

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de chimie

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} NAKMI Zohra

M^{elle} CHIKHI Asmaa

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique des Matériaux

Sujet :

*Valorisation d'une argile locale : application
thérapeutique médicale*

Soutenu le : 29 mai 2016

Devant le jury :

- | | | |
|--|------------|---------------------|
| • Mr. BENHEBAL ELHADJ | MCA | Président |
| • M^{elle} HENNI MERIEM | MAA | Examinatrice |
| • M^{elle} BENNABI LAMIA | MAA | Examinatrice |
| • M^{elle} BOUMETRED TORKIA | MAA | Encadreur |



Remerciement

Avant tout, louange à «Allah», notre créateur et maître de l'univers, de toutes ces beautés, s'avoir envoyé à nous tous le prophète "Mohamed" (I) qui doit être notre premier éducateur, puis de nous avoir donné tout le courage pour terminer ce travail de recherche.

Nous tenant tout d'abord à remercier notre encadreur M^{elle} BOUMETRED Torkia et Mr. HAWZI, pour la confiance qu'ils nous ont accordé en nous proposant ce mémoire. De plus, leurs enthousiasmes, leurs encouragements, leurs entière disponibilité au cours de ce travail et leurs judicieux conseils.

Nous tenant aussi à remercier :

- 🌸 Nos vifs remerciements aux membres du jury Mr. BENHEBAL, M^{elle} HENNI et M^{elle} BENNABI avec qui nous allons soutenir ce mémoire et juger de sa qualité.*
- 🌸 Nous remercions chaleureusement nos familles respectives pour toute l'aide et soutien, moral et économique, qu'ils nous ont apporté tout au long de nos études. Nous espérons être à la hauteur de leurs espérances et nous montrer dignes de leurs confiances et de leurs encouragements.*
- 🌸 Nous adressons nos remerciements chaleureusement à tous nos enseignants en générale et du CPM en particulier, qui nous ont enseignés au cours du cursus universitaire.*
- 🌸 Et bien sûr, merci à tous nos amis avec qui nous avons gardé des souvenirs très agréables des bons moments vécus ensemble.*

Et pour finir, un dernier remerciement à tous nos collègues et amis de la promotion CPM 2015-2016 de l'université Ibn Khaldoune, pour leurs soutien et aide et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail tout en leurs souhaitons un avenir plein de de réussite.

NAKMI ZOHRÀ et CHIKHI ASMAA

❧ *Dédicace* ❧

*Au nom de dieu et par sa volonté et son aide qui enrichit mes savoirs.
Ces savoirs qui nous ont mené à réaliser ce travail, dont
Nous sommes comblés et fières.*

*La science consiste à oublier ce qu'on croit savoir, et la sagesse
à ne pas s'en soucier.*

*Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labour qu'on dédié du
fond du cœur à ceux qu'on aime en exprimant
la gratitude et la reconnaissance.*

*Nous remercions DIEU qui a bien voulu nous donner le courage, la
force, la volonté, et la patience pour effectuer ce modeste travail.
Nous dédions ce travail à :*

*Nos mères et nos pères qui ont gouvernés nos premiers pas et ont fait de
nous ce que nous sommes.*

*Pour toutes les souffrances qu'ils ont endurées et de leurs Jeunesse
sacrifiée pour nous permettre, un grand merci pour nos parents.*

*A tous ceux qui ont par leurs égards contribués à parfaire notre
objectif et qui nous font l'éminent honneur avec différence, nous tenant
aussi à dédier ce travail :*

A nos chères frères et sœurs,

A nos très chers amis HAKIM & MOKHTARIA.

A toute la promotion CPM sortante (2015/2016)

*NAKMI ZOÛRA
& CHIKHI ASMAA*



*Liste des
Abréviations*

Liste des abréviations



IR	Spectroscopie Infrarouge.
V	Volume de la solution (L).
B.E.T	BRUNAUER, EMMET et TELLER.
σ	Charge spécifique.
DRX	Diffraction des rayons X.
C_0	Concentration initiale du sucre (mg L^{-1}).
C_e	Concentration du sucre dans la solution à l'équilibre (mg L^{-1}).
CEC	La capacité d'échange cationique.
S	La surface spécifique de la particule argileuse.
Q	Quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).
Q_{ads}	La quantité adsorbée.
N	Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.
D	Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée convention par les indices de Miller h, k, l (\AA).
λ	Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).
θ	Angle de diffraction ($^\circ$).
I_0	Intensité du faisceau incident.
I	Intensité du faisceau émergeant de la solution.
E	Coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).
l	Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).
C	Concentration de la solution à analyser.
MN	Montmorillonite naturelle.
MNF	Montmorillonite échangée.
GOD	Glucose oxydase.
POD	Peroxydase.
D.O	Densité optique.
MN-G	Montmorillonite naturelle saturée par le glucose.
MNF-G	Montmorillonite échangée saturée par le glucose.

*Liste des
Figures*

Liste des figures

Figure I.1	Diagramme circulaire de la composition de l'argile	6
Figure I.2	Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite).....	8
Figure I.3	Couche tétraédrique.....	8
Figure I.4	Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et agencement d'octaèdres en couche octaédrique (b).....	9
Figure I.5	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 :1. (DionP, 1998).....	12
Figure I.6	Structure 3D d'une kaolinite, feuillet à 7 Å, motif dit TO.....	12
Figure I.7	Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1. (Dion P, 1998).....	13
Figure I.8	Structure 3D d'une smectite potassique, feuillet à 10 Å, motif dit TOT.....	14
Figure I.9	Modèle structural de l'illite.....	14
Figure I.10	Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1. (DionP, 1998).....	15
Figure I.11	Structure 3D d'un chlorite, feuillet à 14 Å, motif dit TOT O.....	16
Figure I.12	Structures des minéraux interstratifiés. (Dion P, 1998).....	16
Figure I.13	Carte d'endroit de bentonitxe en Algérie.....	18
Figure I.14	Structure cristallographique de la montmorillonite.....	19
Figure I.15	Structure de la montmorillonite à différentes échelles, (d'après Karnland, 1998, Pusch et Yong, 2003, cité par Kröhn, 2003).....	20
Figure I.16	Schéma du feuillet.....	20
Figure I.17	Schéma de particule élémentaire.....	21
Figure I.18	Schéma des particules agrégées.....	21
Figure I.19	Argile gonflante.....	23
Figure I.20	a) Double couche Gouy-chapmann et b) transport des éléments colloïdes.....	23
Figure I.21	Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un	

	solide.	27
Figure II.1	Schéma simplifiée de la classification des glucides.....	38
Figure II.2	La structure du glucose $C_6H_{12}O_6$	43
Figure II.3	Projection de Fisher de D-glucose.....	44
Figure II.4	Diagramme montrant les différentes réactions du glucose.....	48
Figure III.1	Représentation schématique de DRX.....	54
Figure III.2	Principe de DRX.....	54
Figure III.3	Principe de la spectrophotométrie infrarouge.....	56
Figure III.4	Représente le domaine spectral UV-VIS.....	56
Figure III.5	Schéma du dispositif expérimental (<i>U.V Visible</i>).....	57
Figure III.6	Protocole à suivre pour l'échange d'une montmorillonite.....	60
Figure III.7	Diffractogramme X d'une montmorillonite (MN) et (MNF).....	62
Figure III.8	Spectre Infrarouge de MN.....	63
Figure III.9	Spectre Infrarouge de MNF.....	64
Figure III.10	Spectromètre UV-Visible.....	68
Figure III.11	Cinétique d'adsorption du glucose par MN et MNF.....	70
Figure III.12	Spectre Infrarouge du Glucose.....	72
Figure III.13	Diffractogrammes X d'une montmorillonite MN-G et MNF-G.....	74
Figure III.14	Spectres IR d'adsorption du glucose sur (MN-G).....	75



*Liste des
Tableaux*

Liste des tableaux

Tableau I.1	Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile.....	7
Tableau I.2	Classification générale des minéraux argileux.....	10
Tableau I.3	La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.....	17
Tableau I.4	CEC des minéraux argileux (Drever, 1982).....	24
Tableau I.5	Surface spécifique de quelques particules argileuses Eslinger et Pevear, 1988.....	25
Tableau I.6	Les propriétés de l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	29
Tableau II.1	Classification de monosaccharide basée sur le nombre de carbone	39
Tableau II.2	Quelques propriétés physiques des oses.....	40
Tableau II.3	Caractéristique physiques du glucose.....	46
Tableau III.1	Composition chimique de la montmorillonite de Maghnia compositions (%).....	58
Tableau III.2	Caractéristique de MN et MNF.....	61
Tableau III.3	Assignement des bandes IR de MN.....	63
Tableau III.4	Assignement des bandes IR de MNF.....	64
Tableau III.5	La procédure de dosage du glucose.....	66
Tableau III.6	Le taux de fixation du glucose par les deux matériaux utilisés.....	69
Tableau III.7	Temps d'équilibre et taux de fixation du glucose sur les deux matériaux utilisés.....	71
Tableau III.8	Assignement des bandes Infrarouge du glucose.....	72
Tableau III.9	Caractéristique de MN-G et MNF-G.....	73
Tableau III.10	Assignement des bandes IR de MN-G.....	75

***Tables des
Matières***

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 01 : Synthèse bibliographique sur les argiles.	
I.1. Généralités sur l'argile.....	5
I.2. Définition.....	5
I.3. Structure des argiles.....	7
I.3.1. La couche tétraédrique.....	8
I.3.2. La couche octaédrique.....	9
I.4. Classification des argiles.....	9
I.4.1. Les minéraux de type 1/1.....	10
I.4.2. Les minéraux de type 2/1.....	10
I.4.3. Les minéraux de type 2/1/1.....	11
I.4.3.1. Exemple d'un minéral de type 1/1(ou T-O).....	11
I.4.3.2. Exemples des minéraux de type 2/1(ou T-O-T).....	13
I.4.3.3. Exemple d'un minéral de type 2/1(ou T-O-T-O).....	15
I.4.4. Les minéraux interstratifiés.....	16
I.5. Applications des argiles.....	17
I.6. La montmorillonite.....	18
I.6.1. Origine de la montmorillonite.....	18
I.6.2. Définition.....	19
I.6.3. Microstructure de la montmorillonite.....	19
I.6.3.1. Le feuillet.....	20
I.6.3.2. La particule primaire.....	21
I.6.3.3. L'agrégat.....	21
I.7. Formule de la montmorillonite.....	22
I.8. Les différents types de montmorillonites.....	22
I.8.1. Montmorillonite calciques.....	22
I.8.2. Montmorillonite sodiques.....	22
I.8.3. Montmorillonite permutées.....	22

I.9.	Propriétés des argiles montmorillontiques.....	22
I.9.1.	Gonflement.....	22
I.9.1.1.	Gonflement inter foliaire.....	22
I.9.1.2.	Gonflement inter particulaire.....	22
I.9.2.	Colloïdalité.....	23
I.9.3.	Capacité d'échange cationique CEC.....	24
I.9.4.	La surface spécifique.....	24
I.9.5.	La densité de charge spécifique.....	25
I.10.	Domaines d'application de la Montmorillonite.....	25
I.11.	Phénomène d'adsorption.....	26
I.11.1.	Définition.....	26
I.11.2.	Adsorbants.....	27
I.12.	Types d'adsorption.....	27
I.12.1.	Adsorption physique.....	27
I.12.2.	Adsorption chimique.....	28
I.13.	Les propriétés de l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	28
I.14.	Nature du mode d'adsorption.....	29
I.15.	Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	29
I.15.1.	Surface spécifique.....	29
I.15.2.	Porosité.....	30
I.15.3.	Nature de l'adsorbat.....	30
I.15.4.	Polarité.....	30
I.15.5.	PH.....	30
I.15.6.	Température.....	30
I.16.	Cinétiques d'adsorption.....	30
I.17.	Isothermes d'adsorption.....	31
I.18.	Modèle d'adsorption.....	32
I.19.	Conclusion.....	32
	Bibliographie.....	33

CHAPITRE 02 : Les Glucides.

