle des ions compensateurs (afin de rendre à l'argile son électroneutralité). Ces structures peuvent être décrites comme suit :

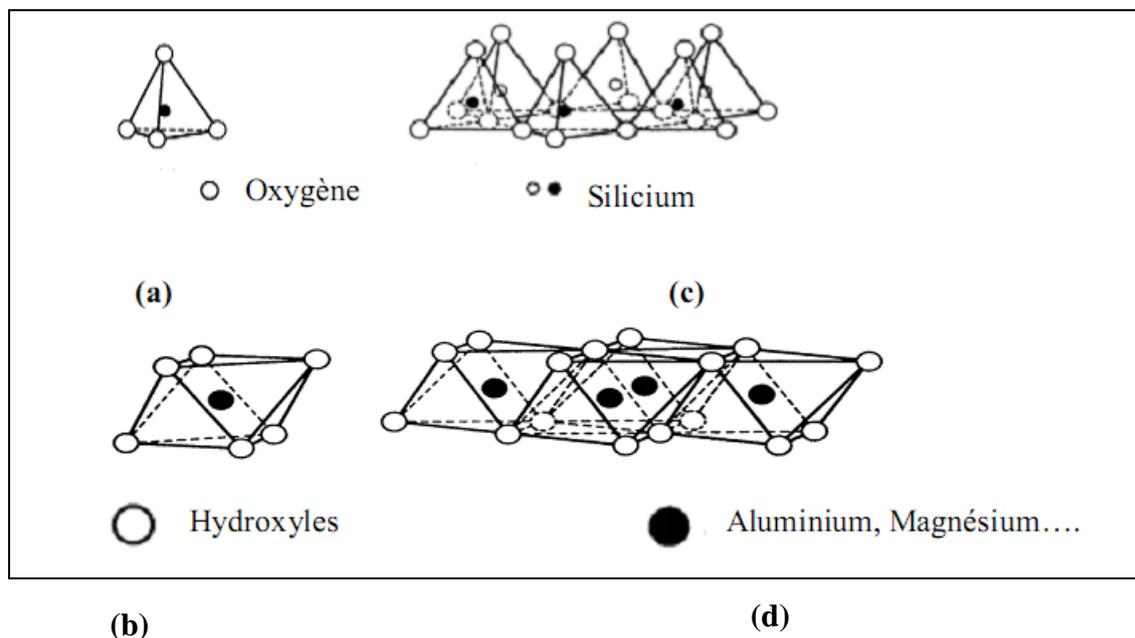
### I.2.1 Couche tétraédrique :

Un tétraèdre est composé d'un atome de silicium (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O) (Figure I.1-a). Ces tétraèdres s'agencent entre eux formant des mailles hexagonales en se partageant des oxygènes, ceci donne naissance à un empilement tétraédrique comme le montre (la figure I.1-b).

### I.2.2 Couche octaédrique :

Selon (la figure I.1-c), un octaèdre est formé de cations métalliques tels que le  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$  entourés de six atomes d'oxygène.

La couche octaédrique est constituée d'un enchainement d'octaèdres (Figure I.1-d)



**Figure I.1 Composition des couches tétraédriques et octaédriques : a) Tétraèdre, b) couche tétraédrique, c) octaèdre, d) Couche octaédrique.**

### I.2.3. Espace interfoliaire :

Dans la structure des argiles, la distance qui sépare deux feuillets élémentaires parallèles est appelée espace interfoliaire. Chaque argile possède son propre espace interfoliaire. [1]

## I.3. Classification des minéraux argileux :

La classification est basée sur des notions structurales. Les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de manière [2] caractéristique : tétraèdres (SiO) et octaèdres (Al/MgO-OH) (tableau I.1) [3].

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

Ils ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres (Figure I.2). L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite. [4]

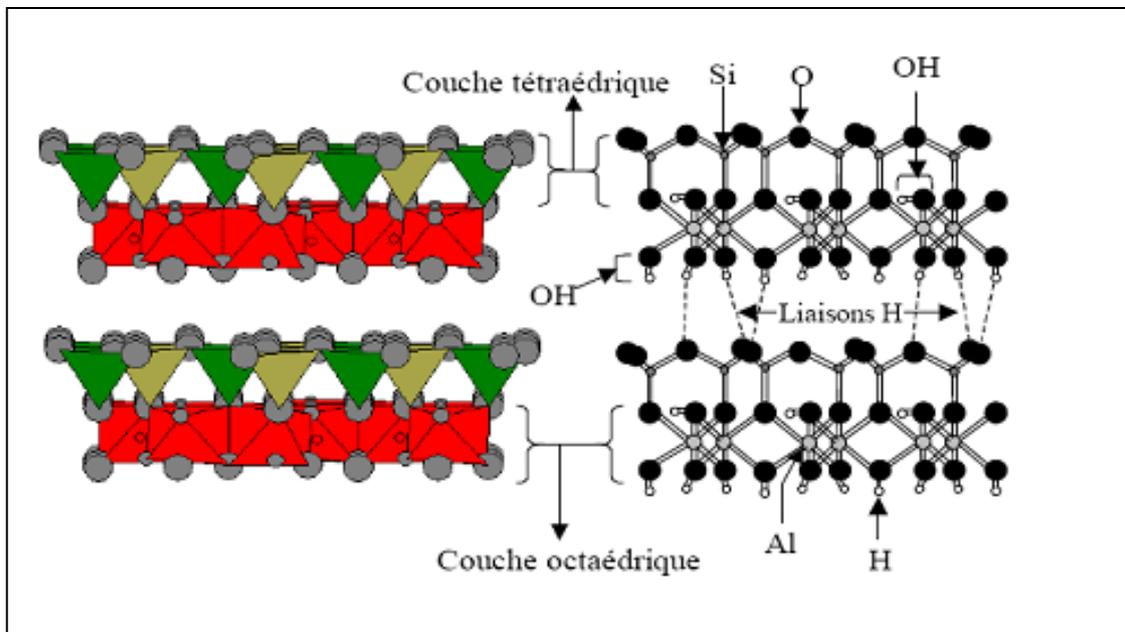


Figure I.2 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite)

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

Les feuilletts des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium (Figure I.3). L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å et cela est selon le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas. [4]

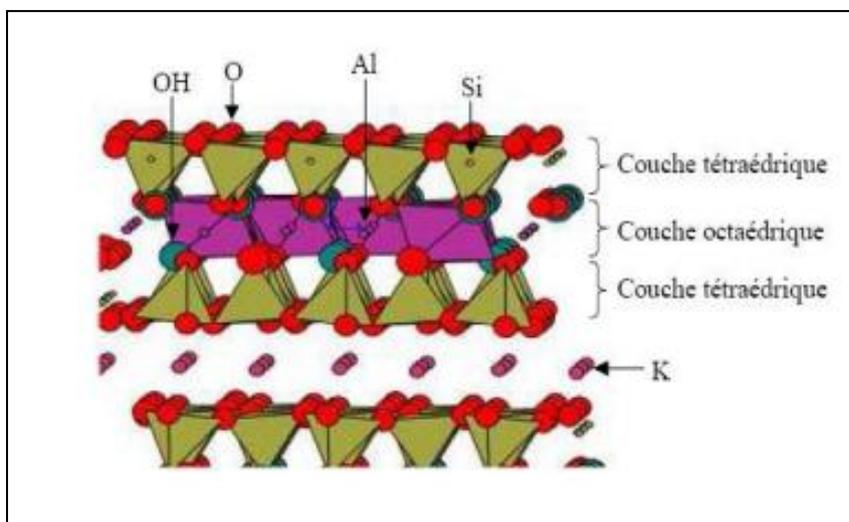


Figure I.3 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas d'une illite) [2].

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

Ils ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres.

L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite (**Figure I.4**). [4]

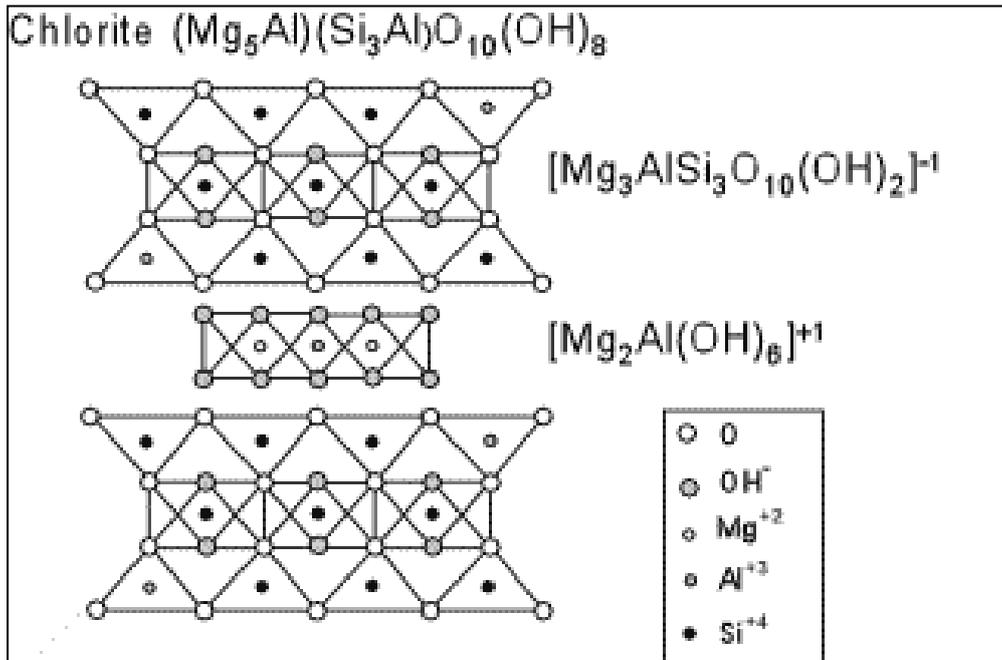


Figure I.4 structure de chlorite

### I.3.4 Minéraux Interstratifiés :

Ce sont des minéraux formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillet de deux types différents. Lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de la kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica, l'illite-montmorillonite.

**Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leur espèce [5].**

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O      T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T      T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	↑ H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O      T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 2px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 2px;">T-O-T</div> </div> <div style="text-align: center; margin: 2px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">T-O-T</div> </div>

#### I.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux ont un comportement particulier vis-à-vis de l'eau. Une particule argileuse en suspension dans l'eau est colloïdale, se disperse, gonfle et adsorbe des quantités d'eau logeant dans l'espace interfoliaire et pouvant atteindre plusieurs couches. [6]

#### I.4.1 Colloïdalité :

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique. Donc la Colloïdalité est liée à l'extrême finesse des particules. On sait qu'à ce stade de division, les particules forment des suspensions stables et donnent lieu à des phénomènes de prise, grâce à leur grande surface d'interaction. [7]

La Colloïdalité vient du fait que des charges négatives sont présentes à la surface des particules. Pour respecter l'électro-neutralité des grains d'argiles, celles-ci vont s'entourer d'une double couche. L'une fixe et l'autre diffuse [8].

