

# Partie Théorique

**I-1- L'adsorption:****I-1-1- Introduction:**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [5].

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces. Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange.

**I -1-2- Définition:**

Les molécules, ion , et atomes forment la surface d'un solide , sont soumis à des forces dissymétriques que se traduisent par un champ de forces attractives , ayant une portée limités de l'ordre de grandeur des dimensions de atomes , mais suffisant pour attirer les molécules du liquide situés au voisinage immédiat de l'interface [6]. Le phénomène des forces provoquant la fixation des molécules à la surface est appelé « adsorption ». Il existe deux types d'adsorption :

**I -1-3- Types d'adsorption:**

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

**I- 1-3-1- Adsorption chimique: [7]**

C'est un phénomène irréversible dû [7] à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. D'après WEBER [8], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

**I -1-3.2- Adsorption physique:**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [9,10]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La adsorption physique est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans l'adsorption chimique faible. Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption. N'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans l'adsorption chimique faible.

Le tableau (I.1) : présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waal)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

#### I-1-4- Cinétique d'adsorption:

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [11]. Elles ont montrées que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [12].

#### I-1-5- Spécificité de l'adsorption:

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbants vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités

assez marquées. La question se pose donc de justifier cette spécificité, d'expliquer pourquoi un solide donné est susceptible d'adsorber certains corps plus que d'autre. Pour répondre à cette question on se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

### **I-1-5-1- Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption**

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [13] sont :

Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles;

Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ; Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température et pH.

### **I-1-5-2- Isothermes d'adsorption**

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé.

La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T et de la pression de la vapeur P.

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (\text{I-1})$$

$N_a$  : représente le nombre de moles adsorbées.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [14].

$$N_a = f(P) \quad T, \text{gaz}, \text{solide} \quad (\text{I-2})$$

### **I-1-5-3- Classification des isothermes d'adsorption**

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll [15]. Les cinq types d'isothermes sont représentées dans la figure (I-1).

**a)-Isotherme de type I**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å [16].

**b) Isotherme de type II**

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500Å.

**c)-Isotherme de type III**

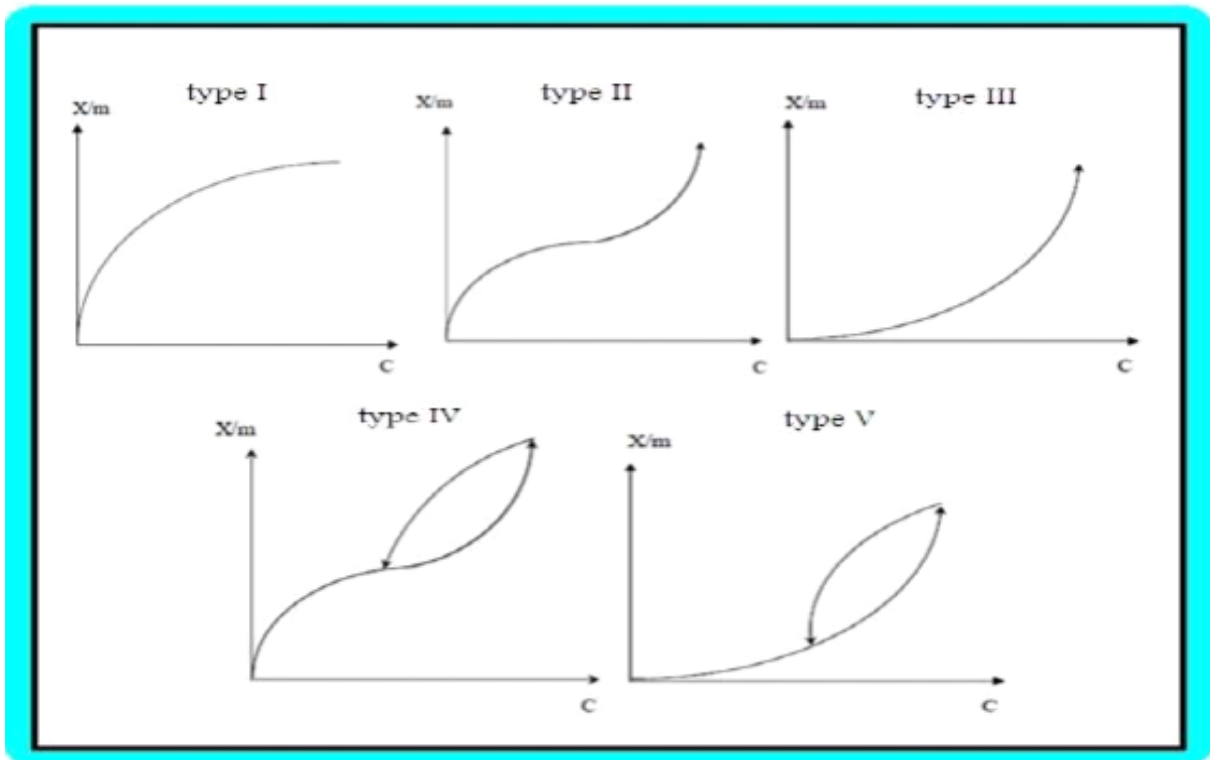
Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbant est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

**d)-Isotherme de type IV**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å°. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

**e)-Isotherme de type V**

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [16].