II.1.	Introduction.....	37
II.2.	Que sont les glucides ?.....	37
II.3.	Répartition dans la nature.....	38
II.4.	Classification des glucides.....	38
II.4.1.	Monosaccharides (les oses).....	39
II.4.1.1.	Définition.....	39
II.4.1.2.	Classification.....	39
II.4.2.	Polysaccharides (les osides).....	39
II.4.2. 1.	Hétéroside.....	39
II.4.2. 2.	Holoside.....	39
II.5.	Le rôle des glucides.....	39
II.6.	Propriétés physico-chimiques des Oses.....	40
II.6.1.	Propriétés physiques.....	40
II.6.2.	Propriétés chimiques.....	40
II.7.	Réaction d'oxydation-réduction des oses.....	41
II.7.1.	Réaction d'oxydation des oses.....	41
II.7.2.	Réaction de Réduction des oses.....	41
II.8.	Glucose.....	42
II.8.1.	Définition du D-glucose.....	42
II.8.2.	Structure du D-glucose.....	42
II.9.	Différentes représentations du D-glucose.....	43
II.9.1.	Projections de Fisher.....	43
II.9.1.1.	Conformation des structures cycliques.....	44
II.9.2.	Projection de Haworth.....	44
II.10.	Propriétés physiques.....	46
II.11.	Réaction d'oxydation Réduction.....	46
II.11.1.	Réaction d'oxydation.....	46
II.11.1.1.	Oxydation par Br ₂ ou I ₂ en milieu alcalin.....	46
II.11.1.2.	Oxydation par l'acide nitrique à chaud.....	47
II.11.2.	Réaction.....	47

II.12.	Conclusion.....	49
	Bibliographie.....	50
CHAPITRE 03 : Résultats expérimentaux et discussions.		
Partie A		
III.1.	Introduction.....	53
III.2.	Diffraction des rayons X (<i>DRX</i>).....	53
III.2.1.	Principe.....	54
III.3.	Spectroscopie Infrarouge.....	55
III.3.1.	Introduction.....	55
III.3.2.	Source de lumière infrarouge.....	55
III.4.	Spectrophotomètre UV-Visible.....	56
III.4.1.	Le domaine spectral UV-Visible.....	56
III.4.2.	Principe de la loi de beer-lambert.....	57
Partie B		
III.5.	Introduction.....	58
III.6.	Préparations des adsorbants.....	58
III.7.	Mesure de l'acidité.....	58
III.8.	Echanges des cations compensateurs.....	59
III.9.	Caractérisation des échantillons par DRX et spectroscopie IR.....	60
III.10.	Méthode de dosage de glucose.....	66
III.11.	Spectroscopie UV-Visible.....	68
III.12.	Cinétique d'adsorption de glucose.....	68
III.13.	Cinétique d'adsorption.....	69
III.14.	Caractérisation du glucose par spectroscopie IR.....	72
III.15.	Caractérisations par DRX des échantillons saturés par le glucose.....	73
III.16.	Caractérisations par IR des échantillons saturée par le glucose.....	75
	Bibliographie.....	77
CONCLUSION GENERALE.....		80

Introduction

Générale

Introduction Générale

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. L'abondance naturelle et la disponibilité immédiate des argiles expliquent leurs grandes utilisations à travers les temps.

De nos jours l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaît un nouvel essor dans la construction, dans la céramique industrielle et artisanale, dans l'industrie pharmaceutique.

Le terme argile fait référence à des matériaux constitués principalement de grains fins. Il existe une très grande variété de roches argileuses (*selon leur structure minéralogique et leur composition*) dont seulement quelques-unes sont utilisées en thérapeutique médicale.

Chacune de ces argiles peut avoir certaines vertus plus spécifiques, mais elles possèdent toutes en communs un certain nombre de propriétés identiques qui les caractérisent globalement. Les montmorillonites qui nous intéressent plus particulièrement dans ce travail, sont des argiles colloïdales qui ont reçu de multiples usages, grâce à leurs caractéristiques chimiques (*adsorption et absorption des molécules, composition*) et physiques (*taille des particules*). Elles ont de ce fait de larges applications toujours plus nombreuses et dans différents domaines (*forage, fonderie, céramique, pharmacie, ...etc.*).

Dans notre étude nous faisons valoriser une argile locale de Maghnia, en vue des caractéristiques intéressantes qu'elle développe (*capacité d'échange cationique, surface spécifique...*), son aspect environnemental et sa disponibilité. Nous l'avons utilisé comme support solide pour la rétention du glucose, ce dernier est dosé par une méthode biochimique enzymatique.

Notre travail se compose de trois chapitres :

- **Le premier chapitre** : consiste à une étude bibliographique sur l'argile en général à savoir la structure, la classification, les propriétés, suivi d'une présentation détaillée de la montmorillonite l'argile qui nous s'intéresse, par la suite, nous allons décrire l'une de leurs principales propriétés qui est le phénomène de l'adsorption.

- **Le deuxième chapitre :** est consacré à des notions de base concernant les glucides. Une description plus particulière a porté sur le glucose, molécule qui nous intéresse dans ce travail.

- **Le troisième chapitre :** est divisé en deux parties, la première partie résume les différentes techniques de caractérisation utilisées et la deuxième partie rapporte le protocole expérimental et les résultats. La cinétique de contact de l'argile avec les solutions du glucose nous a permis de connaître la durée avec laquelle on obtient une meilleure rétention de glucose.

- On clôture notre travail par une conclusion générale.

Chapitre 01 :

Synthèse

Bibliographique sur

Les Argiles

I.1. Généralités sur l'argile :

Les matériaux argileux ou plus simplement « ARGILES » sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. ^[01]

Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté

Du point de vue géologique, l'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, aluminosilicates plus ou moins hydratés, eux-mêmes nommés argiles. Les roches argileuses présentent une grande diversité de compositions, de propriétés, de nomenclature et d'applications industrielles. Les argiles, notamment celles qui sont riches en SiO₂ et Al₂O₃, connaissent un nouvel essor dans la construction, la céramique industrielle et artisanale et l'industrie pharmaceutique.

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine.

I.2. Définition :

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie Humaine ^[02]. Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais Clay and Clay Minéral) qui ne sont pas synonymes.

Le mot argile provient du mot grec "Argos" ou de latin "argilo" qui veut dire blanc ^[02]. C'est la couleur du matériau utilisé Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses. ^[03]

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2 μm). ^[04]

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

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

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- * Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- * Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- * Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$.
- * Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al(OH)_3$.
- * Matières organiques. ^[05]

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, etc.... ^[6]. Comme l'indique Figure I.1.

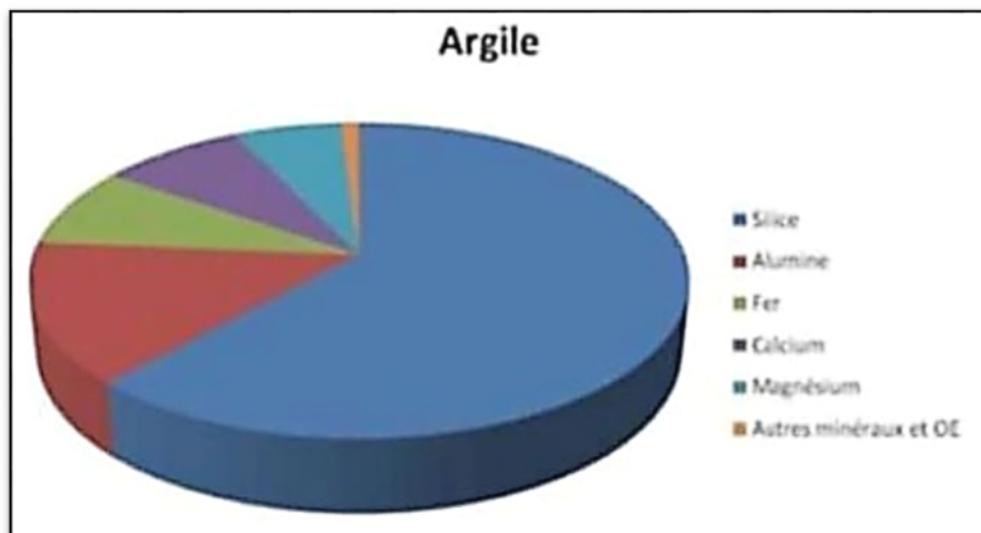


Figure I.1 : Diagramme circulaire de la composition de l'argile.

Tableau I.01 : Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile. ^[6]

Eléments	Silice	Alumine	Fer	Calcium	Potassium	Magnésium	Autre sels minéraux
Pourcentage	4 à 60	15 à 48	0.5 à 4	0.15 à 5	0.85 à 4	0.05 à 2	4 à 15

I.3. Structure des argiles :

La cellule de base des minéraux argileux est appelée cristallite. Elle est constituée d'un feuillet et d'un interfeuillet appelé aussi espace interfoliaire. Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois.

Les minéraux argileux sont des alumino-silicates en feuillets (phyllosilicates) plus ou moins hydratés sous forme de particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre.

Le terme « argile » ou « fraction argileuse » désigne une classe de matières minérales, dont les particules sont plus petites que 2 μm en équivalent diamètre sphérique ^[7]. Pas tous les minéraux argileux ne peuvent être phyllosilicates, ou même cristallin ^[8]. Contrairement à l'argile, l'argile minérale peut être synthétique.

En raison de la nature fine des minéraux argileux, leur caractérisation et l'identification appellent à une combinaison de diverses techniques : diffraction RX, analyses thermiques, chimiques, microscopie électronique, (IRTF), (RMN), l'absorption des rayons X et spectroscopie de photoélectrons X. ^[9,10,11]

Les phyllosilicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux-mêmes d'un empilement de couches tétraédriques (T) principalement siliceuses, de couches octaédriques (O) principalement alumineuses et d'un espace interfoliaire. Figure I.2

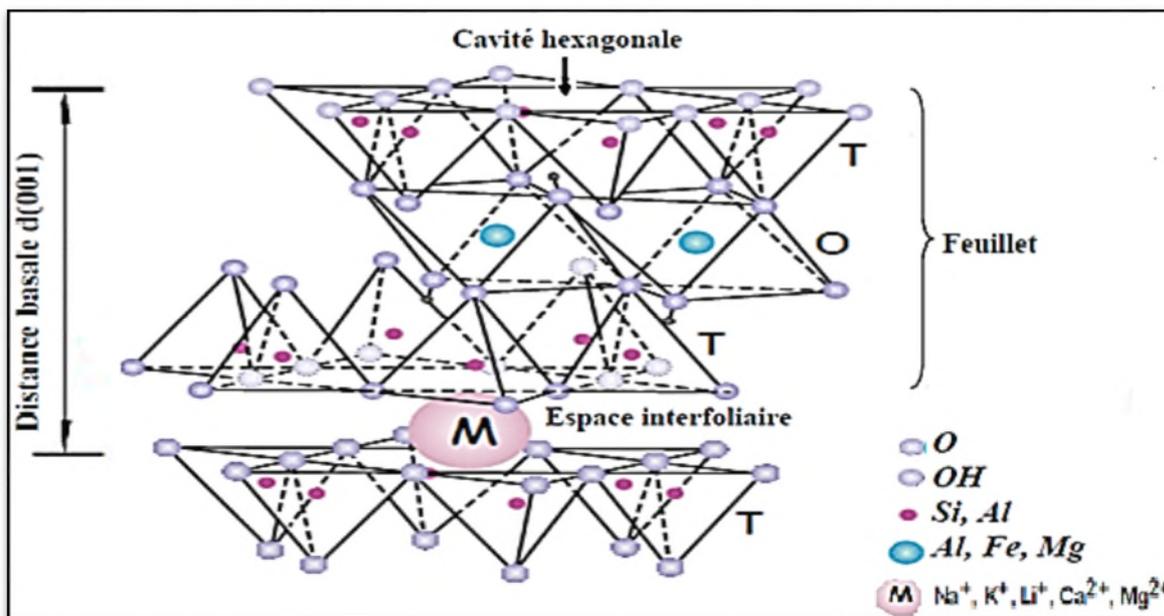


Figure I.2 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite).