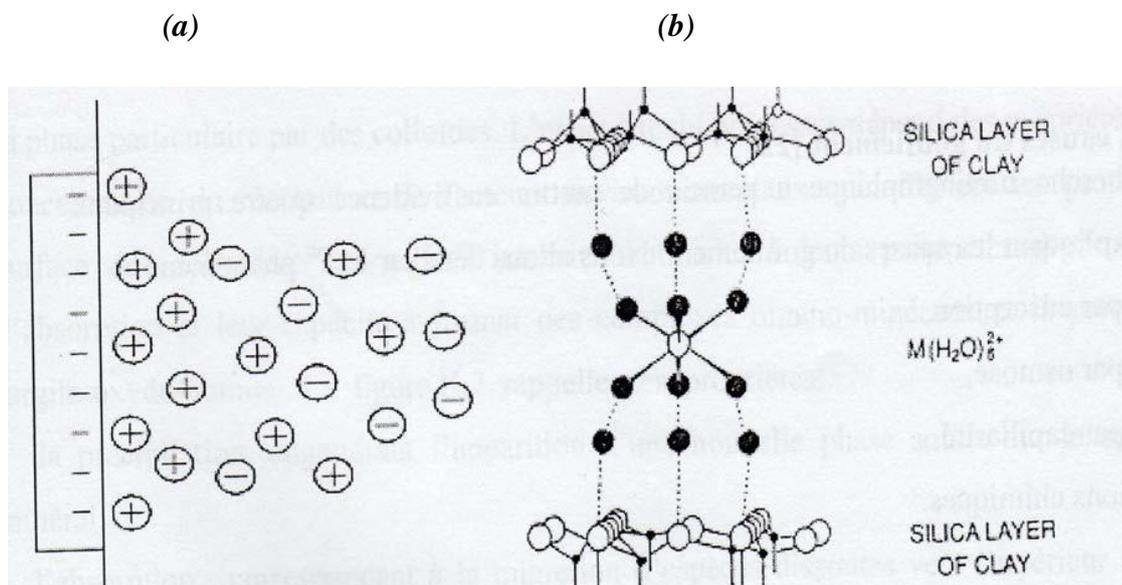


Figure I.5 (a) : Double Couche Gouy-Chapman.

(b) : Transport des éléments colloïdes.

#### I.4.2. Dispersion :

Les argiles se dispersent dans l'eau et forment des suspensions plus ou moins stables. [8] La dispersion de l'argile est due à :

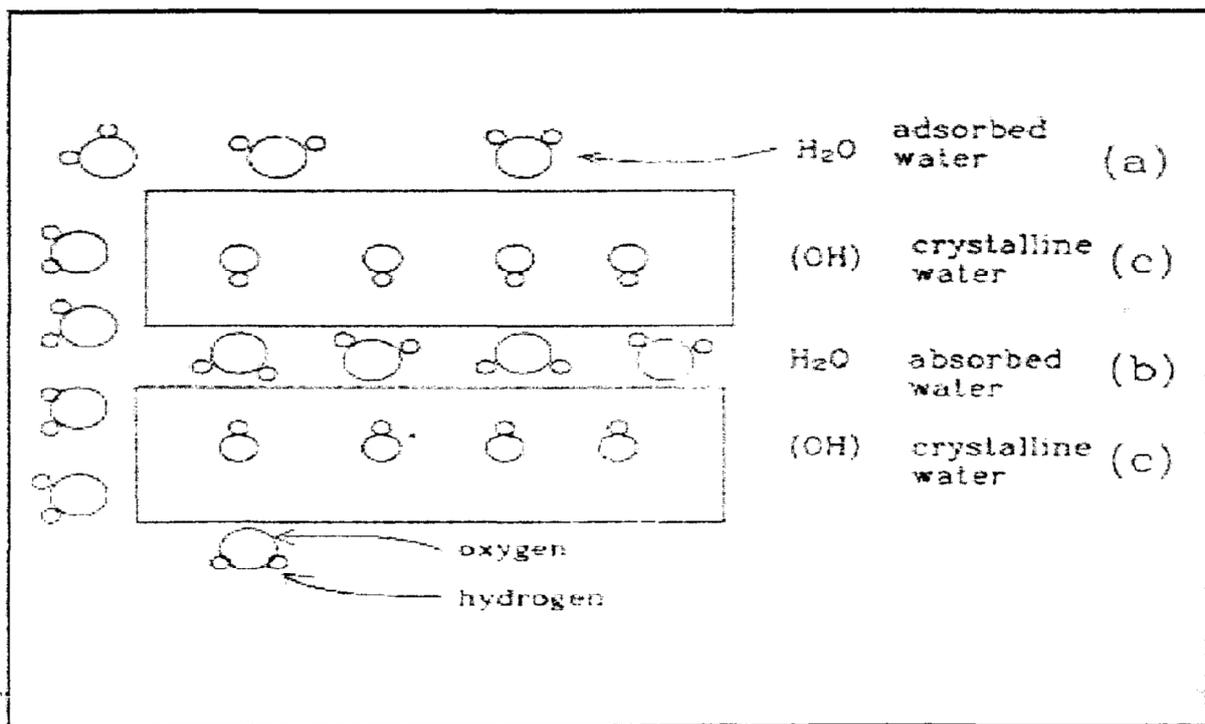
- La propriété colloïdale
- La capacité d'échange

### I.4.3. Gonflement et hydratation

En entend par gonflement l'accroissement de la distance interfoliaire du l'insertion de molécule de nature varié mais particulièrement de l'eau. [9]

L'eau inter feuillet est responsable du phénomène de gonflement. Dans les smectites, les cations échangeables jouent le même rôle lors de l'hydratation intercrystalline. Ainsi, dans une smectites les cations interfoliaire  $\text{Na}^+$  ,  $\text{Li}^+$  ,  $\text{H}^+$  et  $\text{Ag}^+$  échangés, provoquent un gonflement illimité de chaque feuillet. Au contraire, lorsqu'on opère avec les cations divalents, l'hydratation est très forte aux faibles humidités et limitée à trois couches d'eau aux humidités fortes.

, il peut établi pour les montmorillonites que le gonflement allait croissant de l'ordre suivant des cations compensateurs  $\text{Ba} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Cs} < \text{NH}_4 < \text{Pb} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$  [10] **Figure I.5.**



**Figure I.5: phénomène de Gonflement d'une particule argileuse**

### I.4.4. Adsorption d'ions :

Outre l'eau et les solvants polaires, les argiles gonflantes sont susceptibles d'insérer toute espèce cationique organique, inorganique ou organométallique. Plusieurs mécanismes d'insertion sont possibles.

- Echange cationique comme dans le cas du bleu de méthylène et des cations métalliques.
- La solvation des cations : La solvation se fait par un pont d'hydrogène à une molécule d'eau liée au cation.
- La formation des complexes : lorsque les cations échangeables sont des cations de transition, il est fréquent d'observer la formation de complexes. [10]
- 

### I.5 Les différents types d'argiles :



**Figure I.6 : Les différents types d'argiles**

#### I.5.1 L'argile verte :

**Riche** en éléments minéraux tels que : calcium, silicium, fer, potassium, magnésium, cuivre, sélénium, phosphore, cobalt, manganèse.

#### I.5.2 L'argile rouge :

Elle est principalement composée de silicates d'alumine hydratés, elle tire ses propriétés et sa couleur des nombreux minéraux qui complètent sa composition parmi eux on peut citer l'aluminium, la silice, le magnésium, le calcium, le fer, le phosphore, le sodium, le potassium, le cuivre, le zinc, le sélénium, le cobalt, le manganèse...

### **I.5.3 L'argile blanche :**

L'argile blanche ou kaolinite est une argile lavée, c'est à dire lessivée par les eaux de pluie et de ruissellement. Elle doit son activité à son fort pouvoir absorbant et sa grande richesse en silice, aluminium et sels minéraux.

### **I.5.4 L'argile rose :**

C'est un mélange d'argile rouge (Illite) et d'argile blanche (Kaolin). Riche en oligo-éléments

### **I.5.5 L'argile jaune :**

Elle a une composition proche de celle de l'argile verte. **L'argile jaune** doit sa couleur à sa haute concentration en ions et oxydes de fer. **Elle** est naturellement riche en silice, aluminium, magnésium, calcium, fer, phosphore, sodium, potassium, cuivre, zinc, sélénium et manganèse.

## **I.6. Les propriétés thérapeutiques des argiles : [11]**

### **I.6.1 Capacité d'Adsorption :**

L'argile adsorbe et neutralise la plupart des agents de type bactéries et toxines. A des doses normales, l'adsorption ne s'exerce pas sur les substances organiques et nutritives, telles que vitamines, oligoéléments, minéraux, et acides aminés. On peut alors parler d'adsorption sélective. L'argile prise par voie interne a un effet phénoménal sur les odeurs, gaz malodorants, flatulences diverses du tube digestif.

### **I.6.2 Radio-Activité :**

L'argile ait le "don" de stimuler la radio-activité des corps il pourrait ainsi assurer une certaine protection de l'organisme atteint par des radiations ionisantes. Aussi dans le cas d'un traitement par rayons (anticancéreux), l'application d'argile, entre deux séances permet de mieux les supporter et de restaurer au plus vite les chairs brûlées.

### **I.6.3 Réminéralisation :**

Les minéraux présents dans l'argile peuvent agir en cas de déminéralisation. Les retards de croissance, le rachitisme, les difficultés ligamentaires, les suites de fractures, d'entorse, bénéficient très largement de ses bienfaits en voie interne générale, et en voie externe locale.

#### **I.6.4 Cicatrisation :**

Deux actions sont constatées à ce niveau :

- Un effet hémostatique par activation de certains facteurs de coagulation
- Une régénération tissulaire spectaculaire qui réduit les cicatrices et, très souvent les efface complètement.

#### **I.6.5 Dépuration :**

Cette action de l'argile s'exerce à plusieurs niveaux et découle directement de ses deux propriétés principales, l'absorption et l'adsorption.

Ces propriétés permettent le drainage des plaies, des suppurations, la résolution des œdèmes, un effet anti-inflammatoire, une adsorption des bactéries, virus et toxines qui les produisent.

#### **I.7. Les impuretés dans les argiles :**

Les argiles seront d'autant plus réfractaires, qu'elles seront plus pures. De plus, les impuretés rendent les matériaux cuits moins résistants à la corrosion chimique et aux brusques variations de températures.

Parmi les impuretés qui rencontrent les argiles on trouve le fer, qui il se rencontre sous forme de silicates de fer, d'hydrates de fer (limonite  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), d'oxydes de fer (hématites  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

On trouve aussi les sels de magnésie, les alcalis (soude  $\text{Na}_2\text{O}$  et potasse  $\text{K}_2\text{O}$ ), le titane  $\text{TiO}_2$ , les matières organiques...etc. [12]

#### **I.8.Activation des argiles :**

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

[13]

## **I.9 Les Bentonites :**

### **I.9.1 Historique :**

La Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knight qui a publié déjà une étude très complète [14]. Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvétat.

### **I.9.2 définition :**

La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, le chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. [15]

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, contenant un ensemble des particules fines dont la taille supérieure est fixée à 2µm ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). [16]

### **I.9.3 Origine de la bentonite :**

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînant la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites, les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [33].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines telles que : épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons des détergents et dans l'industrie pétrolière [17].

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 [49]

### I.9.4 Structure de la bentonite :

La montmorillonite (Figure I.7) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2 :1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ ) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [20].