**Figure (I-1) :** Les différents types d'isothermes d'adsorption.

### I-1-6- Les applications de l'adsorption:

Les applications de l'adsorption sont nombreuses, comme 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 [17], 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 silicate 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. L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes. L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

## **I-2- Les argiles:**

### **I-2-1- Introduction:**

L'argile est une terre naturelle. C'est plus précisément une roche terreuse à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide. L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques [3,4]. L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique.

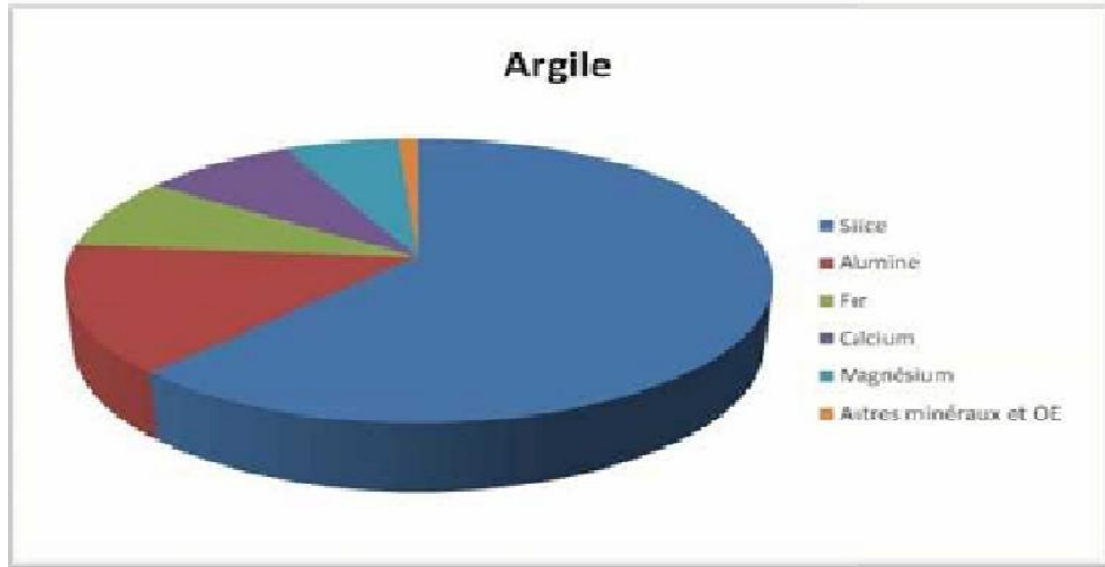
### **I-2-2- Définition de l'argile:**

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques figure (I.2), silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée ou structure fibreuse qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité [18].

Véritable cadeau de la nature, l'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration.

Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium [19].





**Figure (I.2) :** Résumé pour les constituants en général de l'argile

L'argile peut être utilisée comme adsorbants les colorants présents à fortes concentrations dans les eaux [20]. Les colorants présents dans les rejets de l'industrie du textile ainsi que les rejets domestiques, représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [21,22]. L'argile est utilisée généralement pour absorber les liquides ou engluer bactéries, virus, champignons, toxines [18].

### **I-2-3- Origine et formation:**

La majeure partie des argiles est d'origine sédimentaire. ces roches résultent de la décomposition des roches silicatées (gneiss, granites, schistes, laves ),qui constituent les neuf dixièmes de l'écorce terrestre .soumises aux intempéries et notamment à l'action de l'eau et du gaz carbonique , ces roches silicatées s'altèrent et se désintègrent .les différents éléments sont ensuite pris en charge (sous forme de vases et de limons ),et transportés par les cours d'eau jusqu'aux zones de sédimentaires( lits de rivières , lacs , mers grands fonds océaniques ) la transformation effective des vases en argiles se fait par compaction , déperdition de l'eau de constitution et augmentation de la densité : c'est la diagenèse . Avec l'augmentation de la pression et de la température, les argiles peuvent être transformées en schistes argileux.

Enfin, l'enfouissement vers les grandes profondeurs amène la disparition des argiles en feldspaths et en silicates.

#### **I-2-4\_ Classification des argiles:**

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [23].

