

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES  
Département de Chimie

## MEMOIRE

Présenté par :  
M<sup>lle</sup> Derkaoui Sabrina & M<sup>lle</sup> Amer Oum Elkheir

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de Master en Chimie**

Spécialité : Chimie inorganique

### Thème

**Elaboration d'une argile pontée hybride par le Vert Malachite :  
Rétention du Fer et Cuivre et application biologique**

Soutenu le 02 /07/2020 devant le jury composé de :

<b>Président Mr A. Ammam</b>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
<b>Encadrant M<sup>me</sup> A. Ramdani</b>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
<b>Examineur Mr M. Adjdir</b>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>

Année universitaire 2019/2020





# Remerciements

"الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله"

*Nous tenons, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience durant toute ces années 2015-2020 et la sante pour achever ce travail.*

*Nos profondeurs gratitudes s'adressent particulièrement à M<sup>me</sup> « Ramdani Amina » notre encadreur, Maitre de conférences 'A' à l'université Dr. Moulay Taher de Saida, pour son encadrement, son accessibilité, sa grande disponibilité, son soutien et surtout pour la confiance qu'il nous a témoigné et ses conseils ainsi que son aide précieuse qu'il nous apporté pour mener à bien cette étude.*

*Nous adressons aussi nos respectueux remerciements à tous les membres du jury, qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail et de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs esprits critiques, constructifs, pour nous aider par leurs commentaires et leurs discussions à améliorer d'avantage ce travail.*

*Nos plus vifs remerciements à tous les membres du jury :*

*« Mr A. Ammam » Maitre de conférences 'A' à l'université Dr. Moulay Taher de Saida.*

*à « Mr M. Adjdir » Maitre de conférences 'A' à l'université Dr. Moulay Taher de Saida.*

*Pour leurs aides précieuses afin de réaliser la partie de l'application biologique.*

*Nous remercions vivement M<sup>lle</sup> « Bouchikhi Noria » et M<sup>lle</sup> « Tabti Alia » pour leur disponibilité ainsi que leur aide précieuse.*

*Nous tenons à remercier très chaleureusement « Mr Kadeche Abdelkader » pour sa disponibilité ainsi que ses conseils. Il a répondu avec simplicité et précision à nos sollicitations.*

*Nous remercions également mes collègues « Aoudji » et « Senouci ».*

*Enfin, nous remercierons tous les professeurs de chimie, le personnel administratif ainsi que tous nos collègues de la promotion de la chimie inorganique 2019|2020. Nous voudrions AUSSI remercier toute personne qui nous aidons de près ou de loin.*



*DEDICACE*

*Après de longues années des efforts ce modeste manuscrit  
voit en fin le jour*

*Je le dédie à mes deux adorables et agréables parents, mon  
guide dans ma vie, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur  
tendresse, le symbole de tendresse ma chère mère et le  
généreux père qui m'avez soutenue pendant au long de mes  
études, qui m'ont toujours laissée libre de mes choix*

*À mon frère et mes chères sœurs pour leur encouragement  
permanents, et leur soutien moral*

*À toute ma famille **DEKAOUS***

*à ma chère binôme **OUMLKHEIR***

*à toute mes amies et mes collègues le long de mes études et  
que ce manuscrit soit utile pour tout e qui en auront besoin*

*À tous ceux qui me sont chers*

***SABINA***



*DÉDICACE*

*Après de longue année des efforts ce modeste manuscrits  
voit en fin le jour*

*Je le dédie a mes deux adorable et agréable parents, mon  
guide dans ma vie , pour tous leur sacrifices, leur amour, leur  
tendresse , le symbole de tendresse ma chère mère et le  
généreux père qui m'avez soutenue pendant au long de mes  
études , qui m'ont toujours laissée libre de mes choix*

*À ma belle sœur et mes chers frères pour leur encouragement  
permanents, et leur soutien moral*

*À toute ma famille A.M.E.R*

*À mon cher binôme S.A.B.R.I.N.A*

*a toute mes amies et mes collègues le long de mes études et que  
se manuscrit soit utile pour tous ce qui en auront besoin*

*À tous ceux qui me sont chers*

*Oum el kheir*

## Liste des abréviations

**VM** : Vert de malachite.

**AB** : Argile brute.

**AS** : Argile sodée.

**AF** : Argile pontée au Fer.

**CEC** : Capacité d'échange cationique.

**CIM** : Complexes inorgano-montmorillonites.

**BET** : Brunauer, Emmet et Taller.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**IR** : Spectroscopie Infrarouge.

**FRX** : Fluorescence par Rayon X.

$\lambda_{\text{max}}$  : Longueur d'onde d'absorption maximale.

**GN** : Gélose nutritive.

## Liste des figures

### Chapitre I : Partie01

<b>Figure. I.1.</b> Structure générale d'une argile.....	5
<b>Figure. I.2.</b> Eléments structuraux des tétraèdres.....	5
<b>Figure. I.3.</b> Eléments structuraux des octaèdres.....	6
<b>Figure. I.4.</b> Schéma générale de la structure des grands groupes de minéraux argileux.....	7
<b>Figure I.5.</b> Représentation des empilements de tétraèdre siliceux et d'octaèdre alumineux (cas de la kaolinite).....	7
<b>Figure I.6.</b> Représentation schématique des empilements de tétraèdre siliceux et d'octaèdre.....	8
<b>Figure I.7.</b> Représentation du chlorite.....	8
<b>Figure. I.8.</b> Représentation d'une smictite.....	10
<b>Figure I.9.</b> Illustration de l'empilement des feuilles d'argiles, montrant les surfaces Basel, les bordures des particules, et les espèces inter feuillent.....	11
<b>Figure I.10.</b> Model structural d'une smectite.....	11
<b>Figure I.11.</b> Argile gonflante.....	13
<b>Figure I.12.</b> Représentation schématique de la couche interfoliere dans le cas de cation interfoliere hydraté.....	13
<b>Figure I.13.</b> Les étapes mise en jeu dans la technique de pontage des argiles d1 .....	14
<b>Figure I.14.</b> Représente schématiquement la méthode de préparation des argiles pontées.....	15

### Chapitre I : Partie02

<b>Figure I.1.</b> Structure générale des colorants azoïque.....	20
<b>Figure I.2.</b> Structure générale des colorants indigoïde.....	20
<b>Figure I.3.</b> Structure générales des colorants anthraquinoniques.....	21
<b>Figure I.4.</b> Structure chimique de la verte malachite.....	23
<b>Figure I.5.</b> Structure moléculaire de verte malachite.....	23
<b>Figure I.6.</b> Mécanisme de synthèse de verte malachite.....	24

### Chapitre II : Partie01

<b>Figure II.1.</b> Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse.....	41
<b>Figure II.2.</b> Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	42

<b>Figure II.3.</b> Classification des isothermes selon B.E.T.....	47
--	----

## **Chapitre II : Partie02**

<b>Figure II.1.</b> la morphologie bactérienne.....	51
---	----

<b>Figure II.2.</b> Paroi bactéries à Gram négatif.....	52
---	----

<b>Figure II.3.</b> Paroi bactéries à Gram positif.....	52
---	----

## **Chapitre III :**

<b>Figure III .1.</b> Schéma du procède pour l'obtention d'une argile sodique .....	64
---	----

<b>Figure III.2.</b> Argile pontée au Fer.....	65
--	----

<b>Figure III.3.</b> Principe de la loi de Wulff-Bragg.....	67
---	----

<b>Figure III.4.</b> Appareil de diffraction des rayon X. modèle X'PERT Pro Philips analytical.....	68
---	----

<b>Figure III.5.</b> Représentation schématique d'un spectrophotomètre infrarouge.....	69
--	----

<b>Figure III.6.</b> Spectromètre infrarouge (IR).....	70
--	----

<b>Figure III.7.</b> Analyseur de surface spécifique. ....	72
--	----

<b>Figure III.8.</b> Appareil de (XRF).....	73
---	----

<b>Figure III.9.</b> Détermination de $\lambda_{max}$ de la verte malachite.....	76
--	----

<b>Figure III.10.</b> Courbe d'étalonnage de vert malachite.....	76
--	----

<b>Figure III.11.</b> Courbe d'étalonnage de $Cu^{2+}$ .....	77
--	----

<b>Figure III.12.</b> Courbe d'étalonnage de $Fe^{3+}$ .....	78
--	----

## **Chapitre IV :**

<b>Figure IV.1</b> Défractogrammes des argiles brute AB, sodée AS er pontée au Fer AF.....	81
--	----

<b>Figure IV.2.</b> Spectre IR des argiles brute AB, sodée AS et pontée au FER AF.....	83
--	----

<b>Figure IV.3.</b> Effet du temps de contacte sur l'adsorption du vert de malachite sur l'argile pontée (AF).....	85
--	----

<b>Figure IV.4.</b> Effet du PH sur l'adsorption du vert de malachite sur l'argile pontée (AF).....	86
---	----

<b>Figure IV.5.</b> Effet du PH sur l'adsorption du vert de malachite sur l'argile pontée (AF), Cinétique d'adsorption.....	86
---	----

<b>Figure IV.6.</b> (a) Pseudo – premier ordre, (b) Pseudo- second ordre, (c) Elovich, et (d) diffusion intraparticulaire pour le colorant VM sur l'argile pontée au Fer (AF).....	88
--	----

<b>Figure.IV.7.</b> Tests de zone d'inhibition des matériaux (AF-VM, AF-VM-Fe et AF-VM-Cu) contre les taches bactériennes.....	91
--	----

## Liste des tableaux :

### Chapitre I : Partie01

Tableau I.1. Classifications des minéraux argileux.....	9
---	---

### Chapitre I : Partie02

Tableau I.1. Principaux groupements chromophore et oxochrome, classé par intensité croissante.....	18
--	----

Tableau I.2. Couleur de verte malachite en fonction de PH.....	24
--	----

### Chapitre I : Partie03

Tableau I.1. Classification périodique des éléments.....	27
--	----

Tableau I.2. Sources industrielles et agricoles des métaux présente dans l'environnement.....	28
---	----

Tableau I.3. Propriété physico-chimique du Fer.....	29
---	----

Tableau I.4. Propriété physico-chimique du cuivre.....	31
--	----

### Chapitre II : Partie01

Tableau II.1. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	42
---	----

### Chapitre II : Partie02

Tableau II.1. Représentation de quelques bactéries.....	53
---	----

### Chapitre III :

Tableau III.1. Récapitulatif des produits et réactifs utilisés.....	59
---	----

Tableau III.2. Caractérisation des solutions pontantes préparées. ....	66
--	----

Tableau III.3. Les caractérisations physico-chimiques du colorant de Vert de Malachite.....	74
---	----

### Chapitre IV :

Tableau IV.1. Composition chimique (%) de l'argile brute et sodée.....	80
--	----

Tableau IV.2. Surfaces spécifiques des bentonites brute (AB), sodée (AS) et pontée au Fer (AF).....	84
---	----

Tableau IV.3. Paramètres identifiés par les quatre modèles cinétiques évalués.....	89
--	----

Tableau IV.4. Les rendements d'adsorption des cations métalliques.....	90
--	----

Tableau IV.5. Résultats des tests antibactériens de matériaux (AF-VM, AF-VM-Fe et AF-VM-Cu) contre les taches antibactériennes. ....	92
--	----

# Sommaire

---

## Sommaire :

Introduction générale : .....	1
Références : .....	3

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### Les argiles:

Introduction : .....	4
1) Définition d'argiles : .....	4
2) Structure des argiles : .....	4
□ Couche tétraédrique (coordenance 4) : .....	5
□ Couche octaédrique (coordenance 6) : .....	5
3) Classification des argiles : .....	6
4) Smectites .....	10
4.1) Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes: .....	12
5) Les impuretés dans les argiles : .....	12
6) Propriétés des argiles : .....	13
6.1. Hydratation interne ou gonflement: .....	13
6.2. Cations échangeables et adsorption: .....	13
6.3. Charge de la surface: .....	14
6.4. La colloïdalité: .....	14
7) Les argiles intercalées: .....	14
7.1. Intercalation .....	14
7.2. Les argiles pontées (Pillared-Clays) : .....	14
7.3. Le principe de pontage : .....	15
7.4. Paramètres influençant le pontage : .....	16

### Les colorants:

1) Généralité : .....	17
2) Définitions : .....	17
3) Les colorants synthétiques : .....	17
4) Les applications des colorants : .....	19
5) Classification des colorants : .....	19
5.1- Classification chimique : .....	19
5.1.1 Les colorants azoïques : .....	19

# Sommaire

---

5.1.2 Les colorants indigoïdes :.....	20
5.1.3 Les colorants anthraquinoniques :.....	20
5.2- Classification tinctoriale :.....	21
5.2.1 Les colorants acides ou anioniques :.....	21
5.2.2 Les colorants basiques ou cationiques :.....	21
6) La toxicité des colorants :.....	22
7) Vert malachite :.....	23
7.1 Définition :.....	23
7.2 Propriétés de vert malachite :.....	23
7.3 Synthèse de vert malachite .....	24
7.4 Utilisation.....	25
7.5 Toxicité :.....	25
<b>Les métaux lourds:</b>	
1) Définition :.....	27
2) Sources d'émission :.....	27
3) Utilisation :.....	27
4) Effet global sur la sante :.....	28
Généralités sur les métaux étudiés :.....	28
5) Aspects théoriques sur le Fer :.....	28
5.1) Généralités :.....	28
5.2) Propriété physicochimique de FER :.....	29
5.3) Utilisation :.....	29
5.4) Toxicité du fer :.....	30
6) Aspects théoriques sur le Cuivre :.....	30
6.1) Généralité :.....	30
6.2) Les propriétés de cuivre :.....	31
6.3) Où le trouve-t-on ? .....	32
6.4) Impact du cuivre sur la santé et l'environnement :.....	33
Conclusion :.....	33
Références :.....	34
<b>L'adsorption:</b>	
Introduction :.....	40
1) Définition de l'adsorption :.....	40

# Sommaire

---

2) Les étapes d'adsorption :.....	40
4) Les types d'adsorption : .....	41
4.1) Les propriétés de physisorption et chimisorption :.....	42
5) Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption : .....	43
5.1) Surface spécifique .....	43
5.2) Porosité .....	43
5.3) PH .....	43
5.4) Température.....	43
5.5) Polarité.....	43
5.6) Nature de l'adsorbat .....	44
6) Cinétique d'adsorption : .....	44
6.1) Quelques modèles cinétiques : .....	44
6.1.1) Modèle de Lagergren : .....	44
6.1.2) Paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire .....	45
6.1.3) Le modèle de Bangham .....	45
6.1.4) Equation d'Elovich : .....	46
7) Isothermes d'adsorption : .....	46
7.1) Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	47
7.1.1) Modèle de Langmuir.....	47
7.1.2) Isotherme de Freundlich : .....	48
<b>Les bactéries et l'effet antibactérien:</b>	
Activité antibactérienne :.....	50
1) Définition : .....	50
Les champignons :.....	50
1) Définition : .....	50
2) Les types des champignons .....	50
Les bactéries :.....	51
1) Définition : .....	51
2) La classification des bactéries :.....	51
3) Les Différentes bactéries.....	53
4) La relation entre les bactéries et les champignons et l'adsorption :.....	53
4.1) Les bactéries .....	53
4.2) Les champignons :.....	54

# Sommaire

---

Conclusion:.....	54
References: .....	55

## ETUDE EXPERIMENTALE

### Matériels et méthodes de caractérisation:

Introduction : .....	59
1) Réactifs et produits utilisés : .....	59
2) Préparation de l'argile : .....	61
3) Préparation de la bentonite sodée : .....	62
3.1) Sédimentation de l'argile : .....	62
3.2) Epuration chimique de l'argile : .....	62
3.3) Saturation avec NaCl : .....	63
4) Préparation des argiles pontées .....	65
5) Complexes inorgano-montmorillonites (CIM) : .....	66
6) Méthodes de caractérisation de l'argile pontée : .....	66
6.1) Diffraction des Rayons X (DRX) .....	66
6.2) Spectroscopie Infrarouge : .....	68
6.3) Mesure de la surface spécifique par la méthode BET .....	70
6.4) Fluorescence Par Rayon X (FRX) .....	72
7) Applications à l'adsorption .....	73
7.1) Choix de l'adsorbât (VM, Cu <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup> ) : .....	73
7.2) Procédure expérimentale d'adsorption du colorant (VM) .....	74
7.3) Procédure expérimentale d'adsorption des cations métalliques (Cu <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup> ) .....	75
7.4) Etablissement de la courbe d'étalonnage (VM, Cu <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup> ) .....	75
8) Vert de Malachite .....	75
9) Les cations métalliques (Cu <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup> ) .....	76
10) Application antibactérienne : .....	77
Conclusion .....	77
Références : .....	78

### Resultats et discussion:

Introduction .....	79
1) Caractérisation de l'argile pontée au fer .....	79
1.1) Analyse chimique par Fluorescence X : .....	79
1.2) Diffraction rayon X (DRX) : .....	80

# Sommaire

---

1.3) Spectrométrie Infrarouge (IR-TF) .....	81
2) Application à l'adsorption :.....	84
2.1) Adsorption du colorant Vert de Malachite .....	84
2.1.1) L'effet du temps de contact : .....	84
2.1.2) Effet du pH du milieu : .....	85
2.1.3) Effet de la température.....	86
2.1.4) Cinétiques d'adsorption .....	86
2.2) Adsorption des ions métalliques Fe <sup>3+</sup> et Cu <sup>2+</sup> .....	89
3) L'activité antibactérienne :.....	90
3.1) Les résultats de l'activité antibactérienne.....	90
Conclusion : .....	91
Références : .....	93
Conclusion générale : .....	94

# Introduction générale

---

## Introduction générale :

La pollution des eaux est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et inorganiques d'origine agricole, urbaine et industrielle, ainsi les colorants synthétiques et les métaux lourds en particulier, constituent une source importante des eaux usées des effluents industriels. Ces derniers sont de plus chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste [1,2].

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [3].

Au même temps les métaux lourds posent un problème particulier, car ils s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leurs toxicités sont très variables et leur impact sur l'environnement très différent. Pour cela, il est chargé de polluants. Pour cela, il s'agit de l'application des mesures législatives et réglementaires de la protection de l'eau et de l'environnement notamment les colorants et les métaux lourds [2].

Dans cette optique, notre intérêt se focalise dans ce travail, fondamentalement, sur l'élimination des colorants et les métaux lourds.

L'excès de ces polluants peut être réduit par des techniques correctives permettant d'associer l'élimination des colorants et les métaux lourds en utilisant des traitements possibles à l'échelle domestique, avec des procédés rustiques comme l'adsorption employant des matériaux locaux, dotés d'un grand pouvoir adsorbant, par exemple le phosphate tricalcique, les tufs volcaniques, l'alumine activée, le charbon actif, le gel de silice, les zéolithes, l'argile ou bien des oxydes, etc... [4,5,6].

Aujourd'hui, ces matériaux hybrides 'les argiles' et notamment pontées semblent être une alternative plus économique qui ouvre de larges perspectives en chimie comme agents adsorbants [7], inhibiteurs antibactériens [8], catalyseurs [8]. C'est donc pour ses différentes applications nous intéressons dans cette présente étude, à élaborer un matériau hybride à base de l'argile pontée au fer.

## Introduction générale

---

L'argile est l'un et nouvel adsorbant développé dans la protection de l'environnement. Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité [9]. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets permet une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants [9].

Dans cette étude, notre objectif est de valoriser l'argile pontée au fer utilisée comme agent adsorbant pour l'élimination du colorant (vert de malachite) et comme un inhibiteur antibactérien.

Cette étude comprend quatre chapitres:

- Le premier chapitre contient trois parties sont :
  - ✓ La première partie consiste à une étude bibliographie sur les argiles.
  - ✓ La deuxième partie est réservée aux généralités détaillées sur les colorants.
  - ✓ La troisième partie présente une étude générale sur les métaux lourds,
- Le deuxième chapitre se subdivise en deux parties sont :
  - ✓ La première partie discute le phénomène d'adsorption.
  - ✓ Dans la deuxième partie, nous exposerons une étude portant sur les bactéries et l'effet antibactérien.
- Dans le troisième chapitre constitue la partie expérimentale dans la quel sera consacré à la purification de l'argile locale et l'élaboration de matériau hybride à base de l'argile pontée, nous donnerons par la suite une description des différentes techniques et dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation de notre matériau ainsi l'étude de l'adsorption et l'activité antibactérienne.
- Le quatrième chapitre : sera axé sur les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Une étude détaillée de l'adsorption du VM puis les métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) sur l'argile utilisée, les protocoles opératoires seront précisés avec les cinétiques, et enfin un essai de réutilisation et valorisation de cette argile comme inhibiteur antibactérien afin d'évaluer l'effet de ce matériau sur les bactéries (Gram + et Gram -).

Cette étude est terminée par une conclusion générale qui est la synthèse des résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées.

# Introduction générale

---

## Références :

- [1] ZAWLOTZKI GUIVACRCH.E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques, Université de Marne-la-Vallée, Thèse de doctorat Septembre 2004.
- [2] ASES.A. Association santé environnement France les métaux lourds –la synthèse de l'ase 6 juin 2017
- [3] H. BEN MANSOUR et al. Revue des Sciences de l'Eau 24(3) (2011) 209-238.
- [4] DEGREMONT. Memento technique de l'eau, 9<sup>e</sup> Ed. Ed. Lavoisier, Paris 01/10/1989.
- [5] SOUABI et all.Etude des interactions soluté-charbon actif, Université de Rennes, Thèse de Doctorat ES Sciences France 1985.
- [6] N. OUBAGHA. Décantation des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Tizi-Ouzou.2011.
- [7] YACINE.B. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines :application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. L'université de Nice-Sophia Antipolis. Thèse de doctorat. 2016.
- [8] NADIA.S. Contribution à l'étude minéralogique et Rhéologique de deux échantillons provenant du sud Algérien.(OUED SOUF-BISKRA), 2014,p1,p95.
- [9] NADIA.B. Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques. Université Badji Mokhtar–Annaba. Thèse de doctorat. 2016

# Etude bibliographique

# Chapitre I

Partie 01

Partie 01

Les argiles

**Introduction :**

Aujourd'hui, les minéraux argileux sont très énormément étudiés par de nombreux chercheurs. Les études des argiles ont suscité un grand intérêt par de nombreux laboratoires dans le monde en raison de leur abondance dans la nature, une grande surface spécifique et une capacité d'échange cationique qu'elles développent.

Les minéraux argileux sont considérés des nanoparticules remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets leur confèrent une importante surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption des polluants d'origine naturelle ou anthropique [1].

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectifs de valoriser une argile Algérienne: la bentonite de Maghnia, de comprendre son comportement de la rétention des polluants par la méthode d'adsorption d'un colorant et des métaux à l'état modifié et d'élaborer de nouveaux matériaux à base de la Bentonite riche en Montmorillonite. Cette dernière présente des propriétés très importantes (Hydratation, gonflement, rétention des polluants, faible conductivité hydraulique).

Chapitre I comprends trois parties. La partie 1 consiste à une étude bibliographique sur les argiles, leurs structures, leurs différents types, leurs applications ainsi que le protocole du pontage et l'intercalation des argiles. La deuxième et la troisième partie donne une description détaillée sur les colorants et les métaux lourds.

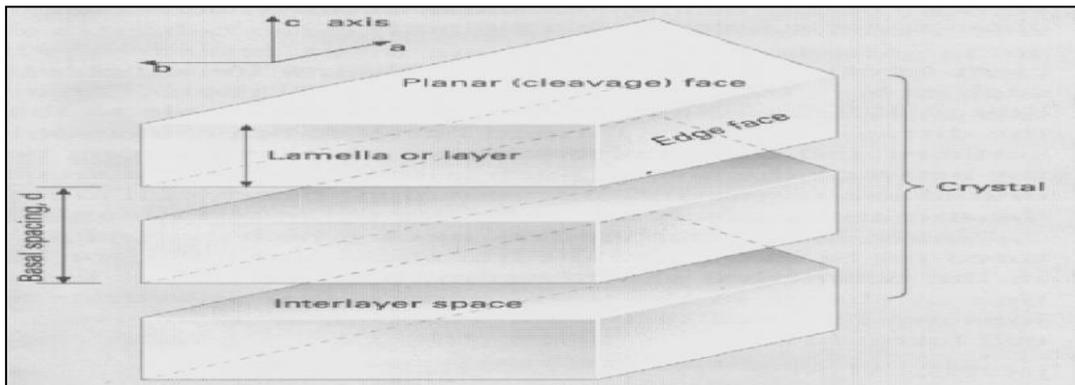
**1) Définition d'argiles :**

Les argiles sont des matériaux très abondant dans la nature et utilisés depuis l'antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "Argos" qui veut dire blanc. Une argile résulte principalement des réactions de la désintégration physico-chimique et thermique des pierres. En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le terme argile définit aussi un domaine granulométrique bien défini contenant des grains minéraux, dont le diamètre est inférieur à  $2\mu\text{m}$  [2]

**2) Structure des argiles :**

Les minéraux argileux sont caractérisés par leur unité structurale (cristallite) qui est constituée d'un feuillet et d'un interfeuillet appelé aussi espace inter foliaire [3] (Figure 1) Quatre ions Principaux forment la structure des feuillets : les ions  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . De

plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que:  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  [4, 5, 6,7].