I.3.1. La couche tétraédrique :

Elle est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central Si^{+4} (SiO_4^{-4} , dominant) et/ou Al^{+3} (AlO_4^{-5} , fréquent) et/ou Fe^{+3} (FeO_4^{-5} , occasionnel). Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygène basaux, le quatrième étant l'oxygène apical) [12]. Grâce au partage d'atomes d'oxygène, les tétraèdres sont liés l'un à l'autre pour former une maille hexagonale et forment une couche composée de 6 tétraèdres. [13] Figure I.3

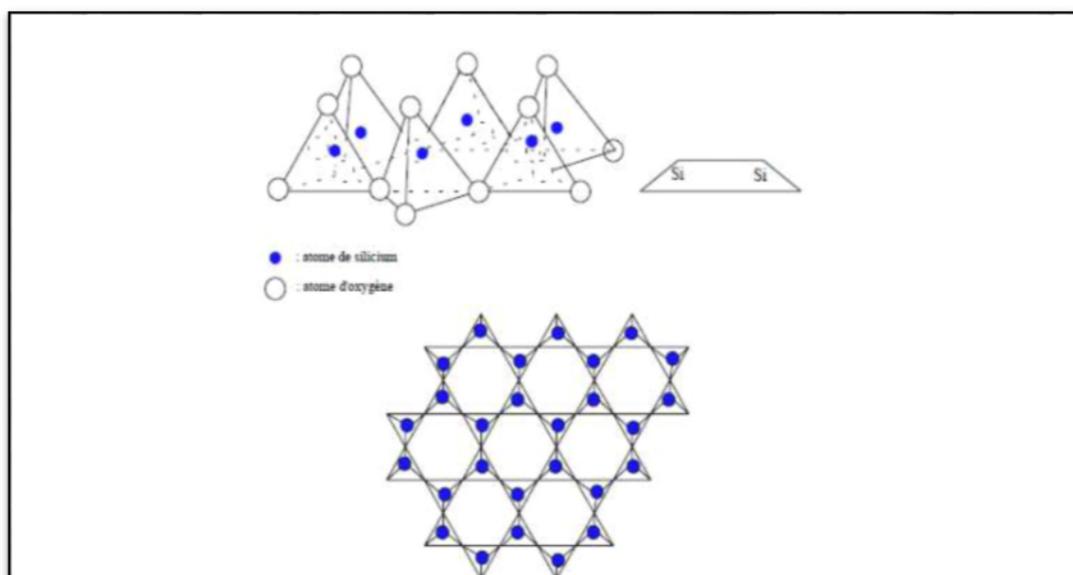


Figure I.3 : Couche tétraédrique. [14]

I.3.2. La couche octaédrique :

Elle est formée par un cation métallique (aluminium Al^{+3} ou magnésium Mg^{+2}) entouré de six groupements hydroxyles OH^- . Les octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs et forment une couche plane. ^[15] Figure I.4

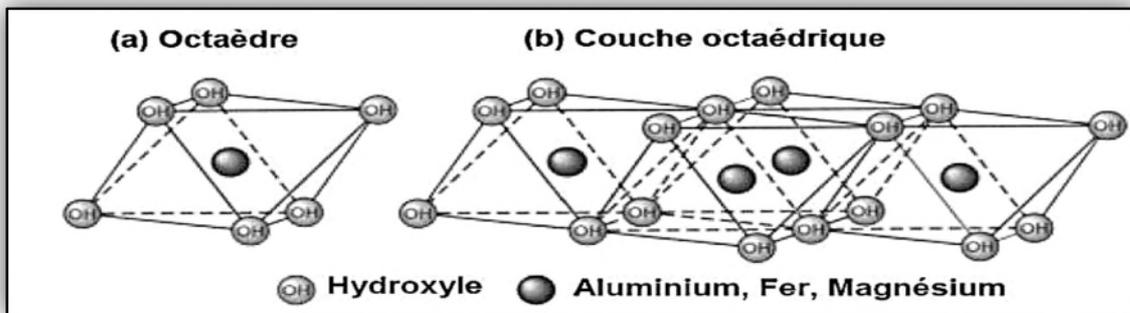


Figure I.4 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et agencement d'octaèdres en couche octaédrique (b). ^[16]

I.4. Classification des argiles :

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, ^[17] deux grandes classes sont définies : ^[17]

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiés. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (Épaisseur de 7, 10 et 14 Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents.

Notre argile appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique. On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates : ^[17]

- Type 1/1 (Minéraux à 7 Å).

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

Le tableau I.2 suivant résume la classification d'une manière générale des minéraux argileux.

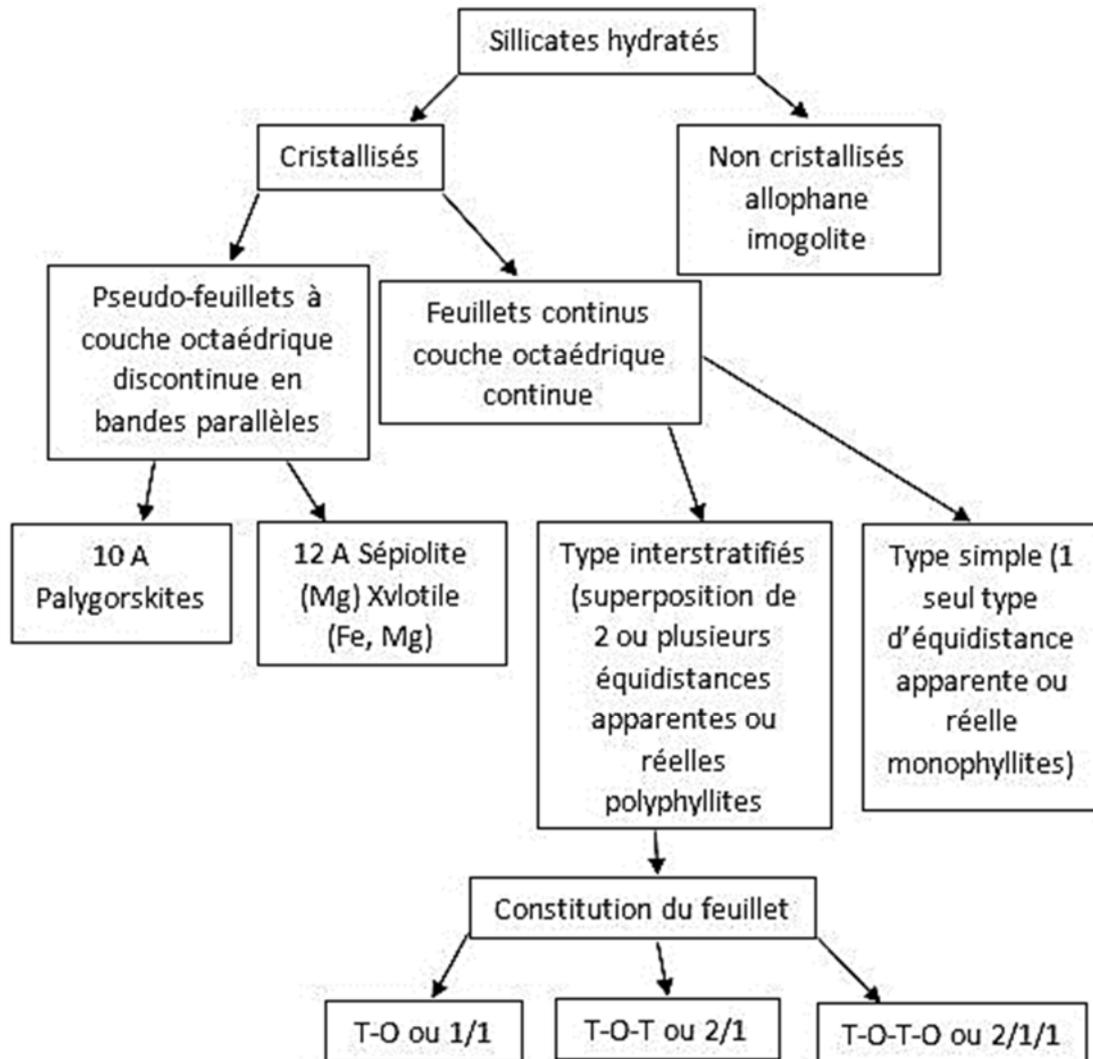


Tableau I.2 : Classification générale des minéraux argileux. ^[18]

I.4.1. Les minéraux de type 1/1 (ou T-O) :

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite. ^[17]

I.4.2. Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T) :

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première,

ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuille. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas, ^[17] ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes : ^[17]

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

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

I.4.3. Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite. ^[17]

I.4.3.1. Exemple d'un minéral de type 1/1 (ou T-O) :

❖ La kaolinite :

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1/1, ^[17] souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspath s. ^[17] Figure (I.5 et I.6)

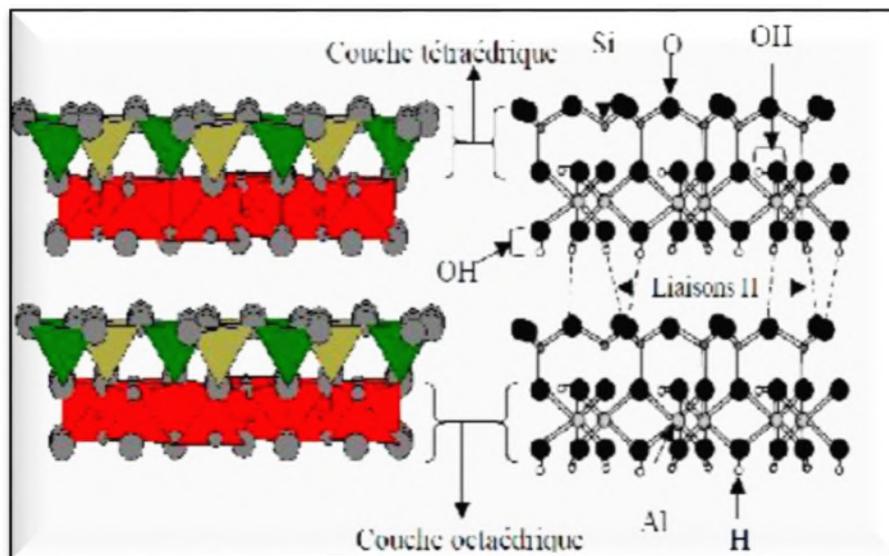


Figure I.5 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 : 1. (DionP, 1998). ^[19]