##### **a) Minéraux à 7 Å :**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

##### **b)- Minéraux à 10 Å :**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

##### **c)- Minéraux à 14 Å :**

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Il est qualifié de TOTO. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

##### **d)- Minéraux inter stratifiés :**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates.

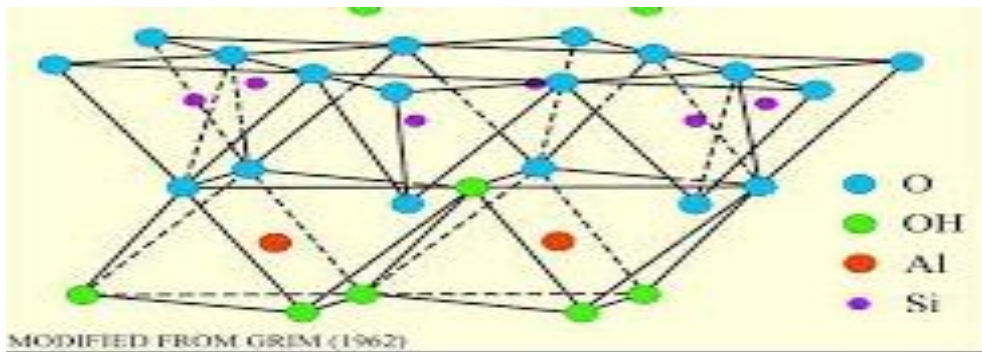
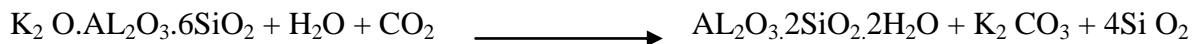
#### **I-2-5- Structure cristalline des argiles :**

L'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines, dont la taille supérieure est fixée à 2 µm [18]. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique.

L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllo silicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées [24].

**I-2-6- Exemples des argiles:****a)- kaolinite :**

Ce mot provient du nom d'une ville chinoise où était exploitée cette matière de la porcelaine chinoise. La formation des gisements de cette matière s'est faite pendant des millions d'années. Le feldspath contenu surtout dans la roche de granite se décompose, sous l'effet d'eau, du dioxyde de carbone et des résidus végétaux en Kaolinite :



**Figure(I.3) :** structure du Kaolinite

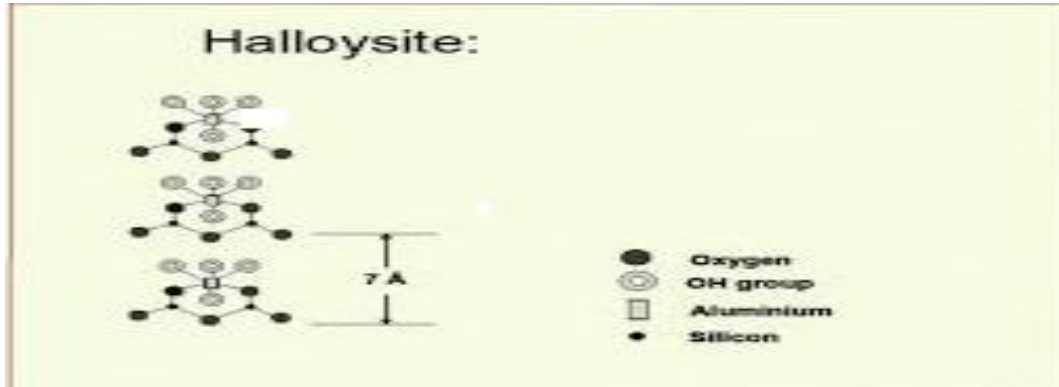
**b)- Halloysite :**

Le nom d'halloysite a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. C'est une variété hydratée de la Kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique :  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ . La structure de ce minéral est semblable à celle de la Kaolinite à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau. Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place.

La maille cristalline appartient au système monoclinique et son groupe spécial est Cc. Ses paramètres cristallographiques sont :

$$a = 0,514 \text{ nm} ; b = 0,89 \text{ nm} ; c = 0,7214 \text{ nm} ; \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 99,7^\circ$$

La cohésion entre les feuillets du minéral halloysite est assurée par des liaisons hydrogènes comme le montre la figure (I.3). Du point de vue morphologique, les cristaux s'enroulent sous forme de tubes



**Figure (I.4) :** structure des Halloysites

### C)- La Bentonite :

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benthon dans la région Wyoming/Montana, aux États-Unis [25]. La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [26]. Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [27].

### C)-1-Origine de la bentonite

La bentonite est une argile issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques, elle fait partie principalement du groupe des smectites. Elle contient plus de 75% de montmorillonite, une argile dont son nom dérive d'un dépôt chez Montmorillon, en France méridionale [28].

Selon la nature de leur genèse, les bentonites contiennent une variété de minerais en plus de la Montmorillonite. Ces minerais peuvent inclure le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse. La présence de ces minerais peut affecter la valeur industrielle d'un dépôt, réduisant ou augmentant sa valeur selon l'application. La couleur de la bentonite s'étend du blanc au vert olive léger, à la crème, au jaune, au rouge terreux, au brun. La bentonite se sent et semble graisseux ou cireux.