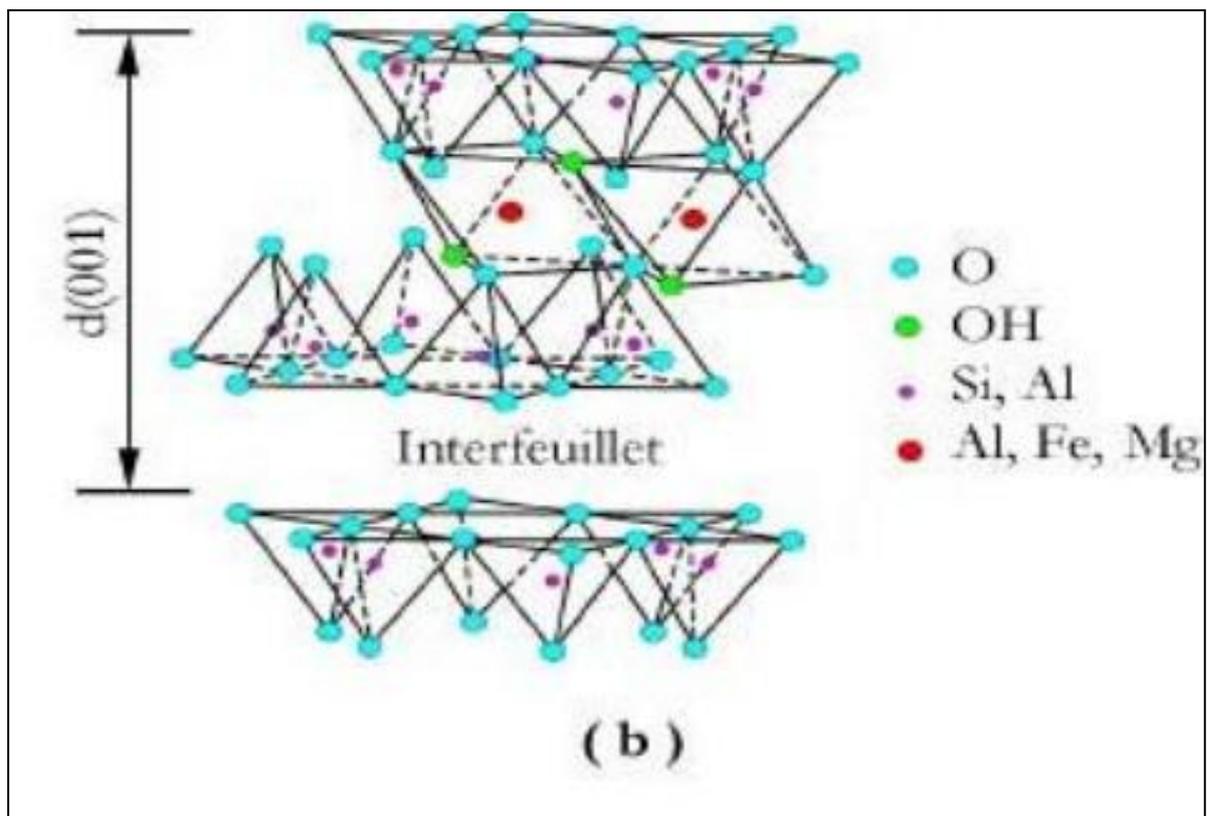


Figure I.7 : Structure de la montmorillonite.

### I.9.5 Composition chimique de la bentonite :

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minéral, le reste ce sont des impuretés. Le tableau I.2 représente l'analyse d'un échantillon de bentonite.

**Tableau I.2: Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids) [21]**

oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(%)	61.1	16.10	2.80	3.53	3.15	1.50	1.60	0.04	0.22	10.16	6.44

### **I.9.6 Formule chimique de la montmorillonite :**

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire.



$[(\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x) (\text{Al}_{4-y} \text{Mg}_y) \text{O}_{20} \cdot 0\text{H}_4]$  : Macroanion qui compose le feuillet.

Y/8 : Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.

X/4 : Proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

CE(x, y) : Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire , [22]

### **I.9.7 Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite :**

#### **I.9.7.1 Capacité d'échange cationique (CEC) :**

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> et de la substitution de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup> dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables »

#### **I.9.7.2 Capacité de gonflement :**

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

### **I.9.7.3 Colloïdalité :**

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées. [23]

### **I.9.8 Application de la bentonite :**

Les bentonites ont de larges applications 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 [24].

### **I.9.9 Application et effet thérapeutique des bentonites :**

- En cas des dermatites, l'eczéma la bentonite éliminera alors les bactéries et toxines présentes sur la peau.
- Renforce le système immunitaire
- La bentonite permet d'éviter l'absorption des mycotoxines et des poisons dans l'intestin et facilite leur excrétion.
- Radioprotection : l'argile a le pouvoir d'absorber l'excès de radiation sur un organisme ayant subi des radiations d'une source intensément radioactive.
- Les bentonites est utilisé dans la préparation des produits pharmaceutiques et parapharmaceutiques (les crème, les dentifrice ...) aussi elle est utilisée comme expient dans certain médicament.
- Efficace contre et les éruptions cutanées

### **I.9.10 Méthodes de caractérisation :**

#### **I.9.10.1 Diffraction des rayons X (DRX) : (Principe de fonctionnement) :**

La technique de diffraction de rayons X identifie la structure cristalline ainsi que l'orientation des cristallites des couches minces étudiées. Elle met également en évidence des constatations qualitatives faites à partir de la microscopie électronique au niveau de la texture des couches et de la taille des cristallites.

Les diagrammes de diffraction de rayons X sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens de type D5000. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Chimie des Solides, de

l'université de Nantes. Les mesures sont faites à température ambiante, sur un intervalle allant de 5° à 80°, avec un temps d'acquisition de 5s tous les 0,03°.

La Figure I.15 représente le schéma du principe de fonctionnement de cette technique. Le faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  de la raie K $\alpha$  du cuivre 1,5406 Å, arrive sur l'échantillon et sera diffracté par des plans (hkl) de distance réticulaire  $d_{hkl}$  suivant la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda$$

- $\lambda$  : Longueur d'onde.
- $\Theta$  : Angle du rayonnement incident et réfléchi.
- $d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire des plans  $hkl$ .

Ce faisceau diffracté sera détecté par un compteur à scintillation et enregistré en fonction de sa position angulaire. Ainsi, on obtient un diagramme  $I(2\Theta)$  constitué de pics correspondants aux diffractions de Bragg par les plans d'indice (hkl). [21]

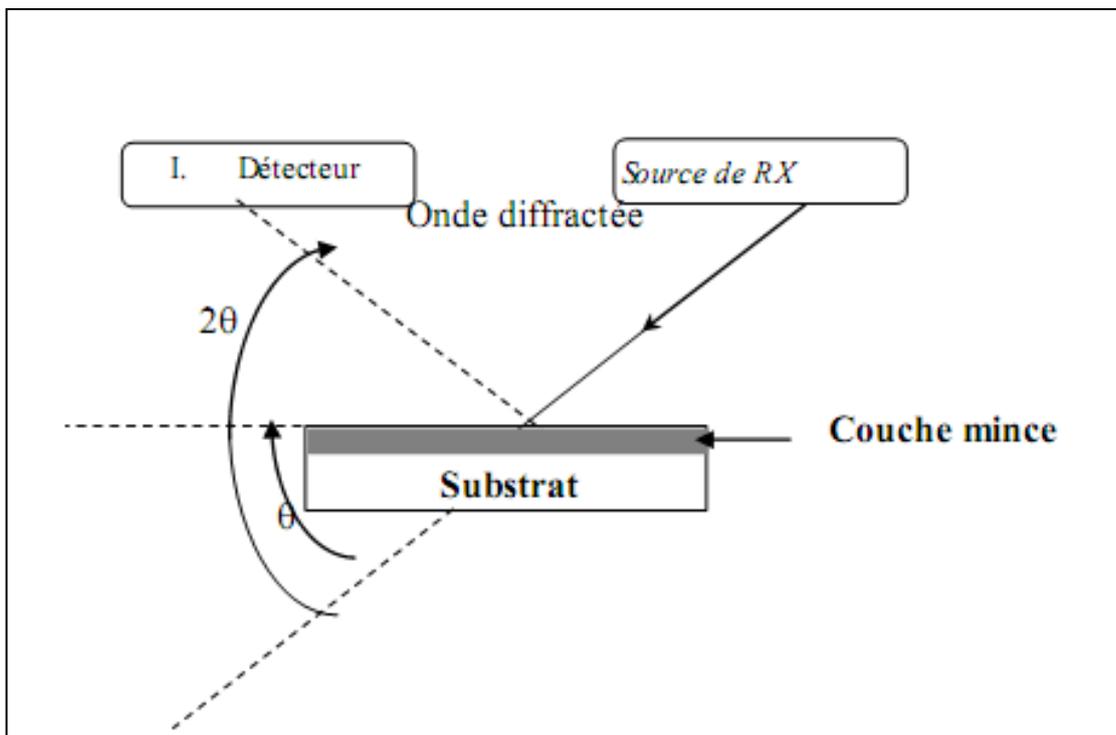


Figure I.8 : principe de la diffraction des rayons X

## **I.10 l'adsorption :**

### **I.10.1 définition :**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. [25]

### **I.10.2 Les types d'adsorption :**

#### **I.10.2.1 Adsorption physique : physisorption**

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température

#### **I.10.2.2 Adsorption chimique : chimisorption :**

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [26].

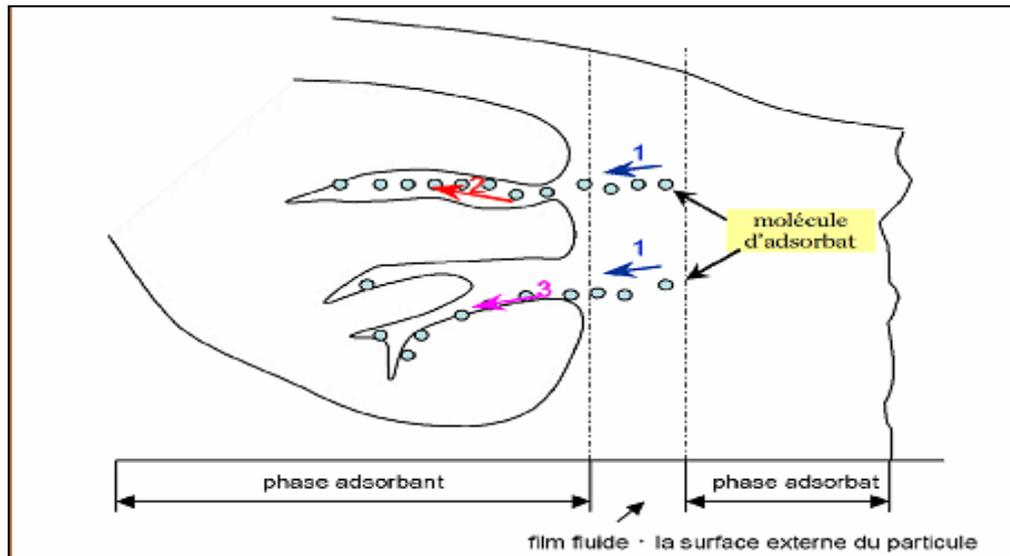
Le tableau I.3 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

### I.10.3 Mécanisme et cinétique d'adsorption :

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure I.9) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.
- Adsorption proprement dite [27].



**Figure I.9: Mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain**

#### **I.10.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :**

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.
- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, solubilité et poids moléculaire.
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [28].