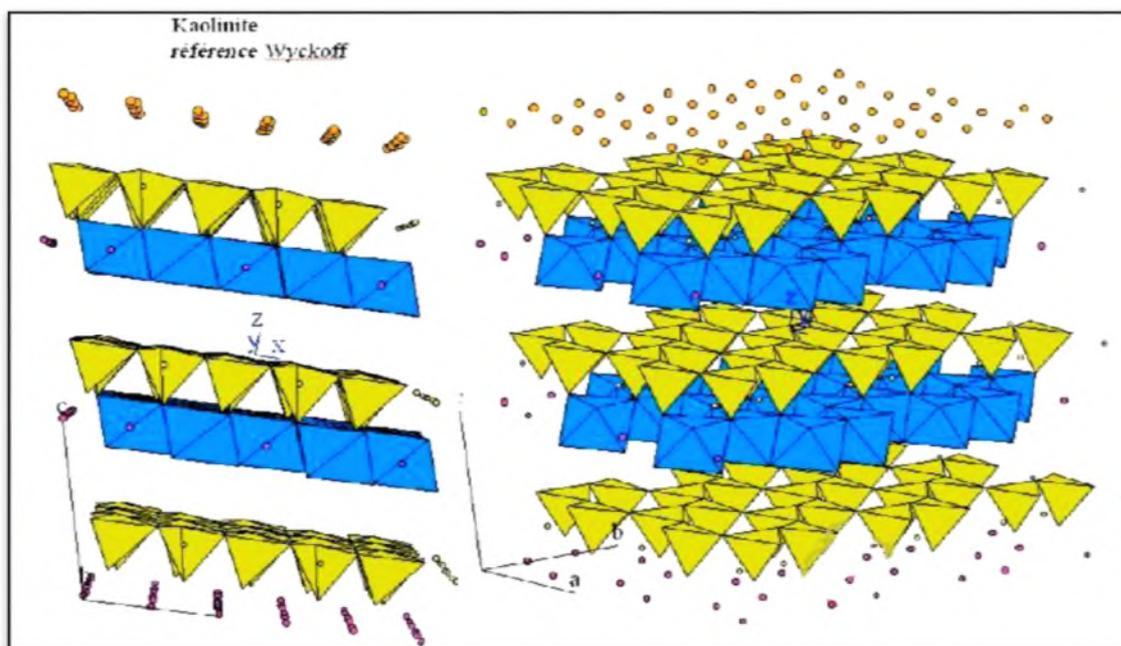


Figure I.6 : Structure 3D d'une kaolinite, feuillet à 7 Å, motif dit TO. ^[20]

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique à cœur de silicium (SiO_4) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_6$, la capacité d'échange d'ions est très faible de part une occupation totale des sites octaédriques ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Néanmoins, il reste une possibilité d'échange en sites tétraédriques entre Si^{4+} et Al^{3+} . Cette substitution provoque l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu, la surface spécifique est de l'ordre de $40\text{m}^2/\text{g}$. ^[17]

I.4.3.2. Exemples des minéraux de type 2/1 (ou T-O-T) :

❖ Les smectites :

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur interfeuillet associé est d'environ 14 Å, ^[17] les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. ^[17] Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). ^[17] Figure (I.7 et I.8)

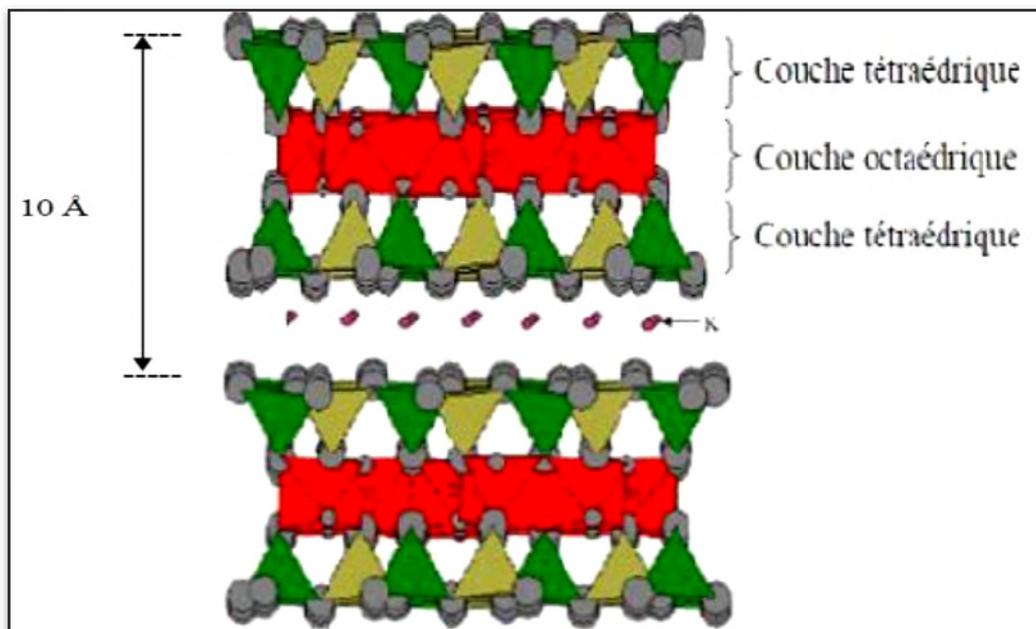


Figure I.7 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1. (Dion P, 1998). ^[19]

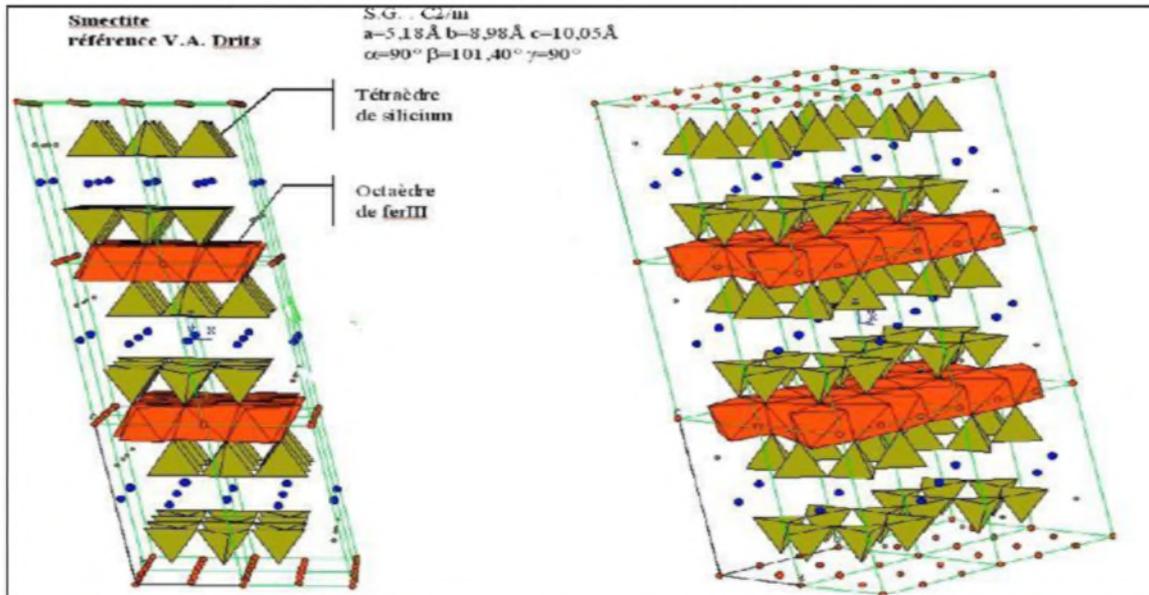


Figure I.8 : Structure 3D d'une smectite potassique, feuillet à 10 Å, motif dit TOT. ^[21]

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

❖ Les illites :

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate de type 2/1, les feuillets possèdent une charge globale négative plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions de potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. ^[17] L'illite a une capacité d'échange cationique faible (de 20 à 40 meq/100g). Figure I.9

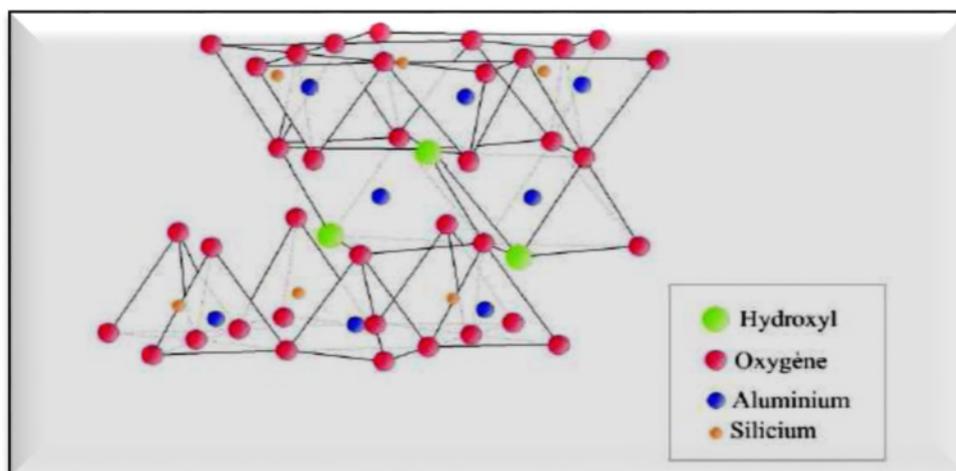


Figure I.9 : Modèle structural de l'illite. ^[17]

Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires. ^[17] la surface spécifique est de l'ordre de 800 m²/g. ^[17] Nous nous intéressons maintenant plus particulièrement à l'étude de la montmorillonite car elle a la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. ^[17] et possède la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates de type T-O-T, donc nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques parce que c'est sur cette smectite que notre travail reposera.