### C-2- La structure de la montmorillonite :

La structure a été définie par U. Hoffman, K. Endel et D. Wilm. Ils ont déduit la structure des feuillets de la montmorillonite sur la base de sa similarité avec le pyrophyllite [32]. La montmorillonite est une argile de type smectite constituée d'un empilement de feuillets unitaires. Ces feuillets sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice (structure: T.O.T. ou 2: 1).

### C-3- Les différents types de bentonite :

#### - Bentonites calciques

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [29].

#### - Bentonites sodiques

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est  $\text{Na}^+$ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois) [30].

#### - Bentonites permutées

Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions  $\text{Na}^+$ .

**- Bentonites activées**

Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles

**C-4- Domaine d'utilisation de la bentonite :**

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour d'éventail utilisations et applications [31]. La bentonite dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.

Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.

Une autre utilisation conventionnelle de bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.

En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.

Les catalyseurs Chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. De plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant.

**I-2-7- les Propriétés des argiles:**

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline des argiles sont à l'origine de la charge à la surface des feuillets. Cette charge, appelée charge permanente, permet à l'argile d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). L'argile a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

**I--2-7-1- Capacité d'échange cationique (CEC):**

La capacité d'échange cationique de l'argile est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. La capacité d'adsorption de la surface de l'argile dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles.

La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe [33]. Elle permet, étant donné la grande surface de l'argile, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.

**I--2-7-2- Capacité de gonflement:**

L'une des propriétés les plus remarquables des argiles est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Il est admis que le gonflement des argiles 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. L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles des argiles et l'hydratation des actions échangeables [34]. Généralement le gonflement de l'argile est un processus réversible. Autrement dit, l'argile peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [35].

**I--2-7-3- Colloïdalité :**

La colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

**I -2-8- Pontages des argiles:**

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand Espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basiques et redox particulières dépendant du type et des conditions du pontage.

**I-2-9- Activation des argiles: [36]**

La caractéristique physico-chimique de la solution ou le solide se forme, les irrégularités dans l'organisation des atomes, des traitements par des réactifs chimiques et des traitements thermiques sont susceptibles d'influencer la surface spécifique et donc l'activité du solide.

**a- Traitements chimiques:**

Ce traitement qui affecte la composition et l'organisation du solide, il convient de citer les attaques acides ou alcalines. C'est ainsi que le produit de la déshydroxylation de matériau, en titre d'exemple, le traitement de la kaolinite, le métakaolin, voit sa surface s'accroître de  $16 \text{ m}^2/\text{g}$  lors d'un traitement par HCL 2 N qui extrait 15% du contenu total en silicium et 40% du contenu total en aluminium. L'accroissement de surface est dû à la formation de « trous » dans le réseau.

**b- Traitements thermiques:**

Le traitement thermique constitue la technique la plus utilisée pour activer un solide , c'est-à-dire pour en accroître la surface accessible aux réactifs et pour rendre cette surface très réactionnelle .les traitements thermique peuvent , en effet , enrichir la surface en défauts et donc augmenter son activité spécifique . La calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) calcinée à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Donne un oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) hautement réactionnel vis-à-vis de l'eau tandis que la même oxyde, obtenue après traitement à  $1400^\circ\text{C}$ , ne s'hydrate que très lentement. Les défauts accumulés en surface par le traitement à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  provoquent une nucléation rapide de l'hydrate sur la totalité de la surface du minéral.

L'effet de la température augmenter en général la surface pour autant que le traitement soit maintenue en dessous du seuil de frittage .d'une façon générale, l'accroissement initial de



la surface est provoqué par la formation dans les réseaux, et la diffusion à travers le réseau n d'un réactif gazeux :  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ . La formation du réactif gazeux s'accompagne non seulement de la création de pores mais également d'une réorganisation structurale. Ce sont ces deux effets combinés qui sont à l'origine de l'activité de solide. c'est généralement dans le domaine de température compris entre la fin du déplacement du réactif gazeux et la formation d'une nouvelle phase cristalline que le solide acquiert son activité maximale .par ailleurs , la présence d'impuretés influence également l'évolution thermique de la surface spécifique [37]

### **I-2-10- Les pouvoirs de l'argile:**

#### **➤ L'absorption :**

Elle représente la propriété de retenir des liquides a la manière d'une éponge qui pompe les liquides de toutes sortes (eau, huiles, alcools, etc. .) le pouvoir absorbant de l'argile est très important, c'est ainsi qu'elle utilisée pour absorber les mauvaises odeurs, désodorises ou décolorer. il suffit de placer une soucoupe avec un peu d'argile, dans un frigidaire pour éviter que les aliment ne prennent de mauvaise odeurs, de même l'odeur du fuel, ou du mazout serra rapidement dissipée grâce à l'argile.