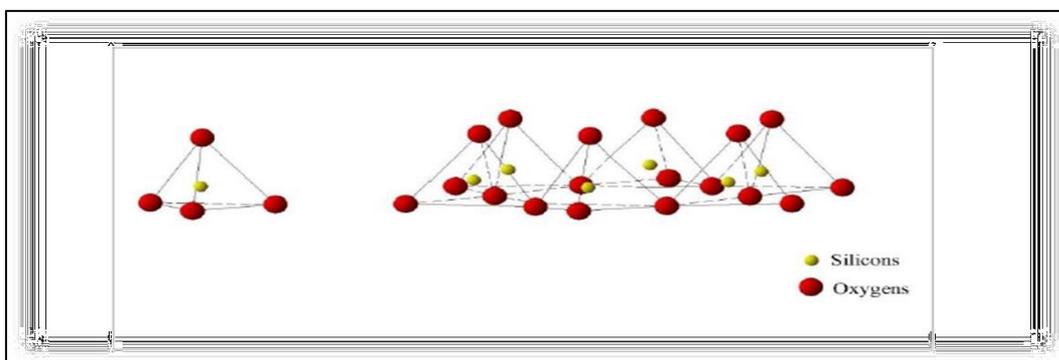


**Figure. I. 1:** Structure générale d'une argile [8]

L'inter feuillet est constitué de fluide d'eau assurant une liaison électrochimique entre les feuillets. Il existe différents types de liaisons inter feuillet, liées notamment à des phénomènes de substitutions iso morphiques à la surface des cristallites. Une particule d'argile résulte de L'empilement de quelques cristallites élémentaires face à face. Le feuillet est formé de deux ou trois couches cristallisées. On distingue deux types de couches :

➤ **Couche tétraédrique (coordinance 4) :**

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). Les oxygènes basaux forment un plan d'oxygène de symétrie hexagonale (Figure 2). La formule générale de cet ensemble est  $n [(Si_2O_5)^{-2}]$ .



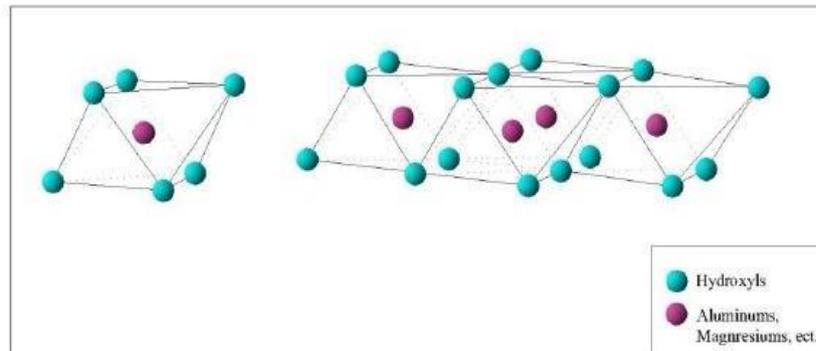
**Figure. I. 2.** Eléments structuraux des tétraèdres [9]

➤ **Couche octaédrique (coordinance6) :**

Elle est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement  $Al^{3+}$  et/ou  $Fe^{3+}$  et/ou  $Mg^{2+}$  et/ou  $Fe^{2+}$ . Si tous les

sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins. La couche est dite trioctaédrique.

Si les cations des octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins. La couche est dite dioctaédrique (figure 3). La formule générale de ce groupement est  $n [Al_2(OH)_6]$  ou  $n [Mg_3(OH)_6]$ .

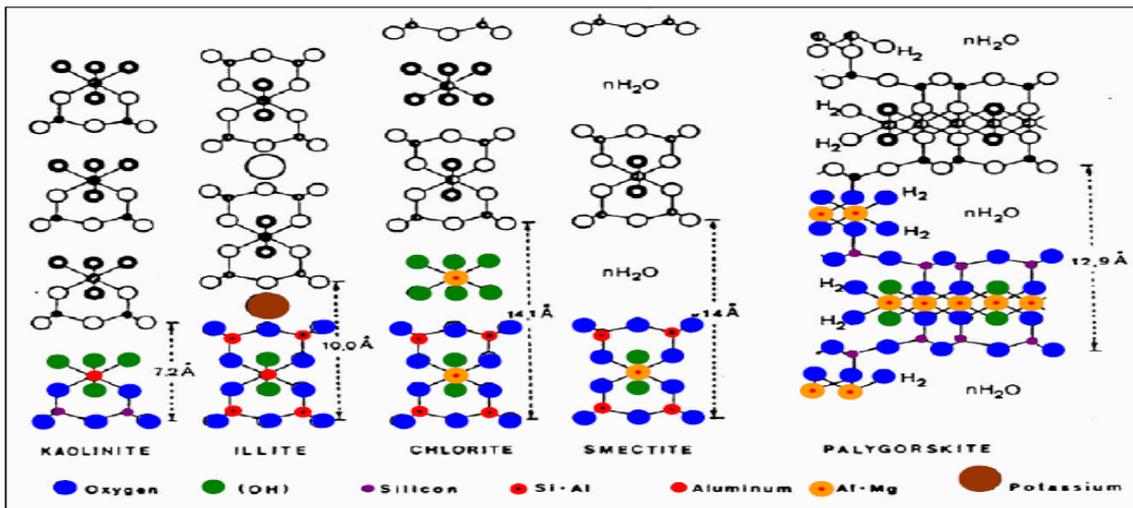


**Figure. I.3** Eléments structuraux des octaèdres [9]

### 3) Classification des argiles :

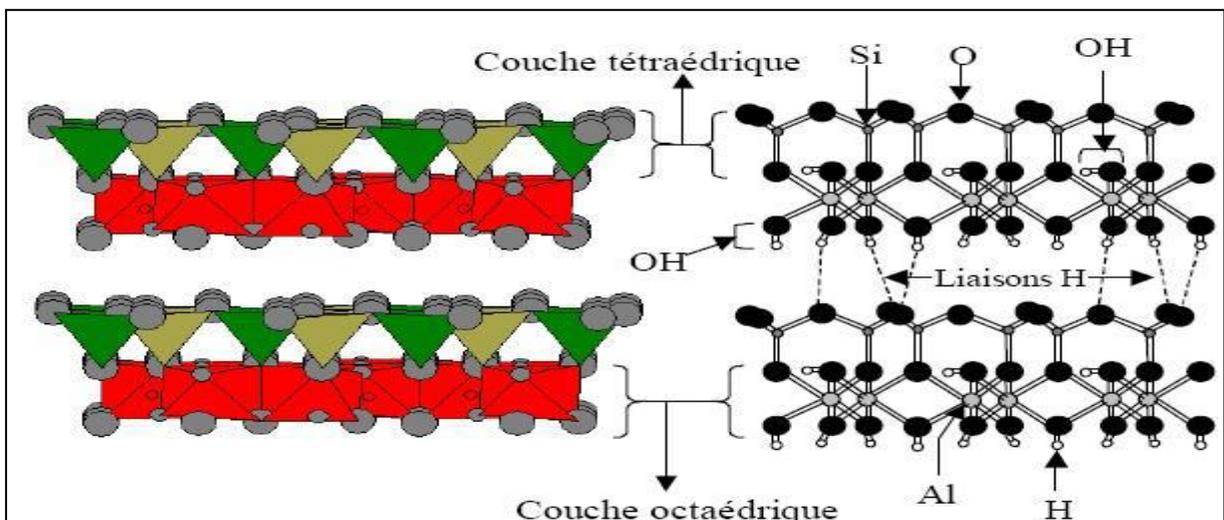
Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994)[10], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants [11]: (Figure 4) .

**1/** la structure et la combinaison des couches ; **2/** le type de cations octaédriques ; **3/** la charge de la couche interfoliaire; **4/** la nature des éléments dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau). Des critères additionnels peuvent aussi être considérés comme : **5/** le polytypisme (ou mode d'empilement), **6/** la composition chimique, **7/** le type de couches et la nature des empilements dans les familles interstratifiées régulières ou désordonnées [12].



**Figure. I.4.** Schéma général de la structure des grands groupes de minéraux argileux [12]  
On distingue ainsi 4 groupes : [12, 13, 14]

a) **Minéraux à 7Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1, correspondent au groupe de la kaolinite. (Figure 5)

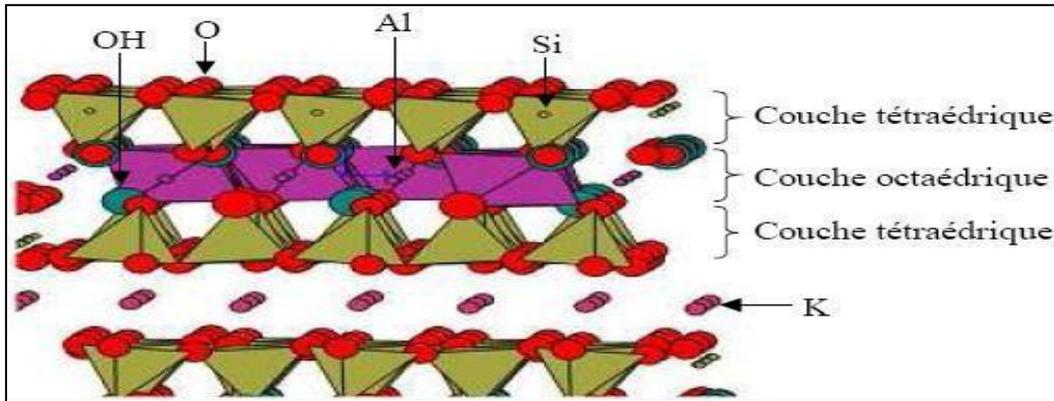


**Figure I 5.** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite)

b) **Minéraux à 10Å** : 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, l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :

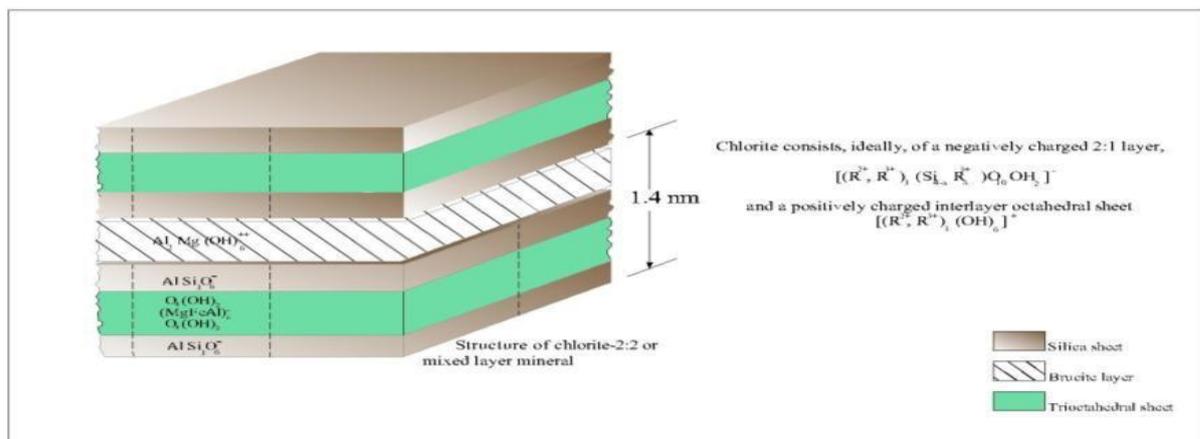
-Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas  $d = 10 \text{ \AA}$  avec des cations  $K^+$  dans l'espace interfoliaire.

- Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec  $d=15 \text{ \AA}$  [15] ( Figure 6).



**Figure. I. 6:** Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres.

c) **Minéraux à 14 Å :** (Chlorites) L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite (Figure 7)[16]. L'espace basal caractéristique atteint 14Å. Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique accrue par rapport aux vermiculites s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxyles.



**Figure .I.7** Représentation du chlorite [16]

d) **Minéraux interstratifiés :** Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilements réguliers ou irréguliers de feuillets de deux types différents. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-micas, et l'illite - montmorillonite.

**Tableau. I .1 :** classification des minéraux argileux [17]



							Thuringite
--	--	--	--	--	--	--	------------

4) **Smectites** : Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1) (Figure 8). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l’hectorite et la saponite [18].

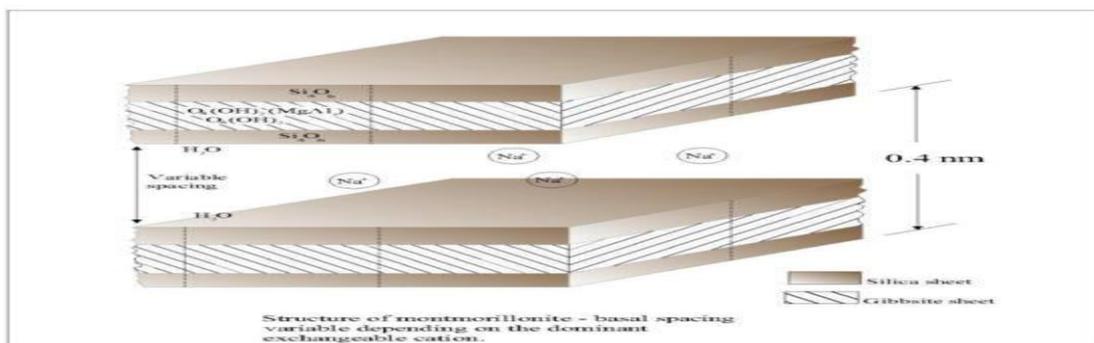
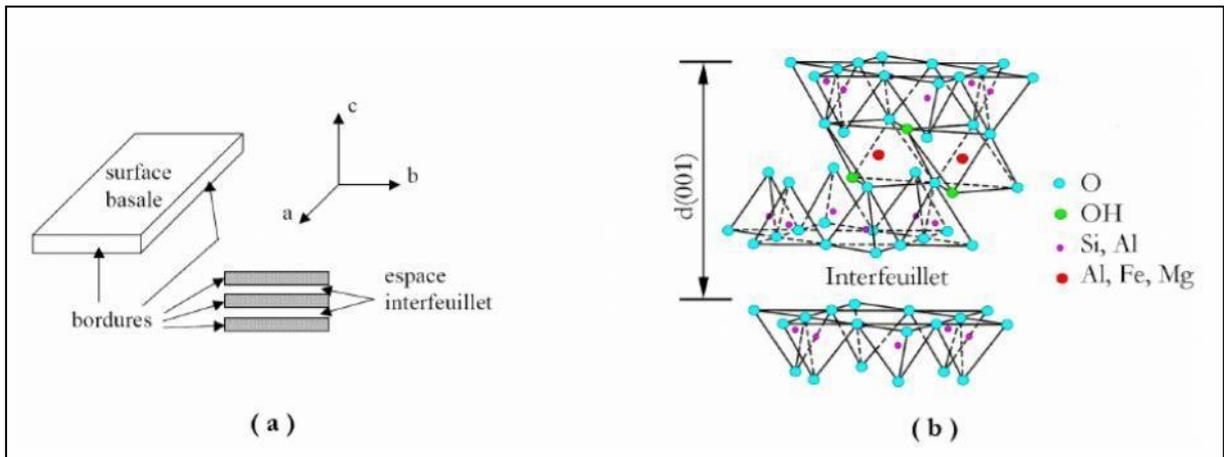


Figure. I. 8 : Représentation d’une smectite [16]

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l’espace interfoliaire pour compenser le déficit de charge. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de 7-10 Å. 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 (Figure 9.b). Cette possibilité de «gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme «d’argiles gonflantes».



**Figure. I.9 :** (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, et les espaces interfeuillets [16]

Les smectites sont essentielles composées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'insertion des molécules d'eau et la nature du cation compensateur et échangeable, comme la montmorillonite qui est une argile dioctaédrique. Cet argile est de type (2:1) et de structure  $(M (Al_{11}, 67Mg_{0.33}OH_2) Si_4O_{10})$  avec «M = Na, K où Ca ». Généralement L'aluminium des couches octaédrique peut être remplacé par d'autres cations Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. IL peut d'autre part remplacer jusqu'à 15 % du silicium dans la couche tétraédrique [19].

<p><b>Représentation schématique de la structure d'une smectite :</b></p> <p>(a)</p>	<p><b>Propriétés de la smectite :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>*Masse volumique <math>\gamma</math> (g/cm<sup>3</sup>): 2.12 à 3.00</li> <li>*Dureté (morts): minéral très tendre, se laisse couper comme le savon</li> <li>*Fusibilité : la montmorillonite calcique est infusible, les variétés saturées par le sodium fondent vers 1000 °C</li> <li>*Solubilité : il est facilement attaqué; partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique, il est totalement décomposé par l'acide sulfurique</li> <li>*Surface spécifique : 800 m<sup>2</sup>/g</li> </ul> <p>Formule chimique :  <math>(OH)_4 Si_8 (Al_{1.34}Mg_{0.66}) O_{20}, nH_2O</math>                  (ou Na<sub>0.66</sub> au lieu de Mg<sub>0.66</sub>)</p> <p>(c)</p>
<p><b>Composition chimique :</b> pourcentage des principaux composants</p>	

SiO <sub>2</sub> = 50.04 à 57.49 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 17.18 à 25.10 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.5 à 5.65 MgO =0.23 à 3.18 CaO = 0.23 à 1.72 K <sub>2</sub> O = 0.28 à 1.27 H <sub>2</sub> O = 7.63 à 20.00  (b)	
--	--

**Figure I.10.** (a) Modèle structural d'une smectite; (b) : Composition chimique d'une smectite ; (c) : Propriété d'une smectite [20]

#### 4.1) Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes:

- Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.
- Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à 800 m<sup>2</sup>/g, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH<sup>-</sup> [22].

#### 5) Les impuretés dans les argiles :

Comme toute matière abondante dans la nature, l'argile brute est constituée d'un composant minéral « Kaolinite, Illite .....etc. » et certaines impuretés. Parmi les impuretés qui se trouvent dans les argiles :

- ❖ Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- ❖ Minéraux ferrifères : l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- ❖ Carbonates : la calcite CaCO<sub>3</sub>, la dolomite CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- ❖ Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite Al (OH)<sub>3</sub>.
- ❖ Matières organiques [15, 21].

## 6) Propriétés des argiles :

### 6.1. Hydratation interne ou gonflement:

La propriété de gonflement de la montmorillonite vient du fait que les forces d'origines électrostatiques ou de type de Van Der Waals qui maintiennent les feuillets liés sont suffisamment faibles pour permettre la pénétration, indépendamment de l'eau, d'espèces volumineuses organiques ou minérales.

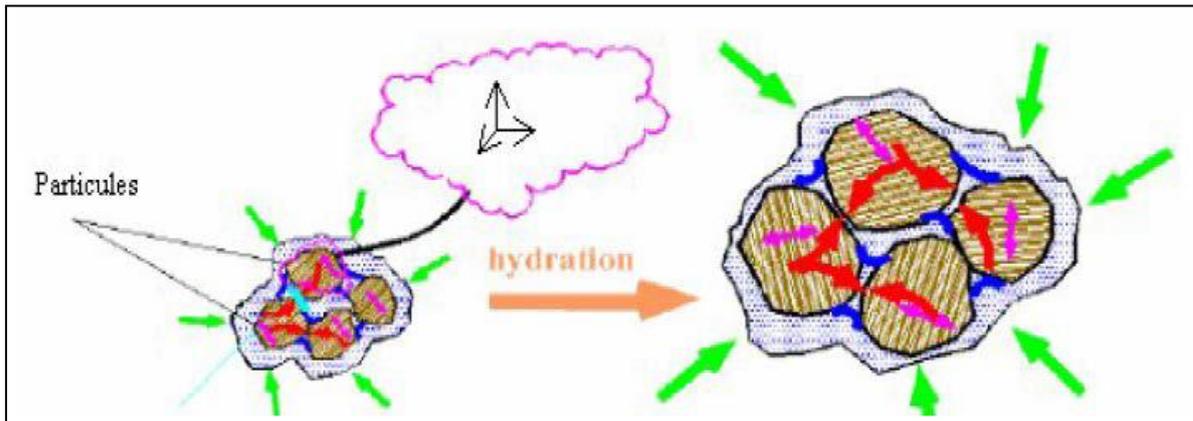


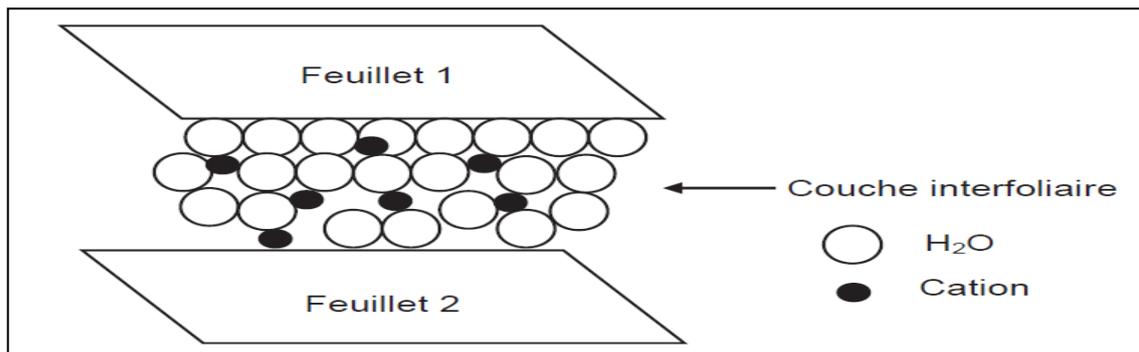
Figure. I.11: Argile gonflante

### 6.2. Cations échangeables et adsorption:

La somme en milliéquivalent de tous les cations adsorbés à la surface d'argile est appelée Capacité d'Echange Cationique (CEC en meq/100g) [22]. Ce fait à des feuillets chargés avec compensation des charges par l'intermédiaire de cations interfoliaires.

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ .

Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , en couche octaédrique, et des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations.



**Figure .I. 12 :** Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés

### 6.3. Charge de la surface:

Une autre propriété fondamentale des argiles est la charge électrique que présentent les unités cristallines élémentaires. Les substitutions de cations échangeables de charge électrique différente provoquent alors une perte de la neutralité électrique du feuillet [24].

### 6.4.La colloïdalité:

La nature colloïdale des particules argileuse est liée à la finesse de leur dimension et aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension à leur surface [25, 26].

## 7) Les argiles intercalées:

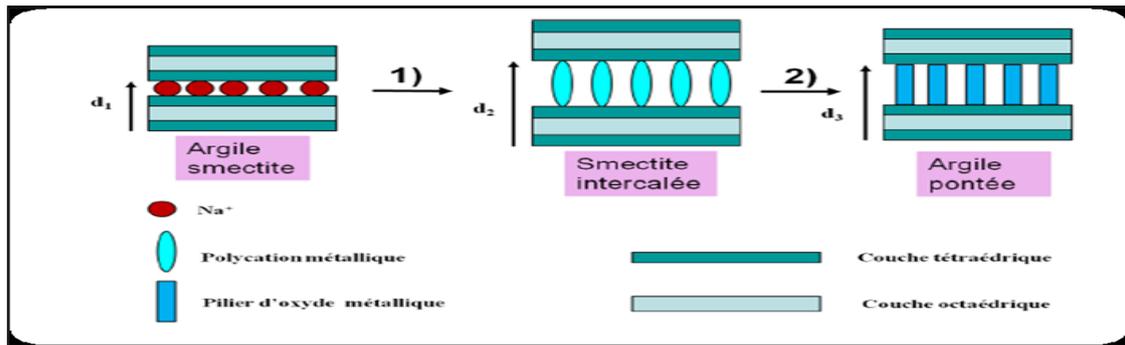
### 7.1. Intercalation

L'intercalation est une insertion d'espèces chimiques entre les feuillets des argiles, qui voit le plus souvent son espace interfoliaire augmenté. Ceci se traduit alors par le déplacement des distances  $d(001)$  observées par la diffraction des RX.

### 7.2. Les argiles pontées (Pillared-Clays) :

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire (Figure 13) [24].

La nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants (Figure 13). Ce qui confère à ces solides une stabilité thermique élevée et une surface microporeuse développée [27].