I.4.3.3. Exemple d'un minéral de type 2/1 (ou T-O-T-O) :

❖ Les chlorites :

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température. ^[17]
Figure (I.10 et I.11)

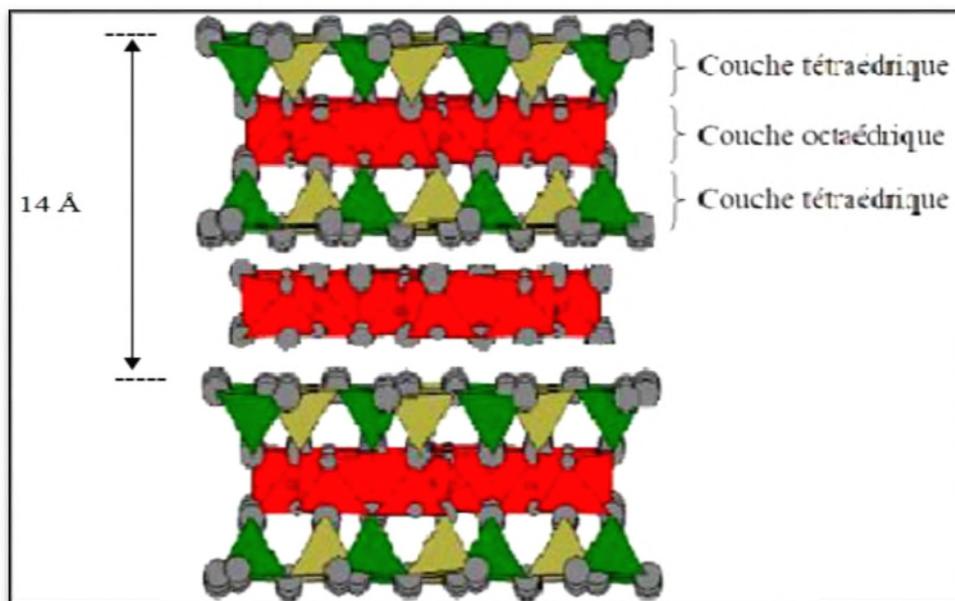


Figure I.10 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1. (DionP, 1998). ^[19]

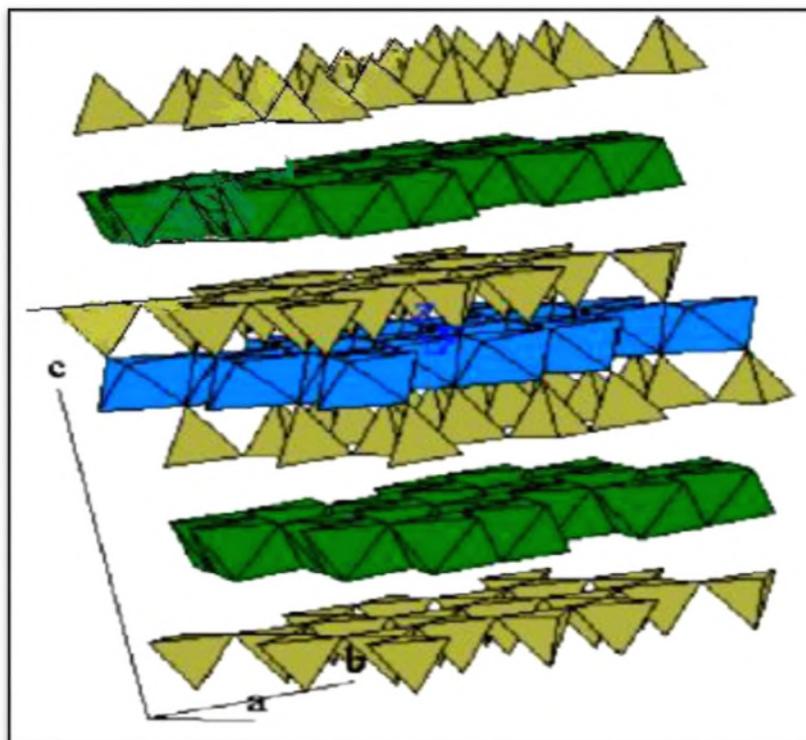


Figure I.11 : Structure 3D d'un chlorite, feuillet à 14 Å, motif dit TOT O. [20]

I.4.4. Minéraux interstratifiés :

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés 'un empilement régulier ou irrégulier de 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. Figure I.12.

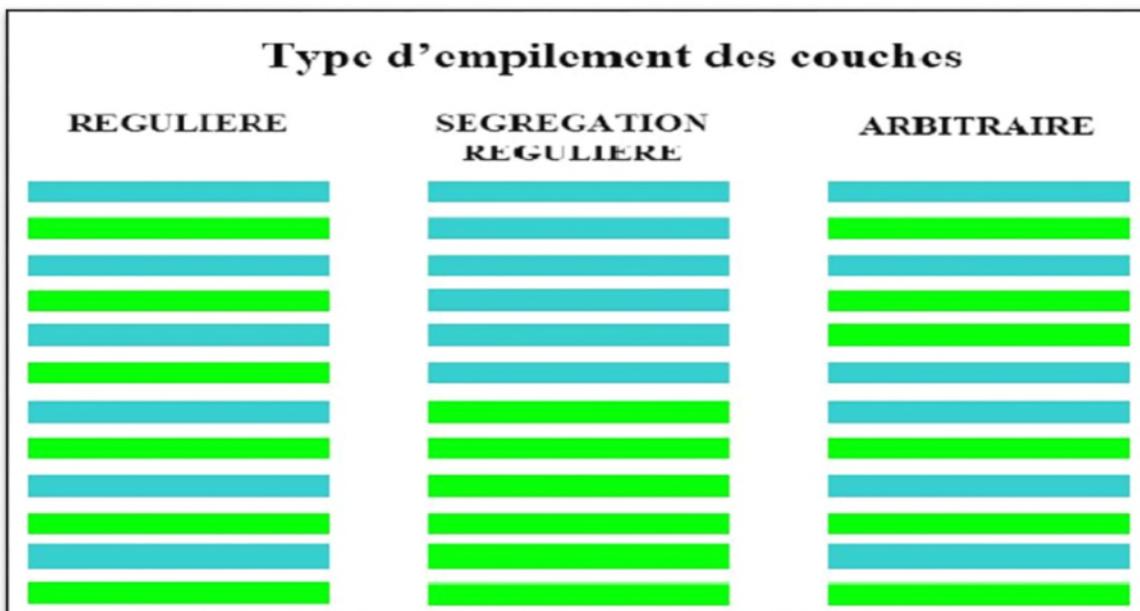


Figure I.12 : Structures des minéraux interstratifiés. (Dion P, 1998). [22]

Le Tableau I.3 donne la classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces. Il existe donc plusieurs familles d'argiles différenciées par leurs compositions chimiques, la manière dont sont empilés les feuillets tétraédriques et octaédriques qui les constituent.

Tableau I.3 : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces. ^[23]

<i>Groupe de Minéraux Argileux</i>	<i>Espèce Minérale</i>	<i>Structure</i>
		<i>T = Couche de tétraèdre</i> <i>O = Couche d'octaèdre</i>
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couche T-O T-O
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couche T-O-T T-O-T ↑ H ₂ O , Cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couche T-O T-O T-O T-O

I.5. Applications des argiles :

L'emploi des argiles est connu depuis longtemps, elles sont utilisées dans la fabrication artisanale comme par exemple porcelaines, statuettes, et les produits céramiques.

La première utilisation industrielle des argiles étant dans la décoloration des huiles comme terre décolorante.

Après plusieurs études sur cette minuscule particule et vue, ces propriétés remarquables tels que l'échange d'ion, la plasticité ...etc, qui confèrent aux argiles un vaste champ d'application :

- Comme terre décolorante dans l'industrie de la matière grasse. ^[24]
- Dans les eaux résiduaires contenant le bleu de méthylène. ^[25]

I.6. La Montmorillonite :

I.6.1. Origine de la montmorillonite :

La montmorillonite a été découverte en 1847 par Damour et Sevetat dans les montagnes de Montmorillon près de Vienne en France.

La bentonite est due à l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînant la formation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis).

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 Bouhrara) 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. ^[26] Figure I.13

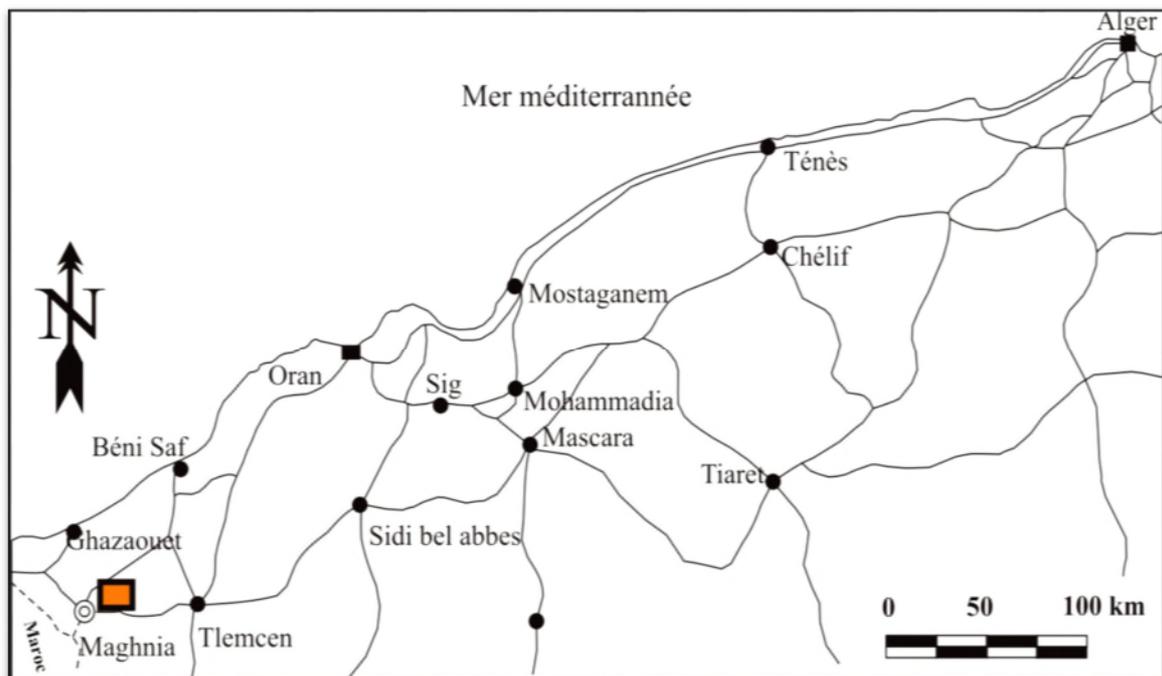


Figure I.13 : Carte d'endroit de bentonite en Algérie.

I.6.2. Définition :

La montmorillonite, décrite pour la première fois par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la vienne en France) [27], fait partie de la classe des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets par remplacement des atomes d'aluminiums par des atomes de charge inférieure. De ce fait, un déficit de charge du feuillet apparaît. Les montmorillonites sont des smectites dioctaédriques dont les substitutions isomorphiques sont localisées principalement en couche octaédrique et minoritairement en couche tétraédrique. Ces substitutions créent un déficit de charges positives compensé par l'addition d'une couche cationique (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , $Mg^{2+}...$) en position interfoliaire. Figure I.14

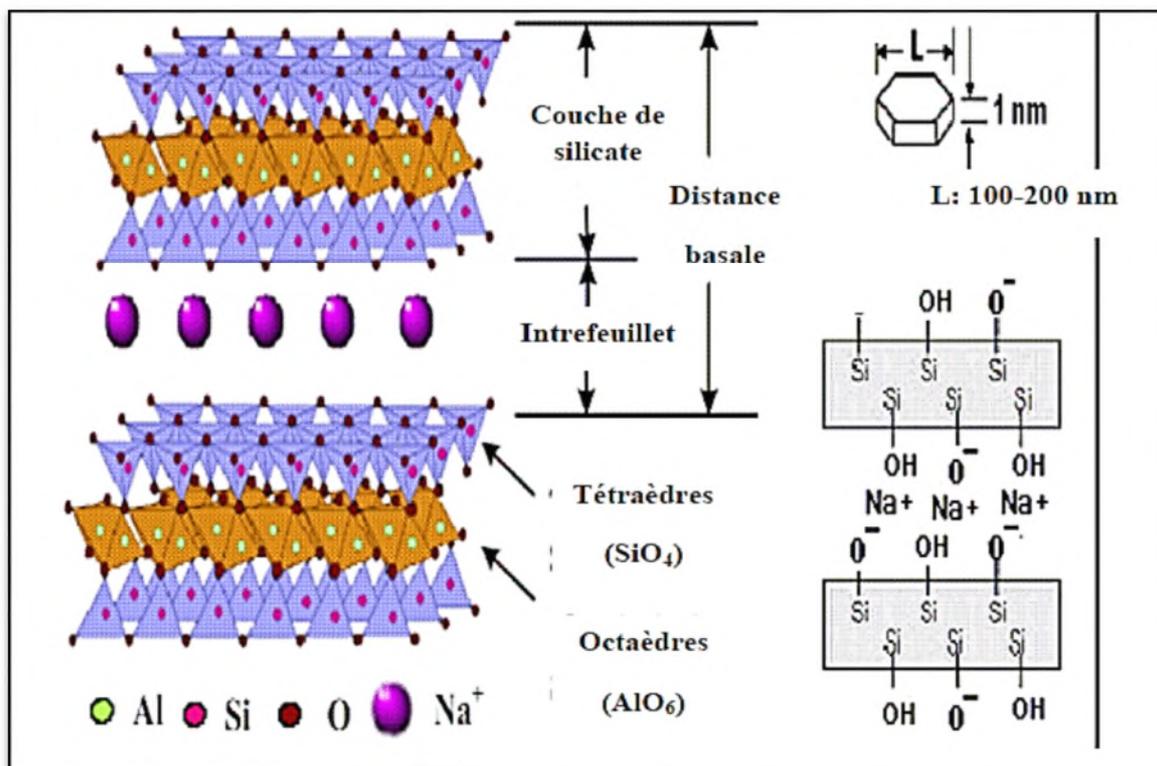


Figure I.14 : Structure cristallographique de la montmorillonite. [28,29]

I.6.3. Microstructure de la montmorillonite :

Elle se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules élémentaires (Figure I.15). Ces particules sont elles-mêmes constituées par l'empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par l'espace inter-foliaire ou galerie.

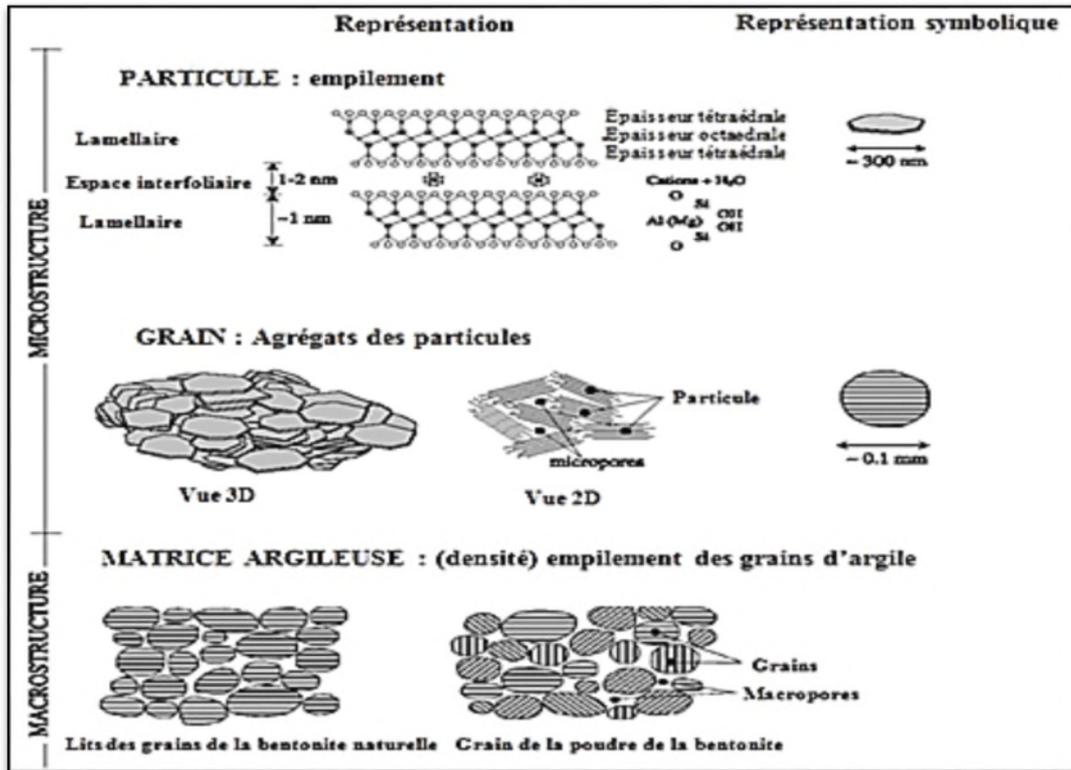


Figure I.15 : Structure de la montmorillonite à différentes échelles, (d'après Karland, 1998, Pusch et Yong, 2003).

I.6.3.1. Le feuillet :

Le feuillet consiste en la répétition de la maille cristalline dans les directions x et y. Sa forme est assimilable à une plaquette ou à un disque, il possède des dimensions latérales variables entre 200 et 500 nm et son épaisseur est proche du nanomètre. Ces dimensions confèrent aux feuillets une surface spécifique de l'ordre de 600 à 800 m²/g. Figure I.16

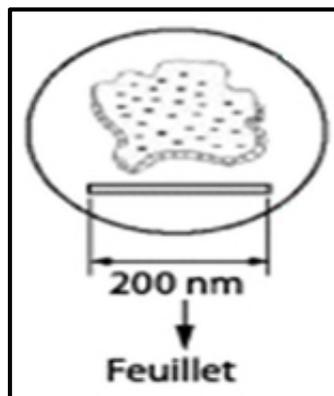


Figure I.16 : Schéma du feuillet.

I.6.3.2. La particule primaire :

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions échangeables et les feuillets. La taille de cette particule primaire est généralement comprise entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance interfoliaire. ^{[30] [31]} Figure I.17

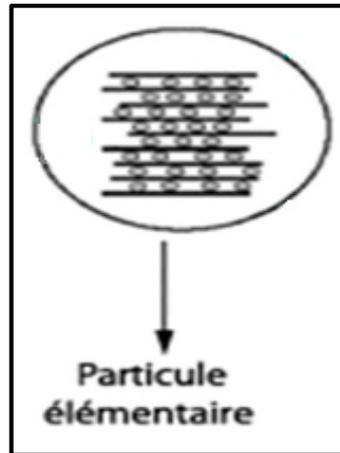


Figure I.17 : Schéma de particule élémentaire.

I.6.3.3. L'agrégat :

L'agrégat est un groupement des particules primaires orientées dans toutes les directions ; sa taille est d'environ (0,1 à 10 μm). ^[32] Figure I.18

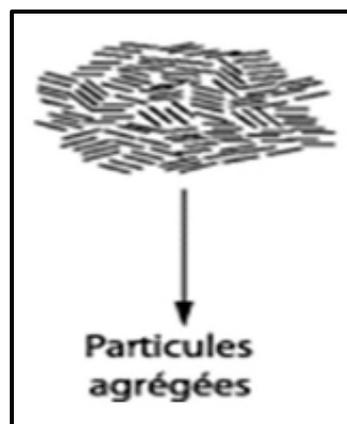
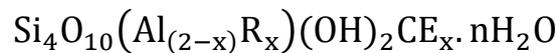


Figure I.18: Schéma des particules agrégées.

I.7. Formule de la montmorillonite :

La formule générale pour la demi-maille est :



Où : CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les types de montmorillonites (on trouve cependant de nombreuses variétés chimiques ou R représente des cations comme Fe^{2+} ou Mn^{2+}).

I.8. Les différents types de montmorillonites :

I.8.1. Montmorillonite calciques :

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial. ^[33]

I.8.2. Montmorillonite sodiques :

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois). ^[34]

I.8.3. Montmorillonite permutées :

Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions Na^+ .

I.9. Propriétés des argiles montmorillontiques :

I.9.1. Gonflement :

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau, ce qui a pour effet d'écarter les feuillets des uns - des autres, en traduisant ainsi un gonflement (figure I-19). On a deux types de gonflements :

I.9.1.1. Gonflement inter foliaire :

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couche mono-moléculaires.

I.9.1.2. Gonflement inter particulaire :

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale :

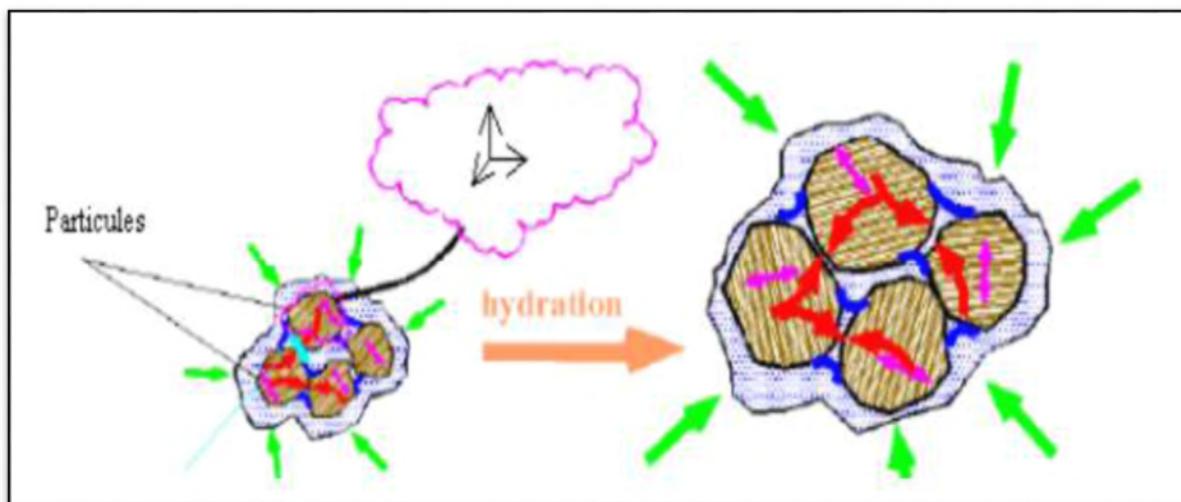


Figure I.19 : Argile gonflante. [35]

I.9.2. Colloïdalité :

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [36]. 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 hydrosoluble de charges opposées. Figure I.20

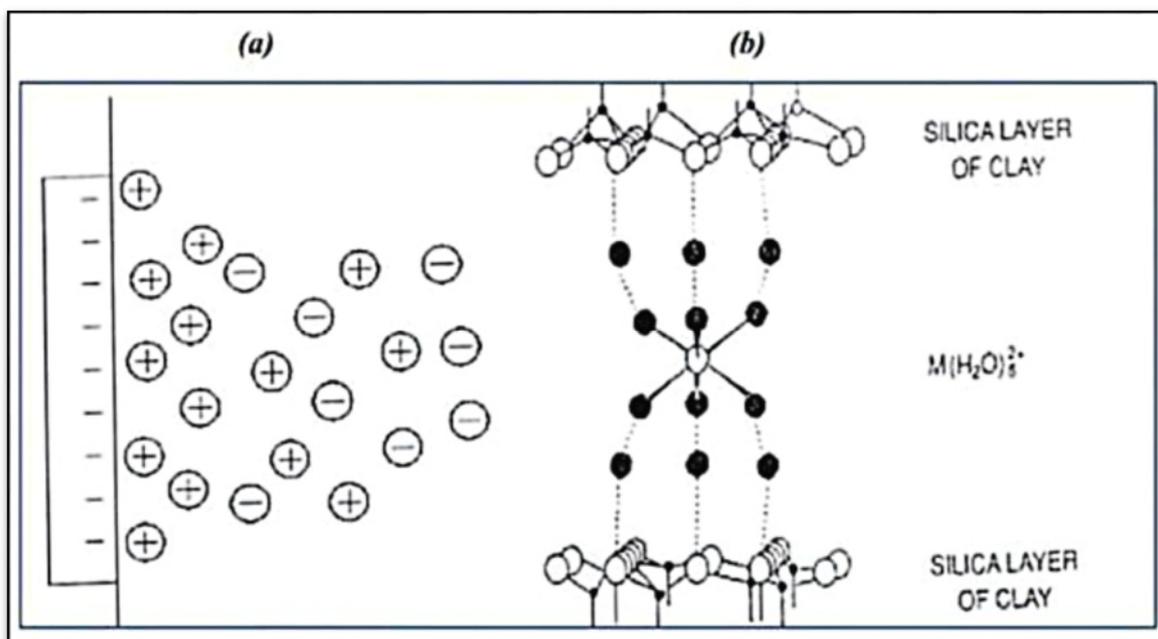


Figure I.20 : (a) Double couche Gouy-chapmann et (b) transport des éléments colloïdes. [36]

I.9.3. Capacité d'échange cationique CEC :

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer ces cations. Elle s'exprime en centimoles par kg (cmol.kg⁻¹) qui est une traduction dans le système d'unités internationales des milliéquivalents pour 100 g (meq) traditionnellement utilisés ^[37]. Pour les montmorillonites, elle est généralement comprise entre 80 et 120 cmol.kg⁻¹.

Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau I.4 :

Tableau I.4 : CEC des minéraux argileux (Drever, 1982). ^[38]

Principales familles Argileuses	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Smectites	80-150
Vermiculites	120-200
Illites	10-40
Kaolinite	1-10
Chlorite	<10

I.9.4. La surface spécifique :

La taille des argiles relativement petite et fine leur confère une surface spécifique importante par rapport au volume des particules qu'elles définissent. Les propriétés physiques des argiles sont principalement contrôlées par leur surface.

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m².g⁻¹. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité adsorbée Q ads de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

Le Tableau I.5 donne des valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter-foliaire. Les smectites ont les

surfaces totales maximales : Surface : Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorites.

Tableau I.5 : Surface spécifique de quelques particules argileuses (Eslinger et Pevear, 1988).^[39]

Argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Illite	5	25	30
Kaolinite	0	15	15
Chlorite	0	15	15

I.9.5. La densité de charge spécifique :

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes nous avons la densité de charge spécifique σ qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse S.^[40]

$$\sigma \text{ (m}_{\text{eq}}/\text{m}^2) = \frac{\text{CEC}}{S} \dots\dots\dots \text{I-1}$$

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur.

I.10. Domaines d'application de la Montmorillonite :

Du fait des propriétés présentées par la montmorillonite citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très variés :

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse^[41] :

La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans nombreux réactions tels que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols. Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple : les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des

réactions de lactonisation, nous notant aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate éthylique à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

- Dans le forage comme un fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs. ^[42,43]

I.11. Phénomène d'adsorption :

I.11.1. Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz. ^[44]

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface ^[44]. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention ^[44]. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement ^[44]. Figure I.21

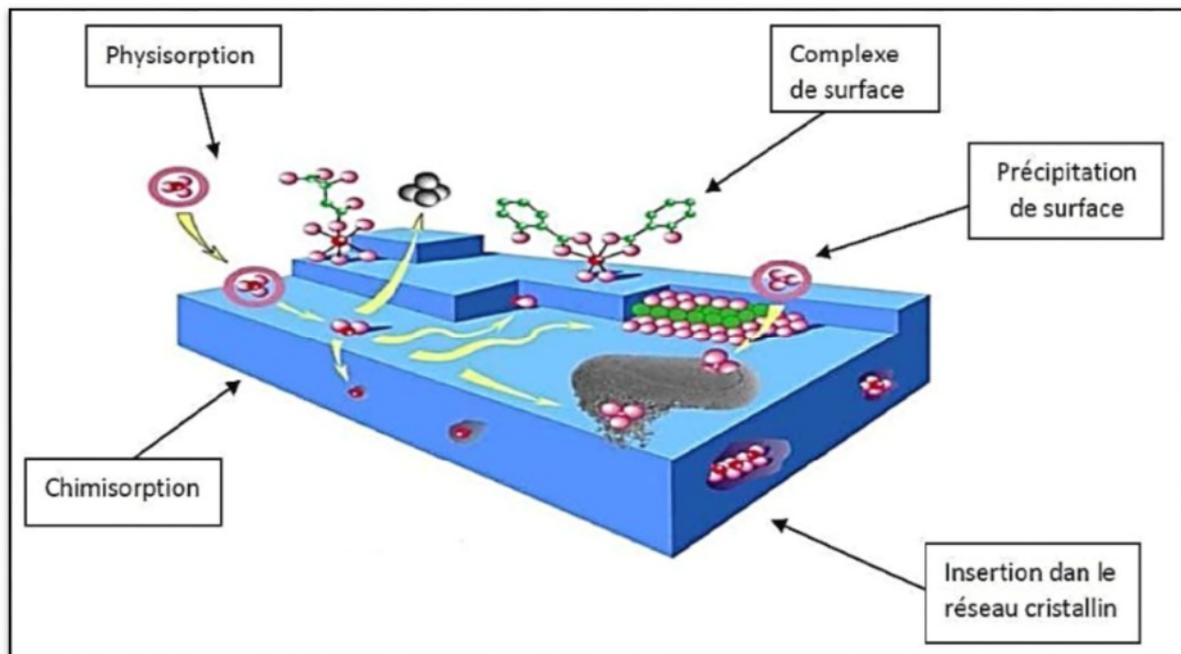


Figure I.21 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide. ^[44]

I.11.2. Adsorbants

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que la superficie et la polarité. Une grande surface spécifique est préférable pour fournir une grande capacité d'adsorption.

La polarité extérieure de ces surfaces est liée à leurs affinités pour les substances polaires telles que l'eau ou les alcools par exemples. Les adsorbants polaires sont dits « hydrophile » tels que les aluminosilicates, le gel de silice et les zéolithes. Les adsorbants non polaires sont généralement « hydrophobes ». Les adsorbants carbonés, les polymères et les silicates sont des adsorbants non polaires typiques.

I.12. Types d'adsorption :

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption (Adsorption physique et adsorption chimique). ^[45,46]

I.12.1. L'adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption.

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals ^[47] correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

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

I.12.2 L'adsorption chimique :

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide ^[48] par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. ^[49] Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. ^[50]

I.13. Les propriétés de l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Le tableau I.6 suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.6 : Les propriétés de l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ^[50]

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	Elevé
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	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.14. Nature du mode d'adsorption :

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément ^[45,51] :

- Liaisons de London-Van Der Waals.
- Liaisons ionique.
- Liaisons hydrogène.
- Liaisons covalente.
- Liaisons par transfert de charge.

I.15. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs :

I.15.1. Surface spécifique :

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m²/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour atteindre un

effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible ^[51].

I.15.2. Porosité :

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elles reflètent la structure interne des adsorbants microporeux. ^[51]

I.15.3. Nature de l'adsorbat :

D'après la règle de LUNDENIUS ^[51] : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube ^[51], l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues. ^[51]

I.15.4. Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autre dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymère poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophyles (gel de silice, alumine ...). ^[51]

I.15.5. PH :

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques d'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. ^[51]

I.15.6. Température :

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature, ce qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques.

I.16. Cinétiques d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des informations

sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant).

I.17. Isothermes d'adsorption :

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche. Mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes.

Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q = (C_0 - C_e) \cdot V / m \dots\dots\dots I.2$$

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbat en (mg/l).

C_e : concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (mg/l).

Q : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).

V : volume de la solution (L).

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

I.18. Les modèles d'adsorption :

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, il s'agit des relations non cinétiques, que l'on nomme « isothermes ».

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'impuretés en solution. ^[52]

Les trois isothermes les plus connues sont ceux de ^[53] :

- LANGMUIR,
- FREUNDLICH,
- BRUNAUER- EMMET-TELLER (B.E.T).

I.19. Conclusion :

A travers ce chapitre, nous avons développé quelques rappels théoriques sur les des minéraux argileux à savoir leurs définitions, et leurs structures qui ont permis leur classification en famille d'une manière générale ensuite nous avons donné un aperçu sur les différentes propriétés des argiles (CEC, gonflement, colloïdalité...) et leurs domaines d'applications. Nous pouvons dire que les matériaux argileux, sont très fréquents et couvrent une partie considérable du globe terrestre, nous nous sommes intéressé par l'une de leur principale classification qui représente un grand intérêt qui est la montmorillonite à cause de ses propriétés intrinsèques qui encourage à mener des études profondes sur ce type d'argile, vu leurs principales propriétés surtout dans le domaine d'adsorption, cette adsorption est de type moléculaire (complexations de surface) ou de type macroscopique (échangeur d'ions).

Bibliographie

- [1] « Grim R.E. (1953)- Clay mineralogy, Édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres), et référence ».
- [2] « Bendou Samira ; Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, thèse de magistère ».
- [3] « Bouktah H. (2008). «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister en chim ».
- [4] « Belaib F.(2006).« Etude expérimentale de l'effet du l'enrobage de supports solides par des polymères conducteur ».
- [5] « Benguella B.(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en ».
- [6] « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite www.univ-skikda.dz/doc.../memoireBOUGDAH_NAB ».
- [7] Grim, R.E., 1968. Clay Mineralogy, 2nd edition. McGraw-Hill, New York.
- [8] Theng, B.K.G., Yuan, G., 2008. Nanoparticles in the soil environment. Elements 4,395–399.
- [9] Bergaya, F., Lagaly, G., 2006. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam, pp. 1–18.
- [10] Wilson, M.J. (Ed.), 1994. Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Chapman & Hall, London.
- [11] Dixon, J.B., Schulze, D.G. (Eds.), 2002. Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- [12] Fabien hubert, modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère, thèse de doctorat de l'université de poitiers ,2008.
- [13] Brahim khalil benazzouz ; étude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite, thèse de doctorat de l'université lille1, 2010.
- [14] G. MILLOT : Géologie des argiles, Tome 1, Masson (1954).
- [15] « N. Jozja, étude de matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne .Impact ».
- [16] « Caillère S. (1982). Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Edition Masson. » .
- [17] DERAFA Garmia (2014), « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques », UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-.
- [18] S. CAILLERE : S. Henin. Minéralogie des argiles, Masson et Ciel (1963).