#### **➤ L'adsorption :**

Elle correspond à la fixation de substances sur les (sites libres) ou échangeables de l'argile  
La capacité d'adsorption est mesurée par contrôlé chimique ou (C.E.C) par rapport à un colorant qui est le bleu de méthylène. La grande industrie, en particulier la chimie et la pétrochimie, utilisée fréquemment cette propriété de l'argile pour capter et éliminer les divers éléments indésirable de leur fabrication.

#### **➤ Pouvoir acide :**

La surface des argiles est acide, et de la découle une important activité catalytique :

- la force du cation échangeable de l'argile
- La teneur en eau de l'argile
- La nature et l'origine de la charge électronique négative de l'argile

➤ **Pouvoir catalytique :**

la catalyse est le phénomène qui a lieu quand le corps met en jeu par sa seule présence et sans y participer chimiquement, certaines affinités qui, sans lui, resteraient inactives, lie au pouvoir acide dont l'importance est différente selon les divers acides, il détermine la réactivité de l'argile, les minéraux argileux se comportent comme des catalyseurs acides, autrement dit, le champ électrique fort de la charge du cation permet un transfert de charge entre les formes adsorbées ou entre les cations échangeables ou l'oxydation ou la réduction du cation dans la structure de l'argile.

➤ **Pouvoir radioactif**

L'argile possède une certaine radioactivité naturelle comme différentes roches. Avec des appareils très précis, on peut déterminer un pouvoir radioactif qui fait partie de la force active de l'argile. Toutefois, alors que la radioactivité est généralement destructive, le pouvoir de l'argile est lui régénérateur. Il n'y a donc rien à craindre des argiles, bien au contraire : cette terre merveilleuse est une vraie source de bienfaits, il semblerait même qu'elle pourrait absorber certaines radiations nocives.

Actuellement, les études sont orientées vers la possibilité d'utiliser l'argile pour combattre les effets nocifs des radiations nucléaires. La structure cristalline très particulière de l'argile fait que celle-ci aurait une remarquable propriété de (piéger les électrons et les radiations nocives) en partie et empêcherait ainsi leur propagation et l'irradiation.

➤ **Pouvoir antibactérien :**

Il a été constaté que l'argile empêche la prolifération bactérienne et microbienne et facilite la régénération des cellules, elle a donc bien un rôle antimicrobien naturel. Cet important pouvoir a été observé chez les animaux qui blessés se roulaient dans l'argile pour guérir leurs blessures. Il faut également noter que le pouvoir stérilisant de l'argile utilisé autrefois par les paysans. Ces derniers, après avoir nettoyé leurs puits, mettaient au fond un lit d'argile pour stériliser l'eau et éviter la prolifération des bactéries.

➤ **Pouvoir couvrant :**

Le pouvoir couvrant de l'argile dépend de sa structure. Ainsi, une structure en feuillet, qui s'organisera à la manière d'un carrelage, sera plus couvrante qu'une structure fibreuse et jouera bien un rôle de pansement.

On utilise ce pouvoir en particulier pour soulager et guérir les problèmes gastrique, brûlures etc. et effet, utilisée sous forme de lait, l'argile agit comme un pansement gastrique et intestin. Une structure fibreuse, à l'inverse sera plus adsorbante et jouera mieux son rôle de nettoyant par exemple dans le cas des champoings : ex. rhassoul marocain, qui absorbe les sébums et nettoie les cheveux sans le déterger en douceur.

**I-2-11- Propriétés et utilisation des argiles:**

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [38]. Enumérons quelques utilisations. Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage.

Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple de la chrysolite ou amiante qui s'est révélée

étrenne substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaolinitiques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

### I-3- Les colorants:

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont largement appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [39].

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [40] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7) .

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre, cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils ont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [41].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou

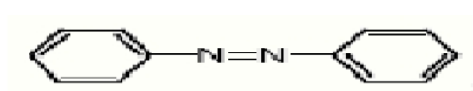
diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certain groupes d'atomes appelés chromophore : la molécule colorante étant le chromogène ; plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense.

### I-3-1- Classification des colorants selon la constitution chimique;

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe, chromophore.