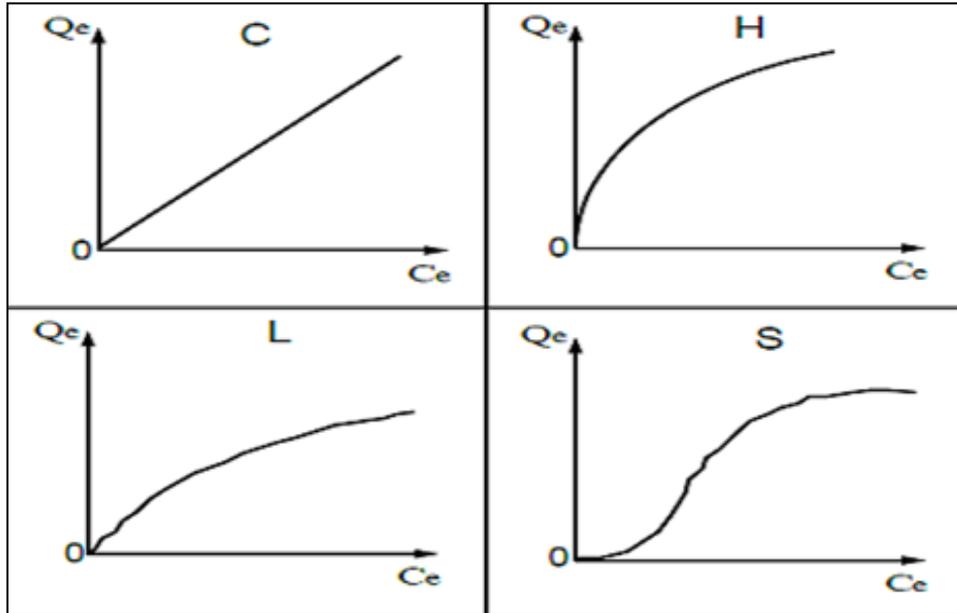
#### **I.10.5 Les isothermes d'adsorption :**

##### **I.10.5.1 Classification des isothermes d'adsorption :**

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbant - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux (**Figure I.10**) :

- Les isothermes de Type S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type L (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant.

- Les isothermes de type C s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [29].



**Figure I.10: Typologie des isothermes d'adsorption**

### **I.10.6 Les modèles d'adsorption :**

Les modèles d'adsorption les plus souvent utilisés sont :

#### **I.10.6.1 Le modèle de Langmuir :**

Établi en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules)

#### **I.10.6.2 Le modèle de Freundlich :**

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution

dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable.

#### **I.10.7 Types et nature d'adsorbants :**

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quant à leur surface interne elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. [30]

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- ✚ Porosité interne.
- ✚ Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac.
- ✚ Masse volumique de la particule.
- ✚ Masse volumique réelle.
- ✚ Surface spécifique des pores.
- ✚ Rayon moyen des pores.

#### **I.10.8 nature du solvant :**

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale solide-liquide et avec une approximation suffisante par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus souvent car l'ion ne possède que peu de données sur la tension interfaciale entre liquides et solides [31].

#### **I.10.9 La nature de l'adsorbât :**

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ces solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire plus son adsorption sur une surface polaire est grande ; par ailleurs. Par contre plus la substance est polaire plus son adsorption sur une surface non polaire est faible [32]

### **I.11.1 Le pouvoir Absorbant de l'argile**

La terre curative, prise régulièrement ou périodiquement, a le don de purifier, vivifier, et compenser les déséquilibres pour la guérison, des propriétés essentielles de la nature. Il s'agit d'un puissant dynamogène rétablissant un équilibre stable et la restauration de l'activité des glandes. Elle entrave les cultures microbiennes, les tue, augmente l'activité du ferment diastasique présent dans les cellules et produits de sécrétions de l'organisme. Elle est douée du pouvoir d'absorber les produits de l'inflammation et active l'excrétion des matières. La terre curative rétablit la force de résistance [32].

Comme beaucoup d'autres remèdes naturels, l'argile est très complexe : ses propriétés ne dépendent pas que d'un seul élément, mais plutôt de l'interaction de diverses substances dont elle est composée, qui multiplie son efficacité.

### **I.11.2 Utilisation de l'argile en phytothérapie :**

L'argile est utilisée pour traiter les troubles qui affligent l'appareil gastro-intestinal, comme les ballonnements et les douleurs abdominales, la constipation ou la diarrhée ; de manière plus générale l'argile est particulièrement adaptée pour le syndrome du côlon irritable. Considérant que l'argile est capable d'adsorber les gaz intestinaux, elle est recommandée pour une utilisation interne aussi dans les épisodes de flatulences et ballonnements.

Il est bon de rappeler que, souvent, les douleurs gastro-intestinales sont étroitement liées au stress psychologique ; par conséquent, l'absorption d'argile doit être accompagnée par d'autres plantes ayant des activités apaisantes qui, en relaxant les parois de l'estomac et des intestins, aident à diminuer le gonflement et les crampes abdominales [33].

A noter que l'argile détient également les capacités de soigner les abcès, les rougeurs sur les fesses de bébé, les brûlures, les hémorroïdes, les règles douloureuses, les rhumes, les plaies, les articulations douloureuses, les tendinites, les pellicules, la cellulite, comme détergent pour le visage, comme dentifrice non fluoré, un masque pour peaux sèches, déshydratées ou dévitalisées, un mal de tête, les inflammations oculaires ...etc.

### **I.11.3 La composition et les vertus de l'argile**

Sa composition chimique unique, permet à la pâte d'être utilisée dans de nombreuses applications thérapeutiques : en premier lieu il s'agit d'une substance reminéralisante grâce à la présence de silice, de magnésium, de fer, d'aluminium et de calcium. En second lieu,

l'argile peut être utile comme un détoxifiant naturel : en fait, elle possède des propriétés de chélation, par exemple pour permettre la « capture » de substances nocives pour l'organisme. À cet égard, sont attribuées à l'argile des propriétés antitoxiques : capables d'adsorber et d'évacuer les substances dangereuses, elle apparaît donc comme un bon remède contre l'empoisonnement.

L'argile a une capacité d'absorber les radiations nocives et d'être un vrai remède contre les dommages de rayonnement nucléaire, On utilise également l'argile en phytothérapie pour lier les substances curatives et les principes actifs, tant médicinales que phytothérapeutiques [34] en fait, lorsqu'elle est appliquée sur une plaie avec les substances actives choisies par le thérapeute, non seulement, l'argile exerce des propriétés mécaniques qui favorise l'adhérence et l'assimilation de ces principes actifs par la plaie, mais contribue aussi la cicatrisation de la plaie.

Il convient de noter que les activités dérivées de l'argile ne sont pas dues à un élément particulier, mais sa composition totale détermine que : tous les minéraux et les substances qui la composent améliorent l'action synergique pour obtenir un effet global.

#### **I.11.4 Argile en cosmétique**

Exploitation de l'argile de le demain cosmétiques a un avantage pour la formulation de produits à usages topiques anti-cellulite, contre les vergetures, dans les lotions pour ralentir la perte de cheveux et dans les cosmétiques anti-âge, en effet l'argile participe à empêcher la formation de rides et les entraves de l'apparence. En outre, l'argile a une remarquable capacité émulsifiante, elle est capable d'absorber les molécules hydrophiles qui sont solubles dans l'eau et lipophiles (huiles) : la formulation qui en résulte est homogène, stable et bien émulsionnée [35].

L'utilisation de l'argile est aussi un excellent remède pour alléger les troubles de la peau comme l'eczéma, les allergies, les furoncles, les plaies, l'acné et les points noirs, les coups de soleil : en effet, ce minéral est capable d'absorber les toxines et purifier la peau, favorisant, au passage, la circulation du sang.

#### **I.11.5 Les propriétés curatives de l'argile**

L'argile curative est un complexe complètement stérile capable de neutraliser l'activité des bactéries en créant un environnement hostile à leur croissance sans causer de dommages au

corps humain. L'argile, en fait, agit uniquement en neutralisant les bactéries en excès, tout en ne gênant pas la reconstruction des cellules saines. Elle permet principalement d'éliminer les parasites intestinaux et de rétablir l'équilibre de la flore microbienne en voie de disparition par l'entérite, la colite, la colibacillose [36].

#### **I.11.6 Antitoxique**

L'argile est un remède efficace contre l'empoisonnement par des substances toxiques ; son absorption caractéristique facilite l'expulsion des poisons du corps. Au cours de différentes expérimentations, il a été montré que, si une quantité minimale d'une solution de strychnine administrée à des souris, provoque la mort en quelques minutes, la même dose administrée à ces mêmes souris par l'addition d'argile leur fait supporter le poison sans inconvénients.

#### **I.11.7 Pouvoir hémostatique :**

Les argiles sont capables d'entraîner les facteurs de la coagulation du sang. Ces argiles ayant cette faculté sont pour l'essentielle la kaolinite, l'attapulgite et la bentonite. Ces argiles détiennent donc le pouvoir de limiter et de diminuer les temps de coagulation, une vertu particulièrement intéressante pour soigner et venir à bout des maladies digestives comme les ulcères avec sécrétion de sang, ou même les rectocolites hémorragiques.

#### **I.11.8 Énergisante**

L'argile contient divers minéraux et oligo-éléments qui sont transférés à l'organisme à travers les membranes des cellules de l'organisme. Cette propriété explique pourquoi elle a une action particulièrement efficace dans les troubles articulaires, les fractures, l'anémie et dans tous les cas de déminéralisation.

#### **I.11.9 Cataplasmes et emplâtres d'argile**

Les cataplasmes d'argile et emplâtres sont toujours les méthodes les plus utilisées en argilo thérapie ; dans les mélanges, on peut en plus de l'argile également ajouter des extraits de plantes, des huiles essentielles, des oléolites qui dans certaines utilisations amplifient l'efficacité. Le cataplasme consiste à appliquer la pâte d'argile et d'eau sur un morceau de tissu propre.

Le cataplasme d'argile est utile dans le traitement des manifestations arthritiques, entorses, luxations, contusions.

### **I.11.10 Utilisation de l'argile en comprimés**

Pour préparer un comprimé d'argile, on doit juste former une petite boule avec un mélange d'argile obtenue avec deux parties d'argile et 2 parties d'eau. Après séchage au soleil, ingérer les comprimés avec un peu d'eau dans les doses et pour la durée recommandée par le thérapeute; ces comprimés d'argiles sont particulièrement utiles dans les cas d'acidité de l'estomac, flatulences et de colite.

### **I.11.11 Toxicité de l'argile**

Bien que, d'un point de vue toxicologique ne soient pas connus des effets nocifs de l'argile sur la santé humaine, compte tenu de la délicatesse et sensibilité du produit, nous vous conseillons de suivre très attentivement les instructions du médecin ou du naturopathe. Il convient en effet, tout d'abord, de vérifier la compatibilité personnelle avec l'argile que vous souhaitez utiliser : il peut arriver, en effet, que l'activité d'une argile thérapeutique particulière est parfois trop puissante pour une personne particulièrement sensible, provoquant des réactions allergiques ou de crise de fatigue. Pour un usage externe, il est bon de commencer avec des applications à court terme, surtout si c'est la première fois que nous avons recours à l'argile. Si vous ressentez une sensation de chaleur excessive ou de froid, le traitement doit être interrompu. Il n'est pas recommandé d'appliquer la pâte sur la poitrine, l'estomac ou les reins au cours de la période de digestion, ou en conjonction avec la menstruation. Les différentes disciplines qui utilisent l'argile pour traiter les troubles de toutes sortes, ont favorisé l'émergence d'un nouveau terme : argilo thérapie, ce qui indique une sorte de « médecine non conventionnelle », car il n'y a aucune preuve scientifique réelle pour confirmer l'efficacité de l'argile, même si dans la réalité, beaucoup de personnes sont soulagées par les actions spécifiques de l'argile [37].