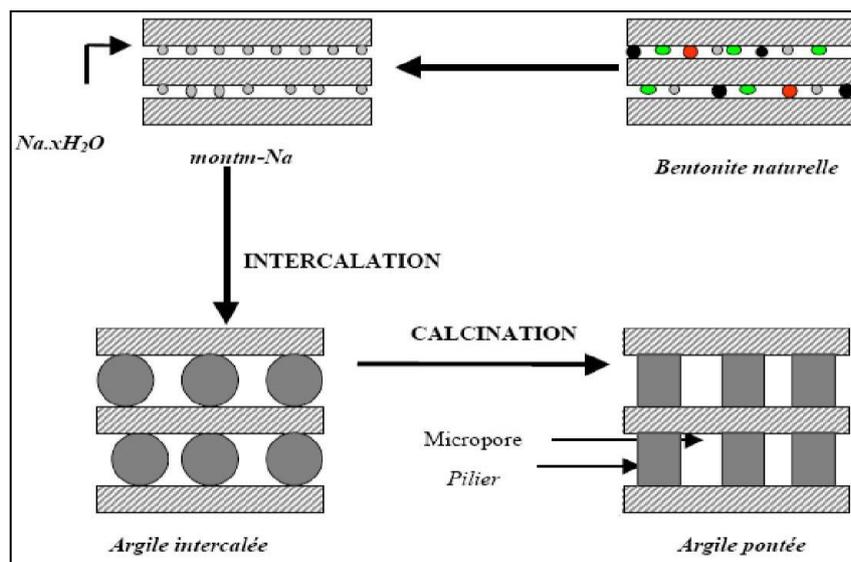


**Figure. I.13** : Les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles,  $d_1 < d_3 < d_2$ . **Etape 1** : intercalation de l'oligomère cationique du métal, **Etape 2** : calcination

Malgré leur grande surface spécifique, les argiles pontées sont surtout utilisées dans le domaine de la catalyse. Néanmoins on peut citer quelques travaux qui ont porté sur l'adsorption de métaux lourds [28, 29]. Plus récemment ont montré l'efficacité des argiles pontées dans la rétention des colorants [30].

### 7.3. Le principe de pontage :

Le principe de pontage est de prendre comme hôte un silicate lamellaire gonflant et d'insérer par échange cationique des espèces polymériques cationiques d'une taille suffisante atteignant parfois le double de l'épaisseur du feuillet intrinsèque qui d'environ 10 Å. CES espèces insérées doivent donc ensuite rester in-situ après calcination [31, 32, 33]. (La figure 14) représente schématiquement la méthode de préparation des argiles pontées [31].



**Figure. I.14** représentation schématique la méthode de préparation des argiles pontées [31]

L'intérêt accordé cette décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles [34, 35].

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polycations métalliques sont [36, 37, 38] :

- \*Un écartement entre les feuillets supérieurs à la taille des canaux des zéolites, et qui reste stable thermiquement;
- \* Une surface accessible développée par le pontage, supérieure à celle de l'argile collapsée;
- \* Une porosité totale qui augmente;
- \* Et enfin, une acidité développée par ces matériaux pontés, qui peut être d'origine différente ce qui engendre des sites actifs différents.

#### **7.4. Paramètres influençant le pontage :**

La modification des argiles par pontage dépend de plusieurs facteurs, nous les citons comme suit:

- \* La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile réaliser;
- \* La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets);
- \* La concentration de l'argile dans la suspension, elle est fréquemment inférieure à 50 g/l [39].
- \* Le mode de séchage [40].
- \* Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère [40, 41].
- \*Et enfin, la température de calcination et de la vitesse de chauffe [39] Plusieurs auteurs préconisent une calcination lente ( $< 60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$  afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau, qui conduirait à un matériau faiblement cristallisé.

# Partie 02

## Les colorants

### 1) Généralité :

Les colorants sont largement employés dans les industries textiles les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, grâce à leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. En effet, ces colorants sont la source de la pollution organique puisque ils sont rejetés dans l'environnement et les eaux. La production mondiale de ces colorants est estimée à plus de 800 000 t•an<sup>-1</sup>, les colorants azoïques représentent un pourcentage de 60 à 70 %. Ces molécules organiques sont cancérigènes et très résistants à la biodégradation. Des recherches antérieures ont montré que plusieurs colorants azoïques sont plus toxiques et mutagènes et leur traitement semble présenter un intérêt scientifique majeur. Diverses méthodes ont été utilisées afin de réduire la toxicité de ces colorants comme adsorption, coagulation/floculation, précipitation, procédés membranaires et le traitement biologique etc. Ces méthodes se sont avérées efficaces compte tenu des normes exigées sur ces rejets [43].

### 2) Définitions :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber 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 certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [44,45].

### 3) Les colorants synthétiques :

Les colorants de synthèse ont progressivement remplacés les colorants naturels. Depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, plusieurs recherches ont été menées sur la fabrication et la synthèse de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de

la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche joué également un rôle très important dans l'essor et le développement de la chimie organique et dans la compréhension de la nature de ces molécules organiques.

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick :BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants [43].

Par ailleurs, toute substance colorée n'est pas un colorant : en effet en plus de sa coloration, un colorant doit être capable de se fixer à un substrat, les deux propriétés exigées à ce stade, aux produits appelés colorants, sont inhérentes à leurs constituants chimiques. Celles-ci qui se résument à des groupements chromophores et à des groupements auxochromes :

\*groupement chromophores (littéralement : porteurs de couleur) : sont essentiellement des liaisons multiples conjuguées, dont les électrons absorbants dans le visible.

\*groupement auxochromes (littéralement : augmentent la couleur) : sont divers groupements chimiques polaires qui peuvent augmenter la conjugaison des chromophores et/ou permettent d'améliorer la fixation du colorant sur le substrat ciblé.

**Tableau. I.1** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [44].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

#### 4) Les applications des colorants :

Voici leurs applications essentielles : [46]

- Teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres.
- Teintures du bain de filage des fibres chimiques.
- Teintures du cuir et des fourrures.
- Teintures du papier et du parchemin.
- Teintures du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la teinture.
- Préparation de couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiment.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Colorants pour les arts graphiques et l'impression des livres, la lithographie, l'impression des affiches, l'impression sur caoutchouc.
- Colorants pour les vernis à l'alcool, les résines, les vernis nitrocellosiques.
- Préparation des encres.
- Préparation des rubans de machines à écrire, des papiers copiant.
- Préparation des craies de couleur, crayons de couleur, crayons à copier.
- Coloration des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux.

#### 5) Classification des colorants :

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (cuir, matières, plastiques, textiles, papier, etc....

##### 5.1- Classification chimique :

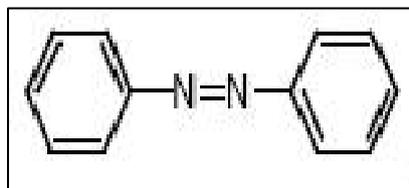
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [47].

##### 5.1.1 Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques dans la molécule colorante [48,49]. Les colorants azoïques contiennent plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est noté dans la littérature 10-15 % des quantités

initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont rejetés sans traitement dans les eaux usées des effluents industriels [49].

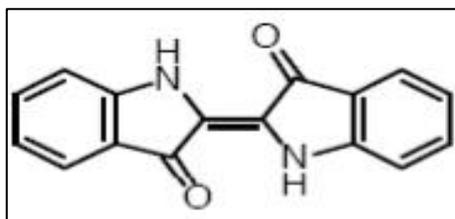
Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [50].



**Figure. I. 1 :** Structure générale des colorants azoïque.

### 5.1.2 Les colorants indigoïdes :

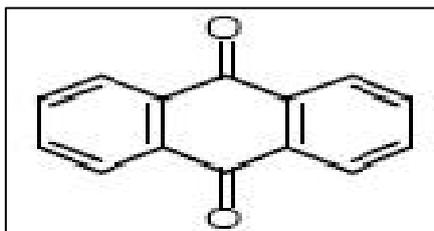
Ces composés sont employés la confiserie, dans des diagnostics médicales ainsi comme colorant et comme additifs en textile et produits pharmaceutiques respectivement. Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [51,52].



**Figure. I. 2 :** Structure générale des colorants indigoïdes

### 5.1.3 Les colorants anthraquinoniques :

Ces colorants sont considérés les plus importants après les colorants azoïques en point de vue commercial. Leur formule générale dérivée de l'anthracène indique que le groupe fonctionnel chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes amines ou hydroxyles . Ces composés sont employés pour la coloration des matériaux à base de fibres polyester.



**Figure .I. 3 :** Structure générale des colorants anthraquinoniques.

Ces molécules colorantes se répartissent en plusieurs types : les colorants triphénylméthanes, les colorants xanthènes, les colorants nitrés et nitrosés...etc.

## 5.2- Classification tinctoriale :

Cette classification est basée sur la liaison colorant/substrat : type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [53].

### 5.2.1 Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont caractérisés par leurs groupements sulfonates ou carboxylates et grâce à ces derniers ils sont solubles dans l'eau, ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité colorant fibre correspond à liaisons ioniques produites entre la partie acide des groupements fonctionnels sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [53].

### 5.2.2 Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques appelés aussi cationiques ont une bonne solubilité dans l'eau grâce à la présence de leurs sels d'amines organiques. Les liaisons produites se font entre les groupements cationiques des colorants et les groupements anioniques des fibres. Ils sont employés sur coton, sur certains types de polyamides et polyester modifiés, et teinturerie de la laine [53].

### 6) La toxicité des colorants :

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux on relève, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels [54]. Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et de déclencher potentiellement des effets cancérogènes [55].

De nombreux colorants utilisés dans l'industrie textile et de tannerie sont toxiques pour l'homme ou potentiellement nocifs pour l'environnement [56]. Comme exemple, les colorants acides renferment dans leurs grandes majorités des groupements azoïques. Cette fonction est à la base de leur toxicité ; ils libèrent, par réduction, des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme [57].

Miller s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe (-N=N-). La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobine caractérisée après empêchement du transport de l'oxygène dans le sang [54].

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [58]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérogènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme otoluidine [45]

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 cancérogène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [59]. 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 [60].

## 7) VERT MALACHITE :

### 7.1 Définition :

Le nom de « Vert Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite, qui est également appelée vert d'aniline ou vert de diamant B [61].

### 7.2 Propriétés de vert malachite :

Formule chimique:  $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$  [62].

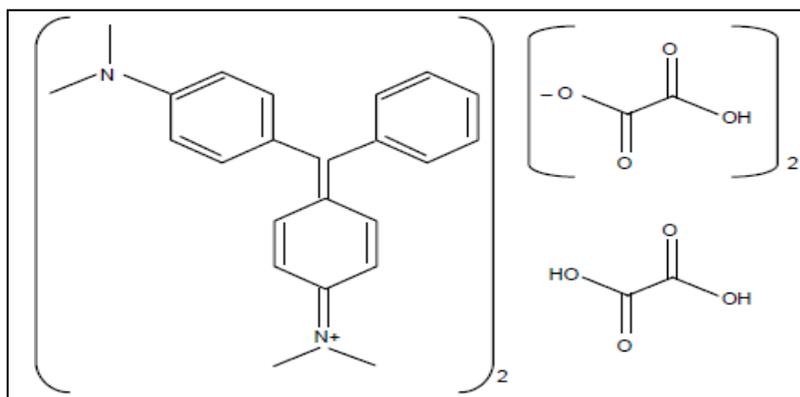


Figure .I.4 Structure chimique de la verte malachite [62]

Apparence : cristaux vert foncé

Goût : La solution aqueuse du vert Malachite à un goût légèrement amer

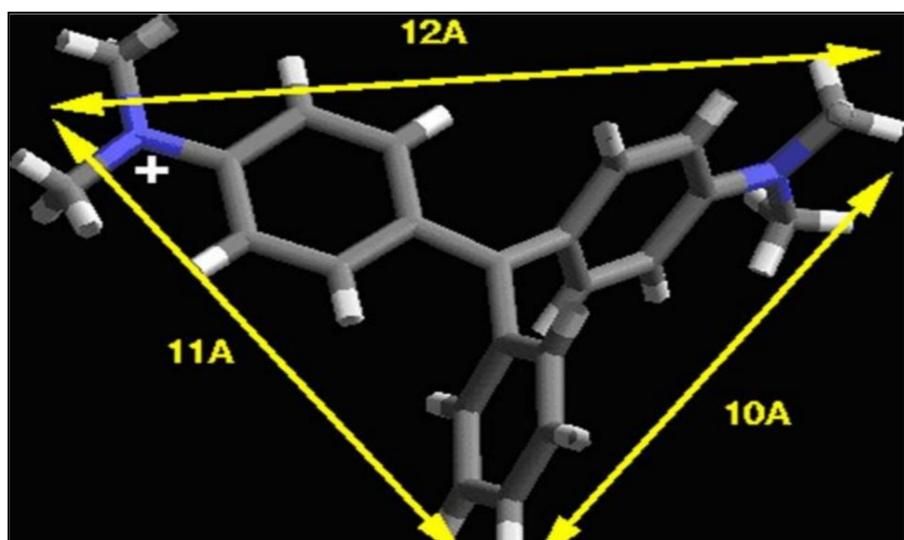


Figure .I.5 Structure moléculaire du vert malachite [63]

PH : Le vert Malachite possède deux zones de virages, un en milieu très acide et un en milieu très basique ( $pK_{a1}$  : 1,3,  $pK_{a2}$  : environ 12,5).

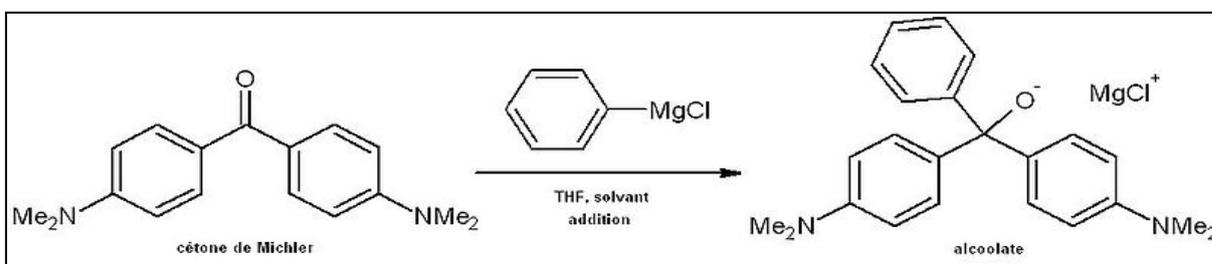
Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution.

**Tableau. I 2:** couleur du vert de malachite en fonction du pH

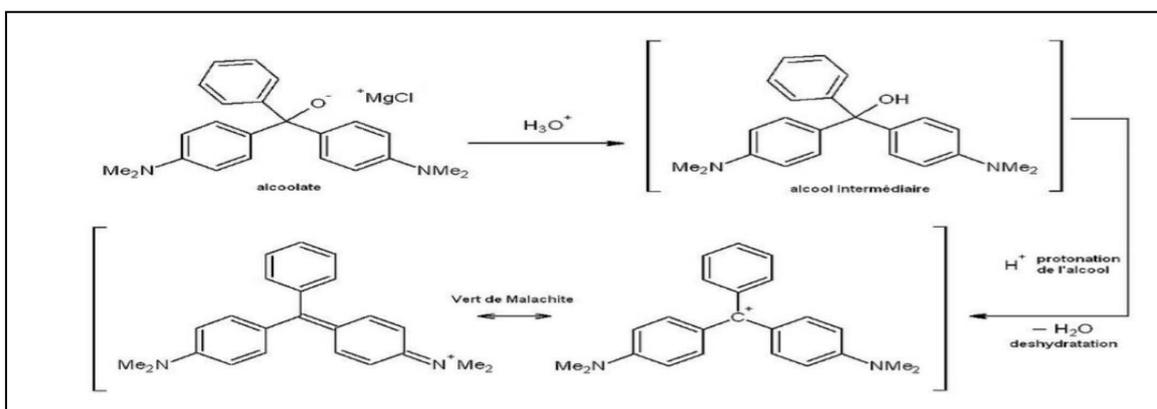
Couleur du vert de malachite	forme acide jaune	forme classique bleu-vert	forme basique incolore
zone de virage de Ph	0,2 - 1,8	11,5 - 13,2	> 13,2

### 7.3 Synthèse de vert malachite : [64]

L'addition du réactif de Grignard (chlorure de phényle magnésium  $C_6H_5MgCl$ ) sur la cétone de Michler (ou 4,4 -bis (diméthylamino)-benzophénone ( $Me_2NPh$ )  $2CO$ ) conduit à l'obtention d'un alcoolate tertiaire intermédiaire.



Dans un second temps, une hydrolyse en milieu acide fort (HCl 1N) conduit à l'alcool tertiaire intermédiaire. Ce dernier se déshydrate spontanément au sein du mélange réactionnel formant le carbocation stable, soluble dans le l'eau. Le vert de Malachite est stabilisé par mésomérie.

**Figure. I .6:** Mécanisme de synthèse du vert malachite

## 7.4 Utilisation

- ❖ La verte malachite est le colorant le plus couramment utilisé pour la teinture du coton, la soie, le papier, le cuir, la laine, le jute et aussi dans la fabrication de peintures, encres d'imprimerie et les distilleries. Il a été largement utilisé partout dans le monde comme fongicide et ectoparasiticide, dans l'aquaculture et la pêche depuis 1936 pour soigner les infections bactériennes dans les poissons et les œufs de poissons. [65, 66] Il est aussi utilisé comme :
- ❖ antiseptique, mais uniquement pour les applications externes sur les plaies et les ulcères [67]
- ❖ agent de colorants alimentaires, additifs alimentaires [68]
- ❖ désinfectant médical [68]
- ❖ indicateur coloré de pH en chimie.
- ❖ La solution aqueuse du vert Malachite à un goût légèrement amer. Une bonne manière d'enlever la teinture des dents est de les rincer avec une solution d'éthanol

## 7.5 Toxicité :

En 1992, au Canada, des études ont montré un risque sanitaire significatif observé par les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et ce dernier a été considéré toxique et répertorié en classe II. Il est noté que cette molécule organique était très toxique pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle cause des formations de tumeurs au niveau du foie. Cependant, en raison de la facilité de sa préparation et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. En 2005, des anguilles et des poissons importés de Chine ont été trouvés à Hong Kong avec des traces de ce polluant organique. Ce composé, qui est évacué en milieu aquatique sans traitement préalable, inhibe la croissance des animaux et des plantes aquatiques par le blocage de pénétration de la lumière du soleil [69]

- Sa consommation par voie orale est dangereuse, il cause des effets néfastes dans le foie, les branchies, rein, intestin, les gonades et de l'hypophyse cellules gonadotropes et aussi il réduit la fertilité. Il est cancérigène à cause de la présence d'azote dans sa structure [67]

- Par inhalation, chez l'homme il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, il cause le tractus gastro-intestinal après l'ingestion [67]

- Le contact avec le vert de malachite provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur [68].
- Il a des propriétés qui font qu'il est difficile de l'éliminer des solutions aqueuses [69].

# Partie 03

## Les métaux lourds

**1) Définition :**

Les métaux lourds sont les constituant naturelle très abondants dans les roches et dans les gisement minéraux .ainsi, ces éléments sont présente a de faible quantité à l'état de trace dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [70].

En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (Poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...) [71, 72].

D'un point de purement scientifique et technique, les métaux lourds définis comme [73]:

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium.
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

**Tableau. I.1:** Classification périodique des éléments [74]

<b>Bloc s</b>		<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <b>Métaux lourds de densité &gt; 5</b> </div>										<b>Bloc p</b>						
H												B	C	N	O	F	He	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg	<b>Bloc d</b>										Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	<b>Bloc f</b>															
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

**2) Sources d'émission :**

Les principales sources de pollution sont les industries de la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries, le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, ... . La circulation routière génère aussi la pollution plusieurs métaux comme plomb et zinc [75].

**3) Utilisation :**

Les métaux sont généralement utilisés dans nombreux matériaux quotidiens, purs ou sous forme d'alliage, dans les aciers inoxydables, les matériaux du bâtiment, les munitions, les matériaux médicaux, la bijouterie, etc... [76].

**Tableau. I .2:** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [77]

Utilisation :	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (Pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

#### 4) Effet global sur la sante :

L'impact des métaux lourds sur l'environnement, la santé humaine dépend de leur concentration, de leur bioaccumulation et leur biodisponibilité dans les chaînes alimentaires. Certains éléments sont très toxiques, comme le mercure, le plomb ou le cadmium, et ils n'ont aucun rôle dans le maintien de l'homéostasie de l'organisme, d'autres métaux sont indispensables comme le sélénium ou le fer qui sont appelés oligo-élément. Et d'autre sont neutres et considérés comme biocompatibles avec l'organisme, et sont ainsi utilisés en médecine, comme le titane et l'or [76].

### Généralités sur les métaux étudiés :

#### 5) Aspects théoriques sur le Fer :

##### 5.1) Généralités :

Le **fer** est un élément chimique, de symbole **Fe** dont le numéro atomique est **26**. C'est le métal est le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou alliages. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'additions modifie considérablement ses propriétés mécaniques. Il forme les aciers en présence du carbone et avec d'autres éléments d'additions, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau.

Les vitamines et les minéraux, les oligoéléments sont indispensables à notre

organisme en raison de la présence du Fer. Ce dernier est évidemment l'un des plus important composant essentiel de l'hémoglobine, il permet aux globules rouges de transporter l'oxygène indispensable à nos cellules [78].

## 5.2) Propriété physicochimique de FER :

**Tableau. I.3:** Propriétés physico-chimiques du fer

Nom :	Fer
Numéro Atomique :	26
Groupe :	8
Période	4eme
Bloc	D
Famille d'élément Configuration Electronique	Métal de transition
La Masse Atomique (U1)	55.847
Rayon Atomique (Pm)	140 ,156
Rayon De Covalence (Pm)	(Base Spin) <sup>2</sup> :132 (Haut Spin) <sup>2</sup> :152
Etat d'oxydation	+2, +3, +4, +6
Electronégativité (Pauling)	1.83
Oxyde	Amphotère
Masse Volumique (G.Cm-3)	7.874 A 20c0
Etat Ordinaire	Solide Ferromagnétique
Système Cristallin	Cubique Centre
Dureté	4
Couleur	Blanc Argente ; Reflet Gris
Point De Fusion (C1)	1538
Point d'ébullition	2861
Energie De Fusion (KJ. Mol-1)	13.8
Energie De Vaporisation (Kj.Mol-1)	349.6
Volume Molaire (M3.Mol-1)	7.09*10-6
Pression De Vapeur (Pa)	7.05
Vitesse Du Son (M.S-1)	4910 (A 20c0)
Chaleur Massique (J.Kg-1.K-1)	440
Conductivite Electrique (S.M-1)	9.93*106
Conductivite Thermique (W.M-1.K-1)	80.2
Solubilité	Sol. d'eau (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Dilue4,(HCl)5

## 5.3) Utilisation :

Le fer est principalement employé dans l'industrie sous forme d'acier [79]. On le trouve :

- Dans la construction métallique.
- Dans la construction automobile (carrosserie de voiture),
- Dans l'emballage (boîtes de conserve, canettes) et il est aussi utilisé en

électronique pour fixer les informations analogiques sur des supports appropriés (bande magnétique, cassette audio)

- En pharmacie : le fer est utilisé en tant que médicament, Il est utilisé dans les cas de carences en fer (dites « carence martiale ») pouvant provoquer une asthénie, voire une anémie ferriprive. Il peut être donné par voie orale ou en injection.
- En chimie : comme catalyseur (procédées d'oxydation avancée) traitement des eaux usées (coagulation /floculation)

#### 5.4) Toxicité du fer :

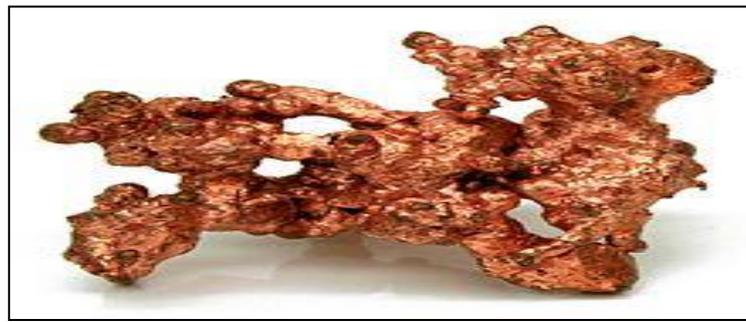
Un excès de fer dans l'organisme entraîne la plupart du temps l'hémochromatose, qui se produit par conséquent par des dépôts de fer importants dans les tissus. La plupart de ces dépôts de fer se forment au niveau du foie et du pancréas et peuvent conduire à une cirrhose du foie et le diabète [80].

L'excès du métal de fer peut aussi engendrer des troubles hormonaux, des douleurs abdominales, de l'asthénie, des douleurs articulaires, de l'ostéoporose, des dépressions et des maladies cardiaques diverses [81].

Des études antérieures affirment que l'aluminium et le fer, au fil des années, s'accumulent dans le cerveau [82] Le fer est un pro-oxydant, ce qui expliquerait que les hommes ont donc un taux de fer plus important tout au long de leur vie, et subissent un stress oxydatif qui raccourcirait leur durée de vie.

### 6) Aspects théoriques sur le Cuivre :

#### 6.1) Généralité :



Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile. Il résiste

à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés [83]. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques [84]. Il peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.).

En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [85].

### 6.2) Les propriétés de cuivre :

Le cuivre naturel possède deux isotopes stables: 31% de  $\text{Cu}_{63}$  et de 69%  $\text{Cu}_{65}$  non radioactifs. Il possède quatre étapes d'oxydation 0, +1, +2, +3 et la stabilité relative de chacun est très sensible à l'environnement.

Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau .I. 4:** Propriétés physico-chimiques du cuivre [86, 87]

Nom :	Cuivre
Numéro Atomique :	29
Groupe :	11
Période	4 <sup>eme</sup>
Bloc	D
Famille D'élément	Métal de transition
Configuration Electronique	
La Masse Atomique ( $\text{U}^1$ )	63.546
Rayon Atomique (Pm)	135.145
Rayon De Covalence (Pm) <sup>2</sup>	132
Etat D'oxydation	+2 ,+1
Electronégativité (Pauling)	1.9
Oxyde	Faiblement Basique
Masse Volumique ( $\text{G.Cm}^{-3}$ )	8.96 A 20c <sup>0</sup>
Etat Ordinaire	Solide
Système Cristallin	Cubique A Dace Centre
Dureté	3
Couleur	Rouge Brune
Point De Fusion ( $\text{C}^1$ )	1804.62 (Congélation <sup>3</sup> )

Point D'ébullition	2562
Energie De Fusion (KJ. Mol <sup>-1</sup> )	13.05
Energie De Vaporisation (KJ. Mol <sup>-1</sup> )	300.3
Volume Molaire (M <sup>3</sup> .Mol <sup>-1</sup> )	7.11*10 <sup>-6</sup>
Pression De Vapeur	0.0505 (Pa A 1084.45 C <sup>0</sup> )
Vitesse Du Son (M.S <sup>-1</sup> )	3570 (A 20c <sup>0</sup> )
Chaleur Massique (J.Kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	380
Conductivité Electrique (S.M <sup>-1</sup> )	59.6*10 <sup>6</sup>
Conductivité Thermique (W.M <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	401
Solubilité	Sol. d'eau (HNO <sub>3</sub> , HCl+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Dilué +Ions Hg (2) <sup>5</sup> , NH <sub>4</sub> OH +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>6</sup>

### 6.3) Où le trouve-t-on ? [76]

Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre est essentiel au développement de la vie sur Terre. Il s'agit du plus ancien métal utilisé par l'homme (traces de fusion du cuivre dans des fours datant d'il y a 7000 ans).



Il est noté dans la littérature qu'un pourcentage 98% du métal de cuivre est employé sous forme du corps simple métallique ou en alliage, en raison de ses propriétés physiques : malléabilité, ductilité, conductivité et résistance à la corrosion. On le retrouve généralement dans :

- Les équipements électriques et électroniques (électroaimants, relais, barres de distribution, commutateurs, circuits imprimés)
- La fabrication des radiateurs pour ordinateurs, des tubes à vide, des tubes à rayons cathodiques
- L'architecture : toitures, paratonnerres
- Bijoux, instruments de musique
- Composés chimiques : compléments alimentaires et fongicides pour l'agriculture (sulfate de cuivre, carboxylates de cuivre)
- La médecine : fabrication de composés antimicrobiens, marqueur radioactif, fabrication de certains stérilets

- Le matériel de cuisine

#### **6.4) Impact du cuivre sur la santé et l'environnement :**

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie, Le cuivre est aussi - à dose plus élevée et sous ses formes oxydées un puissant poison pour l'homme et très toxique pour la santé humaine, comme - à des doses parfois infimes - pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques). Ce fait connu depuis l'antiquité a justifié son utilisation comme pesticide et biocide [88]. Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères [89].

#### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique plus détaillée sur les argiles, les colorants et les métaux lourds (Cu et Fe). Il sera nécessaire d'utiliser ces informations précédentes pour faciliter de comprendre et d'étudier la partie expérimentale suivante qui présentera la synthèse des argiles pontée et leur utilisation dans l'adsorption et l'application biologique.

**Références :**

- [1] M. FERHAT, «Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique », Thèse d'Université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzo (2012) P. 140.
- [2] KOFFI LEON.K. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Université limoges, Thèse de doctorat (2006).
- [3] PHAM Q. T. Effets de la désaturation et de la résaturation sur l'argilite dans les ouvrages souterrains, Ecole polytechnique, Thèse de Doctorat (2006).
- [4] MEUNIER .A. Argiles. Collection géosciences, (2013), 435 pages.
- [5] MOREL.R. les sols cultivés. Edition Technique et documentation-Lavosier. Paris, (1989).
- [6] THENG B. K. G. Formation and Properties of Clay-polymer Complexes. Elsevier, (2012), 511 pages.
- [7] WILSON M.J. Rock-forming Minerals: Clay Minerals. Sheet silicates. Geological Society of London, (2013), Volume 3C - 724 pages.
- [8] CAILLERE. S, HENIN. S, RAUTUREAU .M. Minéralogie des argiles :I. Structure et propriétés physico-chimiques, Edition INRA et Masson. Paris. (1982).
- [9] ERRAIS.E. Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Université de Strasbourg, Thèse de doctorat (2011).
- [10] T. KURBUS, Y.M. SLOKAR, A.M. Le Marechal The Study of the Effects of the decoloration of vinylsulphonedye, (2002), Part II,Dyes Pigments 54; 67-78.
- [11] ABDELLAH. T. Etude de l'élimination du chrome et du Bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traité et non traité. Université de Mohammed V-Agdal- Rabat. Thèse de Doctorat (2008).
- [12] F. REICHARDI. Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale. Strasbourg. Thèse de Doctorat (2008).
- [13] M.R. BOUDCHICHA Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-Dolomite, Batna, Thèse de Doctorat (2005).
- [14] B. ROTENBERG Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles, Paris 6, Thèse de Doctorat (2007).
- [15] B. BENGUELLA Valorisation des argiles Algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Tlemcen, Thèse de Doctorat (2009).

- [16] HELENE.V, ANDRÉ N, JEAN-C Petit Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2001), 244, p 58-65.
- [17] BELKACEM.B et al. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Science direct. C. R. Chimie*, (2009), P 762-771.
- [18] NEVILA.J, PATRICK.B, JEAN-CLAUDE.T, CHARLES-HENRI.P, FABRICE .M. Carole Burgevin Multiscale impacts of a (Mg,Ca)-Pb exchange on the permeability increase of a bentonite.(2003), *Comptes Rendus Géoscience* 335, n° 9 p 729-736.
- [19] NADIA.B. Elaboration des matériaux organo-inorganique a base de produits naturels et leurs applications dans des processif chimiques. Université BADJI MOKHTAR ANNABA thèse doctorat 2016.
- [20] H. BOURARA, H. ZEGHACHE, Etude de l'adsorption des colorants anioniques de tannerie Par des argiles de la région Est d'Algérie, Guelma, Mémoire master (2012).
- [21] Z. BELMRI, Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de Kaolin DD et KT2, Constantine, Mémoire magister (2008).
- [22] M. GHAYAZA, Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barriers argileuse des sites de stockages déchets; Orléans. Thèse de Doctorat (2012).
- [23] N. BOUZIANE. Elimination du 2-mecraptobenzothiazole par vois photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Boumerdes, Mémoire de Magister (2007).
- [24] VIALIS-TERRISSE, H. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat(2000).
- [25] SPOSITO.G, PROST. R. Structure of water adsorbed on smectites, *Chemical Reviews*, (1982) p 82,554-572.
- [26] JONES .W. Utilising clays and other layered solids for the design of new Materials ,*University of Wales Review Science & Technology*, (1992), p 8, 45-52.
- [27] L. BOUNA, «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux», Université de Toulouse, Thèse de doctorat (2012).
- [28] O. BOURAS .Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Université Limoges. Thèse Doctorat (2003).
- [29] O. BAKHTI-MOHAMMEDI, S. BARAMAA, C. DUPEYRAT-BATIOT , M. CAPRON , E.BORDES-RICHARD Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on

Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane.(2009), *Catalysis Today* 141p 385–392.

[30] LENOBLE, OMAR .B, V'ERONIQUE.D, BERNARD.S, and JEAN CLAUDE.B. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*(2002), 255, p 52–58.

[31] O. BOURAS, CHEKNANE, F. ZERMANE, M. BAUDU, J.P. BASLY. Sorption of basic dyes onto granulated pillared clays: Thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2012), 381 p 158–163.

[32] BRINDLEY. G.W, YAMANAKA.S. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *American Minerals*, (1979), p 64, 830-835.

[33] OCCELLI .ML, TINDWA .RM. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars. *Clays and Clay Mineral*, (1983) p 31, 22-28.

[34] LAHODNY .S, KHALAF .H. Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays. *Applied. Clay Science*, (1994), 8, 405-415.

[35] BERGAOUI .L, LAMBERT .JF, SUQUET .H, CHE .M. Etude des propriétés adsorbantes d'une argile pontée vis-à-vis de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  en fonction du pH. *Journal de chimie physique*, (1995) 92,1486-1505.

[36] BELLALOUI.A, PLEE.D, MERIAUDEAU.P. Gallium containig pillared interlayered catalytic properties, *Applied Catalysis*, (1990), 63, L7-L10.

[37] AZOUZ .A. physico-chimie des tamis moléculaires, Edition O. P. U., Alger, (1994)

[38] HARSH. JB, DONNER. HE. Specific adsorption of cooper on an hydroxy-aluminium montmorillonite complex. *Soil Science Society of America Journal*, (1984), 48, 1034-1039.

[39] ZHU. H, VANSANT. F. The porosity and water adsorption of alumina pillared montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, (1995), 171,377-385.

[40] BAKHTI. A, DERRICH. Z, IDDOU. A, LARID. M. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites .*European journal of soil science*, (2001), 52,683–692 .

[41] VOLZONE .C, GARRIDO, L. B. High Temperature Structural Modifications of Intercalated Montmorillonite Clay Mineral with OH-Al Polymers. *Procedia Materials Science*, (2012), 1: 164 –171.

- [42] MONTARGES .E, MOREAU .A, MICHOT .L. J. Removing of organic toxicants from water by Al<sub>13</sub>-pluronic modified clay. *Applied Clay Science*, (1998), 13 : 165–185.
- [43] H. BEN MANSOUR et al. / *Revue des Sciences de l'Eau* (2011), 209-238/ 24(3).
- [44] N. BARKA. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Agadir, (2008)
- [45] A. BENOSMAN. Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite. Tlemcen, Mémoire Magister (2011).
- [46] K. WINNACKER ET L. KUCHLER. Chimie organique (3ème partie), *Traité de chimie appliqué*.
- [47] GUIVARCH.E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Université de Marne la-Vallée, Thèse de doctorat (2004).
- [48] PATUREAUD DABERTP .B et all depa (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes,(2000).
- [49] C. BAUER, P. JACQUES, A. KALT, J. PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG. A: CHEM. (2001), 140. 87-92.
- [50] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* (1986), 479-491. 15 (4).
- [51] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) (2001), 125–130.
- [52] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* (1991), 109–142. 43.
- [53] Shore.G. Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. colorants BTTG- shirley society of dyers and colourists Manchester, Angleterre, Volume 1, (1990).
- [54] S. BENDOU; Utilisation des argiles traitées pour la décoration des bains de teinture. Mémoire de Magister. Boumerdes. (2009)
- [55] Y.S. CHOI and J.H. Cho Color removal dyes from wastewater using vermiculite, *Environ. Technol.* (1996), 17, 1169-1180.
- [56] M.MAZET, O.DUSART, M. ROGER et D. DUSSOUBS-MARIMER .Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois. *Revue des Sciences de l'eau* , (1990), 3, 129-149.
- [57] A.SAFA ÖZCAN and A. ÖZCAN Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J. Colloid. Inter. Sci.* (2004), 276, 39-46.
- [58] H.S. ROSENKRANZ, G. KLOPMAN. Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dye, *Mutagenesis*; (1990), 5(2) 137-146.

- [59] S.J. CULP, F.A. BELAND, R.H. HEFLICH. Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green. *Mutation Res.* (2002), (506/507) 55-63.
- [60] M. ADOSINDA, M. MARTINS, L. NELSON, A.J.D. SILVESTRE, M.J. QUEIROZ. Comparative studies of fungal degradation of simple or mixed bio accessible reaction azo dyes, *Chemosphere.* (2003), 52. 967-970.
- [61] K. PORKODI, K. VASANTH KUMARB, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 311.
- [62] E. CASTELLINI, R. ANDREOLI, G. MALAVASI, A. Deflocculant, *Physicochem. Eng. Aspects* 329 (2008) 31.
- [63] C. AKMIL-BAŞAR, Y. ÖNAL, T. KILIÇER, D. EREN, *J. HAZARD.MATER.* 127 (2005) 73.
- [64] A. MARTIN, J.L. GEORGE, traité des matériaux : caractérisation expérimentale des matériaux, II tome 3.
- [65] C. PRADEEP SEKHAR, S. KALIDHASAN, V. RAJESH, N. RAJESH, *Chemosphere* 77 (2009) 842
- [66] E. BULUT, M. ÖZACAR, İ. AYHAN ŞENGİL, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 234.
- [67] AHMAD.R, KUMAR.R, *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 1032.
- [68] S.P. RAGHUVANSHI, R. SINGH, C.P. KAUSHIK, *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2 (2004) 35.
- [69] L. PAPINUTTI, N. MOUSO, F. Forchiassin, *Fomes sclerodermeus*, *Enzyme Microb. Technol.* 39 (2006) 848
- [70] ALLOWAY.B.J. ET AYRES. D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution.* Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, (1997), 394 pp.
- [71] D.C. ADRIANO, «Trace elements in the environment. Springer Verlag, New York, (1986).
- [72] J. E. Fergusson., Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants». *New Zetland journal of science.* (1980), vol 23, p2830.
- [73] GERARD MIQUEL. M. et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril, 2001.

- [74] E. FOUREST, «Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés», Université Joseph Fourier-Grenoble, France, Thèse de Doctorat (1993).
- [75] D. UVERNEUIL, B. FNOUILLE, C. CHAFFOT. «Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents», Edition LVOISIER, (1997).
- [76] ASES.A. Association santé environnement France les métaux lourds –la synthèse de l'ases 6 juin 2017.
- [77] J. M. BRIGNON, L. MALHERBE, S. SOLEILLE. «Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques», Rapport final, INERIS DRC-MECO- 2004-59520, (2005).
- [78] R.L. CLENDENEN ET H.G. DRICKAMER, « The effect of pressure on the volume and lattice parameters of ruthenium and iron », Journal of Physics and Chemistry of Solids, (1964), vol. 25, n°8.
- [79] R .COLIN CARTER,JOSEPH L.JACOBSON , pharmacie (fer médicament) IRON deficiency anemia and cognitive function in infancy (2010).
- [80] Moirand. R, Mortaji .AM, Loréal. O, Paillard .F, Brissot. P, Deugnier .Y J.B.boislevé Les métaux toxiques conseil et formation santé relations humaine6..A new syndrome of liver iron overload with normal transferrin saturation.Lancet ; (1997), 349 : 95-7.
- [81] M, CORBERAN .J, DAVID .V, DEUGNIER .Y, FREY .J, GIRAUDET .P, et al. Algorithme de prescription recommandé pour le diagnostic d'un déficit et d'une surcharge en fer. Ann Biol Clin (Paris); (2001), 59(2):149-55.
- [82] R.ROBERT., FLORENCE .A, WARD ROBERTA. J. Aluminium and iron in the brain- prospects for chelation. Chrichton, Coordination chemistry reviews, (2002).
- [83] OLIVIER. A. Chimie et pollution des eaux souterraines, Tec et Doc. Lavoisier. France, (2005), p280.
- [84] SIGG. L, BEHRA. P, STUMM. W, Chimie des Milieux aquatiques. Dunod, Paris, (2000), pp592.
- [85] MUFTAH EL-NAAS. H, AL-ZUHAIR. S, ABU ALHAIJA. A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, Chemical Engineering Journal. United. Arab Emirates, (2010), 162, 997-1005.
- [86] DOMINIQUE. B et DANIELLE. P .RésuméPrunet, Structure de la matière.
- [87] J.D.Lee, Précis de chimie minérale.

[88] PAULINO, A.T., MINASSE, F.A.S., GUILHERME M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki J. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from Wastewaters, *Journal Colloid Interface Science*, (2006), 301, 479-487,

[89] Lespagnol G. Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir des sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de doctorat : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. (2003), pp78.

# Chapitre II

# Partie 01

## L'adsorption

### Introduction :

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans l'effluent industriels ou domestiques [1, 2], l'adsorption est l'une de ces techniques. Elle est considérée comme une technologie plus efficace et la plus prouvée ayant l'application potentielle dans le traitement des eaux usées [3]. Son principe repose de fixation des molécules sur la surface d'un solide support utilisé comme adsorbant [4].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés dans l'application et la valorisation de l'argile pontée qui ouvre de larges perspectives comme agents adsorbants[5], inhibiteurs antibactériens[6] , catalyseurs[6] et en particulier dans le domaine de la dépollution des eaux usées des effluents industriels .

Ce chapitre comprend deux parties : La 1<sup>ère</sup> partie consiste à donner un aperçu sur le phénomène d'adsorption. Les modèles d'équilibre et cinétiques d'adsorption seront aussi présentés, La 2<sup>ème</sup> partie est consacré pour une étude détaillée sur les bactéries et l'effet antibactérien.

#### 1) Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles et aussi .une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface [7], Certains matériaux minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. En outre, la désorption est un autre phénomène qui présente la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

Le solide dans l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat [8].

#### 2) Les étapes d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes : [9, 10]

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide

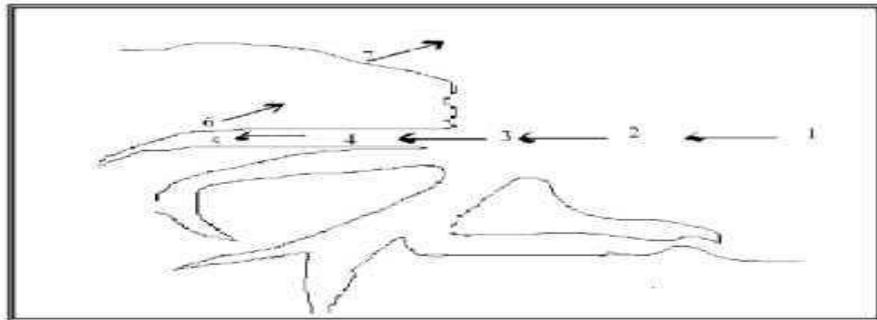
3. Diffusion dans le volume poreux, lente

4. Adsorption en surface, très rapide

5. Diffusion de l'adsorbat en surface.

6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c'est à dire les fonctions qui relient la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide). (figure.1)



**Figure. II. 1 :** Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse.

### 3) Applications de l'adsorption: [11, 12]

\*Élimination des métaux lourds.

\* l'élimination de polluant dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires.

\* le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les gouttes et odeurs résiduelles.

\* purification de divers produits pétroliers.

\*la décoloration des huiles, graisses et cires minérales, végétales ou animales.

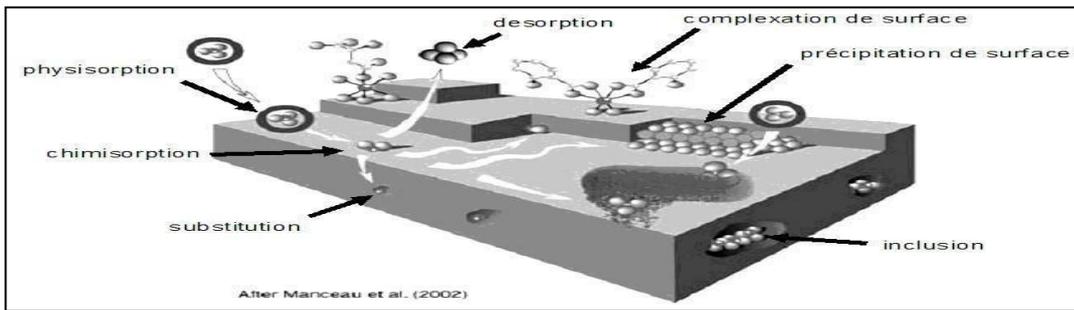
\* La catalyse de contact.

\*La déshumidification et la désodorisation de l'air.

\*La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.

### 4) Les types d'adsorption :

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature.



**Figure .II .2** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [8]

**4.1) Les propriétés de physisorption et chimisorption :**

**Tableau. II. 1 :** principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [13]

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type	Physique (physisorption)	Chimique (chimisorption)
Des interactions électrostatiques	Forces de Van Der Waals.	Ionique ou covalente
Chaleur d'adsorption	Environ 5Kcal/mo	Environ 10Kcal/mol
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre gaz – solide	Physique	Chimique
Spécificité Cristallographique	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
La distance entre les molécules et la surface de solide.	Grande	Petite
la vitesse d'adsorption.	Rapide	Lente
Les énergies de liaison.	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
Prise de saturation	Phénomènes multicouches	Phénomènes monocouches
Nature de adsorbât	La quantité d'adsorbât enlevée dépend davantage de l'adsorbât que sur l'adsorbant	dépend de l'adsorbant et de l'adsorbât

## 5) Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

### 5.1) Surface spécifique : [14]

C'est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbât par unité de masse d'adsorbant; elle comprend la surface externe qui est composée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait qu'en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant. L'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe.

### 5.2) Porosité : [15]

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

### 5.3) PH : [15]

Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides, Le pH a parfois un effet essentiel sur les caractéristiques de l'adsorption, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

### 5.4) Température : [16]

L'adsorption est un processus exothermique et parfois endothermique et son déroulement doit être favorisé soit par l'abaissement ou bien l'augmentation de la température.

### 5.5) Polarité : [15]

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, phénol....etc.) est nécessaire avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Elle est par contre négligeable avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

### 5.6) Nature de l'adsorbat : [17]

La structure chimique des corps influence l'adsorption. Les composés aromatiques s'adsorbent par contre aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone; le groupe hydroxyle abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption.

### 6) Cinétique d'adsorption :

La cinétique chimique est une science qui traite de la manière (mécanisme) et de la vitesse des réactions chimiques.

Deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- ❖ Prédire les facteurs qui peuvent influencer la vitesse : température, pression, concentration, présence d'un catalyseur.....
- ❖ Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires. Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite. A un niveau encore plus fin, on peut s'intéresser au mécanisme d'une réaction élémentaire.

### 6.1) Quelques modèles cinétiques :

Dans ces modèles, différents modèles de recherche cinétique ont été utilisés pour étudier le processus du mécanisme d'adsorption.

#### 6.1.1) Modèle de Lagergren :

Le pseudo-premier ordre dont l'équation est donné par [18, 19]

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Dont :

$q_e$  : la quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_t$  : la quantité du colorant adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_1$  : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

Le pseudo-deuxième ordre dont l'équation de ce modèle est donnée par : [20, 21]

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t) \quad (2)$$

Dont :

$K_2$  : la constante de vitesse pseudo-2<sup>ème</sup> ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$h = K_2 \cdot q_e^2$  : la vitesse initiale de diffusion ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

### 6.1.2) Paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire : [22]

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement. Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules gaz ou liquide.

Le transfert d'une phase liquide vers une phase solide se fait en plusieurs étapes :

- 1)- La diffusion externe qui correspond au transfert des molécules de la phase liquide du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 2)- La diffusion interne qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3)- La diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

Le paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire est donné par l'équation suivante :

$$q_t = K_{\text{int}}^{1/2} + C \quad (3)$$

- $C$  : l'ordonnée à l'origine
- $K_{\text{int}}$  : la constante de vitesse de diffusion intra particulaire.

### 6.1.3) Le modèle de Bangham : [23]

$$\log \log \left( \frac{C_0}{C_0 - q_t \cdot m} \right) = \log \left( \frac{K_0 \cdot m}{2.303 \cdot V} \right) + \alpha \log t \quad (4)$$

Avec :

$C_0$  : La concentration initiale de la solution ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

V : Le volume de la solution (mL)

$q_t$  : La capacité d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

m : La masse de l'adsorbant (mg)

#### 6.1.4) Equation d'Elovich :

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [24], [25]. La forme linéaire de cette équation [26, 27] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (5)$$

Où :

$\alpha$ : le taux d'adsorption initiale en ( $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

$\beta$  : la constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption ( $\text{g.mg}^{-1}$ )

$t=1/(\alpha \cdot \beta)$  en min.

- Dans la littérature, l'adsorption à l'interface liquide/solide est une réaction locale
- Dans les pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, etc.) sont considérés
- La cinétique comprend les trois étapes importantes suivantes, mais ne comprend pas
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion intra-particulaire.
- La réaction d'adsorption (et de désorption) dite réaction de surface.

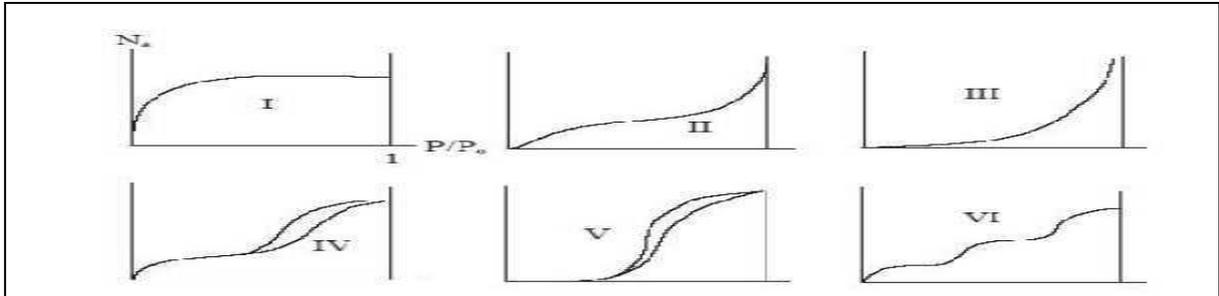
### 7) Isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la concentration du composé adsorbable à l'équilibre ( $Q_e = f(C_e)$ ), à une température donnée. Nous pouvons s'exprimer la quantité adsorbée à l'équilibre dans différentes unités; Nous utilisons essentiellement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse (la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide).