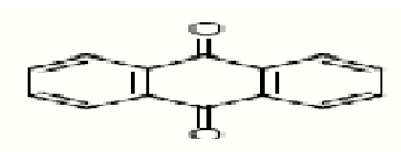
#### ➤ Les colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzane, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore



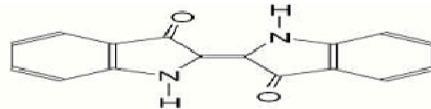
#### ➤ Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants Azoïques. Leur formule générale dérive de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau qu'onionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines



➤ **Les colorants indigoïdes :**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils drivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufre et oxygène du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



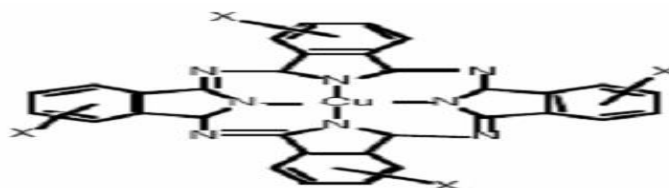
➤ **La colorante xanthine :**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



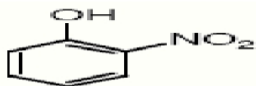
➤ **Les phtalocyanines :**

Ils ont une structure complexe base sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzene en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt,...etc.).



➤ **Les colorants nitrés et nitrosés :**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils, sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de, leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en Position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

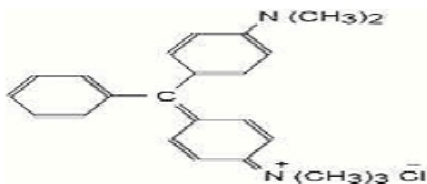


➤ **Les colorants triphénylméthanés :**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

Exemple: (C.I. Basic Green 4)

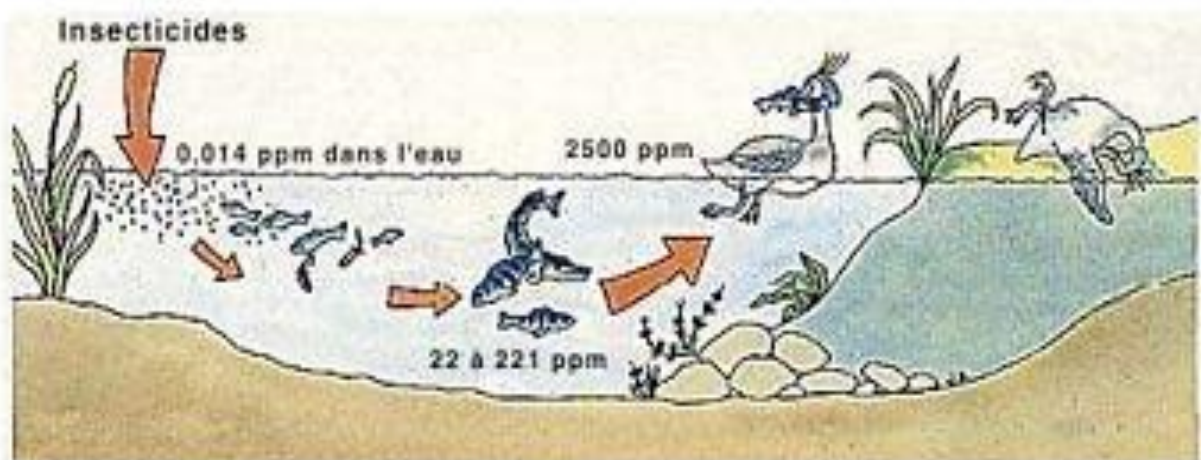


➤ **Colorants basiques :**

Les colorants basiques sont des colorants cationiques solubles dans l'eau qui sont principalement appliqués à des fibres acryliques, mais qui trouvent une utilisation pour la laine et la soie. Généralement on ajoute de l'acide acétique au bain de teinture pour aider l'absorption du colorant sur la fibre. Des colorants basiques sont également utilisés dans la coloration de papier.

**I-3-2- Les colorants et leurs impacts environnementaux:**

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg/l}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [42]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides figure (I.3)).



**Figure (I.5)** Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances Toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [39].



**I-3-3- Toxicité des colorants:**

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet muta génique et Cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) Que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux, résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [43,44]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [45].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg kg. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [46]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [47]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4 phénylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine [47-48]. En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [48].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substitués. Elle est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro(-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [49].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [50].

### **I-3-4- bleu de méthylène :**

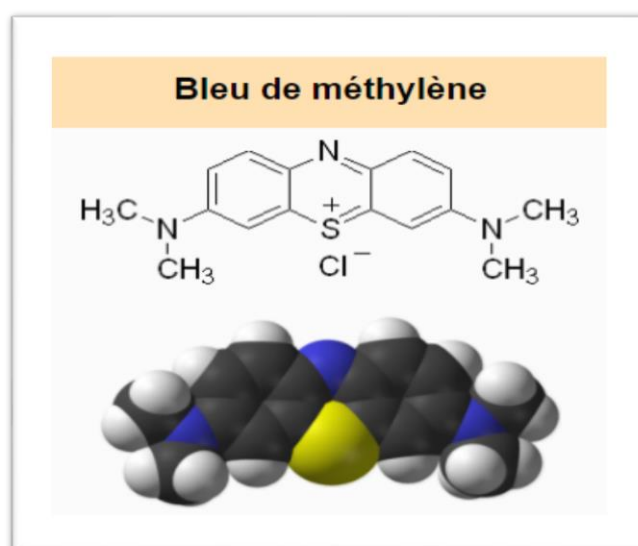
Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, dont la base est une base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN. C'est un colorant basique progressif. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Dans ce groupe, on va trouver : la thionone (ou violet de Lauth), le bleu de toluidine, le bleu de méthylène nouveau (qui est dérivé de l'éthyltoluidine, et non de la diméthylaniline comme son homonyme ; ils sont très voisins dans leur action !), le violet de méthylène, l'azur de méthylène et le vert de méthylène (bleu de méthylène nitré) [51].