- [19] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa. 2006 « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme ».
- [20] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan. 2010 « Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. Chemical Engineering Journal 162, 250–256 ».
- [21] T. M. Wilson.1907 « On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. American Journal of Physiology 19, 647-670 ».
- [22] T. M. Wilson.1907 « On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. American Journal of Physiology 19, 647-670 ».
- [23] « Benguella B.(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en ».
- [24] GRIM R. E, Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New York, 2nd Edition., 596 p, (1968)
- [25] P.Meunier, Vineta, Bull.Soc.Chim.Biol,25,327 (1943).
- [26] F. BERGYA, Organisation des molécules polaires par la montmorillonite, Thèse de Doctorat d'Etat, 1978, université de Boumerdes.
- [27] MARSHALL C.E. layer lattices and the base-exchange clays. Zeitschriftfürkristallographie, 91, 433-449, 1935.
- [28] A. Mohanty, in : Proc. Pira Int. Conf., Miami, FL, February 22–24, 2005.
- [29] M. Kato, A. Usuki, in : T.J. Pinnavaia, G.W. Beall (Eds.), Polymer–Clay Nanocomposites, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2000, p. 97.
- [30] Lina judithhenao valencia ; etude des bases moléculaires de l'agrégation des sols par des exopolysaccharides bactériens, thèse de doctorat de l'université de joseph fourier-grenoble1, 2008.
- [31] Boulechfar cherifa ; synthèse et caractérisation des nanocompositespolyéthylène haute densité-montmorillonite à différent pourcentages en montmorillonite, thèse de magistère de l'université de mentouri constantine, 2007.
- [32] Stéphaniesorieul ; étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. application au stockage des déchets radioactifs, thèse de doctorat de l'université de paris vi, 2003.
- [33] « Koch D., 2002. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls, App ».
- [34] « Bérend, I., "Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures ».
- [35] Swartzen et Coll: Surface and colloid chemistry of clay. Chemical reviews vol. 74 Paris. (2001).
- [36] Gillot, E. Jack: Clay Engeneering geology. John Wiley & Sons, Inc (1984).
- [37] Roussy, J., Van Vooren, M., Guibal, E., 2004. Chitosan for the coagulation and flocculation of mineral colloids. J. Dispers. Sci. Technol. 25, 663–677.
- [38] Eslinger,h, peaver. c.– clay mineals for petroleum geologists and engineers, sepm short course 22. Soc. economic paleontologists and mineralogists, tulsa, usa. (1988).

- [39] Clapp, C.E., Olness, A.E., Hoffmann, D.J., 1968. Adsorption studies of a dextran on montmorillonite. Transactions of the 9th International Congress of Soil Science, Adelaide 1, 627–634.
- [40] Glass, J.E., Ahmed, H., Seneker, S.D., McCarthy, G.J., 1986. Adsorption of water-soluble polymers on high surface area solids: I. Factors affecting external and interlayer adsorption in carbohydrate polymers. Colloids Surf. 21, 323–334.
- [41] H.H. Murray, « APPLIED CLAY MINERALOGY: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», chapter 6, Elsevier. Edition 2007.
- [42] Y.H. Shen, Water Research, 36 (2002) 1107.
- [43] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki., Chemosphère, 47 (2002) 711.
- [44] BATOUCHE Khaled (2010), « INTERCALATION DE LIQUIDES IONIQUES DANS LES ARGILES », Université Mentouri de Constantine.
- [45] Mechrafi E. (2002) - Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc.
- [46] El Azzouzi M. (1999) - Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc.
- [47] Fabien hubert, modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère, thèse de doctorat de l'université de poitiers ,2008.
- [48] Brahim khalil benazzouz ; étude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite, thèse de doctorat de l'université lille1, 2010.
- [49] Tulsa, usa : soc. economic paleontologists and mineralogists; 1988.
- [50] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb. 2012 « The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 8074–8082 ».
- [51] Montacer H. (1999) - Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat.
- [52] OREDLICH, OPETERSON, Ansuful adsorption, isotherm, phys, chem, 1959, p: 10, 24, 63.
- [53] RAYMOND DESJARDINS, Traitement des eaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.

Chapitre 02 :

Les Glucides

Bibliographie

- [1] Philip W. Kuchel, Gregory B. Ralston, (1995). " Biochimie 1, cours et problèmes", Série Schaum
- [2] François chapeville et hubert clausner, et al, (1974). " Biochimie" Série Hermann
- [3] Cl. Audigie, (1977). " Biochimie métabolique ». Doin Editeurs. Paris
- [4] P.Karlson, (1970). " Biochimie " 2ème Edition DOIN. Paris. p 268, 294.
- [5] Gérald lelong, étude structurale et dynamique de solutions de sucre confinées, l'université d'orleans,2007.
- [6] P. louisot, biochimie générale et médicale, simep, (1989).
- [7] H. horton, l. moran, r.ochs, j. rawn, k. scrimgeour, principes de biochimie, (1993).
- [8] <http://energydtpetsc.e-monsite.com/medias/images/glucides-simples.jpg>
- [9] <http://energydtpetsc.e-monsite.com/medias/images/glucides-complexes.jpg>
- [10] M. Guilloton, B. Quintard, Manuelo de biochimie, Dunod, (2007).
- [11] [http://www.femmeactuelle.fr/minceur/astuces-minceur/guide-des-glucides/les-glucides-00004/\(page\)/2](http://www.femmeactuelle.fr/minceur/astuces-minceur/guide-des-glucides/les-glucides-00004/(page)/2)
- [12] J.-m.barry & e.-m. barry,(1971)."éléments de biochimie structurale".edition masson et cie.
- [13] François chapeville et hubert clausner,(1974). "biochimie ". Série Hermann.
- [14] M. Javillier, M.Polonovsk, M.Florkin, P.boulangier, M. Lemoigne, J. Roche, R. Wurmser, Traité de biochimie générale, tome II, Les agents des synthèses et des dégradations biochimiques, Edition Masson et Cie, (1963).
- [15] E.L. Bierman, Carbohydrates, sucrose and human diseases, Am J Clin Nutr, 32, 2712-2722, (1979).
- [16] W. Pigman, and D. Horton (Eds), The carbohydrates, Academic Press, New York, 1A and 1B (1972).
- [17] J. Schmitz., L. Bresson. Substrat énergétiques.
- [18] A. Ceriello, Acute hyperglycaemia and oxidative stress generation. Diabetici Medecine, 14, 45-49, (1996).
- [19] K-R. Pitzer, S. Desai, T. Dunn, S. Edelman, Y. Jayalakshmi, J. Kennedy, JA.

- Tamada, RO. Potts, Detection of hypoglycemia with the GlucoWatch biographer. *Diabetes Care* May; 24(5), 881-885, (2001).
- [20] J-J. Bernier, J. Adrian, V. Vidon, les aliments dans le tube digestif. Eds, Doin, Paris, (1988).
- [21] J-L-G. Cadogan, ed. *Dictionary of organic Compounds*. Volume 4, 6th ed. New York: Chapman and Hall, 3330, (1996).
- [22] C. Costes, *Éléments de biochimie structurale*, (1980).

Chapitre 03 :

Résultats

Expérimentaux et

Discussions

Bibliographie

- [1] Gillot, E. Jack: Clay Engeneering geology. John Wiley & Sons, Inc (1984).
- [2] S.H.Maron, et C. F. Prutton, Principles of Physical Chemistry, 4^{ème} edition, The MacMillan Company, New York, 65-98, 1965.
- [3] E. Reyes Perez, Chimie multiphasique des pesticides dans l'air, distribution et photo réactivité, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 123, 2009.
- [4] Makhoukhi, « Modification de la bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles », thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2008)
- [5] Sci. pharm. biol., Vol.10, n°1 - 2009, pp. 21-30.
- [6] SEKRANE Fatima, Fixation des Polluants Organiques (Toluène + Tensioactifs) sur l'Argile Modifiée, Génie des Matériaux, [2001].

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

L'objectif essentiel de notre travail étant d'étudier l'adsorption du glucose par deux types de montmorillonite, l'une naturelle et l'autre échangée aux ions ferreux Fe(II) dans le but de pouvoir l'utiliser en thérapeutique médicale.

Dans un premier temps, nous avons fait subir à ce matériau un échange cationique par les ions ferreux Fe²⁺ à une durée d'échange de 8h, l'échantillon ainsi préparé est référencié par MNF, une comparaison de leur efficacité absorbante et une optimisation des conditions d'échange ont été faites par la suite. Les essais d'adsorption ont été faits sur des suspensions de deux montmorillonites l'une naturelle et l'autre échangée par les ions ferreux (1.5 g d'argile pour 250 ml d'une solution de glucose à 2g/l), le dosage du glucose est effectué par une méthode biochimique "enzymatique".

Les techniques de caractérisation tels que : la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR) de différents solides étudiés, nous a permis de faire les deux conclusions suivantes :

- L'échange de la montmorillonite avec les ions ferreux provoque une légère évolution de la distance interfoliaire. Le protocole expérimental utilisé d'échange n'a pas affecté la structure de la montmorillonite, on voit apparaître les mêmes raies sur les diffractogrammes.
- La spectroscopie infrarouge nous a informé sur les différentes bandes d'absorption des différents échantillons préparés. Nous notons l'apparition d'une nouvelle bande entre (3350 - 3100 cm⁻¹) dans le matériau MNF, elle correspond au sulfate ferreux.

L'étude cinétique de fixation du glucose par les deux matériaux utilisés tels que MN et MNF, nous a permis de constater que le matériau MN donne une bonne rétention du glucose, pour laquelle 65.5% sont adsorbés au bout de 5 heures. Pour rappel, le résultat que nous avons retrouvé avec une argile locale est meilleur que celui obtenu avec une clinoptilolite échangée au Fe²⁺.

Ce travail nous a permis de mettre en évidence les propriétés des montmorillonites à fixer le glucose et de mettre le point sur les paramètres optimums influençant la cinétique de rétention du glucose.

Cette étude est prometteuse mais un certain nombre d'informations et de caractérisations reste à compléter. Les analyses thermiques tels que l'ATD et l'ATG nous donnera des informations s'il y a une dégradation de glucose lors de chauffage.

Résumé

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier les capacités de différents adsorbants dans la rétention de glucose. Notre choix s'est porté sur deux montmorillonites, l'une est brute provenant des gisements de Maghnia (*Ouest de l'Algérie*), et l'échangée aux ions ferreux.

La cinétique d'adsorption du glucose par ces échantillons montre que la montmorillonite donne une meilleure fixation du glucose. Le dosage du glucose est effectué par la méthode biochimique « enzymatique ».

La diffraction des rayons X nous a permis de voir l'évolution de la distance interfoliaire d_{001} au cours de l'échange cationique. La spectroscopie IR complète les résultats des analyses précédentes, elle permet d'identifier les différentes bandes d'absorption

Mots clés : Montmorillonite, Adsorption, Glucose, Ion ferreux.

Abstract:

The objective of this work is to study the capacities of various adsorbents in the retention of glucose. Our choice was made on two montmorillonites, one rough coming from the layers of Maghnia (*Western of Algeria*), and the other is exchanged with the ferrous ions.

The kinetics of adsorption of glucose by these samples shows that montmorillonite gives a better fixing of glucose. The proportioning of glucose is carried out by the biochemical method "enzymatic".

The diffraction of x-rays enabled us to see the evolution of the interfoliaceous distance d_{001} during the cation exchange the IR spectroscopy supplements the results of the preceding analyzes, it allowed to identify the various absorption bands.

Key words: Montmorillonite, Adsorption, Glucose, ferrous Ion.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة القدرات المختلفة في الاحتفاظ بالجلوكوز. خيارنا سقط على نوعين من المونتموريونيتيس، الاول الخام من رواسب مغنية (غرب الجزائر)، والآخر لتبادل الأيونات الحديدية.

تظهر حركية امتزاز الجلوكوز من قبل هذه العينات أن المونتموريونيتيس يعطي تثبيت أفضل للسكر. تحديد الجلوكوز تم بطريقة 'إنزيم' الكيمياء الحيوية.

حيود الأشعة السينية أتاح لنا أن نرى تطور المسافة 001 في تبادل الأيونات الموجبة. الأشعة تحت الحمراء تكمل نتائج التحاليل السابقة، وأنها حددت مختلف عصابات الامتزاز.

الكلمات الرئيسية: المونتموريونيتيس، الامتزاز، السكر، أيونات الحديدية.