Des chercheurs développent des modèles d'isothermes d'adsorption qui ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET) [28].

La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir.

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.



**Figure. II.3:** Classification des isothermes selon B.E.T

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [28]

- Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.
- Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.
- Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mesopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène

### 7.1) Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Freundlich et de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre.

#### 7.1.1) Modèle de Langmuir : [29]

Les concentrations adsorbées en solution sont liées par la relation :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$ : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

$q_m$ : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

$b$  : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant,
- L'existence de sites définis d'adsorption,
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption),
- L'absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées :

$C_e/q_e = f(C_e)$ , ce qui nous permettra d'accéder aux constantes  $q_m$  et  $b$ .

### 7.1.2) Isotherme de Freundlich :

En 1894 Freundlich [30] a développé un modèle d'une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur  $1/n$  d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K C_e^n \quad (8)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre.

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre.

$k$  : Constante de Freundlich (L/g).

$n$  : Intensité d'adsorption, «  $n$  » est généralement compris entre 0 et 1, pour  $n = 1$ , l'isotherme est linéaire.

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente

$$\mathbf{Lnq_e = LnK + n LnC_e} \quad (9)$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons avoir une droite dans le système de coordonnées  $Lnq_e = f(LnC_e)$ , la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement  $n$  et  $K$ .

## Partie 02

Les bactéries et l'effet antibactérien

**Activité antibactérienne :****1) Définition :**

L'activité antibactérienne est la capacité d'une substance à tuer ou à neutraliser des bactéries [31].

Il existe dans plusieurs spécialisations telles que: médicale et pharmaceutique, physique (rayonnements, T °C) et chimique [32].

En chimie il ya plusieurs agents antibactériens contenant des substances inorganique des atomes ou des ions métalliques tels que l'argent, le cuivre, le fer alcool, iode et le zinc. L'agent antibactérien inorganique est fabriqué par dépôt sans électrode et l'agent antibactérien inorganique est dilué dans des colorants ou dans un agent de fixation de sorte que cet agent antibactérien inorganique puisse pénétrer dans le textile avec les colorants ou l'agent de fixation. Ces derniers ne peuvent pas être utilisés naturellement comme des agents antibactériens il faut que être chargés dans des supports solides tel que, les argiles, les zéolithes pour assurer ou amélioré leur activité antibactérienne.

L'homme a exploité les propriétés naturellement antibactériennes du cuivre depuis les tous premiers âges. Il a été clairement démontré par de nombreuses études scientifiques menées depuis des décennies que le cuivre est capable d'éradiquer les bactéries les plus résistantes, les moisissures et les virus [31].

**Les champignons :****1) Définition :**

Les champignons, aussi appelés 'fungi', sont des micro-organismes eucaryotes d'origine végétale. Ils vivent dans La plupart du temps en ubiquité dans l'environnement et se propagent facilement et par diffusion de spores dans l'air [33].

« champignons » des êtres vivants eucaryote réunissant deux caractéristiques : [34]

- ils ont un mode de vie filamenteux, c'est-à-dire que leur appareil végétatif est composé de filaments, appelés hyphes, l'ensemble des hyphes formant le mycélium ;

-ils se nourrissent par absorbotrophie : ils secrètent dans leur environnement des enzymes digestives qui dégradent la matière organique en nutriments, puis ils absorbent ces nutriments. Les champignons sont non-photosynthétiques, donc hétérotrophes au carbone : ils dépendent d'autres êtres vivants pour leur nutrition carbonée.

**2) Les types des champignons : [33]**

Il en existe plusieurs types, dont les plus connus sont :

\*les levures : candidas, malassezia, cryptococcus...

\* les dermatophytes.

\*les moisissures : aspergillus.

\*autres : pneumocytis jiroveci.

## Les bactéries :

### 1) Définition :

Une bactérie est un micro-organisme unicellulaire (procaryote) de petite taille ( $\mu\text{m}$ ) [35]. Leur forme diffère en fonction de la composition de leur paroi, elles peuvent donc être sphériques (cocci), en bâtonnets (bacilles) ou encore incurvées/spiralées (spirochètes, vibrions)... La composition lipidique (peptidoglycane) de cette paroi permet, grâce à des processus de coloration, d'identifier les bactéries [33]. La taille d'une bactérie varie entre 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Le poids d'une bactérie est d'environ 10-12 mg. Elle contient 70% d'eau.

Rapporté au poids sec, une bactérie est constituée de protéines (55%), de lipides (10%), de lipopolysaccharides (3%), de peptidoglycane (3%), de ribosomes (40%), d'ARN (20%) et d'ADN (3%) [35].

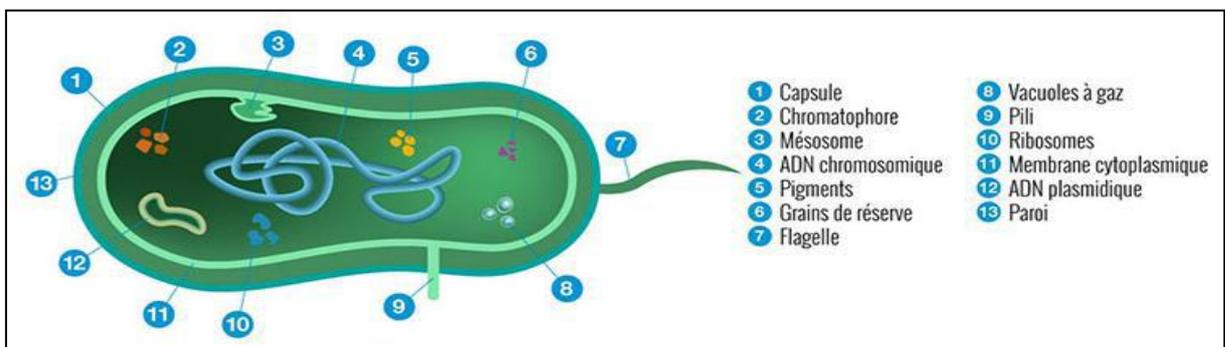


Figure .II.1 : La morphologie bactérienne [35]

### 2) La classification des bactéries :

La classification repose sur une coloration (par C. GRAM en 1884) basée sur la plus ou moins grande perméabilité de la paroi à un solvant et aussi grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère [36].qui,grâce à l'utilisation du violet de gentiane et d'alcool, différencie les bactéries à Gram positif (de couleur violet, paroi riche en peptidoglycane) des bactéries à Gram négatif (de couleur rose, paroi pauvre en

peptidoglycane). Cependant, d'autres colorations existent comme celle de Ziehl-Neelsen utilisée pour les mycobactéries, des bacilles acido-alcool-résistants (BAAR) insensibles à la coloration de Gram. Il existe deux grandes classes de bactéries parmi eux: les bactéries à Gram positif(+) et les bactéries à Gram négatif(-) [33].

### 2.1) Gram négatif: (de couleur rose, paroi pauvre en peptidoglycane) : [37, 38]

Elles possèdent une paroi qui donne à la cellule sa forme. Cette paroi est formée d'une couche de peptidoglycane comprise entre la membrane externe et la membrane cytoplasmique. Généralement, la paroi des bactéries Gram négatif a une épaisseur comprise entre 15 et 20 nm.

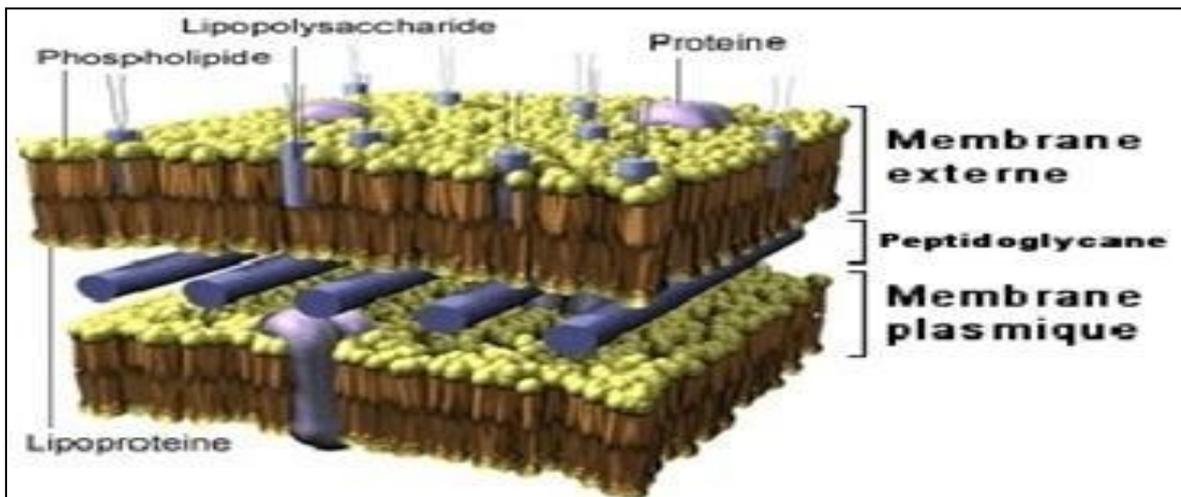


Figure. II.2 : Paroi bactéries à Gram négatif [37]

### 2.2) Gram positif : (de couleur violet, paroi riche en peptidoglycane) :

Moins nombreuses que les GRAM négatif une structure s'organisant en trois couches : la couche de peptidoglycane composant la paroi cellulaire, l'espace periplasmique et la membrane plasmique [37, 38] Elles sont très variées sur le plan morphologique, physiologique et écologique.

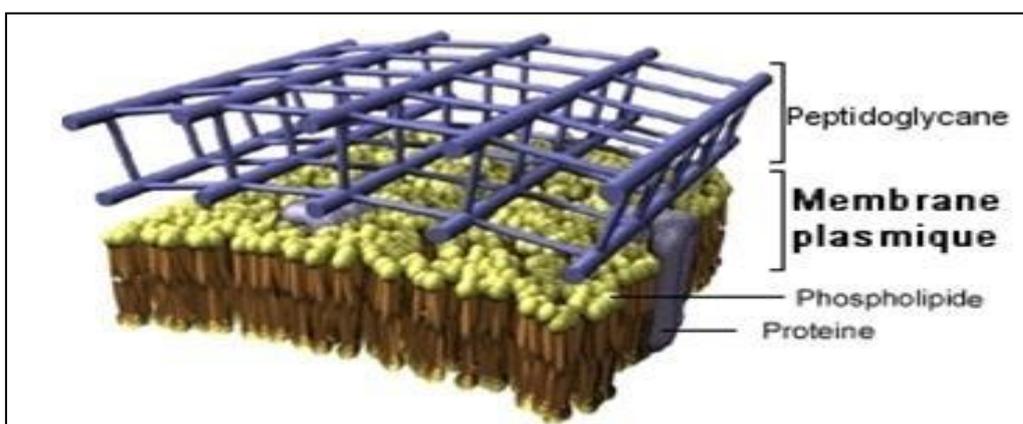


Figure .II.3 : Paroi bactéries à Gram positif [38]

3) Les Différentes bactéries:[39]

Tableau. II.1.Représentation de quelques bactéries

	Aerobie	Anaerobie
<b>Cocci Gram + (CG+)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Staphylococcus (en amas)</li> <li>- S. aureus</li> <li>- S. à coagulas négative (epidermidis, saprophyticus)</li> <li>-Streptococcus (en chaînette)</li> <li>- S. pneumoniae = pneumocoque</li> <li>- S. pyogène (groupe A)</li> <li>- S. agalactiae (groupe B)</li> <li>- S. non groupable</li> <li>- Enterococcus</li> <li>- E. faecalis</li> <li>- E. faecium</li> </ul>	Peptostreptococcus. Spp
<b>Cocci gram – (CG-)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Neisseria</li> <li>- N. meningitidis = méningocoque</li> <li>- N. gonorrhoeae = gonocoque</li> <li>-Autres</li> <li>- Branhamella catarrhali</li> </ul>	Veillonela sp
<b>Bacille Gram + (BG+)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Listeria monocytogenes</li> <li>- Corynebacterium diphteriae = diphtérie</li> <li>- Bacillus cereus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Clostridium</li> <li>- C. difficile</li> <li>- C. tetani = tétanos</li> <li>- C. botuli = botulisme</li> <li>- C. perfringens</li> </ul>
<b>Bacille Gram - (BG- ou BGN)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entérobactéries</li> <li>- Escherichia coli</li> <li>- Salmonella</li> <li>- Shigella</li> <li>- Proteus mirabilis</li> <li>- Klebsiella</li> <li>- Yersinia</li> <li>- Autres</li> <li>- Pseudomonas</li> <li>- Legionella</li> <li>- Brucella, Pasteurella, Bordotella</li> <li>- Campylobacter et Helicobacter</li> <li>- Gardnerella vaginalis</li> <li>- Groupe HACEK</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-bactéroïde</li> <li>- prevotella</li> <li>- fusobacterium</li> </ul>

4) La relation entre les bactéries et les champignons et l'adsorption :

4.1) Les bactéries : [40]

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui est une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption.

#### 4.2) Les champignons :

L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu de différents constituants [41]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (fonction carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de la biosorption des métaux [42]. Les biosorptions présentent des caractéristiques très intéressantes ne produisent pas des boues chimiques à faibles coûts et la rapidité d'adsorption.

#### **Conclusion:**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique plus détaillée sur le phénomène d'adsorption, les bactéries, l'effet antibactérien.

L'objectif principal de cette étude consiste à la valorisation de l'argile pontée utilisée comme agents adsorbants pour la dépollution des eaux usées des effluents industriels et comme un inhibiteur antibactérien. De ce fait les chapitres suivants sont dédiés à une partie expérimentale qui présentera le protocole expérimental pour l'élaboration l'argile pontée comme la diffraction des rayons X(XRD), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et l'analyse texturale (BET). En deuxième partie de ce chapitre, nous les protocoles expérimentaux utilisés pour l'adsorption de colorant et les métaux lourds ainsi que l'activité bactérienne

**References:**

- [1] I. KUMAKIRI, J. HOKSTAD, T.A. PETERS, and al. Oxidation of aromatic components in water and seawater by a catalytic membrane process, *J. Petrol. Sci. Eng.* (2011), 79, p 37–44.
- [2] JIANXI. Z, TONG. W, RUNLIANG. Z, FCI. G, JINGMING. W, PENG. Y, HONGPING. H. Novel polymer/surfactant modified montmorillonite hybrids and the implications for the treatment of hydrophobic organic compounds in wastewaters. *Appl Clay Sci* (2011), 51, p 317–322.
- [3] JAYARAMA REDDY. S. (ed.) *Analytical techniques in Monitoring the Environment*. Tirupathi, India, Student Offset Printers. (2000).
- [4] M. TERMOUL. Préparation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption du bleu du méthylène, phénole et 4-chlophenol, mémoire de magister, Mostaganem (2006).
- [5] YACINE .B. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. L'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis. Thèse de doctorat. 2016.
- [6] NADIA.S . Contribution à l'étude minéralogique et Rhéologique de deux échantillons provenant du sud Algérien.(OUED SOUF-BISKRA), (2014), p1,95.
- [7] R. PAPIN. technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J2731 ».
- [8] THOMAS.D, MOSTAFA. B, BRUNO. B, TIKOU. B ET MAMERT .M « Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels », *VertigoO - la revue électronique en sciences de l'environnement*, | septembre 2006, mis en ligne le 08 septembre 2006, consulté le 03 mai 2019. Volume 7 Numéro 2.
- [9] CHITOURE S.E. "Chimie des surfaces introduction à la catalyse" ,2eme adition, "Chimie physique des phénomènes de surface". (1981).
- [10] HUCHON R. "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteurs pilote". Université Claude Bernard – Lyon. Thèse de doctorat; (2006)
- [11] LARBI .K et DJILALI.Y .étude de l'adsorption de la safranine et le verte malachite par une plante saharienne, Mostaganem, mémoire du fin d'étude 2003-2004.
- [12] J. REUNGOAT. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithe et oxydation par l'ozone, application au traitement d'effluents aqueux industriels, thèse de doctorat, université Toulouse.

- [13] A. HAMOUCHE. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels; Boumerdes. thèse de Doctorat (2013)
- [14] E. ERRAIS, réactivité de surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, université de Strasbourg, thèse de doctorat (2011).
- [15] S. BENDOU Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Université de BOUMERDES, thèse de doctorat (2009).
- [16] K. CHARRADI, Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxyles doubles lamellaires, thèse de doctorat, université Carthage, Grenoble.
- [17] MDEBACQ .Operation technique- transfert de matière.(2019)
- [18] HWABAEEK. M, OLAKITAN.C, IJAGBEMI, S-J, DONG. S. Removal of Malachite Green from aqueous solution using Degreased coffee bean. J. Hazard. Mater. (2010), p. 820-826. 176.
- [19] ONAL.Y. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green on to activated carbon. J. Hazard. Mater. (2007), p. 194-203. 146 (1-2).
- [20] BENNANIKARIM. A, MOUNIR. B, HACHKAR.M, BAKASSE. M, YAACOUBI. A. Adsorption of Malachite Green dye onto raw Moroccan clay in batch and dynamic system. J. Enviro.Const.Civi.Eng.2, 2011, 544-550
- [21] MANA. M, OUALI. M.S, DEMENORVAL, L.C. Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. J. Colloi. Inter. Science. (2007), 307, p. 9-16.
- [22] HAMEED. B.H, EL-KHAIARY. M.I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, J. Hazard. Mater. 159, p.574-579.
- [23] AYYAPPAN.R, CARMALIN SOPHIA. A, SWAMINATHAN. K, SANDHYA. S. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. J. Proc. Biochem. (2005), 40, p.1293-1299.
- [24] CHUN-WAI.W, JOHN. P.B, GUOHUA. C,GORDON. M. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. J. Enviro. Chem. Eng. (2014), 2, p. 689-707.
- [25] SUSHANTA. D, ARJUN. M, KRIVESHINI. P. Impact of process parameters on removal of congo red by graphene oxide from aqueous solution. J. Enviro. Chem. Eng. (2014), 2, p. 260-272
- [26] QIUJU. D, JIANKUN. S, YANHUI. L, XIAOXIA. Y, XIAOXIA, W, ZONGHUA.W,LINHUA. X. Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene

oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles. J. Chem.Eng. (2014), 245, p. 99-106.

[27] GRUNENWALD. A, KEYSER. C, SAUTEREAU. A.M, CRUBEZY. E, LUDES. B, DROUET. C. Adsorption of DNA on biomimetic apatites : Toward the understanding of the role of bone and tooth mineral on the preservation of ancient DNA. J. Applie. Clay.Science. (2014), 292, p. 867-875.

[28] BRUNAUER.S, EMMET.P.H and TELLER.E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. (1938), 60, 309-319.

[29] LANGMUIR.L .The adsorption of gass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. (1918), 40, 1361-1403.

[30] FREUNDLICH. H. Colloid and capillary chemistry. Methuem. London. (1926).

[31] Centre d'information de cuivre, laitons et alliage Propriétés antibactériennes du cuivre – Questions/Réponses 2010.

[32]ACADEMIE DE ROUEN documents de travail-Lycée Senghar –Evreux-  
<http://.spip.ac-rouen.fr>.

[33] OLIVIER Cours IFSI - Infectiologie et hygiène : Les micro-organismes pathogènes 15.09.16

[34] LAURE SCHNEIDER-M. Qu'est-ce que- un champignon le 28.03.19

[35] MEYER. A, DEIANA. J, ET BERNARD. A. Cours de microbiologie générale avec problèmes et exercices corrigés. Wolters Kluwer, France.2004.

[36] H. Gram, Ueber. C die isolirte Farbung der Schizomyceten in Schnitt- und Trockenpreparaten. Fortschritte der Medcin; (1884).2, 185-189.

[37] Russell, A. D, Plasmids and bacterial resistance to biocides. Journal Applied Microbiology, (1997) 83, 155.

[38] Hancock, R. E. W. resistance mechanisms in pseudomonas aeruginosa and other nonfermentative gram-negative bacteria. Clinical Infectious Diseases, (1998), 27, 93-99.

[39] ECNPILLY, ITEM Une Fiche MedG réalisée sans plan prédéfini créée le 18 novembre (2019).

[40] MULLEN, M. D. WOLF, D.C. FERRIS, F.G. Beveridge, T.J. Flemming, C.A., Bailey, G.W. Bacterial sorption of heavy metals, Applied and Environmental Microbiology, (1989), 55, 3143-3149.

[41] BRIERLEY,C. L. Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters, Journal Geomicrobiol. (1991), 8, 201-223.

[42] GUIBAL, E. ROULPH, Ch. Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux :

Application au traitement d'effluents faiblement chargés, Journal Français d'Hydrologie, (1990), 21, 229-240.

# Etude expérimental

# Chapitre III

Matériaux et Méthodes de Caractérisation

**Introduction :**

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques de caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser les argiles avant et après modification (pontage).

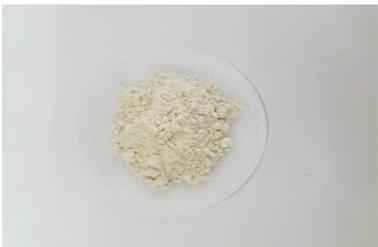
En premier lieu, nous présenterons les différents modes opératoires suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans notre travail. Et puis nous décrirons les différentes techniques d'analyse pour la caractérisation des argiles avant et après traitement : DRX, IR et BET.

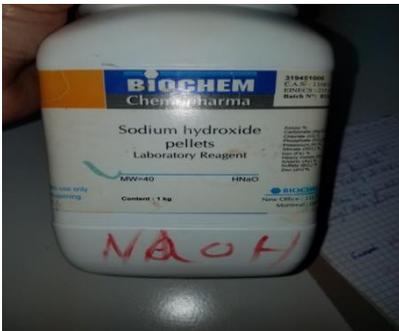
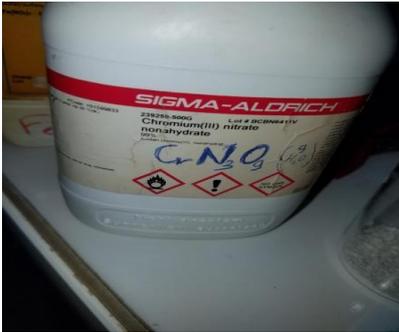
Nous décrirons ainsi le protocole expérimental pour l'étude de l'adsorption des colorants puis les métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) sur notre argile pontée au fer que ainsi l'effet de cette dernière sur les bactéries.

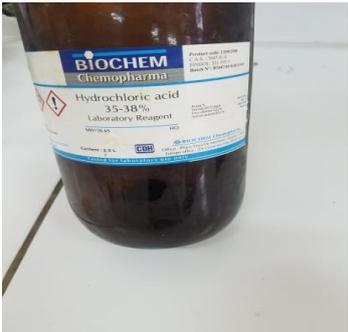
**1) Réactifs et produits utilisés :**

Les réactifs et solvants utilisés dans les différents tests expérimentaux, sont récapitulés dans le tableau suivant ;

**Tableau.III.1:** Récapitulatif des produits et réactifs utilisés.

Produit	Fournisseur	La formule brute
La bentonite	 Gisement de Roussel, Hammam Boughara	$(\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Al}_{4-x} \text{Mg}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$

<p>Vert malachite</p>	 <p>Biochem</p>	<p><math>C_{23}H_{25}ClN_2</math>(M=927.02g/mol)</p>
<p>Sulfate de cuivre</p>		<p><math>CuSO_4</math>(M=249.69g/mol)</p>
<p>Nitrate de Fer</p>	 <p>Norma pur Prolabo</p>	<p><math>Fe(NO_3)_3 \cdot (9H_2O)</math>(M=404g/mol)</p>
<p>Hydroxyde de sodium</p>	 <p>Reidel-de haen Reidel-de haenAG.D-3016 Seelze 1</p>	<p><math>NaOH</math>(M=40g/mol)</p>
<p>Nitrate de Chrome.</p>		<p><math>CrN_3O_9(9H_2O)</math>(M=400.15g/mol)</p>

<p>L'eau distillée</p>		<p>H<sub>2</sub>O</p>
<p>Acide chloridrique</p>	 <p>Reidel-de haen Reidel-de haenAG.D-3016 Seelze 107104</p>	<p>HCL (M=36.45g/mol)</p>
<p>L'eau Oxygénée</p>		<p>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> M=32 g/mol</p>
<p>Nitrate d'argent</p>	<p>Riedel –de hean</p>	<p>AgNO<sub>3</sub> M=169.87 g/mol</p>
<p>Chlorure de sodium</p>	<p>Verduget.bv.hollandp.o</p>	<p>NaCl(M=58.44g/mol)</p>

## 2) Préparation de l'argile :

La bentonite utilisée provient du gisement de Roussel, Hammam Boughara (Maghnia situé à l'ouest d'Algérie). Elle est commercialisée par la société Bental, filiale du groupe ENOF, sous le nom de « bentonite de forage ». Cette argile naturelle est bien caractérisée dans la littérature, elle est « sodique » et riche en montmorillonite. Dans ce travail nous

avons fait un traitement chimique (purification et homoionisation sodique) et un pontage à base de Fe.