#### **I-3-4-1- Utilisation:**

Le bleu de méthylène chimiquement pur est peu utilisé en microscopie, sinon pour les colorations vitales où il fournit d'excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers (Protozoaires par exemples). On utilise beaucoup plus souvent le sel double associé au chlorure de zinc. Le bleu de méthylène est en effet « pollué » par l'Azur de méthylène, qui se forme spontanément dans les solutions. En solution à 1 %, il est possible de l'utiliser pour une coloration nucléaire, mais nous lui préférons le bleu de toluidine, et la thionine, qui sont plus électifs, et fournissent des colorations plus nettes. Le bleu de méthylène n'est pas métachromatique. Toutes les colorations de noyaux qui lui ont été attribuées dans la littérature sont dues en fait à la présence de ses deux dérivés : le violet et l'azur de méthylène. Une solution classique et bien connue, comme le bleu de Kühne, n'est efficace que grâce à leur présence. C'est un système

de relations complexes puisque le violet et l'azur de méthylène n'exercent leur pleine action qu'en présence de bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène aluné associé au rouge de ruthénium constituent une paire extraordinaire, à utiliser en histologie et cytologie végétales. Cette double coloration donne des couleurs variées dans les éléments lignifiés (liège en vert – bois en bleu – parenchyme en rose – sclérenchyme en violet). La solution idéale consiste évidemment à travailler sur des coupes qui ont été réalisées au microtome après inclusion à la paraffine ou au PEG, puis collées sur lame avec l'albumine de Meyer. Il serait triste de ne pas tenter de conserver les résultats obtenus, qui sont spectaculaires [52].



**Figure (I.6) :** structure du bleu de méthylène

#### I-3-4-2 Identification

- **Nom UICPA :** chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7phénazathionium
- **Apparence :** cristaux bleu foncé
- **Propriétés chimiques**
  - **Formule brute :** C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S [isomères]
  - **Masse molaire :** 319,852±0,022 g/mol

➤ **Propriétés physique :**

- **T<sup>0</sup> Fusion** : décomposition  $\approx 180^{\circ}\text{C}$
- **Solubilité** :  $50\text{g.L}^{-1}$  eau a  $20^{\circ}\text{C}$   
 $10\text{g.L}^{-1}$  éthanol a  $20^{\circ}\text{C}$

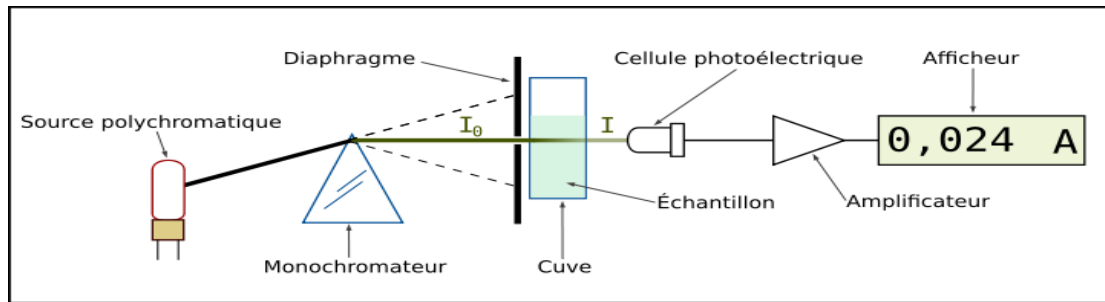
#### **I-4- Spectrophotométrie d'absorption:**

La spectrophotométrie est une technique relativement qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet la mesure entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

##### **I-4-1- Le spectrophotomètre :**

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet la mesure de l'absorbance d'une substance en solution limpide à une longueur d'onde donnée, l'absorption est proportionnelle à la concentration des substances en solution si l'on se place à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe (arrête) les rayons lumineux, c'est pourquoi la longueur d'onde est relevée en fonction de la substance à doser.

Si la lumière qui frappe l'atome est une lumière polychromatique couvrant de nombreuses longueurs d'onde (c'est le cas de la lumière blanche visible qui couvre le « petit » domaine de longueur d'onde allant de 340 nm (ultraviolet) à 760 nm (infrarouge), on peut établir le spectre d'absorption d'une substance : en effet, toute substance absorbe dans des longueurs d'onde bien précises, et le spectre obtenu loin d'être continu comme pour la lumière blanche, comporte des bandes noires caractéristiques, signes d'une transition électronique particulière, figure (I.7).