**Conclusion :**

Les minéraux argileux sont des silicates plus au moins hydratés structurellement constitué par un agencement tétraèdre silicique et d'octaèdre aluminique et/ou magnésien la plupart de ces minéraux sont des produits issus de la transformation sous l'influence de processus physique et chimique de silicate primaire ainsi que la bentonite résultent de l'altération des cendres volcaniques.

Les produits obtenus renferment généralement de nombreuses impuretés et présentent des défauts structuraux susceptibles d'influencer l'évolution de ces matériaux pendant le traitement thermique.

# Chapitre 02

**Traitement de la Bentonite**

## Introduction :

Les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Le traitement de la bentonite naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,), mais aussi remplacer tous les cations changeables de natures diverses par des cations de sodium (homo-ionisation sodique). Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien finies, de taille inférieure à 2 micromètres ( $< 2\mu\text{m}$ ).

### II.1 Objectif :

L'objectif de ce travail est la détermination des compositions chimiques et des effets thérapeutiques de la bentonite en vue de l'utilisation comme principe actif dans la fabrication d'un dentifrice mentholé.

### II.2 le choix de la bentonite :

La bentonite employée dans ce travail (Figure II.1) provient du gisement de Hammam Boughara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie.

C'est une bentonite de couleur blanche, Elle est caractérisée par une surface spécifique moyennement importante de l'ordre de 80 m<sup>2</sup>/g et un pH légèrement acide (Tableau II.1). Sa composition en oxydes métallique est diversifiée (Tableau II.2).



**Figure II.1 : La bentonite de Maghnia.**

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Cations échangeables (meq/100g)				PH
	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
80	30.6	12.8	36.2	9.5	6.2

**Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimique de la bentonite de Maghnia.**

### II.3 étapes de traitement de bentonite :

Le traitement de la bentonite passe par deux étapes physique et chimique :

#### II.3.1 Etape physique (préparation de l'échantillonnage):

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de 45g d'argile non pure dans 3 litres d'eau déionisée.

On maintient le mélange obtenu (argile – eau distillé) sous l'agitation à l'aide d'un barreau agitateur pendant 3 heures à la température ambiante (20-22 °C) (**Figure II.2**).



**Figure II.2 : agitation du mélange de l'argile et l'eau**

A ce stade, les particules ne flocculent plus mais sont en forme de suspension, la suspension est laissée au repos pendant 6 h pour que la sédimentation puisse avoir lieu.

Après les 6h de repos, 15cm de la suspension au-dessus du sédiment sont soigneusement siphonnés. Cette opération est répétée 2 fois de plus.

#### II.3.2 Etape chimique :

Après la récupération de l'argile, on la disperse dans une quantité de l'eau oxygénée

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de (30 cm<sup>3</sup>) puis chauffée à 70°C pendant 30 minutes, l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) permet ensuite d'éliminer la matière organique.

L'argile est activée par une solution d'acide sulfurique, dont la concentration est de 5 mol.L<sup>-1</sup>, à la température 25°C, dans les proportions 10 g d'argile pour 100 mL de solution, pendant

3 heures. Le mélange argile/acide est ensuite séparé par centrifugation. La phase solide est lavée deux fois à l'eau bi distillée chaude pour éliminer l'excès d'acide sulfurique imprégnant sa surface externe, séchée à l'étuve à 80 °C pendant 48 heures, broyée puis conservée à l'abri de l'humidité jusqu' au moment de l'utilisation.

La quantité d'acide, intervenant dans le processus d'activation, est déterminée par un dosage volumétrique à l'aide d'une solution de soude de titre connu. On dose la concentration de l'acide sulfurique dans la solution d'attaque avant et après contact avec l'argile.

## **II.4 Caractérisation physico-chimique de l'argile :**

### **II.4.1 Analyse granulométrique :**

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un solide divisé. La méthode granulométrique largement employée et peu coûteuse est le tamisage à sec. Cette technique consiste à diviser un solide pulvérulent en faisant passer à travers des tamis dont les mailles varient entre 0,300 et 0,0075 mm.

Les particules les plus fines traversent le tamis mis en vibration (le passant), alors que les grosses particules sont retenues (le refus). Les fractions retenues sur chacun des tamis sont pesées pour déterminer la distribution granulométrique, le paramètre de position (le diamètre médian ou le diamètre moyen), le diamètre effectif et le coefficient d'uniformité caractéristique de l'argile.

La courbe permet d'évaluer les paramètres D10, D50 et D90 pour caractériser la taille des particules de l'Argile naturelle et activée.

A l'issue des expériences de mesure de granulométrie, nous avons obtenu les résultats présentés sur les figures II .3 et 4:

Oxyde	Argile Naturelle (%)	Argile Purifiée (%)
SiO <sub>2</sub>	67.27	59.782
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.25	20.794
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.069	1.636
MgO	1.204	2.761
CaO	0.037	0.015
Na <sub>2</sub> O	2.57	2,63
K <sub>2</sub> O	2.10	1. 119
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.015	0.1
TiO <sub>2</sub>	0.265	0.529
P.F* à 900 °C	2	11
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,17	2,4

Tableau II.2: Composition chimique des argiles exprimée en pourcentage massique d'oxyde

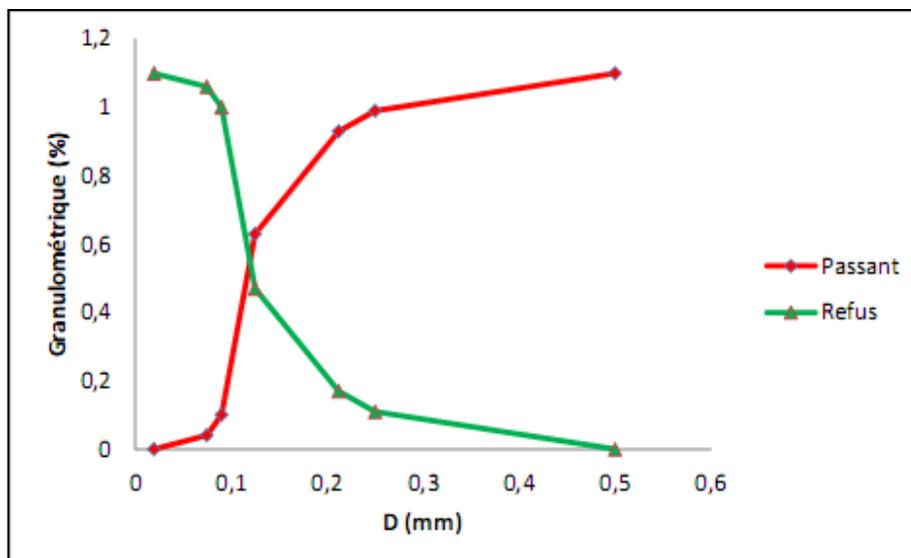
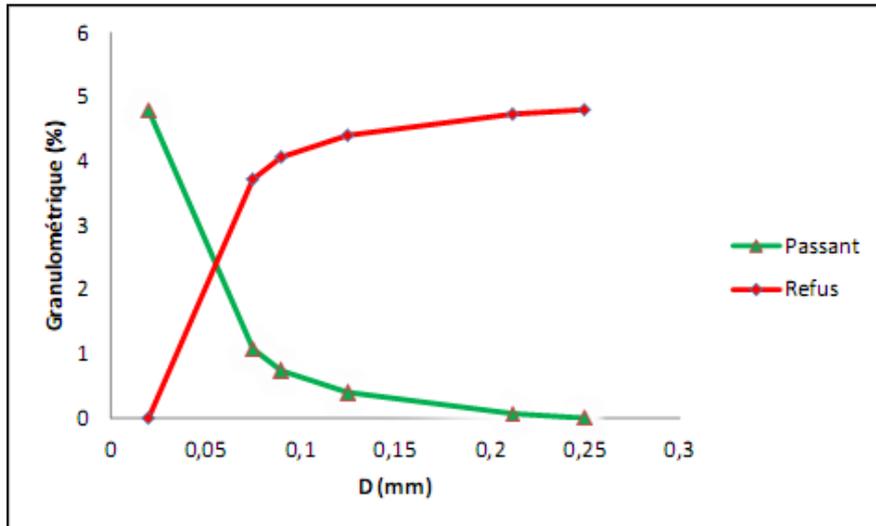


Figure II.3 : Distribution granulométrique de la bentonite



**Figure II.4 : Distribution granulométrique de la bentonite**

**Discussion :**

On constate que la granulométrie moyenne de l'Argile a beaucoup changé avec le traitement, elle est passée de 12  $\mu\text{m}$  à 2,44  $\mu\text{m}$ .

**II.4.2 Composition chimique :**

Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage massique d'oxyde pour l'argile naturelle et purifiée (Tableau II.3).

**Discussion :**

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans tous les échantillons. L'argile naturelle et purifiée dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 50%), ce qui conduit à un rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  égale respectivement à 2,4 et 3,17. Dans les argiles 2/1, du fait des nombreuses substitutions, les valeurs du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont généralement comprises entre 2 et 4 [31]. Cet écart suggère la présence d'une quantité importante de silice libre dans échantillon de l'argile naturelle.

La teneur en oxyde de fer, relativement faible dans les kaolinites, est assez importante dans la montmorillonite. D'après la littérature [2 ,3], le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite ( $\text{FeOOH}\alpha$ ), et/ou d'oxydes tels que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ ) et la maghémite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ ). Enfin, la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$  est très élevée pour l'argile purifiée. Le

magnésium et le sodium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite et kaolins.

En parallèle au cours de traitement de la montmorillonite purifiée avec le sel de chlorure de sodium (Na Cl) et activation acide pendant trois opérations de lavage pas de trace de sulfate voire le tableau II.3. On note une petite augmentation de la concentration de Na<sub>2</sub>O qui passe de 1% à plus de 2%. Cette augmentation fait preuve d'un échange ionique entre les ions de l'argile (montmorillonite) et les ions de sel le nombre d'opération de traitement assure la saturation de l'argile par le sodium.

Ces résultats vérifient l'hypothèse selon laquelle la surface basale siliceuse serait constituée de sites basiques (donneurs de doublet électronique), alors que la surface basale alumineuse serait constituée de sites acides (accepteurs de doublet électronique).

## II.5 Méthodes de caractérisation

### II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

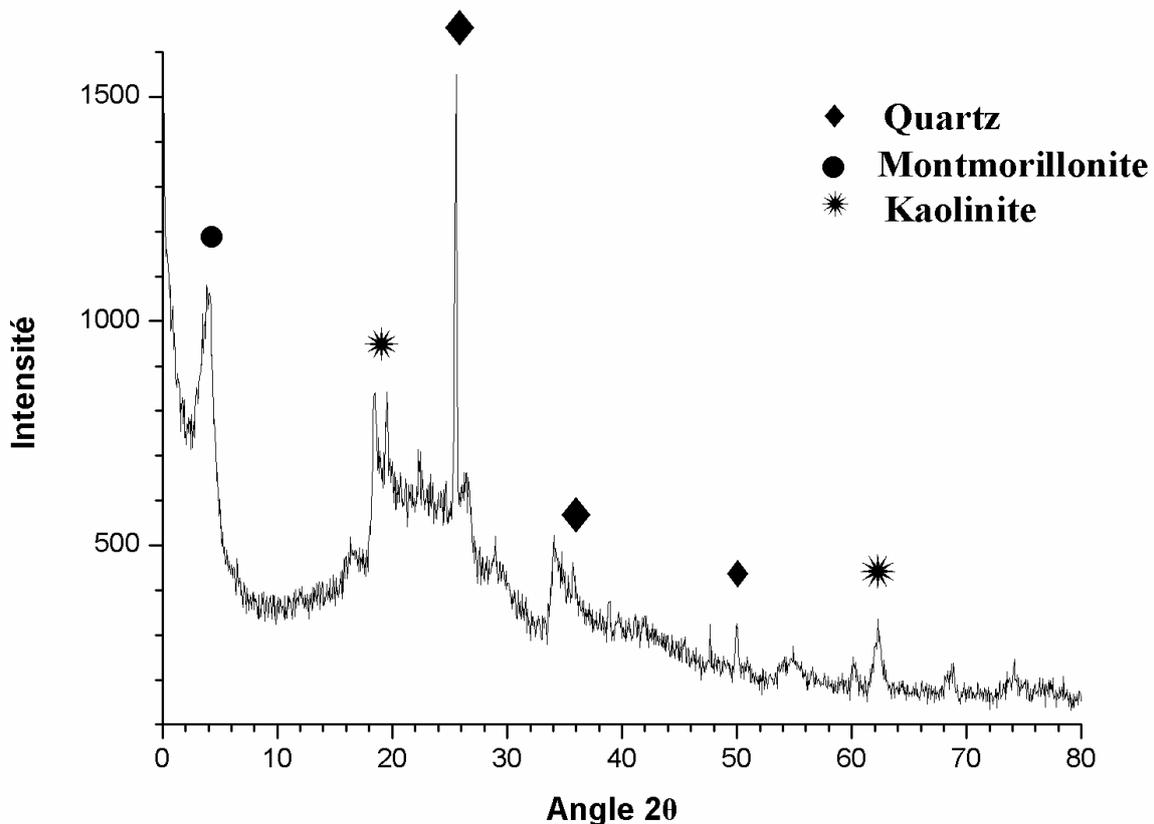


Figure II.5 : Spectres DRX de l'argile naturelle et traitée.

## Résultats et discussion :

Le spectre DRX de l'argile naturelle présenté sur la figure II.5 révèle la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de montmorillonite, kaolin, Illite et d'impuretés de quartz et de calcite avec :  $2\Theta = 6.83^\circ$ ,  $d=12.93 \text{ \AA}$  (montmorillonite avant traitement)

L'examen du spectre DRX de l'argile Activée confirme une bonne purification avec :

- Une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à  $2\Theta= 26,34^\circ$
- Une intensification de certaines raies localisées à  $2\Theta= 5.37^\circ$ ,  $d= 16,44\text{\AA}$  (montmorillonite);  $2\Theta =9.30^\circ$  ;  $d = 9,5 \text{ \AA}$  (illite),  $2\Theta =29^\circ$  ;  $d= 3,07 \text{ \AA}$  (montmorillonite)  $2\Theta =12,5^\circ$   $d= 7,07 \text{ \AA}$  (Kaolinite)
- Apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers

$2\Theta= 20.65^\circ$ ,  $2\Theta= 18^\circ$

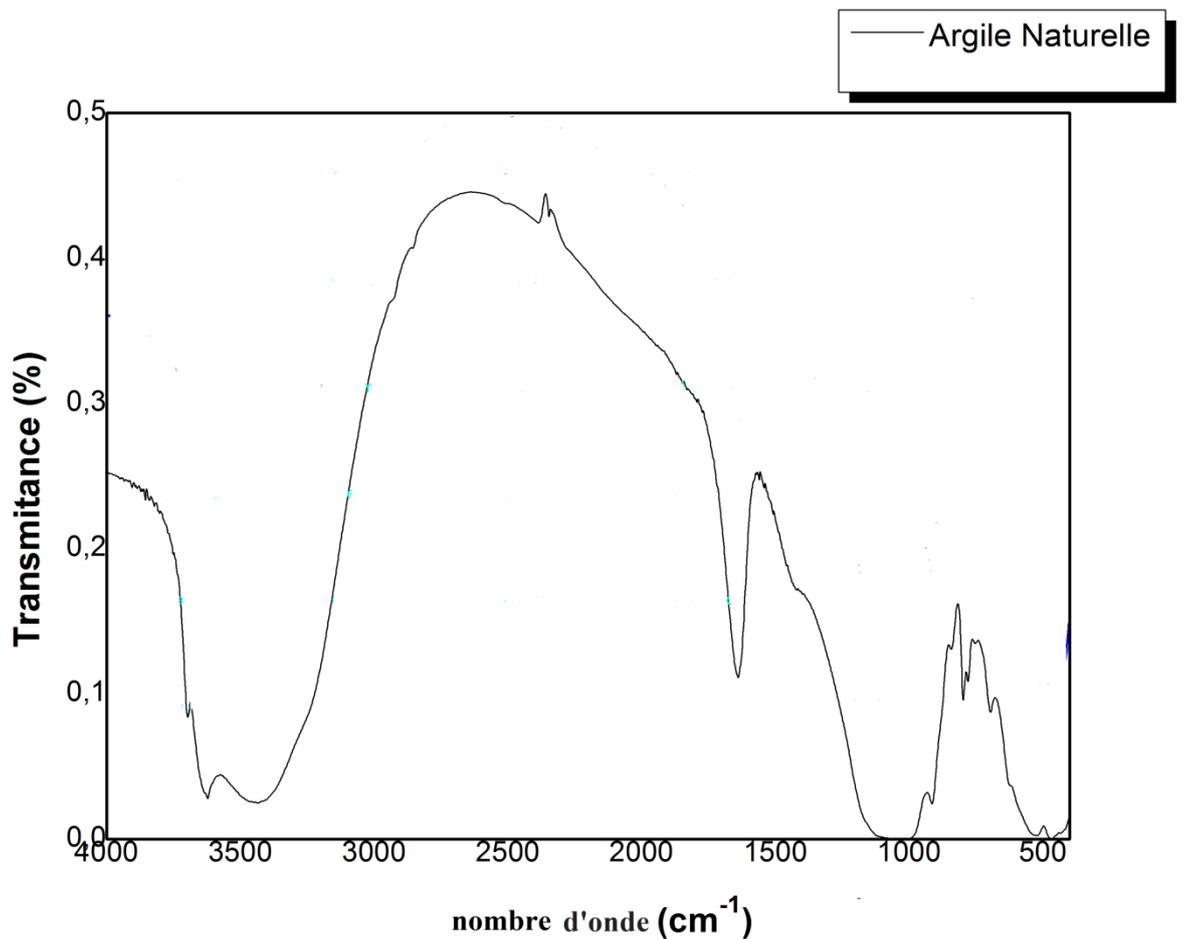
### II.5.2 Infrarouge à transformée de Fourier (IR) :

La spectroscopie infra-rouge (IR) est considérée un moyen d'identification des minéraux argileux. Son efficacité est très précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence d'hydroxyles structuraux et des molécules adsorbées.

Cette analyse a été effectuée au laboratoire de MDIRAL de l'université de d'Aix Marseille. Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Agilent Technologies Cary 630 FTIR, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  [35].

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).

La figure II.6 présente les spectres IR de l'argile naturelle et purifiée. L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption caractéristiques suivantes :



**Figure II.6 : spectres IR de l'argile naturelle et traitée**

### **Résultats et discussion :**

#### **- Groupements OH :**

La bande située dans l'intervalle 3800-3200  $\text{cm}^{-1}$  avec un pic intense et des épaulements à 3618 et 3412  $\text{cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à Al-Mg (3640  $\text{cm}^{-1}$ ) soit à 2 Al (3620  $\text{cm}^{-1}$ ) caractérisant la montmorillonite. Les vibrations de déformation des molécules d'eau sont caractérisées par la bande 3412  $\text{cm}^{-1}$ .

La bande centrée vers 1641  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

- **Liaison Si-O :**

La bande intense située entre 1200-900  $\text{cm}^{-1}$ , centrée vers 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans les montmorillonites cette bande apparaît à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Certains auteurs attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences à la présence d'ions ferriques en site octaédrique perturbant les

Vibrations des Si—O ; [36] à 525.47  $\text{cm}^{-1}$  on observe une bande de déformation angulaire des liaisons Si—O—Al [37].

Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-MIV apparaissent dans l'intervalle 450-550  $\text{cm}^{-1}$ . Dans notre cas les vibrations du groupement Al—O—H se manifestent par un pic de faible intensité aux alentours de 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes caractéristique impureté qui se manifeste par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz à 915, 690  $\text{cm}^{-1}$ .

**Conclusion :**

Les résultats des différents tests et analyses indiquent que notre argile (bentonite) est traitée, purifiée et prête d'être utilisée pour la fabrication de dentifrices.

# Chapitre 03

**Adsorption de Bleu brillant Par l'argile**

### III.1. INTRODUCTION

Le mode d'alimentation a une influence déterminante sur le fonctionnement de notre organisme. Au cours des dernières années, les chercheurs ont reconnu que l'adjonction de produits chimiques et le retrait de nutriments aux aliments de base pouvaient avoir des conséquences dramatiques sur le fonctionnement de notre cerveau, donc de notre intelligence, notre psychisme et notre comportement [31].

Le **Bleu brillant** est un colorant produit synthétiquement, peu résistant à la chaleur et à la lumière et contenu dans les produits alimentaires Présent dans les boissons et confiseries. Le colorant peut aussi contenir de l'aluminium sans que ce soit indiqué sur l'étiquette. On soupçonne ce métal d'aggraver les maladies de démence comme la maladie d'Alzheimer et celle de Parkinson. Le traitement des rejets industriels des produits alimentaires contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [37]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins couteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance [19].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant **Bleu brillant** sur l'argile de la région de Maghenia Algérie, qui est un adsorbant naturel et disponible. Cet adsorbant a été utilisé à l'état brut (sans traitement préalable, taille des particules  $< 80 \mu\text{m}$ ) et à l'état purifié (taille des particules  $< 2 \mu\text{m}$ ).

Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : pH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu **brillant** sur l'argile dépend du pH de la solution et de la concentration initiale en colorant. Les capacités d'adsorption de l'argile a été déterminées en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La cinétique d'adsorption du bleu **brillant** a été étudiée en utilisant les équations du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant a été également étudié et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

### III.2. Structure de Bleu de brillant

Le colorant bleu de **brillant** est un colorant cationique, sa formule est

$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$  et sa masse molaire est de  $792,848 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$  est donné par la figure III.1.

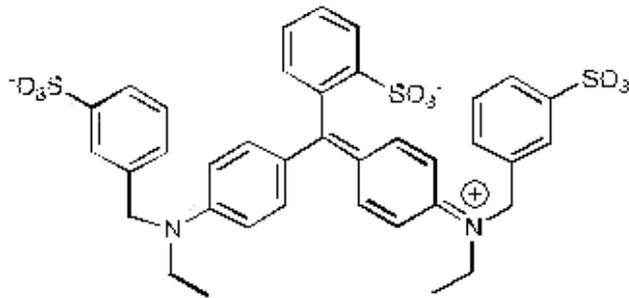


Figure III.1. Structure de Bleu de **brillant**

### III.3. Les expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch à différentes valeurs initiales du pH, de la température et de la concentration en colorant. Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 100 mL de solution pure du colorant bleu de méthylène à  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 2 700 rpm pendant 5 min.

L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre 50 UV/visible spectrophotométrie à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ( $\lambda = 630 \text{ nm}$ ). La concentration en colorant résiduel dans le mélange de réaction a été calculée à l'aide de la courbe de calibrage dont l'équation est donnée par :

La capacité d'adsorption du colorant bleu de **brillant** a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m$$

où  $Q_t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) est la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (min),  $C_0$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) est la concentration initiale en colorant,  $C_t$  est la concentration en colorant à l'instant  $t$ ,  $V$  est le volume de la solution (mL) et  $m$  est la quantité de l'adsorbant en solution.

### III.4. L'influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 4 à 12. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 50 mg d'argile brute à 100 mL de la solution du bleu **brillant**. Le pH du système eaux colorées -argile a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH.

### III.5. L'influence de la température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain thermostat permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20° 30 °, 40 °, 50° °C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 50 mg d'argile brute à 30 mL de la solution du bleu de **brillant** (30 mL, 30 mg•L<sup>-1</sup> à température constante 20 °C).

### III.6. L'influence de la concentration initiale en colorant

Quarante mg d'argile brute ont été ajoutés à 100 mL de chacune des trois solutions du bleu de **brillant** dont la concentration initiale est de 30, 50 et 70 mg•L<sup>-1</sup>.

### III.7. Mécanisme de la cinétique d'adsorption

Afin d'examiner le mécanisme d'adsorption, les modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales dynamiques.

### III.8. Le modèle du pseudo-premier-ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre est exprimé comme suit :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \cdot t, \quad (\text{III.1})$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + (1/Q_e) t, \quad (\text{III.2})$$

où  $Q_e$  et  $Q_t$  sont respectivement les quantités du colorant (mg•g<sup>-1</sup>) adsorbées sur l'argile à l'équilibre et à l'instant  $t$ .  $k_1$  est la constante de vitesse (min<sup>-1</sup>). En intégrant et en appliquant les conditions initiales (à  $t = 0$ ,  $Q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $Q_t = Q_e$ ), l'équation 3 prend la forme :

$k_1$  et  $Q_e$  sont obtenues en représentant  $\ln(Q_e - Q_t)$  fonction de  $t$ .

### III.9. Le modèle du pseudo second ordre

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo-second-ordre exprimé comme suit [38] :

$$dQ_t/dt = k_2 * (Q_e - Q_t)^2 \quad (III.3)$$

$k_2$  est la constante de vitesse du pseudo-second-ordre ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ). En intégrant et appliquant les conditions (à  $t = 0$ ,  $Q_t = 0$  et à  $t = t_e$ ,  $Q_t = Q_e$ ), l'équation III.3 prend la forme linéaire :

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + (1/Q_e) * t, \quad (III.4)$$

$Q_e$  et  $k_2$  sont obtenues en représentant  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ .

### III.10. Analyse des résultats :

#### III.10.1. Effet de la concentration initiale en colorant

La figure III.1 représentent la courbe d'évolution de la quantité du colorant adsorbée par gramme d'argile en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (30, 50 et 70  $mg \cdot L^{-1}$ ) en colorant pour l'argile brute. On remarque que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration et que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration. On remarque également que la vitesse initiale d'adsorption augmente avec la concentration, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant [39].

#### III.10.2. Effet du pH sur la capacité de rétention du colorant bleu brillant

Le comportement de l'adsorption du colorant bleu **brillant** sur l'adsorbant a été étudié sur une large gamme de pH 3-12. La figure VII montre une légère augmentation de la quantité adsorbée de colorant par l'argile brute avec le pH de la solution. Les PZC de l'argile brute étant, 9 et 10 ; ce comportement peut être dû au fait que la surface de l'argile est chargée négativement aux  $pH > PZC$ , ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de **brillant**. Par contre, pour des valeurs de  $pH < PZC$ , la surface de l'argile est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant. Plus le pH ne diminue,

plus le nombre des sites chargés négativement diminuent et le nombre des sites chargés positivement augmente [40].

### II.10.3. Étude cinétique

Les essais d'adsorption du colorant bleu **brillant** à différentes concentrations initiales sur l'argile brute ont été menés pendant 120 min.

L'adsorption du colorant bleu **brillant** par l'argile brute se fait rapidement pendant les Cents premières minutes (Figures III.2), puis évolue lentement et se stabilise au bout de 120 min. Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre. La figure III.2 montre que  $Q_t$  en fonction du temps est non linéaire. On en déduit que la cinétique d'adsorption du bleu **brillant** sur l'argile brute ne peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre. Par contre, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre (Tableau III.3), montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption du bleu **brillant** sur l'argile. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation  $R^2$  sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ( $Q_{e,cal}$ ) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ( $Q_{e,exp}$ ) (Tableau III.3). Des résultats similaires ont été observés.

Les capacités d'adsorption augmentent de  $54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  à  $97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'argile (Figure III.3).

### III.11. Paramètres thermodynamiques

L'influence de la température sur l'adsorption du colorant bleu **brillant** par l'argile de Maghnia a été déterminée. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption augmente avec la température, indiquant que l'adsorption est de nature endothermique (Tableau III.2).

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures en utilisant les équations suivantes [14]:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln b, \quad (\text{III. 5})$$

$$\ln b = \Delta S^\circ /R - \Delta H^\circ /RT \quad (\text{III.6})$$

**Tableau.III.1.** Paramètres de Langmuir et de Freundlich de l'Adsorption de bleu brillant par l'argile.

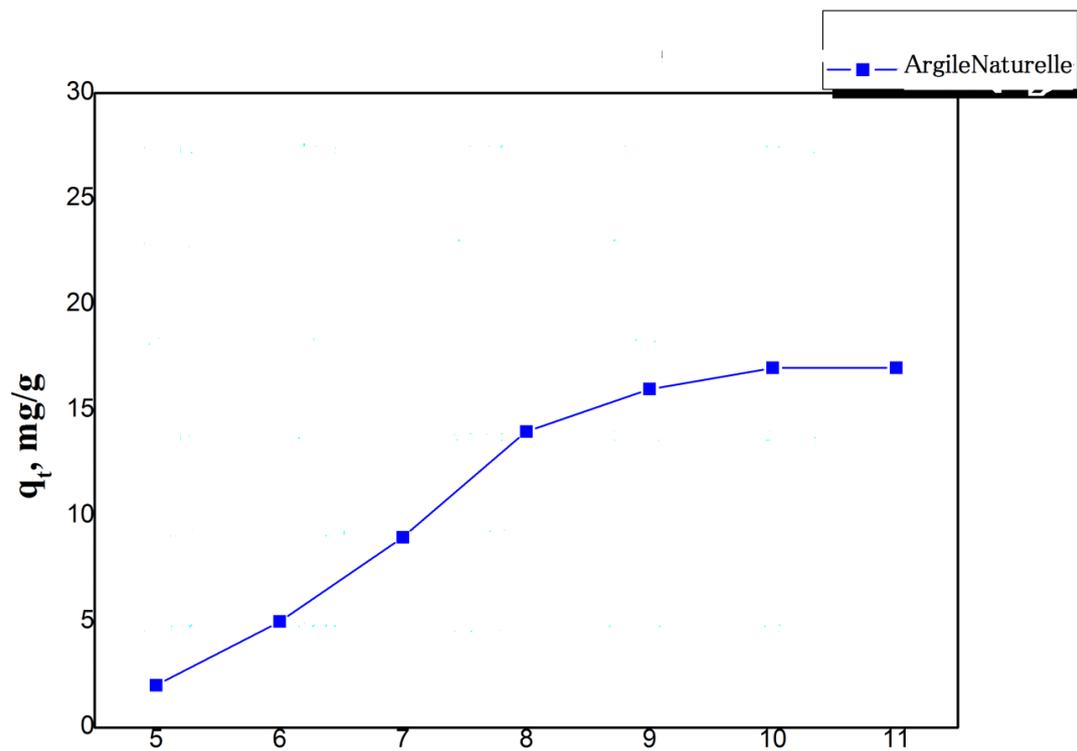
Temperature (K)	Langmuir			Freundlich		
Natural Clay	Q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L .mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> (L .g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
293	18,153858	0,08	0,96	0,6	26,8	0,94
298	27,4405649	0,1748	0,96	0,9	63,192	0,98
303	89,6477849	0,004	0,97	0,67	11,656	0,98
313	109,032071	0,00364	0,99	0,79	6,472	0,91
323	112,057714	0,00268	0,98	0,73	2,4836	0,94

**Tableau. III.2.** Paramètres thermodynamiques d'Adsorption de bleu brillant par l'argile.

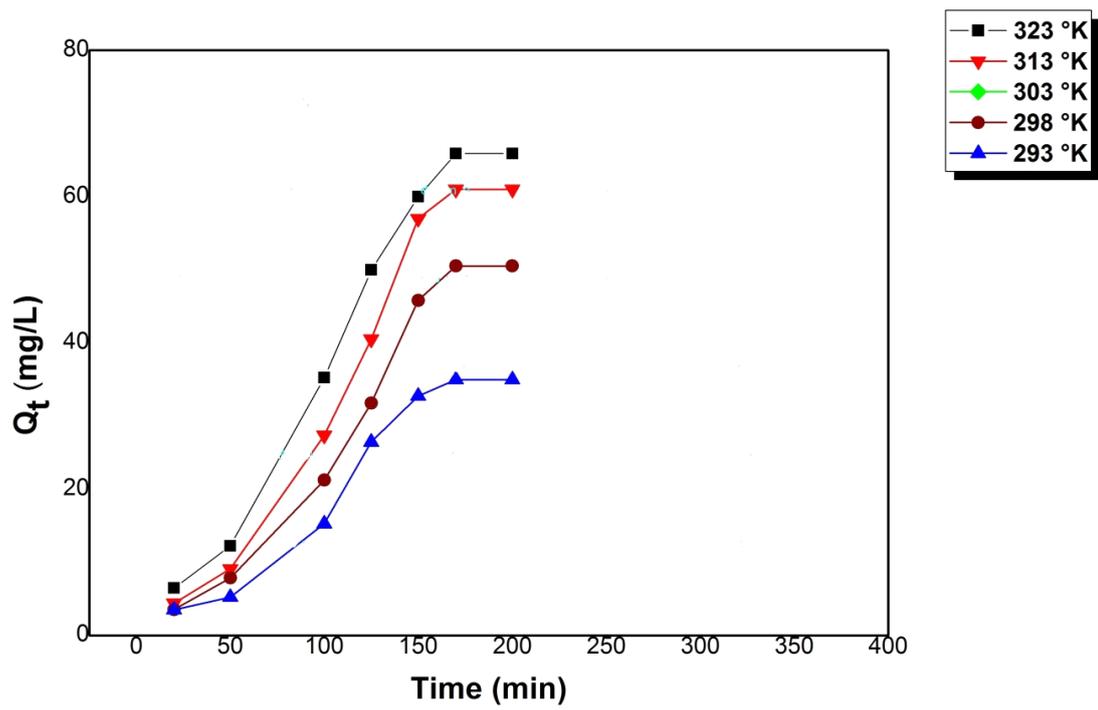
Temperature (°K) mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J
Argile naturelle			
293	-0,612	25,528	87,828
298	-0,72		
303	-0,904		
313	-0,916		
323	-3,648		

**Tableau III.3.** Paramètres cinétiques d'adsorption du colorant bleu brillant à différentes concentrations pour l'argile.

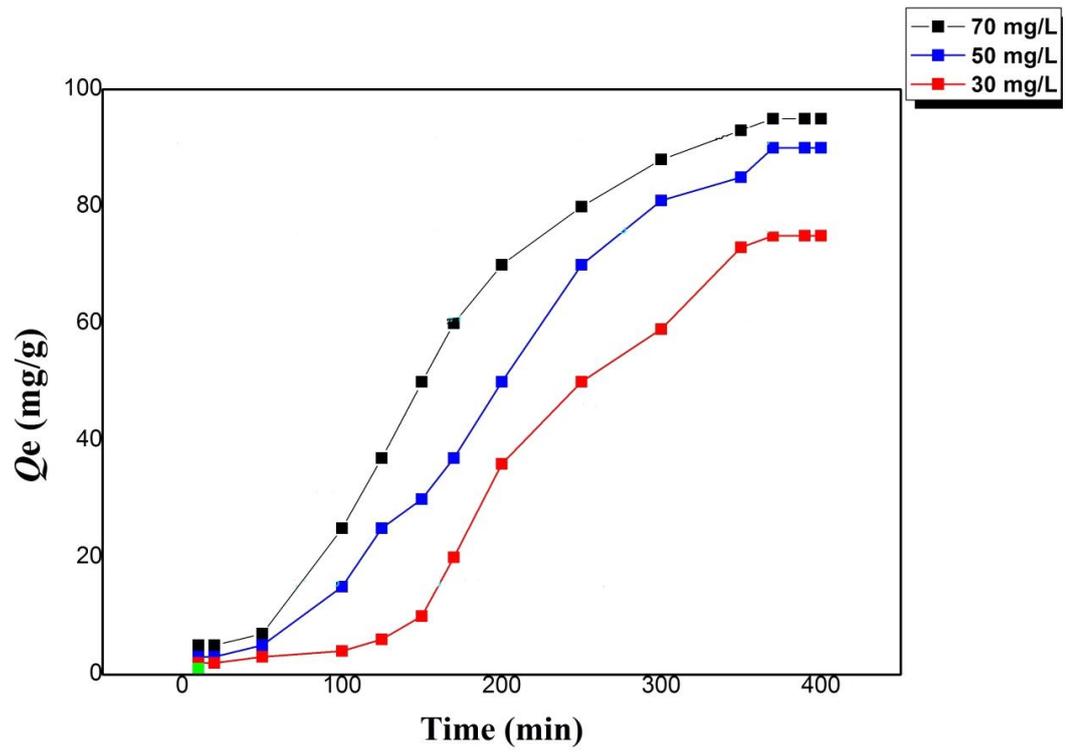
		Argile naturelle			
[MO] <sub>0</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )	T (°K)	Q <sub>e,exp</sub> (mg. g <sup>-1</sup> )	Q <sub>e, cal</sub>	k <sub>2</sub> × 10 <sup>-4</sup> (mg (g.min) <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	293	22,24	24	0,768	0,97
30	293	30,28	31,48	0,536	0,96
50	293	35,24	35,72	0,392	0,99
70	293	38,1	39,2	0,144	0,96
30	298	15,7	16	1,264	0,90
30	303	22,5	22,856	1,572	0,94
30	313	23,58	23,928	3,164	0,96
30	323	24,18	26,664	10,492	0,99



**Figure III.2:** Effet du pH sur la capacité de rétention du colorant bleu **brillant**



**Figure III.3** : Influence sur l'adsorption du bleu **brillant** sur l'argile brute



**Figure III.4:** Influence de concentrations initiales en colorant sur l'adsorption du bleu brillant sur l'argile brute

### III.12. Conclusion

La partie bibliographique nous a permis d'une façon efficace d'étudier les propriétés de l'argile utilisée comme adsorbants de bleu brillant.

Nous avons testé l'argile comme adsorbant de bleu brillant nous avons montré que :

L'équilibre est atteint au bout de 120 min pour le bleu brillant

L'isotherme d'adsorption obéit aux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Une capacité d'adsorption de bleu brillant et de de  $54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  à  $97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'argile à  $40^\circ\text{C}$ .

On a déduit que la cinétique d'adsorption du bleu brillant sur l'argile ne peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre et les coefficients de corrélation  $R^2$  sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ( $Q_{e \text{ cal}}$ ) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ( $Q_{e \text{ exp}}$ ).

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est endothermique en faveur avec une physisorption pour bleu brillant.

# Conclusion

### III.12. Conclusion générale

L'objectif principal du présent travail est testé les capacités d'adsorption d'argiles naturelles à faiblement modifiées dans différentes conditions expérimentales, afin de déterminer leur réel potentiel d'adsorption.

Tentera de faire le point sur l'état de l'art dans ce domaine en le subdivisant en trois parties :

- (i) tout d'abord, études bibliographiques sur les argiles leurs origines et classification
- (ii) un point sur le traitement et caractérisation de l'argile et leurs capacités d'adsorption des composés pharmaceutiques et pour terminer,
- (iii) La partie bibliographique nous a permis d'une façon efficace d'étudier les propriétés de l'argile utilisée comme adsorbants de bleu brillant.

Nous avons testé l'argile comme adsorbant de bleu brillant :

L'équilibre est atteint au bout de 120 min pour le bleu brillant

L'isotherme d'adsorption obéit aux modèles de Langmuir et de Freundlich.

Une capacité d'adsorption de bleu brillant

On a déduit que la cinétique d'adsorption du bleu brillant sur l'argile ne peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre et les coefficients de corrélation  $R^2$  sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ( $Q_{e\text{ cal}}$ ) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ( $Q_{e\text{ exp}}$ ).

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est endothermique en faveur avec une physisorption pour bleu brillant.

# **Références Bibliographiques**

- [1] Z. BOUBREKA ., S. KACHA., M. KAMECHE., S. ELMALEH., Z.DERRICHE ., (2005), Sorption study of acide dye from an aqueous solution using modified clays , Journal of Hazardous Materials B119(2005),pp117-124.
- [2] J. FRIPIAT. Chimie physique des phénomènes de surface. Edition Masson et Cie 1990.
- [3] S. W. KARICHOFF, D. S. BROWN et T. A. SCOTT (1979), Sorption of hydrophic pollutants on natural sediments, Water RES, 13,241-250.
- [4] G. M. HERNANDEZ, Thèse de doctorat : Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images. p17(2002).
- [5] O. BOURAS. Thèse de magister, Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite algérienne, PP32-42.1991.
- [6] O. ABID ., Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions aqueuses ,Thèse Institut National polytechnique de Toulouse (1987).
- [7] ANN. ARBOR. Carbon adsorption Hand Book. Science Publication (1978).
- [8] K. SUZUKI., M. TOSHAKI., K. KAWASE HIROSHI and I. SHOZOO, Preparation of delimited clay having a narrow micropore alcohol , clay and clay Minerals 36,147-152,1988.
- [9] BLUMESTEIN, Polymérisation des monocouches adsorbées, source :
- [10] A. P. BLACK et R. F. CHRISTMAN, Characteristics of colloid surface waters, J. AM. Water works Assoc.,55:753(1963).
- [11] A. P. BLACK et S. A. HANNAB., Measurement of low turbidities . J. AM. Water works ASSOC,57 / 901 51965°.
- [12] M. BISWAS, A. BISWAS. Desertification pergamon press, oxford (1990).
- [13] M. R. HEDYATULAH , Colorants Synthétiques , presse université de France ,1976.
- [14] J. FRIPIAT. Chimie physique des phénomènes de surface. Edition Masson et Cie 1990

- [15] S. EL GUENDI, J. LEBEK et W. WARDYSLAW (1996), Y. S. CHOI et J. CHO(1996), Color removal dyes from waste water using vermiculite, Environ. Technol. 17,1169-1180.
- [16] Lee et al (2001), an investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite, Environ. Technol,22,247-254.
- [17] L.J. MICHO . BARRESO. L. HEGGE et J. J. PINNAVIA MONTAGES. R C. ZIELKE . J. J PINNAVAIA et al (1998). Co-Intercalation of Al<sub>13</sub> Polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay, Langmuir, 9, 1794-1800.
- [18] SHU et al,(1997), Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by alumino silicate \_ based microporos materials, Separ purify, Technol.,11,27-36.
- [19] JIANG et al (2002). Comparison of modified montmorillonite adsorbents, part I: preparation , characterization and phenol adsorption , chemosphere , 47,711-716.
- [20] O. BOURAS . Thèse doctorat, propriétés adsorbante d'argiles pontées organophile : synthèse et caractérisation.
- [22] J. FRIPIAT. J. CHAUSSDON et A. DJELLI , Chimie Physique des phénomènes de surface : Application aux oxydes et aux silicates , Edition Masson et Cie 1971.
- [23] LOUIS ROBERT., Adsorption, J.2730 (3-1989).
- [24] C. H. GILLES . M. CEVAN , T. A. KHAWAS et SIW. SMITH , Chem.Soc ,3973 (1960).
- [25] J.JEAN DE ROSIERES., Thèse de doctorat : Cinétique d'adsorption des tensio-actifs anioniques sur les argiles, P.9, 1985.
- [26] G. VERDATTI . Technologie Chimique Industrielle, Eynolles, Paris 1968.
- [27] R. MARTCHENKO. Chimie Physique et colloïdale, Edition Ecole Supérieure de Masson.
- [28] T. VERMULIN et M. D. LEVARI., Adsorption and Ion Exchange, In Perry\_s Chemical Engineers\_ Hand Book: Section 16. 6ème Editions, New York, Mc Graw. HI 11, 1984.
- [29] D. M. RUTHVEN., Principal of adsorption and adsorption process, New

York, J. Wiley, 1984.

[30] S. CHITTOUR, Chimie Physique des Phénomènes de surface, OPU, Alger 1976.

[31] SCHOONHEYDT R. A., PINNAVAIA T., LAGALY G. GANGAS N. (1999), Pillared Clays and pillared layered solids, *IUPAC, Pure Appl. Chem.*, **71**, 2367-2371.

[32] J. J. DONZE, Chimie de colorants, Source : pour savoir plus, code .k350. pages 1-7

[33] G. MILLOT. Géologie des argiles, Tome1, Masson1954.

[34] G. M. HERNANDEZ, Thèse de doctorat : Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images. p17(2002).

[35] J. JEFFREY. STEVENS, J. SHARON, J. ANDERSON And A. BOYD, FTIR Study of competitive Water \_Arene sorption, effect of water on adsorption efficiency, clays and clay minerals, Vol. 43. N°3, 318-323, 1995.

[36] J. J. FRIPIAT et al (1962). Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, Bull. Soc. Chim. France, P617-644.

[37] K. WINKER, U. WIESMAN ET KH. RADEKE. Source: Chemische Technik, (Berlin DDR, 1949).

[38] XZ. LI et M. ZHANG, Source: Water Science Technologie, ISSN 0273-1223, GER / USA, DA .1996, Vol 34, N° 9, PP.49- 55. BIBL 11Ref.

[39] M. A. EL DIB et al (1978). Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters, Water Res, 12, 1131-1137.

[40] S. A. BOYD, S. SHAOBAI, J. FLEE, M. MAX MORTLAN et al (2001), In situ clay modification for environmental remediation, Book Of Abstracts, 211Th Acs natural meeting, New Orleans, March 24-28.

[41] M. MAES. Les résidus industriels. Edition EMETED, Paris. (1999).

[42] DUCLOS, La peur et le savoir : La société face à la science, la technique et leurs dangers, découverte, Paris, 1989.

[45] A. BENABDESSALEM, Cours d'écologie. USTHB, OPU. 1989.