### 3) Préparation de la bentonite sodée :

#### 3.1) Sédimentation de l'argile :

Le processus de sédimentation des particules argileuses en suspension dans l'eau permet les séparer. Néanmoins ce processus est perturbé par la présence d'impuretés de diverses natures, la phase liquide (l'eau est polaire) par la floculation. La sédimentation des particules argileuses fines nécessite beaucoup de temps. La centrifugation permet d'accélérer le processus.

Des prises de 250 g de bentonite brute sont lavées, placés dans une bonbonne de verre totalement dans 4 litres d'eau distillée par agitation magnétique moyenne (250 tr/min) pendant 24 heures a température ambiante. Ensuite, la solution est laissée pour la précipitation, les particules de diamètres  $> 2\mu\text{m}$  se trouvent de 10 cm de profondeur; celles de tailles inférieures restent en suspend dans le filtrat.

Après la décantation, la partie surnageant est filtrée dans des tubes par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 min. Nous obtenons une pâte argileuse au fond de chaque tube. Cette argile, humide, est séchée dans une étuve à 65 °C. Le produit obtenu est broyé, tamisé et stocké.

#### 3.2) Epuration chimique de l'argile :

Si le traitement physique, ci-dessus, permet d'obtenir des particules fines d'argile ; le traitement chimique est impératif pour éliminer les impuretés qu'elle contient. En effet, la bentonite séchée contient divers composés amorphes (oxydes, hydroxydes, des minéraux alumineux ou ferrique, organiques, ...)

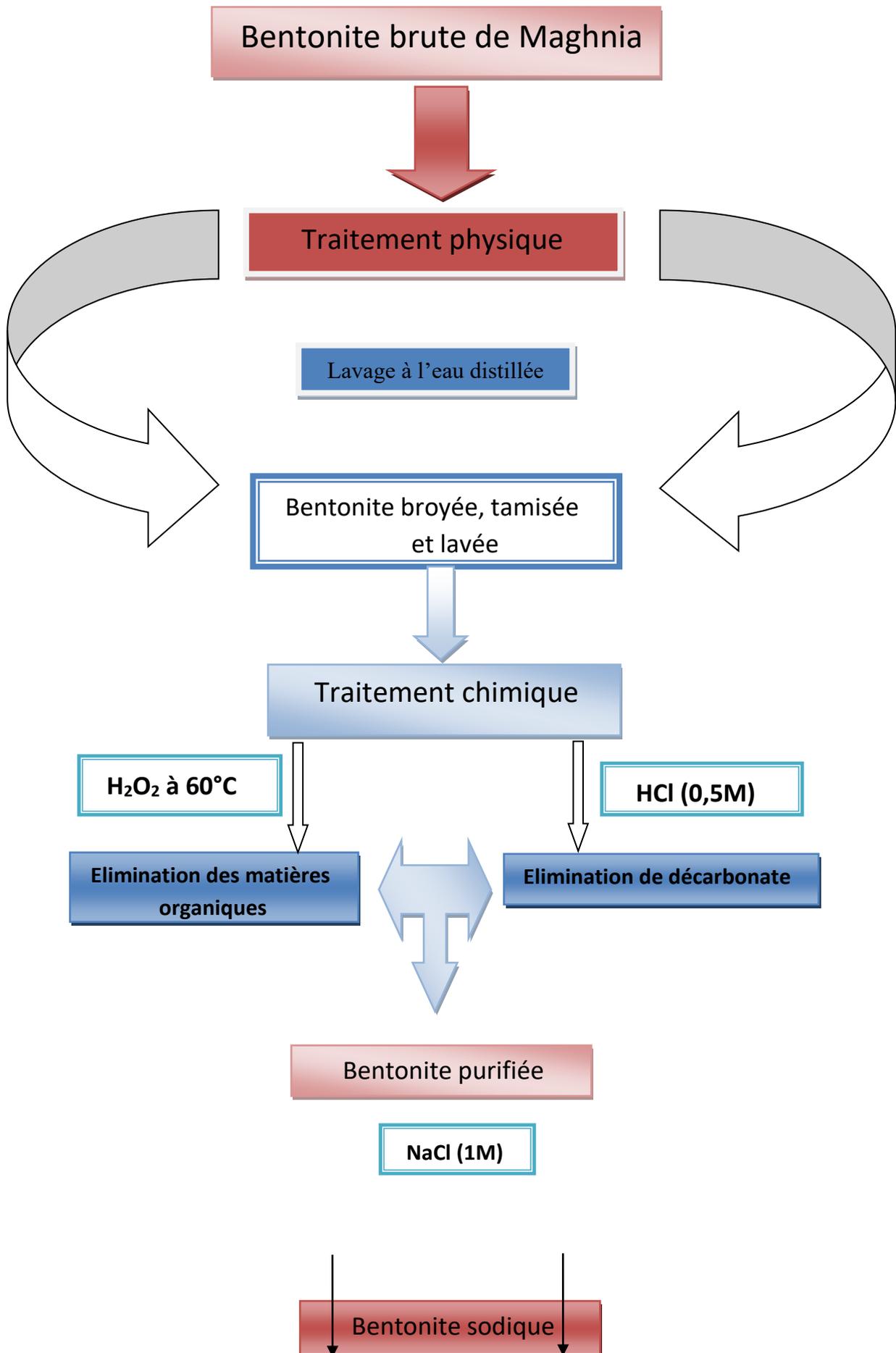
10 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 500 ml de HCl 0.5 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures.

L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée avec l'eau distillé plusieurs fois jusqu'à la disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent  $\text{AgNO}_3$ . Ce produit obtenu est séché 70 C<sup>0</sup> pendant 30 min.

Afin d'éliminer la matière organique nous avons dispersé 10 g d'argile séchée dans 500 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration 0,1 M et mis sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Puis, un lavage de plusieurs fois afin d'éliminer de toute trace de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et HCl.

**3.3) Saturation avec NaCl :**

La saturation par du sodium est effectuée pour assurer une homogénéisation de l'argile. Cette opération se fait par la mise en solution une masse d'argile purifiée dans un becher volume de 100 mL NaCl (0.1M) pendant 2H. Plusieurs lavage avec l'eau distillée sont nécessaires pour éliminer l'excès de chlorures (test au AgNO<sub>3</sub>). Le produit obtenu est broyé, tamisé, stocké et noté AS.



**Figure. III .1 :** Schéma du procédé pour l'obtention d'une argile sodique

#### 4) Préparation des argiles pontées

Dans cette partie, nous avons synthétisé une solution pontante à base de Fe (III). Dans cette opération nous utilisons la procédure de titrage qui consiste à titrer une solution de sel métallique de nitrate ferrique ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) par une solution basique d'hydroxyde de sodium NaOH. Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution pontante est réalisée par agitation rapide pour éviter la sursaturation locale de la solution, qui peut provoquer la formation du précipité de l'oxyde de fer ( $\text{FeO}_2$ ).

Pour la modification des bentonites par le fer, le protocole suivant a été adapté :

- Dans un cristallisateur on met un thermomètre et un ballon de 500 ml , on agite 5 g de bentonite sodifiée et 250 ml d'eau distillée sous agitation jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).
- en titrant une solution de nitrate ferrique ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , (NormapurProlabo) par une solution basique (NaOHp.a.- Fluka) selon les conditions présentées dans le Tableau III ci-dessus

Le titrage est effectué avec un débit discontinu de  $0,6 \text{ mL} \cdot \text{mn}^{-1}$ . Toutes les solutions "PCBF" préparées sont mises dans des flacons sombres à l'obscurité [1].



**Figure. III.2.** Argile pontée au Fer

**Tableau.III.2:** Caractéristiques des solutions pontantes préparées

Solutions pontantes	PCBF
Symbole	$Fe_x(OH)_y$
Rapport molaire	OH/Fe = 2
Concentration finale $[Me]_f$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,2
Temps de vieillissement (heures ou jours)	10 j

### 5) Complexes inorgano-montmorillonites (CIM) :

L'intercalation de la bentonite sodée par des polycations métalliques a pour but, non seulement, élargir davantage leurs distances basales  $d(001)$ , mais aussi, de créer des pores dans le plan (a, b) de ce matériau.

Des suspensions de AS initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte (1 mL.min<sup>-1</sup>) par la solution pontant (PCBC) sous agitation rapide et permanente. A la fin de la titration, nous laissons les bentonites en contact avec les polycations métalliques  $Fe_x(OH)_y$  pendant environ 24 heures dans le but d'assurer une bonne insertion.

Le complexe (AF) est séché après plusieurs lavages à l'eau et filtration sous vide dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

### 6) Méthodes de caractérisation de l'argile pontée :

#### 6.1) Diffraction des Rayons X (DRX) : [2]

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la minéralogie des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques.

**Le principe :**

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires  $d_{hkl}$ , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Où :

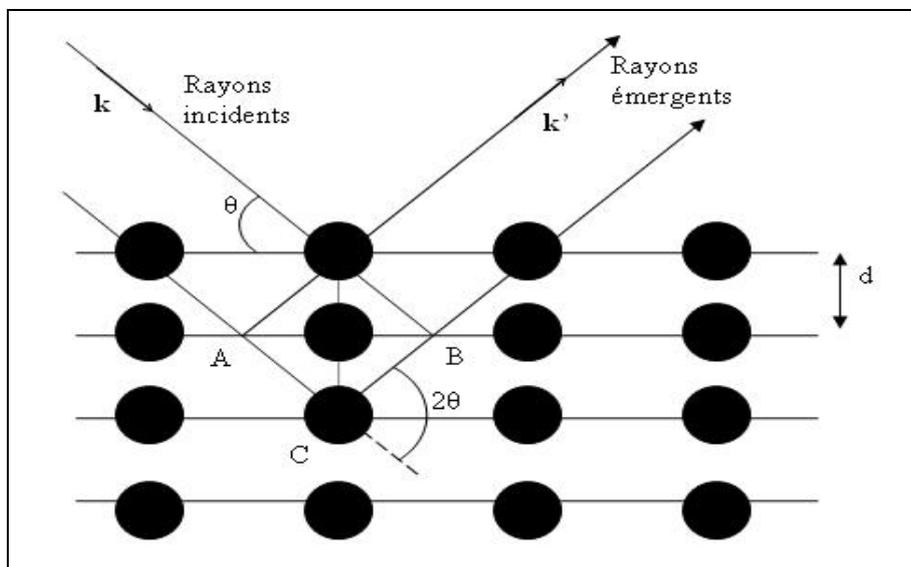
$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$n$ : est l'ordre de la diffraction (nombre entier).

$d$  : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par

les indices de Miller  $h, k, l$

$\theta$  : Angle de diffraction ( $^\circ$ ).



**Figure. III .3 :** Principe de la loi de Wulff-Bragg.

**Appareillage :**

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre X'PERT Pro Philips Analytical (Figure.3) fonctionnant à la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,5418$ ) sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. La durée d'exposition est de 10 min ou 20 min.



**Figure. III .4:** Appareil de Diffraction des Rayons X. modèle X'PERT Pro Philips Analytical

### 6.2) Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire qui fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [3, 4]. Cette technique permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou intercalées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental [5].

Le domaine d'énergie de vibration des molécules appartient au domaine d'infrarouge entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Il existe différents type de déformation des liaisons à l'état solide, gaz et liquide, pour les molécules possédantes minimum 3 atomes, voici les principaux :

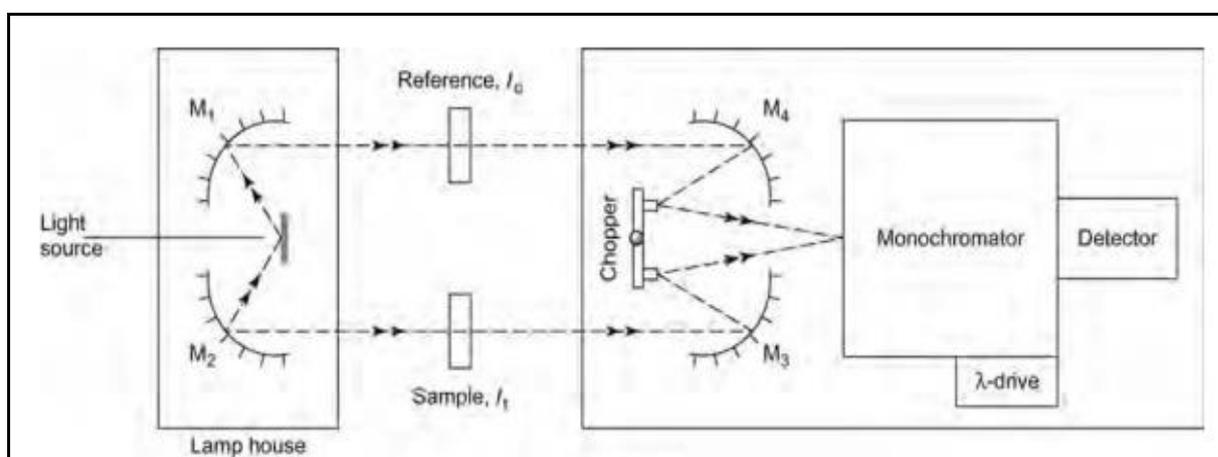
- **Étirement symétrique** : les deux atomes "extérieurs" s'éloignent et se rapprochent simultanément de l'atome central.
- **Étirement asymétrique** : quand l'un des atomes "extérieurs" se rapproche, l'autre s'éloigne de l'atome central.

- **Cisaillement** : les atomes "extérieurs" se rapprochent et s'éloignent l'un de l'autre dans le plan de la molécule.
- **Torsion** : un des atomes "extérieurs" se déplace d'avant en arrière du plan de la molécule, tandis que l'autre effectue le chemin inverse.

Cette technique utilise principalement les énergies vibrationnelles. L'absorption infrarouge par la molécule met en jeu deux types de vibration : [6, 7]

- vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison A- B, notée  $\nu_{AB}$
- vibration de déformation (ou flexion) correspondant à la variation d'un angle de valence, notée  $\delta_{AB}$ .

Ces vibrations peuvent en grande partie s'interpréter dans le cadre de la mécanique classique en faisant appel au modèle simple de l'oscillateur harmonique.



**Figure. III .5** représentation schématique d'un spectrophotomètre infrarouge

#### Appareillage :

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, Modèle Frontier/Multiscope sur une gamme de 350 à 7800  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 0.4  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure . III .6** Spectromètre infrarouge (IR)

Le spectre est alors enregistré directement sur imprimante grâce à une interface permettant la transformation du signal optique.

### 6.3) MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE BET : [8]

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) est estimée la surface spécifique des argiles et aussi l'adsorption physique de gaz. La caractérisation d'un matériau désigne la détermination expérimentale de la surface spécifique.

Basée sur l'adsorption et désorption d'une quantité bien précise de gaz inerte ( $N_2$ ) à une température donnée sur le solide. La mesure se fait alors point par point de sorte à avoir une isotherme à la fin d'adsorption et désorption. Cette dernière ayant une forme spécifique est caractéristique de la taille des pores.

les travaux de Brunauer, Emmett, et Teller par la collaboration de la théorie de Langmuir ont découvert une méthode dont nous pouvons savoir la surface spécifique d'un matériau par la physisorption de l'azote à sa température de liquéfaction (77 K), surnommée par l'abréviation de leur noms est dit BET .

Cette méthode de la transformée de BET basée sur les hypothèses suivantes :

- ✓ la surface est homogène d'un point de vue énergétique.
- ✓ les liaisons latérales sont nulles dans la couche adsorbée.
- ✓ la surface peut être recouverte, pour une pression d'équilibre P de 0, 1, 2,... ...i
- ✓ couches.
- ✓ les valeurs des énergies molaires d'adsorption à partir de la deuxième couche sont égales à l'énergie molaire de liquéfaction EL [ $E_n = E_{n+1} = EL$ ].

**Appareillage :**

La détermination de la surface spécifique, du volume poreux et le diamètre des pores des argiles, par la méthode B.E.T, ont été réalisés à l'aide d'un appareil Micromeritics modèle 2100E et calculés par l'isotherme d'adsorption/désorption de gaz inerte d'azote à température 77 °K dans les conditions standards de température et de pression).

#### Détermination de la surface spécifique, du volume poreux et le diamètre des pores :

Cette adsorption physique de l'azote sur un solide est donnée par l'équation linéaire suivante :

$$P / [V (P - P_0)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0 \quad (2)$$

$P$  : est la pression d'équilibre de l'adsorbat (mm Hg)

$P_0$  : la pression de saturation à la température de l'adsorption (mm Hg)

$C$  : une constante

$V$  : le volume du gaz adsorbé à 273 K° et 1atm (cm<sup>3</sup>/g)

Les valeurs de  $C$  et  $V_m$  sont obtenues à partir de la pente de la droite de son ordonnée à l'origine.

Si le volume  $V_m$  est connu nous pouvons obtenir la surface totale par la relation suivante :

$$S_{tot} = V_{ads} \cdot N_a A / M_{N_2} \quad (3)$$

Tel que :

- $S_{tot}$  : la surface totale.
- $V_{ads}$  : le volume adsorbé.
- $N_a$  : le nombre d'avogadro.
- $A$  : la surface de section.
- $M_{N_2}$  : la masse molaire d'azote.

Nous pouvons calculer la surface BET et le diamètre de pore par les relations suivantes :

$$S_{BET} = S_{tot} / m_{ech} \quad (4)$$

Tel que :

- ✓  $S_{BET}$  : la surface BET.
- ✓  $S_{tot}$  : la surface totale.
- ✓  $m_{ech}$  : la masse de l'échantillon.

$$D_P = C \cdot d_{100} \left( \frac{\rho \cdot V_{més0}}{1 + \rho \cdot V_{més0}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Tel que :

$D_p$  = diamètre des pores.

$V_{\text{mésop}}$  = Volume mésoporeux primaire.

$\rho$  = densité des parois des pores ( $2.2\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  pour les matériaux siliciques).

$d_{100}$  = distance interreticulaire.

$C$  = constante qui dépend de la géométrie des pores, égale à 1.213 pour une géométrie cylindrique.

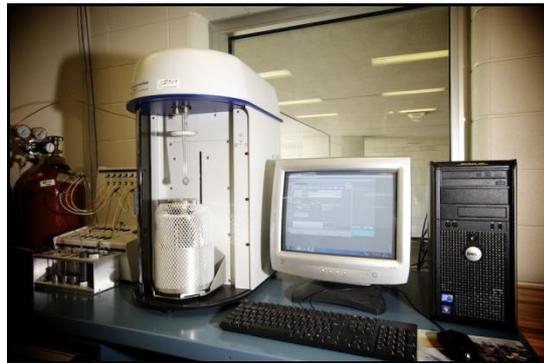


Figure III.7. Analyseur de surface spécifique

#### 6.4) FLUORESCENCE PAR RAYON X (FRX) :

La fluorescence X c'est une technique applicable pour l'analyse chimique des substances, qui permet quantifier la composition des éléments et aussi les traces métalliques dans les matériaux qui permet de détecter, d'identifier et de quantifier la composition des molécules pour mesurer leur concentration massique des substances. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X [9].

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition chimique des échantillons, à partir des résultats, on peut en identifier la composition chimique et élémentaire de la matière, c'est-à-dire les concentrations pondérales en éléments. Les mesures FRX ont été obtenues utilisant une longueur d'ondes séquentielle automatique le spectromètre de fluorescence X dispersif PW 2400 (Philips)



**Figure III.8.** Appareille de (XRF)

## 7) Applications à l'adsorption

Cette partie présente l'étude de l'adsorption du Vert de Malachite (VM) et des cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) choisis comme polluants à partir des solutions synthétiques, sur la bentonite pontée au fer (AF).

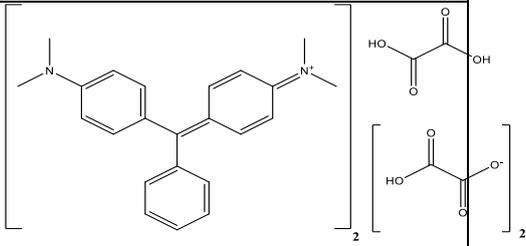
### 7.1) Choix de l'adsorbât (VM, $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ ) :

Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbât (Argile/Colorant) et (Argile/Colorant/métal). Nous avons choisi pour ce but, le Vert de malachite qui est une molécule référence des polluants de taille moyenne de part, le nombre important d'étude de son adsorption sur les solides. L'élimination des colorants organiques en particulier le Vert de Malachite (VM) par des argiles à été étudié par plusieurs auteurs [10]. Ils ont montré que les argiles présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des formes hétéroaromatiques cationiques. Par la suite, nous avons réutilisée et valoriser cette argile pontée pour l'adsorption des cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) après la rétention du colorant VM.

Le Vert de Malachite VM ou vert d'aniline, ou vert de diamant B, connu aussi sous le nom de Chlorure De N-(((Diméthylamino)-4 Phényl)Phénylméthylène)-4 Cyclohexadiène-2,5 Ylidène-1) N-Méthyl Methanaminium, est un composé organique de formule chimique brute  $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{N}_{12}$ , qui appartient à la famille des triphénylméthanes [10]. Il a une masse molaire de 927.01 g/mole et une solubilité est de 110 g/l  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau à 24°C. Les

caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 03).

**Tableau.III.3 :** Les caractéristiques physico-chimiques du colorant de Vert de Malachite [11]

Nom	Vert de Malachite (oxalate)
Structure Chimique	
Formule Chimique	$C_{52}H_{54}O_4N_{12}$
Famille	Triphénylméthanes
Masse moléculaire g/mol	927.01
pKa	10
$\lambda_{max}$ (nm)	617

L'impact sur la santé des cations métalliques dépend de leur espèce chimique, de leur concentration, de leur biodisponibilité et de leur passage dans les chaînes alimentaires. A très faible dose, le cuivre et le fer sont des oligo-éléments bien connus et essentiels à l'organisme. Cependant, ils peuvent également être toxiques et n'ont aucune fonction biologique. Mais même indispensables, ils peuvent s'avérer toxiques à forte concentration; mais leur toxicité ne dépend pas seulement de cette concentration, elle est aussi fonction de leur spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle ils sont présents dans notre environnement.

## 7.2) Procédure expérimentale d'adsorption du colorant (VM)

Le but de notre étude consiste à déterminer certains paramètres influençant l'adsorption tels que : l'effet du temps de contact (0-120 min), pH (3-8), température (20-40 °C), masse d'adsorbant (10 mg/L), concentration en VM (27,81 mg/L) sur la rétention de l'argile pontée (AF). Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant VM sur AF, les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, le

modèle d'Elovich et la diffusion intra-particules ont été utilisés dans cette présente étude.

La concentration résiduelle du colorant est déterminé à partir de l'absorbance (A) déterminée par UV-Visible spectrophotométrie en utilisant spectrophotomètre (model Lamda 45) de marque Perkin-Elmer, à  $\lambda = 617$  nm.

Le pourcentage de la décoloration R(%) et la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g) du VM ont été calculés en utilisant les équations suivantes, respectivement:

$$\% \text{ adsorption} = \frac{(C_i - C_{eq})100}{C_i} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad (7)$$

Où  $C_i$  est la concentration initiale du polluant (mg/L),  $C_{eq}$  est la concentration d'adsorbât (VM) à l'équilibre (mg/L),  $m$  est la masse d'adsorbant exprimée en g,  $V$  est le volume d'adsorbât (L),  $X$  est le nombre de grammes du colorant adsorbé (mg).

### 7.3) Procédure expérimentale d'adsorption des cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ )

Afin de déterminer les meilleures conditions de d'adsorption des cations métalliques  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  par cette argile pontée, notre étude a porté sur l'influence et l'optimisation de quelques paramètres suivants : temps de contact (30 min) ; masse d'adsorbant (1 g/L), pH (5), température (25 °C), concentration initiale en adsorbât  $10^{-2}$  M et  $10^{-3}$  M pour  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Le pourcentage de l'élimination R(%) et la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g) de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ont été déterminés au-dessus dans le paragraphe précédent.

### 7.4) Etablissement de la courbe d'étalonnage (VM, $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ )

Avant d'entamer l'étude cinétique du colorant (VM) et les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ), il est nécessaire de déterminer ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale et nous avons vérifié la validité de la loi de Beer-Lamber pour le domaine de concentration étudiée.

## 8) Vert de Malachite

Une concentration de  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/L d'une solution fille préparée par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 0.13g/L et a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) de ce colorant.

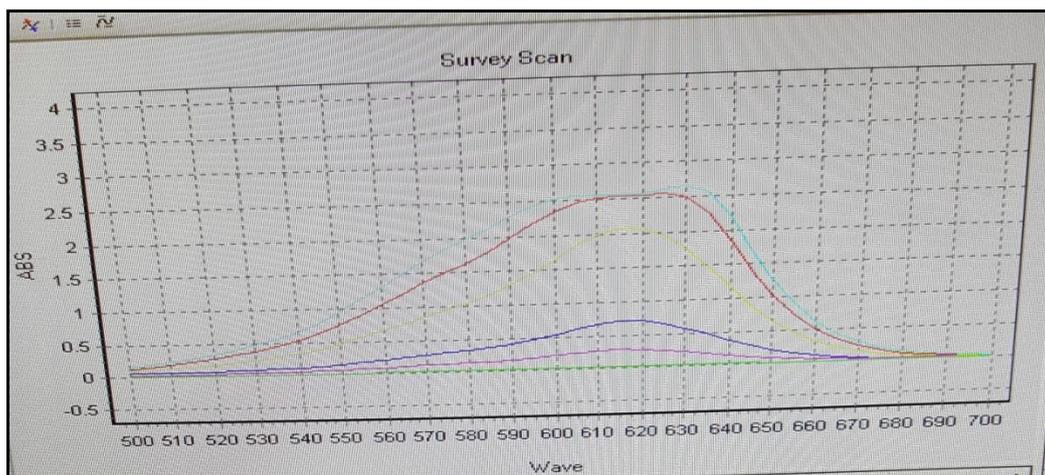


Figure. III .9 Détermination de  $\lambda_{\max}$  de Vert de Malachite

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée.

Pour cela, nous avons mesuré, à la longueur d'onde maximale ( $\lambda=620\text{nm}$ ), les absorbances des échantillons de solutions du colorant de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (100mg/L). La courbe obtenue est montrée sur la figure IV.3.

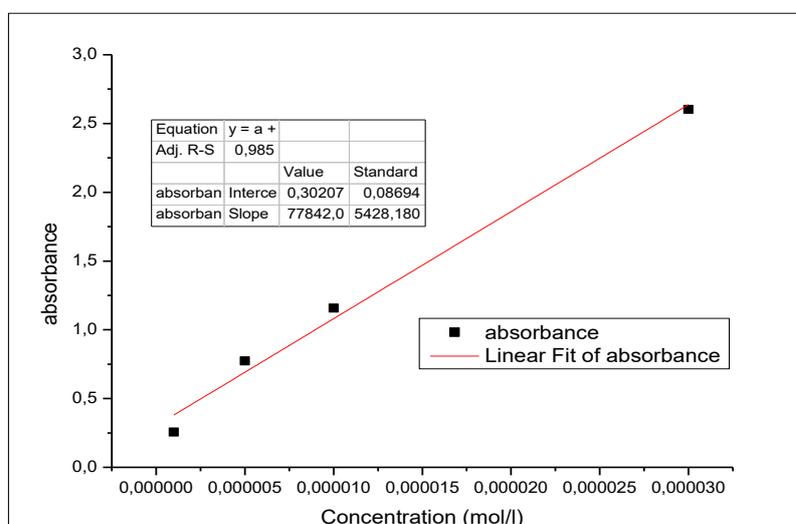


Figure .III .10 : Courbe d'étalonnage de vert malachite

### 9) Les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ )

Afin de déterminer l'absorbance et les concentrations de solutions connues de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  M respectivement par spectrophotométrie UV-Vis. Les absorbances seront enregistrées à  $\lambda_{\max} = 646 \text{ nm}$  pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$  pour le cation  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 10) Application antibactérienne :

L'activité antibactérienne de l'argile pontée au fer (AF) a été évaluée vis-à-vis de différents types de bactéries tels que gram-positives comme (*Staphylococcus aureus* et *Bacillus Subtilis*) et gram-négatives comme (*Escherichia Coli* et *Pseudomonas aeruginosa*). Les cultures ont été diluées dans 20 ml de milieu (GN), à l'aide d'une pipette Pasteur [12]. Ensuite, des puits de 7 mm de diamètre sont creusés dans la gélose Muller Hinton, puis versés dans des boîtes de Pétri stériles de 90 mm. La même quantité de l'échantillon de l'argile pontée au fer (AF) a été introduite dans les puits. Puis, les plaques de Pétri ont été placées dans l'étuve à 37°C pendant 24 heures. La zone d'inhibition autour des taches a été observée visuellement.

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé et cité les différentes techniques pour caractériser les propriétés minéralogiques, structurales et texturales de l'argile pontée au fer (AF). Ainsi les protocoles expérimentaux de l'adsorption des colorants puis les métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) sur notre argile pontée au fer et l'application antibactérienne ont été étudiés ainsi.

**Références :**

- [1] BOURAS. O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation (Doctoral dissertation, Limoges). (2003).
- [2] J.P. EBERHART. Analyse structurale et chimique des matériaux. Edition Bordas, Paris, (1989), p 614.
- [3] A. FINA, H.C.L. ABBENHUIS. Polymer Degradation and Stability, Soil Sci. Soc. Am. J. (2006), 91, p 1064-1070.
- [4] THOMAS. N. W. The Physics of selecting ball clays. Ceramic Forum International/Ber. DKG, (2008), vol. 85, n°3, p. 29-40.
- [5] FARMER.V .C. The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4, London.(1974)
- [6] BOWLES J. F. W., MORGAN D. J.The composition of rhabdophane, Miner. Mag , (1984).
- [7] MILTON .C, MURATA. K. J, Knechtel .M, M. Weinschenkite. yttrium phosphate dihydrate, from Virginia, Am. Miner. (1944).
- [8] BRUNAUER. S, EMMETT .P. H , TELLER. E. Adsorption of gases in multimolecular layers,journal of the american chemical society, (1938), 60 ;309-319
- [9] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie\\_de\\_fluorescence\\_des\\_rayons\\_X](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_des_rayons_X)
- [10] Meryem. B. Adsorption du vert malachite par des composites «alginate /bentonite ». Université abou bekr belkaid –Tlemcen. diplôme de master. 2015
- [11] E. CASTELLINI, R. ANDREOLI, G. MALAVASI, a. deflocculant, physicochem. eng. Aspects 329 (2008) 31.
- [12] P. I. USHIMARU, M. T. N. D. SILVA, L. C. di stasi, L. BARBOSA, and A. FERNANDES junior, "antibacterial activity of medicinal plant extracts," brazilian journal of microbiology, (2007), vol. 38, pp. 717-719.

# Chapitre IV

## Résultats et discussion

## Introduction

L'élimination des colorants organiques en particulier le Vert de Malachite (VM) et les métaux lourds par des argiles à été étudié par plusieurs auteurs [1]. Ils ont montré que les argiles présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des formes hétéroaromatiques cationiques. Et les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ). Le but de ce chapitre est de présenter au premier lieu la caractérisation de l'argile pontée au fer (AF) en comparant avec l'argile brute AB et sodée (AS) par les différentes techniques : FRX, DRX, IR et BET. En deuxième lieu, Nous présenterons les résultats pour l'étude de l'adsorption des colorants puis les métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) sur notre argile pontée au fer ainsi que l'effet de cette dernière sur les bactéries.

### 1) Caractérisation de l'argile pontée au fer

#### 1.1) Analyse chimique par Fluorescence X :

C'est une méthode importante pour la détermination de la teneur des éléments chimiques de l'argile. Elle peut être effectuée par dosage chimique classique ou par des techniques telles que la fluorescence des rayons X.

La comparaison des compositions chimiques des deux échantillons de l'argile brute AB et sodée AS est représentée dans le Tableau IV.1.

Il ressort de l'examen des résultats regroupés dans le tableau IV.1 les observations suivantes :

- La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs prédominants dans nos échantillons.
- La valeur du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la bentonite brute et bentonite sodée est égale à 3.37 et 3.95 dans respectivement. Cela peut s'expliquer par la forte teneur en  $\text{SiO}_2$ . Certains auteurs présentent ce rapport comme étant l'indice caractéristique de la Montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5.5. Ceci confirme que notre bentonite est de type Montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1) [2].

Les teneurs en oxydes de Fer, de Potassium et de Manganèse semblent peu variables : environ 2,80 – 2,53 % pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et < à 3 % pour le MnO et le  $\text{K}_2\text{O}$ .

Le pourcentage dans le  $\text{Na}_2\text{O}$  est très important dans l'argile sodée (4,84 %) par rapport à l'argile brute, cela est dû à la bonne homoionisation sodique par NaCl lors de la purification.

L'augmentation du pourcentage de silice est due à la disparition relative des autres composés de l'argile considérée. La diminution du pourcentage en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut s'expliquer par l'élimination des formes carbonates et hydroxydes de fer.

Le magnésium sous forme de MgO diminue mais ne disparaît pas. Cela peut être du à la présence dans l'argile, en plus des carbonates de magnésium, d'autres formes de composés difficilement éliminés par les traitements choisis.

**Tableau. IV 1 :** Composition chimique (%) de l'argile brute et sodée

Composés	dans l'argile brute (%)	dans l'argile sodée (%)
Na <sub>2</sub> O	0,50	4,84
MgO	3,53	2,91
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18,10	16,62
SiO <sub>2</sub>	61,0	65,66
P <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,014	0,09
SO <sub>2</sub>	0.319	0,7
K <sub>2</sub> O	1,60	1,62
CaO	2,15	0,6
MnO	0,04	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,80	2,53
PAF*	10,16	4,43
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3. 37	3.95

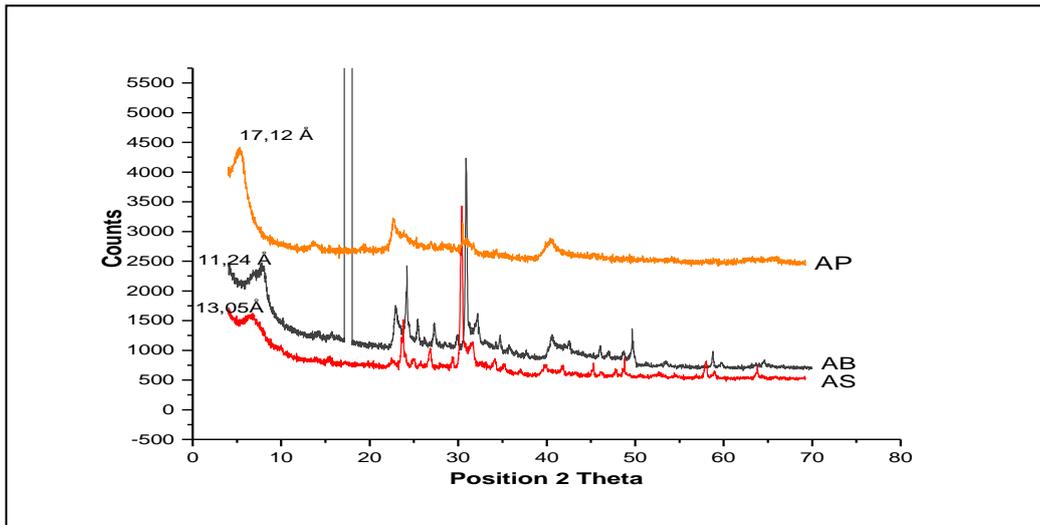
**PAF\*** : Perte au feu

### 1.2) Diffraction rayon X (DRX) :

Les conditions de préparation des échantillons sont identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés. Les suspensions diluées à 1 % dans l'eau déminéralisée sont déposées sur des lames de verres (30 x 45 mm<sup>2</sup>) puis séchées à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toutes autres perturbations. Après 24 heures de séchage à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'adsorbant d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

D'après les résultats reportés dans les tableaux, nous remarquons que les impuretés telles que la calcite et la cristobalite et le quartz, sont éliminées en grande partie lors de la purification.

Les diffractogrammes des argiles brute, purifiée, pontées sont présentés sur la **figure IV.1**



**Figure IV.1:** Diffractogrammes des argiles brute AB, sodée AS et pontée au fer AF

L'examen des diffractogrammes confirme la bonne purification de l'argile puisque nous avons remarqué que l'intensité des pics de quartz 3,49 Å, la calcite 3,29 Å et la cristobalite 3,88 Å est diminuée, ce qui explique par la suite l'élimination de quelques impuretés en grande partie lors de la purification. Nous remarquons en outre qu'il y a augmentation de la distance basale pour l'argile sodée  $d_{001}$ : 13,05 Å. Cette augmentation est due à la bonne homoionisation de notre argile et par la suite à l'échange de cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^{+}$  par les ions  $\text{Na}^{+}$  qui ont un rayon hydraté formé plus grand car ce dernier peut atteindre trois sphères de six molécules d'eau par rapport à d'autres éléments tels que  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  [3].

Les résultats montrent en outre des élargissements dans l'espace interfoliaire avec un accroissement considérable de la distance basale pour la bentonite pontée au Fer (AF) de 13,05 à 17,12 Å.

Des résultats similaires ont été trouvés, des distances basales aux environs 20 à 25 Å pour les argiles modifiées aux polycations de fer ont été reportées par plusieurs auteurs [4]. Ceci est expliqué par l'intercalation de gros pilier du polycation Fe entre les feuillets de l'argile suite à leur adsorption par échange cationique.

### 1.3) Spectrométrie Infrarouge (IR-TF)

Les spectres d'absorption IR des argiles brute, sodée et pontée au Fe sont illustrés dans la figure 2. Les principales bandes caractéristiques sont [5, 6].

#### Groupement OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption entre 3200 et 3750  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'entre 1600 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

- Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle 3200-3750  $\text{cm}^{-1}$ , avec un pic intense à 3630 et 3657  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.
- La bande d'absorption qui s'étale entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

#### A. Liaison Si-O :

-Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

-La bande intense située entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  et centrée vers 1040  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (AS), elle est située vers 1030  $\text{cm}^{-1}$  entre 1115 et 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

-Les bandes situées à 400 et 600  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl, SiOMg et Si-O-Fe.

#### B. Liaisons M-OH (M= Al, Mg, Fe) :

Des bandes caractéristiques des vibrations de déformation Al-OH apparaissent entre 775 et 800  $\text{cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 797, 778 et 695  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 515, 396 et 372  $\text{cm}^{-1}$ .

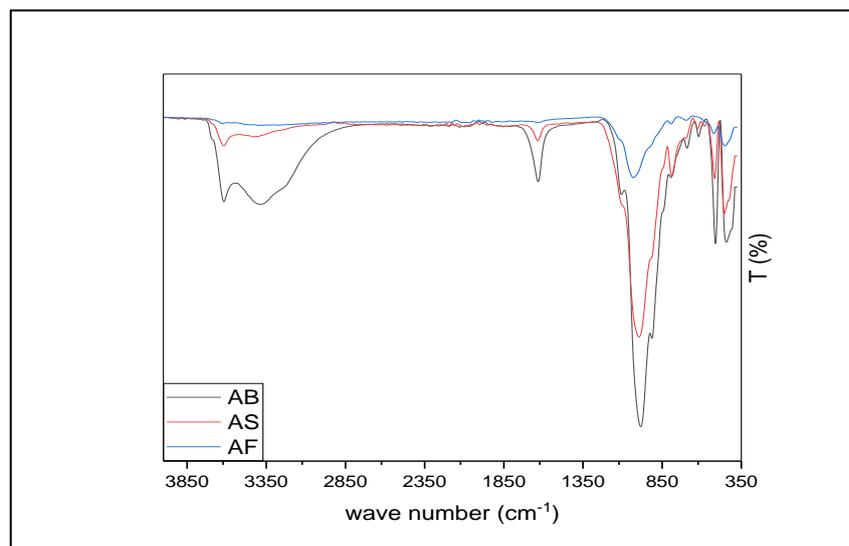


Figure IV 2 : Spectres IR des argiles brute AB, sodée AS et pontée au fer AF

La superposition des spectres IR des argiles brutes sodées (Figure 4) montre la disparition de certaines bandes d'absorption de l'argile purifiée principalement celle située à  $1460\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des carbonates en tant qu'impuretés. Un affinement de la bande de déformation localisée vers  $1062\text{ cm}^{-1}$  est observé, aussi, montrant la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  à savoir : l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle suite à purification de l'argile. Nous constatons en outre une diminution de l'intensité du pic à  $3630\text{ cm}^{-1}$  et les bandes d'élongation du massif situé entre  $3382.39\text{ cm}^{-1}$  et  $3401.51\text{ cm}^{-1}$ .

Pour l'argile pontée au Fer (Figure 5), il apparaît une diminution Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle  $3200\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ . Aussi une autre diminution l'intensité des bandes de vibration de valence des groupements OH centrés vers  $1640\text{ cm}^{-1}$  a été observée. Cela du à l'effet de la calcination des argiles pontées au Fe à  $450^\circ\text{C}$  et par la suite la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  c'est-à-dire, l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle. Un affinement et un déplacement de la bande correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O de  $980\text{ cm}^{-1}$  (AS) à  $1040\text{ cm}^{-1}$  (AF).

#### **$\text{N}_2$ adsorption-désorption isotherme de l'argile pontée au fer (AF)**

Les valeurs de surfaces spécifiques sont obtenues utilisant d'un appareil de type Micrometics modèle 2100 E. Les mesures ont été réalisées à  $77^\circ\text{K}$ , température à laquelle l'azote est liquide sur un échantillon de  $0,5\text{g}$  d'argile préalablement dégazé sous vide à  $250^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

La surface spécifique désigne la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Les résultats de surfaces spécifiques de la bentonite pontée au fer (AF) en comparant avec les deux bentonites brute (AB) et sodée (AS) sont regroupés dans le tableau IV.2

**Tableau IV.2.** Surfaces spécifiques des bentonites brute (AB), sodée (AS) et pontée au fer (AF)

Echantillon	$\text{S}_{\text{BET}}\text{ m}^2/\text{g}$
AB	45,86
AS	71,18
AF	125,30

En se basant sur les résultats du tableau IV.2. Il est montré que la surface spécifique de la bentonite brute (AB) et sodée (AS) est  $45,86 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $71,18 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivement ce qui confirme la bonne purification de notre argile. D'autre part, les résultats obtenus pour la bentonite pontée au fer (AF) indiquent une augmentation dans la surface spécifique ( $125,30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) comparativement avec la bentonite sodée (AS) ceci est dû aux tailles importantes de la molécule des polycations du fer insérée dans les espaces interfoliaires.

## 2) Application à l'adsorption :

### 2.1) Adsorption du colorant Vert de Malachite

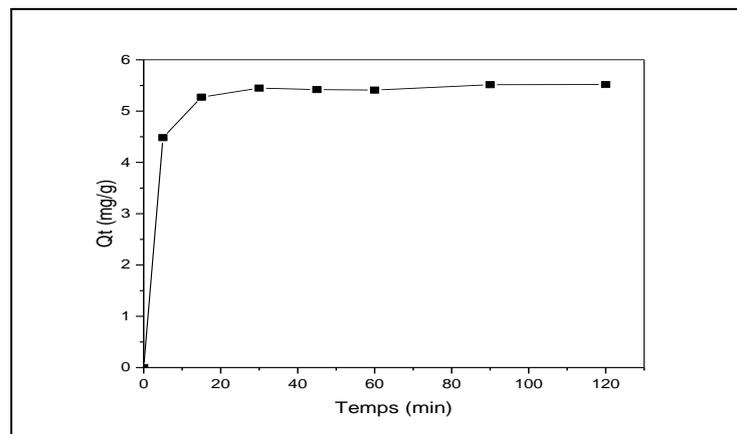
L'adsorption du Vert de Malachite (VM) et des cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) a été étudiée à partir des solutions synthétiques, sur la bentonite pontée au fer (AF). Différents paramètres ont été optimisés et déterminés : l'effet du temps de contact, pH et température. Une approche cinétique est faite afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption et de corroborer les résultats obtenus.

#### 2.1.1) L'effet du temps de contact :

De la mise en solution d'une masse d'argile potée au fer (AF) avec le colorant (VM), résulte un contact adsorbant/adsorbât (interaction). A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée de ce colorant augmente.

Pour étudier l'influence de temps de contact, nous avons mené une série d'expériences pour lesquels différents temps de contact (0-120 min). Chaque masse de l'argile 50 mg est mise en contact avec une solution de concentration fixée en VM à  $27,82$  à  $22\text{C}^\circ$ .

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 3, qui représente l'évolution du pourcentage de décoloration du VM en fonction du temps de contact.



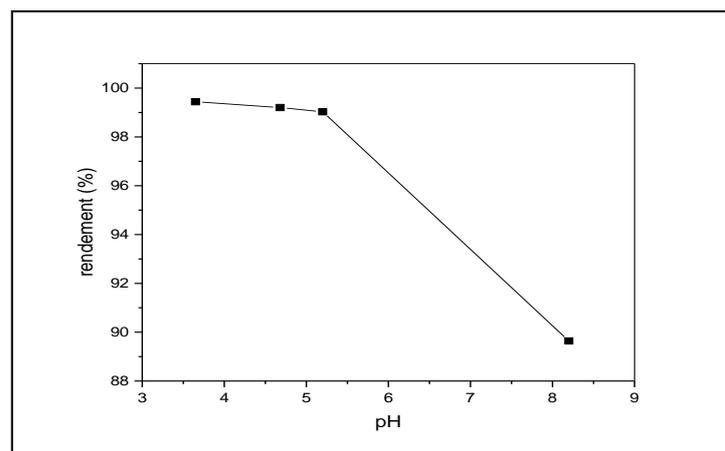
**Figure IV.3 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption du Vert de Malachite sur l'argile pontée (AF)

La figure IV.3 montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus avec une capacité d'adsorption de 4.5 mg/g puis elle se stabilise pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La quantité adsorbée du colorant VM augmente avec le temps d'agitation. Les graphes montrent en outre que le maximum d'adsorption est atteint avec la quantité adsorbée de 5,51 mg/g et avec le rendement d'adsorption de 99,20 %.

Le temps nécessaire pour une décoloration maximale est de 15 min pour l'argile pontée au fer (AF). Ce temps de contact adsorbant-adsorbât sera fixé pour la suite des expérimentations.

### 2.1.2) Effet du pH du milieu :

Le pH, ou l'acidité ou l'alcalinité de la solution aqueuse, est un paramètre très important qui affecte le comportement et le mécanisme d'adsorption des colorants. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH. Pour cela, l'effet du pH sur l'adsorption du colorant VM par l'argile pontée (AF) est représenté sur la figure IV.4 en ajoutant la solution de HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M) pour l'ajuster à la valeur désirée.

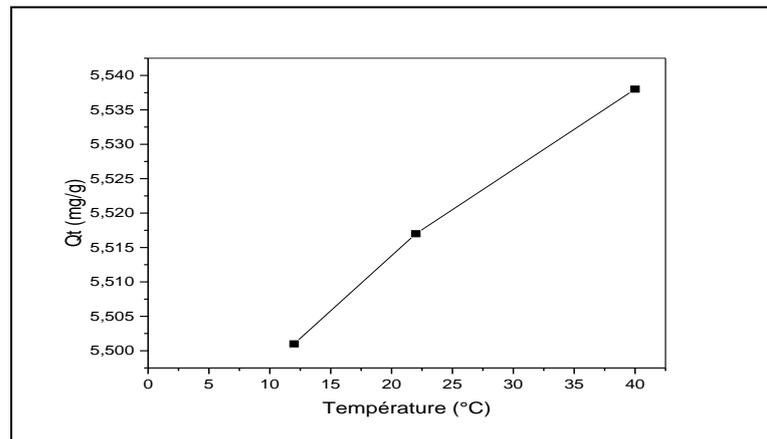


**Figure IV.4 :** Effet du pH sur l'adsorption du Vert de Malachite sur l'argile pontée (AF)

Dans la gamme des pH testés, il est constaté que les rendements d'élimination de VM sur la bentonite pontée (AF) augmente avec le pH jusqu'à pH 5,5, puis diminue de façon significative pour plus pH basique. Les meilleurs rendements sont obtenus dans un milieu peu acide. En effet, l'adsorption maximale est atteinte à pH 5,5. Elle est particulièrement défavorisée à pH basique et son efficacité d'adsorption diminue considérablement à pH=8.

### 2.1.3) Effet de la température

La température a un paramètre important qui a un effet vital sur le phénomène d'adsorption des colorants organiques car elle peut augmenter ou diminuer la quantité d'adsorption (processus exothermique ou endothermique) [2]. Afin de déterminer l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant (VM) sur la bentonite pontée (AF), une série d'expériences a été menée à différentes températures de 12°C à 40 °C.



**Figure IV.5 :** Effet du pH sur l'adsorption du Vert de Malachite sur l'argile pontée (AF). Cinétiques d'adsorption

Les courbes montrent une différence plus au mois marquée de l'effet de la température :

- L'augmentation de la température favorise la rétention du Vert de Malachite
- Le pourcentage de décoloration croît avec la température confirmant par là, un processus endothermique.

### 2.1.4) Cinétiques d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

La forme linéaire du pseudo-premier [eq. (1)], modèles de pseudo-second ordre [eq. (2)] les modèles Elovich [eq. (3) et la diffusion intraparticulaire [eq. (4)] est représenté dans les équations suivantes [7, 8] :

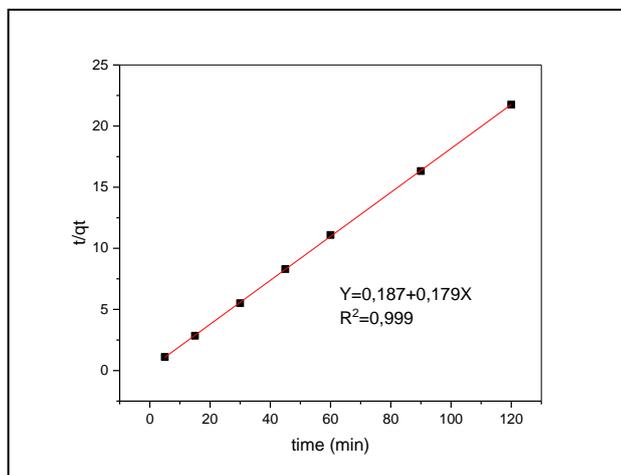
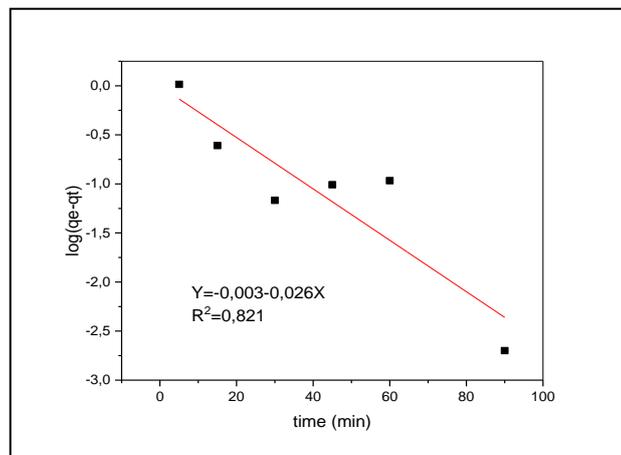
$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_{1ad}}{2.303} t \quad (\text{eq.1})$$

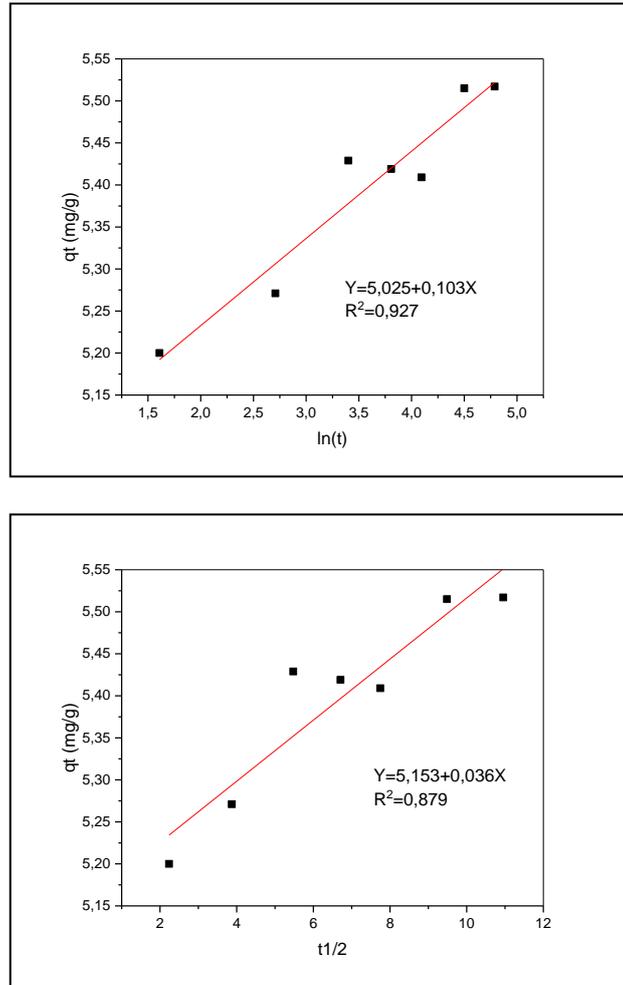
$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2} q_e^2 \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (\text{eq.2})$$

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{eq.3})$$

$$qt = k_{id} t \frac{1}{2} + c \quad (\text{eq.4})$$

- $q_t$  : quantité du colorant RC adsorbées au temps  $t$  (mg/g).
- $q_e$  : quantité du colorant RC adsorbées à l'équilibre (mg/g).
- $k_1$  : constante de vitesse du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )
- $k_2$  : constante pseudo-second ordre de vitesse ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ ).
- $\alpha$  : taux d'adsorption initial ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}$ )
- $\beta$  : constante liée à l'étendue de la couverture de surface et l'énergie d'activation pour la chimisorption.
- $C$  : constante d'épaisseur du film.
- $k_{id}$  : constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ )





**Figure IV.6.** (a) Pseudo-premier ordre, (b) Pseudo-second ordre, (c) Elovich, et (d) Diffusion intraparticulaire pour le colorant VM sur l'argile pontée au fer (AF).

**Tableau IV.3.** Paramètres identifiés par les quatre modèles cinétiques évalués

Modèle	Paramètres	Colorant VM
Pseudo- premier ordre	$q_e$ (mg/g)	-
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,06
	$R^2$	0,821
Pseudo-second ordre	$K_2$ (g/mg*min)	0,171
	$q_e$ (mg/g)	5,586
	$R^2$	0,999
Diffusion Intraparticulaire	$K_{id}$ (mg/g*min <sup>1/2</sup> )	0,036
	C	5.135
	$R^2$	0,88
Elovich	$\alpha$ (mg/g*min)	$1,58 \cdot 10^{21}$
	$\beta$ (mg/g)	9,708
	$R^2$	0,927

En se basant sur le tableau IV.3, nous observons que le modèle du pseudo-premier ordre d'adsorption du colorant VM représente la valeur de coefficient de corrélation  $R^2 = 0,852$ . Cette valeur confirme que ce modèle n'est pas valide pour déterminer l'adsorption de ce colorant par l'argile pontée. Le coefficient de régression est plus élevé obtenu dans le cas de cinétique du second ordre égal à 0,999. En outre, la valeur expérimentale de la quantité adsorbée à l'équilibre est proche de la valeur calculée à partir des équations cinétiques du second ordre.

Le modèle Elovich décrit les mécanismes d'adsorption par chimisorption pour les systèmes à surfaces hétérogènes [9]. Les résultats ont représenté ce modèle par une droite linéaire, avec une valeur de coefficient de corrélation  $R^2 = 0,927$ . Ce modèle suggère le dépôt hétérogène des molécules de colorant VM à la surface de l'argile en présence de sites réactionnels [10].

## 2.2) Adsorption des ions métalliques $Fe^{3+}$ et $Cu^{2+}$

Après avoir un aperçu sur l'adsorption du colorant Vert de Malachite par la bentonite pontée au fer (AF), nous avons valorisé et réutilisé cette dernière pour l'adsorption des ions métalliques  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  après la rétention du colorant VM. La bentonite pontée utilisée est broyée puis séchée à 70 °C et notée AF-VM.

Les tests d'adsorption se font à température de 22°C, le protocole se déroule comme suit : une masse connue de bentonite pontée utilisée (AF-VM) 50 mg est mise en suspension dans un volume 100 mL connu d'une solution des cations métalliques  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  à la concentration désirée  $10^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M pendant 15 min; les suspensions sont alors agitées ; la phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation. La solution récupérée restant en équilibre est analysée par la spectrométrie d'U.V visible. Les résultats obtenus de l'adsorption sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.4** les rendements d'adsorption des cations métalliques

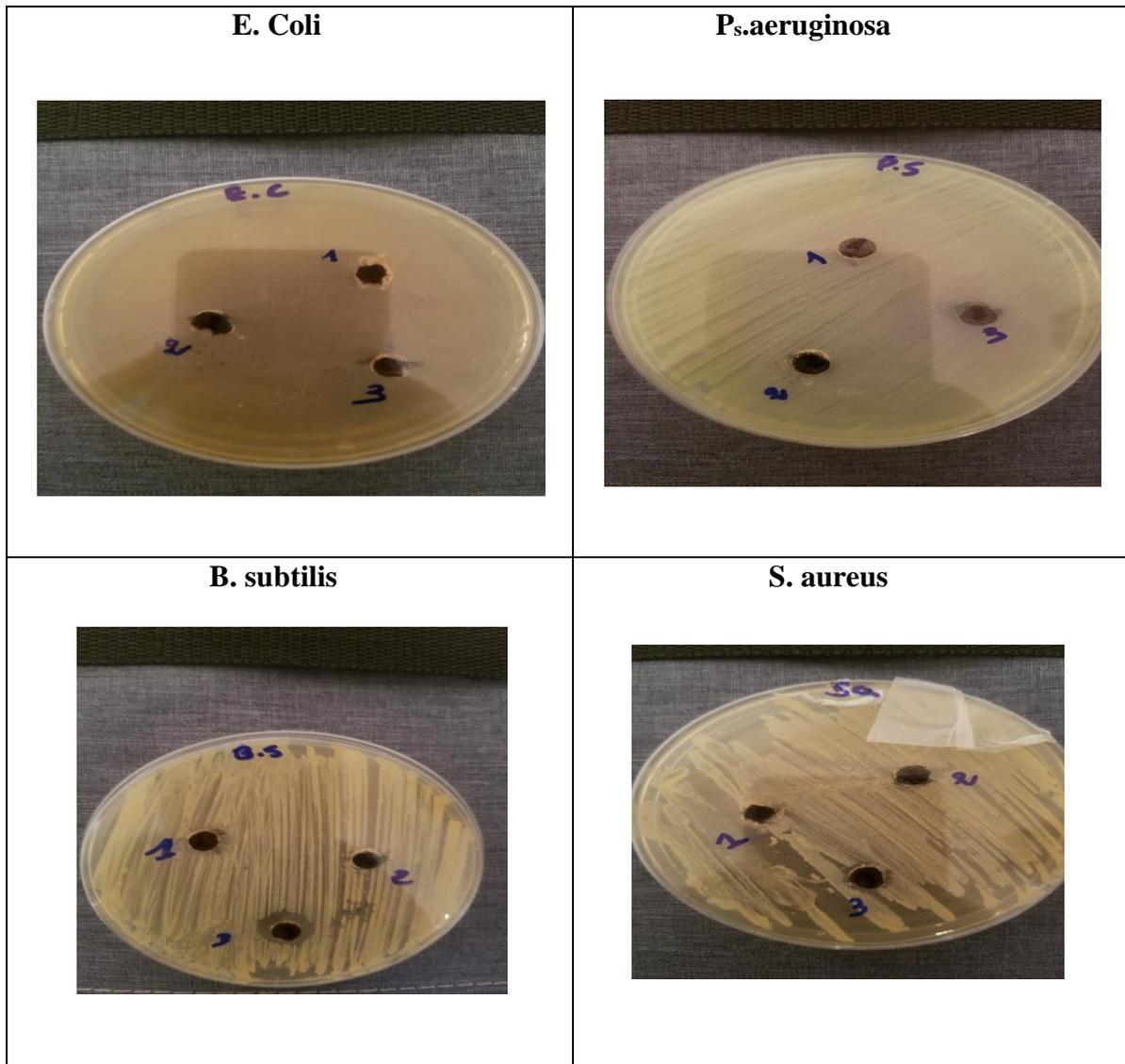
Cation métallique	Concentration initiale (M)	Concentration résiduelle (M)	Rendement d'élimination R%
$Fe^{3+}$	$10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-5}$	96,88
$Cu^{2+}$	$10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	70

D'après le tableau IV.4, nous remarquons les cations métalliques ont été retenus par l'argile pontée utilisé pour l'adsorption du colorant pendant 15 min. Le rendement d'élimination des cations métalliques  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  est 96,88 % et 70 %. Le but de cette partie est de valoriser cette argile utilisée pour l'adsorption du colorant VM et les cations métalliques (AF-VM, AF-VM-Fe et AF-VM-Cu) dans l'application antibactérienne afin déterminer l'effet de la molécule du colorant VM et les cations métalliques  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  sur les bactéries Gram + et Gram -.

### 3) L'activité antibactérienne :

#### 3.1) Les résultats de l'activité antibactérienne

La zone d'inhibition autour des taches a été observée visuellement comme illustré dans la figure IV. 7.



**Figure. IV. 7.** Tests de zone d'inhibition des matériaux (AF-VM, AF-VM-Fe et AF-VM-Cu) contre les taches bactériennes

**Tableau. IV. 5.** Résultats des tests antibactériens de matériaux (AF-VM, AF-VM-Fe et AF-VM-Cu) contre les taches bactériennes.

Les échantillons synthétisés	Taille de la zone d'inhibition (en mm)			
	Gram-négative		Gram-positif	
	<i>Escherichia Coli</i> ( <i>E.coli</i> )	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ( <i>P<sub>s</sub>.aeruginosa</i> )	<i>Bacillus subtilis</i> ( <i>B.subtilis</i> )	<i>Staphylococcus aureus</i> ( <i>S.aureus</i> )
AF-VM	0	0	0	8
AF-VM-Fe	0	0	0	0
AF-VM-Cu	0	11	15	10

L'activité antibactérienne du (AF-VM, AF-VM-Fe et AF-VM-Cu) a été évaluée par rapport à différents types de bactéries telles que le gram-positif comme (*S. aureus* et *B.subtilis*) et gram négatif comme (*E. Coli* et *P<sub>s</sub>.aeruginosa*). Les zones d'inhibition sont également représentées sur la figure IV. 7. Les résultats de la taille de la zone d'inhibition bactérienne sont présentés dans le tableau IV. 5.

- Les échantillons synthétisés (AF-VM-Fe) n'ont montré aucune activité antibactérienne contre tous les types de bactéries.
- Les échantillons synthétisés (AF-VM) n'ont montré aucune activité antibactérienne contre tous les types de bactéries à l'exception *S.aureus*. Pour les échantillons (AF-VM-Cu) synthétisé a montré une bonne zone d'inhibition pour la bactérie *B.subtilis*. Ainsi, on pourrait conclure que l'incorporation de cuivre peut être utilisée comme un bon inhibiteur antibactérien car elle nous a donné des résultats prometteurs.

### Conclusion :

L'adsorption des colorants puis les métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) sur notre argile pontée au fer ainsi que l'effet de cette dernière sur les bactéries ont été étudiés. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2 avec une diffusion intraparticulaire.

- La capacité d'adsorption de la bentonite pontée s'est avérée plus importante puisqu'elle atteint 5,51 mg/g avec le rendement d'adsorption de 99,20 % dans un temps de contact de 15 min.
- Le taux d'adsorption dépend du PH. Le rendement d'élimination de VM sur la bentonite pontée (AF) augmente avec le pH jusqu'à pH 5,5

- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2 avec une diffusion intraparticulaire.
- Le rendement d'élimination des cations métalliques  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  est 96,88 % et 70 %.
- Le but de cette partie est de valoriser cette argile utilisée pour l'adsorption du colorant VM et les cations métalliques (AF-VM, AF-VM-Fe et AF-VM-Cu) dans l'application antibactérienne afin déterminer l'effet de la molécule du colorant VM et les cations métalliques  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  sur les bactéries Gram + et Gram -.
- L'effet de ce matériau AF-VM-Cu élaborée a été évaluée sur les différents types de bactéries telles que le gram-positif comme (*S. aureus* et *B.subtili*) et gram négatif comme (*E. Coli* et *P<sub>s</sub>.aeruginos*). Les résultats obtenus de ces matériaux hybrides à base d'AF-VM-Cu en tant qu'inhibiteurs antibactériens s'avèrent être une solution prometteuse dans le domaine biologique antibactérien.

**Références :**

- [1] Meryem. B. Adsorption du vert malachite par des Composites « alginate /bentonite ». Université abou bekr belkaid –Tlemcen. diplôme de master. 2015.
- [2] A. ZEHAF . Etude d'adsorption et d'electroadsorption des metaux toxiques dans Les eaux de surface sur differents adsorbants, , Université de Sidi Bel Abbes, These de doctorat (2012).
- [3] MACKAY, R.A. and W. HENDERSON. Introduction to modern inorganic chemistry. 2017: CRC Press.
- [4] KAIXIN LI, JUNXI .L, GUOAN .Y, PIYARAT .W, JING-YUAN .W, JUN. Z, YANHUI .Y, Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics, Chemical Engineering Journal ;1 June 2017, Volume 317, Pages 800-809.
- [5] J.MADEJOVÁ, W.P.GATES, S.PETIT. Chapter 5 - IR Spectra of Clay Minerals, Developments in Clay Science, 2017, Volume 8, Pages 107-149.
- [6] AMINA. R « réduction de la salinité des eaux saumâtres sahariennes par rétention d'ions fluorures sur des matériaux naturels actives : comparaison avec les procédés membranaires », thèse de doctorat, Université de Djilali Liabés Sidi Bel Abbes, 2012.
- [7] : HAYAT .H, AMINA .R, ASMAA .M, ZOUBIDA .T, SAFIA .T, EMILIA. M & RACHID. B Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, Desalination and Water Treatment Volume 57, 2016 - Issue 43
- [8]: Amina. R, Zoubida .T, Abdelkrim .G, Abdelkader .K, Hayat .H, Asmaa .M, Safia .T, and Andre. D, Mechanism study of metal ion adsorption on porous hydroxyapatite: experiments and modeling, Revue canadienne de chimie, 2020, 98(2): 79-89.
- [9]: MAHMOUD. M. E, AMIRA.M. F, SELEIM. S. M, MOHAMED. A. K. J. Chem. Eng. Data **2017**, 62, 839.
- [10]: SHAVANDI. M, HADDADIAN. Z, ISMAIL. M. H. S, ABDULLAH. N, ABIDIN. Z. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **2012**, 43, 750. doi:10.1016/j.jtice.2012.02.014

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale :

Le but principal de cette étude a pour objectif de valoriser la bentonite locale comme matériau alternative pour le traitement des effluents contenant un colorant organique (Vert de Malachite) et des cations métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées des effluents industriels. L'efficacité de ce matériau sera appliquée soit dans l'adsorption du colorant organique (VM) et des métaux lourds des eaux usées, soit en biologie comme des inhibiteurs de bactéries.

Cette étude montre que la bentonite utilisée de type la Montmorillonite peut éliminer ce colorant et ces métaux des solutions aqueuses. Nous avons montré en particulier qu'il était possible d'élaborer, à partir d'une argile naturelle, une classe de matrice adsorbante : complexe inorgano-bentonite qui peut être utilisé pour le traitement des effluents. Ainsi, nous avons réussi élaborer une bentonite pontée par des polycations métalliques.

-Cette bentonite est de type Montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1) puis que la valeur du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la bentonite brute est égale à 3.37.

-Le pourcentage dans le  $\text{Na}_2\text{O}$  est très important dans l'argile sodée (4,84 %) par rapport à l'argile brute (0,50 %), cela est dû à la bonne homoionisation sodique par  $\text{NaCl}$  lors de la purification.

Nous avons réussi à élaborer une bentonite modifiée par des polycations métalliques.

Une augmentation considérable de la distance basale dans l'espace interfoliaire pour la bentonite pontée au Fer (AF) de 13,05 à 17,12 Å°.

L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer réellement la création d'un réseau microporeux très dense et de surfaces spécifique très élevée par rapport à la bentonite sodée, créée en raison du traitement par les polycations métalliques au fer.

L'adsorption des colorants puis les métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) sur notre argile pontée au fer ainsi que l'effet de cette dernière sur les bactéries ont été étudiés. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2 avec une diffusion intraparticulaire.

## Conclusion générale

---

- La capacité d'adsorption de la bentonite pontée s'est avérée plus importante puisqu'elle atteint 5,51 mg/g avec le rendement d'adsorption de 99,20 % dans un temps de contact de 15 min.
- Le taux d'adsorption dépend du pH. Le rendement d'élimination de VM sur la bentonite pontée (AF) augmente avec le pH jusqu'à pH 5,5.
- L'augmentation de la température favorise la rétention du Vert de Malachite confirmant par là, un processus endothermique.
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2 avec une diffusion intraparticulaire.
- Le rendement d'élimination des cations métalliques  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  est 96,88 % et 70 % par la bentonite pontée réutilisée (AF-VM).
- Le but de cette partie est de valoriser cette argile utilisée pour l'adsorption du colorant VM et les cations métalliques (AF-VM, AF-VM-Fe et AF-VM-Cu) dans l'application antibactérienne afin déterminer l'effet de la molécule du colorant VM et les cations métalliques  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  sur les bactéries Gram + et Gram -.
- Les résultats obtenus de l'application biologique montre que ces matériaux de AF-VM-Cu en tant qu'inhibiteurs antibactériens s'avèrent être une solution prometteuse dans le domaine biologique antibactérien.

En conclusion, l'utilisation de la bentonite pontée au fer s'avèrent être une alternative économique à faible coût afin de l'utiliser dans différentes applications comme un adsorbant pour traiter les eaux usées des effluents industriel, ainsi qu'un agent inhibiteur antibactérien.

## المخلص :

الغرض الرئيسي من هذه الدراسة هو تعزيز البنتونيت المحلي مادة ممتزة بديلة لمعالجة النفايات السائلة المحتوية على صبغة الكاتيونات العضوية والمعدنية (  $Fe^{+3}$   $Cu^{+2}$  ) ومثبطات مضاد للجراثيم. أظهرت النتائج أننا قد أعدنا بنجاح طيناً تم تعديله بواسطة الأنواع الموجبة البوليمرية منذ النسيجية ، الابتدائية و سمحت لنا المعادن بتأكيد التطور الجيد للطين الصلصالي الذي يحتوي على الحديد. تم العثور على قدرة امتصاص البنتونيت الموصولة لتكون أكبر منذ ذلك الحين يصل إلى 5.51 مجم / جم بعائد امتزاز 99.20% في وقت التلامس 15 دقيقة يعتمد معدل الامتصاص بشكل كبير على درجة الحموضة ودرجة الحرارة حركية من الامتزاز يتبع نموذج الترتيب 2 بشكل جيد مع الانتشار داخل الجسيمات المرودود من الكاتيونات المعدنية  $Cu^{2+}Fe^{3+}$  هي 96.88% و 70% مع البنتونيت سطح السفينة المعاد استخدامه (AF-VM). كانت النتائج التي تم الحصول عليها مشجعة أن هذه المواد الهجين المصلب من الطين كمثبط ممتز ومضاد للبكتيريا حل واعد في مجال المعالجة البيولوجية والمياه.

**الكلمات المفتاحية :** الطين ,الامتزاز ,الاقحام ,خصائص , المواد العضوية ,المعادن الثقيلة .

## Résumé :

Le but principal de cette étude a pour objectif de valoriser la bentonite locale comme matériau alternative adsorbant pour le traitement des effluents contenant un colorant organique (Vert de Malachite) et des cations métalliques ( $Fe^{+3}$  et  $Cu^{+2}$ ) et comme un inhibiteur antibactérien. Les résultats montrent que nous avons réussi à préparer une argile modifiée par des espèces polymériques cationiques puisque les caractérisations texturale, élémentaire et minéralogique nous a permis de confirmer la bonne élaboration de notre argile pontée au fer. La capacité d'adsorption de la bentonite pontée s'est avérée plus importante puisqu'elle atteint 5,51 mg/g avec le rendement d'adsorption de 99,20 % dans un temps de contact de 15min. Le taux d'adsorption dépend fortement du pH et de la température. La cinétique d'adsorption suit bien le modèle d'ordre 2 avec une diffusion intra particulaire. Le rendement d'élimination des cations métalliques  $Fe^{+3}$  et  $Cu^{+2}$  est de 96,88 % et 70 % par la bentonite pontée réutilisée (AF-VM). Les résultats obtenus ont été encourageants que ce matériau hybride à base de l'argile pontée en tant qu'adsorbant et inhibiteur antibactérien s'avère être une solution prometteuse dans le domaine biologique et traitement des eaux.

**Mots clés:** argile, l'adsorption, pontage , caractérisations , substance organique, métaux lourds.

**Abstract :**

The main purpose of this study is to promote local bentonite as alternative adsorbent material for the treatment of effluents containing a dye organic (Malachite Green) and metallic cations ( $\text{Fe} + 3$  and  $\text{Cu} + 2$ ) and as an antibacterial inhibitor. The results show that we have succeeded in preparing a clay modified by cationic polymeric species since the textural, elementary and mineralogical characterizations allowed us to confirm the good elaboration of our clay bridged with iron. The adsorption capacity of bridged bentonite is found to be more important since it reaches 5.51 mg / g with the adsorption yield of 99.20% in a contact time of 15 min. The adsorption rate is highly dependent on pH and temperature. The adsorption kinetics follow the order 2 model well with an intra-particle diffusion. The elimination yield of metallic cations  $\text{Fe} + 3$  and  $\text{Cu} + 2$  is 96.88% and 70% by reused bridged bentonite (AF-VM). The results obtained have been encouraging that this hybrid material based on bridged clay as an adsorbent and antibacterial inhibitor is proving to be a promising solution in the biological and water treatment fields.

**Keywords:** clay, adsorption, bridging, characterizations, organic substance, heavy metals.