**Figure (I.7) :** Schéma fonctionnel d'une spectrophotométrie

### I-4-2- Loi de Beer-Lambert:

#### I-4-2-1- Définition:

La loi de BEER-LAMBERT est une loi limitée qui exige des conditions idéales aussi bien pour le faisceau qui doit être monochromatique que pour la solution, dans laquelle on suppose l'absence de toute action étrangère au faisceau lumineux sur le corps absorbant.

Il est important que la loi de BEER-LAMBERT soit vérifiée. On dispose ainsi d'une grandeur mesurable proportionnelle à la concentration que l'on veut déterminer. Naturellement il suffit que la loi de Beer-Lambert soit vérifiée, avec une approximation suffisante pour que l'erreur apportée par application de la formule soit négligeable de 0.2 à 1%. Lorsque cette loi n'est pas vérifiée, outre la complication des étalonnages préalables aux mesures, le problème général au mélange de corps colorés et aussi de l'essai à blanc devient souvent plus difficilement soluble.

#### I-4-2-2- Principe:

La loi BEER-LAMBERT est représentée par la réaction suivante :

$$D.O = \log (I_0/I) = \varepsilon \times L \times C$$

D.O : la densité optique ou l'absorbance

$I_0$  : l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident

I : l'intensité du faisceau lumineux émergent

L : l'épaisseur de la cuve (cm)

C : la concentration du corps absorbant dans la solution (mg/l)

$\epsilon$  : le coefficient d'extinction moléculaire

On définit la transmittance T comme le rapport des deux intensités lumineuses, elle est exprimée en pourcentage

$$T = I_0/I$$

### **I-4-3- Les avantages de l'analyse spectrophotométrique:**

Cette méthode est intéressante car elle n'est pas destructrice vis-à-vis de l'échantillon. Le plus souvent c'est la méthode de choix pour le dosage des traces. Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour des mesures directes sans addition titrée et de la facilité de la mesure. De plus, les perfectionnements apportés aux appareils permettent d'atteindre parfois une précision comparable ou meilleure que celle des méthodes volumétriques.

### **I-4-4- Erreurs et précautions à prendre en considération:**

La méthode spectrométrique comporte certaines possibilités d'erreurs liées au matériel utilisée à la solution examinée à des facteurs humains et à des conditions opératoires mal adaptées

- Nécessité d'une propreté rigoureuse des cuves
- A la préparation de la solution et son analyse
- A des facteurs humains tels que la mauvaise lecture des valeurs

La longueur d'onde maximale d'absorption pour n'importe quelle solution à analyser doit être déterminée expérimentalement par balayage.

### I-5- 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 peuvent être réalisés à l'aide d'un diffractomètre. La figure (I.8) 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 plan  $hkl$ .

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 ( $hkl$ ).

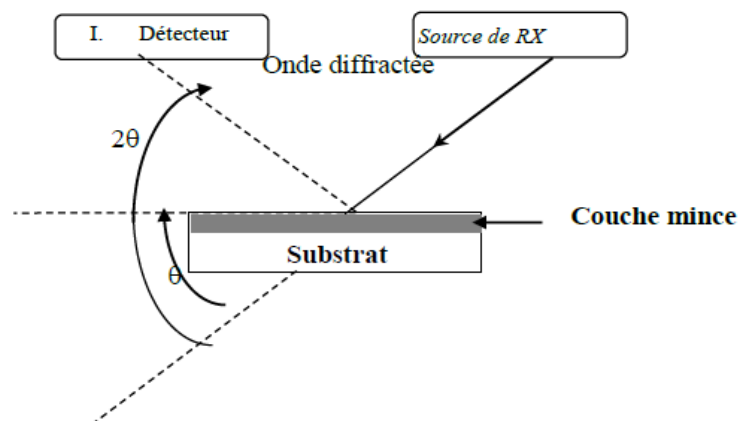


Figure (I.8): Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

## I-6- Spectrométrie infrarouge [53]

Dans cette étude, la spectrométrie IR est utilisée de façon complémentaire aux autres méthodes de caractérisations comme outil d'analyse minéralogique. Par exemple la diffraction des rayons X, sur un matériau argileux, permet de déterminer la nature des phases cristallisées. Les phases amorphes ou mal cristallisées ne sont pas observables par cette méthode.

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

### I-6-1- Principe :

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0,8$  à  $2,5 \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 4000$  à  $12500 \text{ cm}^{-1}$ )
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5$  à  $25 \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ )
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000 \mu\text{m}$  (ou  $\nu = 10$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ ).

### I-6-2- Appareillage

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr. Pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon,



subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) compris entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .