

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique
UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA

Faculté Des Sciences
Département De Chimie



Mémoire De Fin D'étude
En Vue De L'obtention Du Diplôme Master Spécialité: Chimie
Option : Chimie Inorganique

THEME

Adsorption d'un colorant par un sous-produit de la fusion alcaline

Présenté par

- M^{elle} CHAIB Oumria Narimene
- M^{elle} BENKADDOUR Ikram

Devant le Jury composé de :

- | | | | |
|--------------------------------|---------------|--------------------------|-------------|
| ➤ M ^r . M. Boudinar | Président | Maitre des conférences B | Univ. SAIDA |
| ➤ M ^{me} A. Ramdani | Examinatrice | Professeur | Univ. SAIDA |
| ➤ M ^r . M. Adjdir | Encadreur | Professeur | Univ. SAIDA |
| ➤ M ^{elle} .A. Tabti | Co- Encadreur | | Univ. SAIDA |

Année Universitaire
2020 /2021

Remerciements

*Tout d'abord, je remercie **dieu** tout puissant qui est a préservé les causes d'être,
de savoir et de réussir.*

*Ce travail a été réalisé à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida au
département de chimie de l'université dirigé par **Mr.M.Ajdir**.*

*Nous remercions notre encadreur **Monsieur M.Ajdir** pour l'attention
qu'il nous a apporté, Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si
précieux.*

*Nos remerciements les plus vifs s'adresse aussi au Monsieur le
Président **Mr M. Boudinar** et*

***M^{me} A. Ramdani** pour d'avoir accepté et d'examiner et dévaluer notre travail.
Ainsi, Nos remerciements vont à notre famille et en particulier à nous
Parents qui « nous » soutenue et encouragé tout au long de nous études.*

*Nous sommes très reconnaissants à **M^{elle}.A.Tabti** et **M.kadeche***

*Et Avec une certaine émotion et une grande sincérité, nous remercions tous ceux
qui ont directement ou indirectement contribué à la réalisation de ce travail.*

Merci à tous.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie, le
Symbole de tendresse ma chère mère et mon généreux père

A mes chers frères (Mohamed, Mokhtar, Rayene)

A Toute ma famille (CHAIB, BOUTALEB)

Notre encadreur **Mr M. Adjdir**

Une spéciale dédicace a M^{elle}.A.Tabti et M.kadeche

A Toutes mes amies (promotion chimie inorganique)

CHAIB Oumria Narimene

Dédicace

Au nom du DIEU le clément et le miséricordieux, je dédie ce modeste travail :

À

Mes chers parents "BENKADDOUR Mohamed et SAFFDINE Oum Elkhire "qui ont toujours été dévoués pour que je puisse réaliser ce travail de recherche dans les meilleures

conditions

À

mes chers frères "Bentabet ,Ibrahim", mes sœurs "Sakina ,Fatiha"

À

mes grandes parents.

À

toute ma grande famille

À

toutes mes proches amies "Narimene, Ibtissem et Fatima" et toute personne qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Et toute la famille de département de sciences et ma promo.

BENKADDOUR Ikram

Liste des abréviations:

VM : vert malachite.

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

Q_{max} : capacité maximale d'adsorption.

C_e : concentration à l'équilibre.

K_L : constante de Langmuir.

K_F : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption.

ΔG : L'énergie libre.

ΔH : Enthalpie.

ΔS : Entropie.

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : Spectroscopie infrarouge.

XRF : Spectrométrie de Fluorescence X.

Liste des Figure

LISTE DES FIGURES		
N°	Titre	Page
Fig. I .1	Eléments structure des tétraèdre	6
Fig. I .2	Eléments structure des octaèdre	6
Fig. I .3	structure de bentonite	11
Fig. I .4	Structure multi échelle de la montmorillonite	12
Fig. I.5	structure de nontronite	13
Fig. I .6	Représentation schématique de la rupture d'une liaison Si-O-Si par l'introduction d'une molécule de Na ₂ O dans le réseau silicaté	15
Fig. I .7	structure-silicates-fondus-amorphe	15
Fig. I .8	Colorant azoïque	19
Fig. I .9	Structure d'une colorante anthraquinone	19
Fig. I .10	Structure d'indigoïde	20
Fig. I .11	Structure d'xanthènes	20
Fig. I .12	Structure d'un colorant phtalocyanines	20
Fig. I .13	structure d'un colorant nitré	21
Fig. I .14	Structure du colorant triphénylméthane	21
Fig. I .15	structure d'un colorant développés	22
Fig. I .16	structure d'un colorant développés	23
Fig. I .17	Exemple d'un colorant direct	23
Fig. I .18	Structure du vert de malachite	26
Fig. I .19	les sous-groupes de chaque classe	29
Fig. I .20	Classification de LYKLEMA des isothermes d'adsorption en phase liquide	30
Fig. II.1	Appareil de diffraction des rayons X	38
Fig. II.2	Illustration de la loi de Bragg	39
Fig. II.3	Schéma d'un diffractomètre	40
Fig. II.4	Différents domaines de spectre électromagnétique	41
Fig. II.5	schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR	42
Fig. II.6	Modes de vibration moléculaires	43

Liste des Figure

Fig. II.7	Modes de vibration moléculaires	45
Fig. II.8	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	46
Fig. II.9	Représentation schématique de principe de XRF	46
Fig. II.10	Appareil d'analyse fluorescence X (XRF)	47
Fig. III. 1	Photo et position satellitaire d'argile de Ben-Adouan Saïda.	50
Fig.III.2	Préparation des adsorbants après la fusion alcaline	51
Fig.III.3	Courbe d'étalonnage de vert malachite	53
Fig.III.4	Adsorption du Vert Malachite par les résidus	54
Fig. IV.1	Diffractogramme de rayons X d'argile Ben-Adouane Saïda (Bn),(N :Nontronite ; Q : Quartz ; I : Illite ; Ca : Carbonate de Calcium)	55
Fig. IV. 2	Représentation schématique la structure de la Nontronite.	56
Fig. IV. 3	Diagrammes de XRD de la Saïdite fusionnée.	57
Fig. IV.4	Spectre Infra Rouge du verre	58
Fig. IV.5	Spectre Infra Rouge d'argile	59
Fig. IV.6	Influence du temps de contact sur l'adsorption du VM par l'argile fusionné et verre fusionné	60
Fig. IV.7	Influence de masse de l'argile fusionné et verre fusionné sur l'adsorption du VM	61
Fig. IV.8	Influence de la concentration du VM sur l'argile et le verre fusionné	62
Fig. IV.9	Influence de la température sur l'adsorption de VM par l'argile fusionné et le verre fusionné	63
Fig. IV.10	Influence du pH sur l'adsorption de vert malachite par l'argile et le verre fusionné.	64
Fig. IV.11	Variation de K_d en fonction de la température	65
Fig. IV.12	Isotherme d'adsorption de Langmuir	66
Fig. IV.13	Isotherme d'adsorption de Freundlich	66
Fig. IV.14	Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du vert malachite sur l'argile fusionné et le verre fusionné	67
Fig. IV.15	Modèle cinétique « pseudo- deuxième -ordre » appliqué à l'adsorption du vert malachite sur l'argile fusionné et le	68

Liste des Figure

	verre fusionné.	
--	-----------------	--

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX		
N°	Titre	Page
Tableau I.1	Classification des phyllosilicates recommandée par l'AIPEA (d'après Brindley et al. 1980)	8
Tableau I.2	analyse de la décomposition chimique de la bentonite brute (%en poids)	12
Tableau I.3	Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité activités	8
Tableau I.4	Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite	26
Tableau IV.1	Composition chimique de l'argile de Ben Adouane Saïda (Bn) par XRF	55
Tableau IV.2.	Bandes caractéristiques de verre	58
Tableau IV.3.	Bandes caractéristiques de l'argile	59
Tableau IV. 4	Les paramètres thermodynamiques	65
Tableau IV.5	Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich de l'adsorption de VM sur l'argile fusionné et le verre fusionné.	66
Tableau IV.6	Valeurs des paramètres cinétiques calculées du modèle premier et second pseudo ordre.	69

Sommaire		
N°	Titre	Page
	Introduction générale	1
	Référence	3
Chapitre I : Etude Bibliographique		
Partie I		
I	Introduction	4
I.1	Argile	5
I.1.1	Définition	5
I.1.2	Structure d'argile	5
I.1.2.a	Couche tétraédrique (coordinance 4)	5
I.1.2.b	Couche octaédrique (coordinance 6)	6
I.1.3	Classification des argiles	7
I.1.4	Classification selon la couleur	9
I.1.4.a	Verte	9
I.1.4.b	Blanche	9
I.1.4.c	Rose	9
I.1.4.d	Rouge	9
I.1.5	Principales argiles	9
I.2	La Bentonite	10
I.2.1	Définition	10
I.2.2	Propriétés de la bentonite	11
I.2.3	Composition de la bentonite	12
I.2.4	Microstructure de la bentonite	12
I.2.4.a	Feuillet	12
I.2.4.b	La particule primaire	12
I.2.4.c	L'agrégat	13
I.2.5	Définition et structure de nontronite	13
I.3	Les verres	14
I.3.1	Définition	14
I.3.2	Structure des verres	14
I.3.3	Classification du verre	15
I.3.3.a	Verre naturel	15
I.3.3.b	Verre artificiel	16
I.3.3.c	Verre d'oxyde	16
I.3.3.d	Verre d'Halogénures	16
I.3.3.e	Verre de Chalcogénures	16
I.3.3.f	Verre métallique	16
I.3.4	Propriétés chimiques des verres	17
I.3.4.1	Les propriétés acido-basiques	17
I.3.4.2	Les propriétés oxydo-réductrices	17
I.3.5	Propriétés thermiques des verres	17

I.4	Colorants	18
I.4.1	Définition	18
I.4.2	Classification des colorants	19
I.4.2.1	Classification selon la constitution chimique	19
I.4.2.1.a	Les colorants azoïques	19
I.4.2.1.b	Les colorants anthraquinoniques	19
I.4.2.1.c	Les colorants indigoïdes	20
I.4.2.1.d	Les colorants xanthènes	20
I.4.2.1.e	Les phtalocyanines	20
I.4.2.1.f	Les colorants nitrés et nitrosés	21
I.4.2.1.g	Les colorants triphénylméthanés	21
I.4.4.2	Classification tinctoriale	21
I.4.4.2.a	Les colorants acides ou anioniques	21
I.4.4.2.b	Les colorants basiques ou cationiques	22
I.4.4.2.c	Les colorants développés ou azoïques insolubles	22
I.4.4.2.d	Les colorants de cuve	22
I.4.4.2.e	Les colorants directs	23
I.4.4.2.f	Les colorants à mordants	23
I.4.4.2.g	Les colorants réactifs	23
I.4.4.2.h	Les colorants dispersés	24
I.4.5	La toxicité des colorants	24
I.4.6	Application des colorants	25
I.4.7	Colorant étudié <Vert malachite >	25
I.4.7.1	Définition	25
I.4.7.2	Structure et Propriétés physicochimiques	25
I.4.7.3	Applications	26
Partie II		
I.1	Adsorption	27
I.1.1	Introduction	27
I.1.2	Définition	27
I.1.3	Types d'adsorption	27
I.1.3.1	La physisorption (adsorption physique)	27
I.1.3.2	La chimisorption (adsorption chimique)	28
I.1.4	Isotherme d'adsorption	28
I.1.4.1	Définition	28
I.1.4.2	Classification des isothermes d'adsorption	28
I.1.4.2.a	Classe L	29

I.1.4.2.b	Classe S	29
I.1.4.2.c	Classe H	29
I.1.4.2.d	Classe C	29
I.1.5	Les modèles d'adsorption	30
I.1.5.1	Isotherme de Langmuir	30
I.1.5.2	Isotherme de Freundlich	31
I.1.6	Facteurs influençant sur l'adsorption	32
I.1.6.1	Nature de l'adsorbat	32
I.1.6.2	La nature de l'adsorbant	32
I.1.6.3	Surface spécifique	32
I.1.6.4	Température	33
I.1.6.5	pH	33
I.1.6.6	Autre paramètres	33
I.1.7	Conclusion	33
Références bibliographiques		34
Chapitre II : Techniques de Caractérisation		
II	Introduction	37
II.1	Diffraction des rayons X (DRX)	37
II.1.1	Définition	37
II.1.2	Principe	37
II.1.3	L'appareillage de diffraction X	39
II.2	Spectrométrie Infrarouge	40
II.2.1	Généralités	40
II.2.2	Définition	40
II.2.3	Principe	41
II.2.4	Dispositif et conditions de mesure	42
II.2.5	Les modes de vibration	42
II.3	Spectroscopie UV-visible	44
II.3.1	Définition	44
II.3.2	Principe Spectrophotométrie d'absorption UV/visible	44
II.3.3	Principe de la loi de Beer –Lambert	44
II.3.4	L'appareillage Spectrophotométrie d'absorption UV/visible	45
II.4	Spectrométrie de Fluorescence X (XRF)	46
I.4.1	Dispersif fluorescence X (XRF)	47
II.4	Conclusion	48
Références bibliographiques		49
Chapitre III : Partie Expérimentale		
III	Introduction	50
III.1	Réactifs et matériels utilisés	50
III.1.1	Réactifs	50
III.1.2	Matériel	51
III.2	Préparation des matériaux	51
III.3	Etude de l'adsorption du vert malachite sur la bentonite brute et le verre modifiées	52

III.3.1	Établissement de la courbe d'étalonnage	53
III.3.2	Etude cinétique de l'adsorption du vert malachite sur les résidus	53
Chapitre IV : Résultat et discussion		
	Introduction	55
IV.1	Diffraction de rayons X d'argile (Bn) de Saïda	55
IV.2	Spectroscopie Infra Rouge	57
IV.3	Adsorption du Vert Malachite sur les résidus de l'argile et de verre fusionnée	60
IV.3.1	Optimisation des paramètres d'adsorption	60
IV.3.1.1	Influence du temps de contact	60
IV.3.1.2	Influence de la masse	61
IV.3.1.3	Influence de la concentration	62
IV.3.1.4	Effet de température	62
IV.3.1.5	Influence du pH	63
IV.3.2	Etude thermodynamique	64
IV.3.3	Modélisation de l'isotherme d'adsorption	65
IV.3.4	L'étude cinétique de l'adsorption	67
a	Equation du pseudo premier ordre	67
b	Equation du pseudo deuxième ordre	68
	Conclusion	69
	Références	70
	Conclusion générale	73

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'eau a toujours été au premier plan des ressources naturelles essentielles à la vie. Il peut être considéré comme un produit vital, et il doit être classé comme patrimoine universel qui doit être protégé, défendu et traité. C'est une ressource importante pour la survie humaine, la santé et l'alimentation, ainsi qu'une ressource importante pour l'agriculture et les activités économiques. La qualité de l'environnement y est étroitement liée. Cependant, c'est un conteneur universel pour tous les types de pollution [1].

La pollution de l'eau est causée par la libération de certains composés dangereux biodégradables ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, métaux lourds, colorants, pesticides ...etc.) dans divers domaines industriels telles que la chimie, le textile, la tannerie, l'agroalimentaire et la pharmacie. L'impact de ces eaux usées industrielles sur les animaux et les plantes est très nocif. La sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, complétée par une réglementation stricte des émissions, permettra de lutter contre cette dérive, permettant de protéger les substances qui peuvent encore exister [2].

Parmi ces composés on peut citer les colorants qui sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses applications : papeterie, cosmétique, alimentaire, textile, agriculture, pharmaceutique et diagnostic médical. La production mondiale de colorants synthétiques est estimée à 800 000 tonnes/an. Certaines de ces teintures (environ 140 000 tonnes/an) ont été rejetées lors de l'étape de fabrication et de teinture des tissus. Leur élimination est l'un des principaux problèmes du processus de traitement des déchets liquides car plusieurs colorants sont hautement toxiques, mutagènes et difficiles à biodégrader [3].

Les eaux usées contenant ce colorant doivent être traitées. Au cours des 30 dernières années, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques de décoloration des eaux usées ont été signalées ; cependant, certaines ont été acceptées par certaines industries. Dans de nombreuses techniques de décoloration. La technologie d'adsorption est la méthode la plus avantageuse pour éliminer ces colorants et elle est devenue la méthode analytique préférée, qui est très efficace et simple à utiliser [4].

Le principe du traitement d'adsorption est de capter le colorant à travers d'une substance solide appelée adsorbant. C'est dans cette perspective que le sujet de ce travail est proposé d'évaluer la capacité d'adsorption de « Vert Malachite » par la bentonite et du verre fusionnée.

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de la Saïdite, est une argile locale extrait de la région de Ben-Adouane -Saida- et le déchet de verre transparent.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce mémoire comporte quatre principaux chapitres :

Le premier chapitre comprenant deux parties sera consacré à :

- Une revue bibliographique sur l'argile et le verre ainsi que des descriptions détaillées sur les colorants.
- Un aperçu du phénomène d'adsorption, le modèle d'équilibre et la cinétique d'adsorption seront également introduits.

Le deuxième chapitre a pour objectif d'introduire les techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les matériaux utilisés dans ce travail.

Le troisième chapitre décrit l'ensemble des modes opératoires suivis lors de cette étude.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

Et enfin, une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Référence

- [1]. **M.S. Methri. (2012)** Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat. Tizi-Ouzou.
- [2] **Meroufel-Zenasni, B. (2015)**. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, Université de Lorraine.
- [3] **BOUDERGA Meryem**. ADSORPTION DU VERT MALACHITE PAR DES COMPOSITES « ALGINATE/BENTONITE ». UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM. Diplôme de master. 2015.
- [4] **M.J. Ahmed, S.K. Dhedan**. « Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons ». Flui. Phas. Equil. 317, 2012, P 9-14.

Chapitre I

Etude bibliographique

Partie I

Partie I**I-Introduction**

Aujourd'hui, de nombreux chercheurs ont mené des études très poussées sur les minéraux argileux et le verre. Les recherches sur l'argile et le verre ont suscité un grand intérêt dans de nombreux laboratoires à travers le monde en raison de leur contenu abondant dans la nature, de leur grande surface spécifique et de leur capacité d'échange cationique développée.

L'argile est une matière première riche avec un large éventail d'utilisations et d'utilisations. Dépend principalement de la nature de sa structure minérale et de sa composition, mais Il existe d'autres facteurs supplémentaires : la composition minérale non argileuse (par exemple : sulfate, oxyde de fer, manganèse, etc.), l'existence, le type et Le nombre d'ions échangeables et la texture du matériau [1].

L'argile utilisée dans ce travail est appelée « bentonite ». Il représente généralement une poudre minérale composée majoritairement de montmorillonite (famille des montmorillonites). A l'état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes. Ils sont composés de montmorillonite mélangée ou intercalée avec de l'illite ou de la kaolinite et d'autres impuretés.

En raison de son large éventail d'utilisations, le verre a longtemps été une partie importante de la vie. En raison de la grande flexibilité de composition permise par les matériaux verriers, ils sont en constante évolution et présentent une large gamme de propriétés physiques ajustables.

Les travaux présentés dans ce chapitre visent à valoriser l'argile fusionnée algérienne : Ben-Adouane Saïda <bentonite> et le verre fusionné, à comprendre son comportement de rétention des polluants par la méthode d'adsorption de colorants à l'état modifié et à développer de nouveaux matériaux.

Le premier chapitre comporte deux parties. La partie 1 comprend des études bibliographiques sur l'argile et le verre (leur structure, leurs différents types, leurs applications et leurs propriétés), ainsi que des descriptions détaillées sur les colorants. La deuxième partie comprend un aperçu du phénomène d'adsorption. Le modèle d'équilibre et la cinétique d'adsorption seront également introduits.

I.1.Argile

I.1.1.Définition

Le terme « argiles » regroupe différentes catégories de matériaux naturels : un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique. Une grande diversité de matériaux avec des compositions, des propriétés physico-chimiques et des comportements mécaniques variés est contenue sous ce terme général [2].

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, et existe sous forme de fragments de roche de formule générale (Al_2O_3 , $XSiO_2$, YH_2O).

Ces dernières années, de nombreux laboratoires à travers le monde ont prouvé leur intérêt pour la recherche sur l'argile [3] :

- 1-Leur abondance dans la nature,
- 2- L'importance superficielle de leur développement,
- 3-Il y a des charges électriques sur ces surfaces,
- 4- Interchangeabilité des cations entre les feuilles responsables de l'hydratation et le gonflement rend ces argiles hydrophiles.

L'argile brute est généralement composée de composants minéraux basiques (kaolinite, Montmorillonite etc...) et certaines impuretés [4,5].

I.1.2.Structure d'argile

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés de petite taille. Quel que soit le domaine concerné, la structure cristalline des argiles est importante car elle conditionne les propriétés physiques du minéral.

Une particule d'argile est formée d'un empilement de feuillets élémentaires constitués par l'association de deux unités structurales de base : le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'alumine et éventuellement de magnésium [6].

a) Couche tétraédrique (coordinence 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 I.1). La formule générale de cet ensemble est $n [(\text{SiO}_5)^{-2}]$.

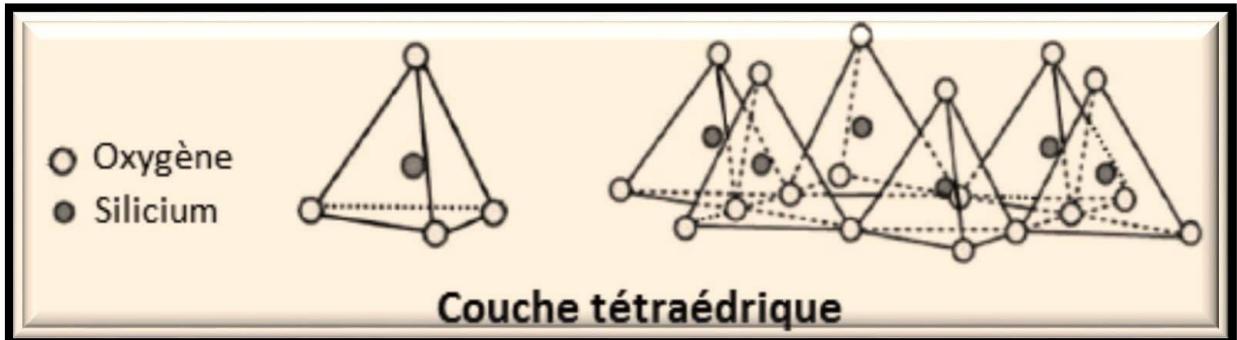


Figure I.1: Eléments structure des tétraèdre.

b) Couche octaédrique (coordinance 6)

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). La formule générale de ce groupement est $n [\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ou $n [\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$.

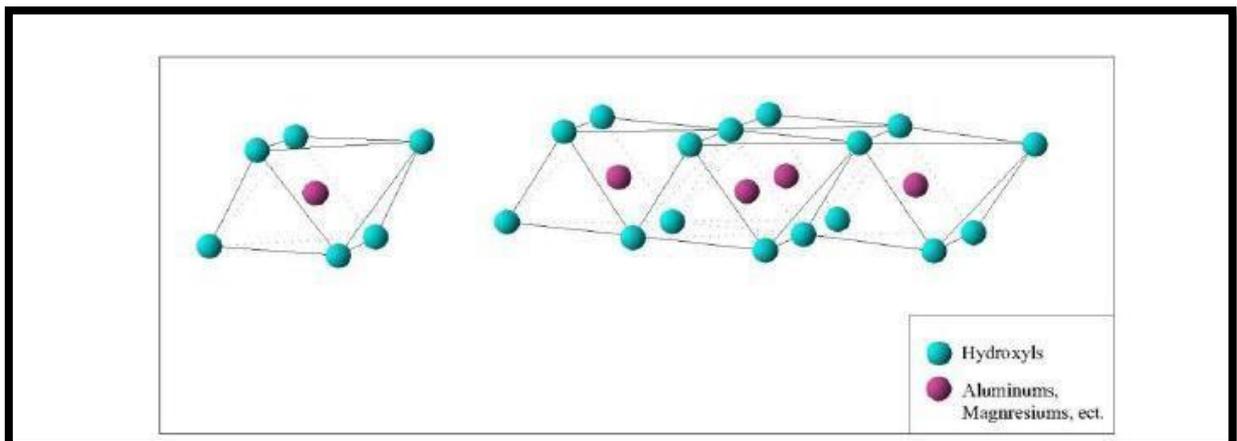


Figure I.2 : Eléments structure des octaèdre.

I.1.3. Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro, 1994, ont permis d'aboutir à une classification (Tableau 1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants [7] :

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

Minéraux de type 1 / 1 (feuillet à deux couches ou séries T : O) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.

Minéraux de type 2 / 1 (feuillet à trois couche ou série T : O : T) : appelés aussi série à 10 Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :

1. Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas $d=10$ Å avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.
2. Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d=15$ Å.

Minéraux de type 2 / 1 / 1 (feuillet à quatre couches ou série T :O :T :O) : appelés aussi série à 14 Å ; ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches de tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe de la chlorite $d=14$ Å.

Minéraux interstratifiés: un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Il est considéré comme irrégulier si l'empilement est aléatoire.

Tableau I.1. Classification des phyllosilicates recommandée par l'AIPEA (d'après Brindley et al. 1980).

Type de Feuille	Remplissage interfoliaire	Charge du feuillet Pour $O_{10}(OH)_2$	Groupe	Sous-groupe (fonction de la nature de la couche octaédrique)	Exemple
1 : 1	Vide ou H ₂ O seulement	$x \approx 0$	serpentine-kaolinite	Serpentine (triocta)	berthierine odinite cronstedtite
				Kaolinite (diocta)	Kaolinite
2 : 1	Vide	$x \approx 0$	talc-pyrophyllite	talc (triocta)	
				pyrophyllite (diocta)	
	cations échangeables hydratés	$x \approx 0,2$ à $0,6$ tétra ou octa	Smectites	saponite (triocta)	
				montmorillonite (diocta)	Montmorillonite
		$x \approx 0,6$ à $0,9$ tétra ou octa	vermiculite	trioctaédrique	
				dioctaédrique	
	Cations non Hydratés	$x \approx 0,5$ à 1 tétra	Mica	trioctaédrique	
				dioctaédrique	muscovite, illite
	$x \approx 2,0$ tétra	mica dur	trioctaédrique		
			dioctaédrique		
2 : 1 : 1	hydroxydes	x variable, tétra + excès dans le feuillet hydroxyde	Chlorite	trioctaédrique	Chamosite
				dioctaédrique	

I.1.4. Classification selon la couleur

Les argiles ne sont pas identifiées par leur couleur. Une couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argiles, la couleur verte par exemple est retrouvée chez la montmorillonite, l'illite ou encore la chlorite,... La variation de couleur constatée est fonction de la concentration en oxyde de fer.

c) Verte

Les argiles vertes présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les montmorillonites, les illites et les smectites.

d) Blanche

Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. Leur formation n'a donc pas été perturbée, elle a été uniforme. On retrouve le plus souvent des kaolinites mais également des smectites.

e) Rose

Ces roches argileuses ne sont pas retrouvées au naturel, telles quelles. Il s'agit d'un mélange d'argile rouge et d'argile blanche. Ce mélange a pour but d'augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile blanche tout en diminuant la concentration en fer de l'argile rouge.

f) Rouge

Généralement des illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer. Très reminéralisantes, elles sont idéales en usage externe pour les peaux irritées, fatiguées ou ternes qu'elles adoucissent et purifient.

I.1.5. Principales argiles

Parmi les minéraux argileux, les plus connus sont [1] :

La Kaolinite (1/2, $d_3=7 \text{ \AA}$) : Pas de substitution dans les couches. Le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical.

Les Illites (2/1, $d=10 \text{ \AA}$). Association d'un feuillet O (alumineux) et deux feuillets T (Siliceux). Il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. Sa structure est proche de la muscovite (présentant plus d'eau et moins de K^+).

Les Smectites (2/1, $d=14 \text{ \AA}$). L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption des molécules variées (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace interfoliaire qui

s'écarte ($d=18 \text{ \AA}$). Les smectites, ou montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques.

La Glauconie. Minéral vert ferrifère proche de l'illite exclusivement formé en milieu marin peu profond.

La Vermiculite (2/1, $d=12 \text{ \AA}$). Fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du Fe et du Mg. La vermiculite est proche des illites et chlorites mais montre des propriétés gonflantes.

Les argiles fibreuses. Les feuillets sont discontinus et forment des rubans. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés.

I.2. La Bentonite

I.2.1. Définition

Le mot « bentonite » est dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile.

La bentonite est un matériau adsorbant qui se trouve en abondance en Algérie, efficace et plus économique. L'utilisation des bentonites pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants, requiert une bonne connaissance de leur caractéristique minéralogique et du mécanisme d'élimination de ces polluants.

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite [8].

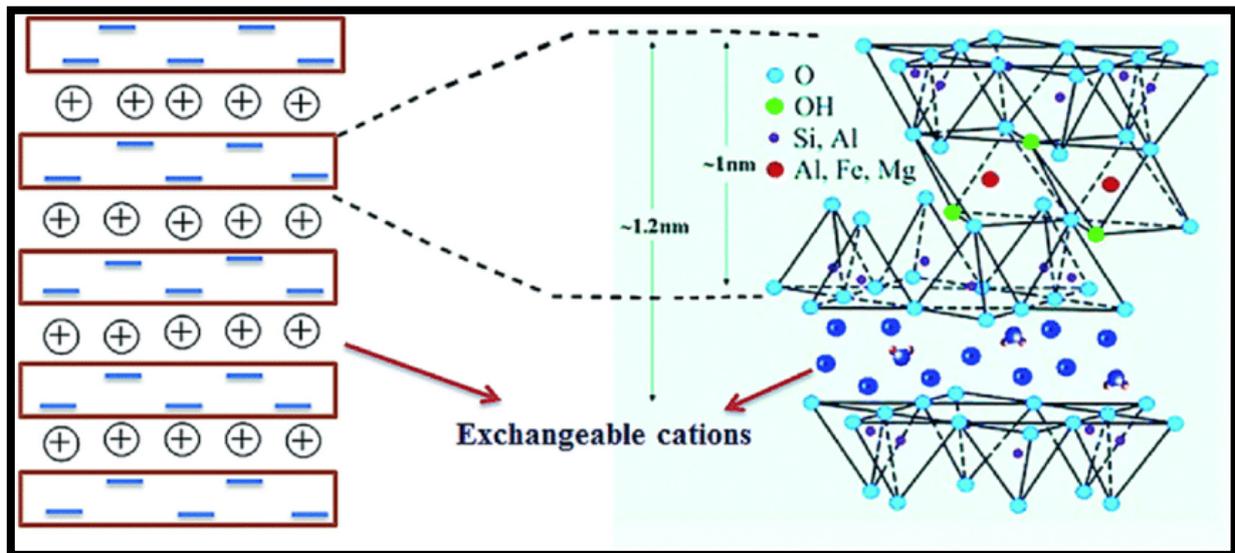


Figure I.3: structure de bentonite.

I.1.2. Propriétés de la bentonite

La bentonite a des propriétés spéciales uniques Minéraux argileux, ce sont [9]:

- 1) La cohésion entre les feuilles est faible, et il est facile de se fendre spontanément dans l'eau. Avoir par conséquent, il a une plus grande dispersibilité. Lorsqu'il n'y a pas de clivage, l'eau et son électrolyte pénètrent dans la tôle et pour les faire dévier, cette caractéristique est la caractéristique de gonflement, et elle est spécifique.
- 2) Le degré de dispersion est grand et la réactivité de surface est également grande, Surtout à propos des ions OH^-
- 3) La suspension de bentonite, très finement divisée, est très sensible à la valeur du pH, aux propriétés de l'électrolyte et à sa concentration, et présente la plupart des caractéristiques de la suspension colloïdale.
- 4) Les cations attachés à la surface de la feuille ont des propriétés particulières : ils sont La réaction chimique d'échange d'ions entre les deux sels peut être remplacée par d'autres cations. Il s'agit en fait d'une réaction réversible. Toutes les lois classiques de l'équilibre chimique s'appliquent (lois d'action) La loi de la masse, le déplacement d'équilibre, etc.

I.2.3.Composition de la bentonite

Tableau I.2: analyse de la décomposition chimique de la bentonite brute (%en poids) [7].

	AlO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PAF
%	65,2%	17,25%	2,10%	1,20%	3,10%	2,15%	0,60%	0,20%	8,20%

I.2.4.Microstructure de la montmorillonite

La phase solide du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat. Leur schéma est décrite ci-dessous [10] :

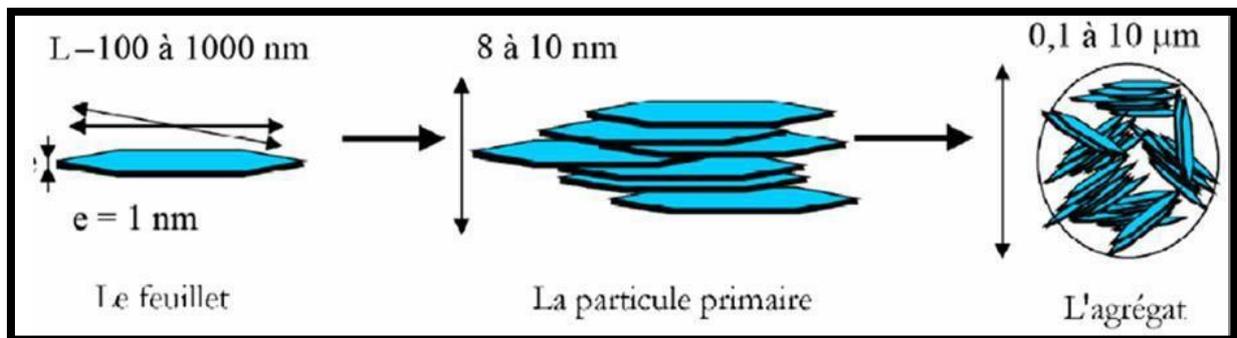


Figure I.4 : Structure multi échelle de la montmorillonite.

a) Feuillet

Le feuillet est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Il représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y . Dans la famille des Smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques [11].

b) La particule primaire

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van Der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur [12].

c) L'agrégat

Est l'association de particules pluri-feuillets. Ils ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns .L'agrégat est plus ou moins dense selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre elles. La formation d'un réseau donne à la suspension, des propriétés mécaniques spécifiques (viscoélasticité...) [13].

I.2.5.Définition et structure de nontronite

Les nontronites sont généralement assimilées fi des smectites ferrifères dioctaédrique. Leur densité de charge est un peu supérieure à celle des montmorillonites [35]. Est définie comme un analogue riche en fer de la beidellite. Sa charge de couche presque exclusivement de la substitution Al-for-Si (Brown, 1961) [36].

Cependant, dans la série beidellite-nontronite, il devrait être possible de remplacer complètement Al^{3+} par l'isomorphisme Fe^{3+} , produisant ainsi Fe^{3+} en position tétraédrique. Par conséquent, il devrait avoir trois emplacements non différés possibles, un tétraèdre et deux octaèdres. Les deux sites octaédriques correspondent respectivement à l'arrangement cis et au groupe hydroxyle [36].

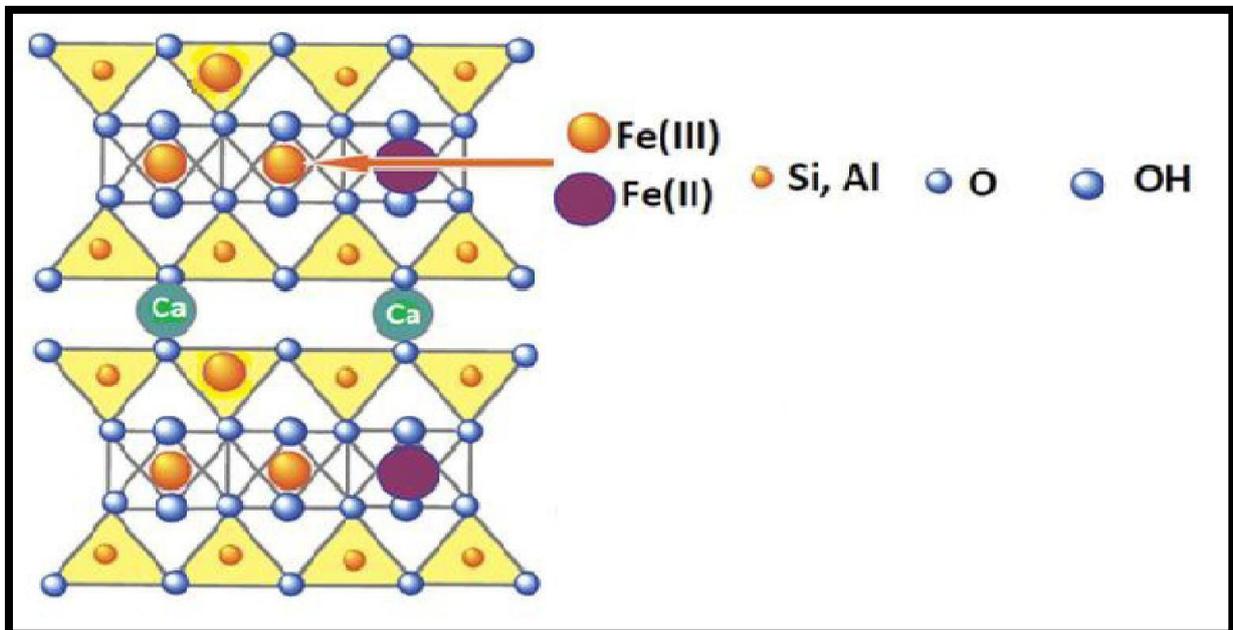


Figure I.5 : structure de nontronite.

I.3. Les verres

I.3.1. Définition

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Considérée autrefois comme une activité stratégique, la fabrication du verre, longtemps constituée d'une suite de tours de main, était traditionnellement tenue secrète [14].

Les verres sont des matériaux amorphes (non cristallin), c'est-à-dire que l'invariance par translation de la structure du matériau n'est pas vérifiée à longue distance. Les solides vitreux subissent une transition vitreuse entre l'état liquide et l'état solide.

Le verre, malgré ses multiples applications (verres photochromes, vitrocéramiques, matrice de déchets nucléaires, etc.) est encore un matériau assez mal connu, principalement du fait de son caractère désordonné et difficile à décrire.

Le verre peut être élaboré par deux méthodes : la méthode de fusion ou le procédé sol-gel.

I.3.2. Structure des verres

Dans le cas des verres d'oxyde, les éléments qui composent la phase vitreuse peuvent être décomposés en trois familles [15].

Les formateurs de réseau

Il s'agit de cations ayant une coordinance faible. Ils vont former le réseau vitreux, tridimensionnel et désordonné.

des oxydes présentant une structure locale souvent tétraédrique et dont les tétraèdres sont liés entre eux par les sommets et non par les arêtes. Les ions au centre des tétraèdres d'ions oxydes O^{2-} sont de forte charge électrique positive et de petite taille (Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} ...). Ils forment le squelette du verre.

Les modificateurs de réseau

Il s'agit de cations s'intercalant entre les polyèdres, créant ainsi des liaisons avec les atomes d'oxygène.

Les oxydes modificateurs sont le plus souvent des oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...). Les modificateurs vont ainsi avoir une action dépolymérisante sur le réseau. En effet, l'oxyde de sodium Na_2O vient s'insérer dans la structure en rompant des liaisons Si-O-Si selon la réaction représentée sur la figure (I.6).

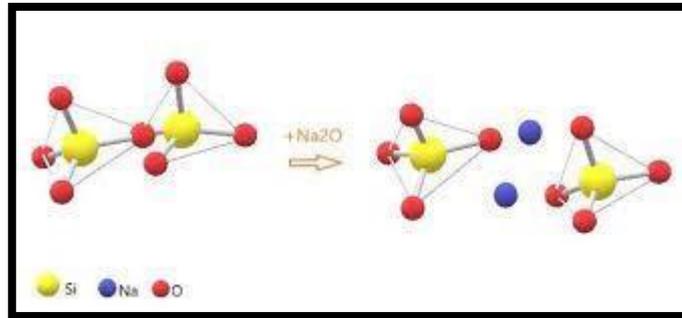


Figure I.6: Représentation schématique de la rupture d'une liaison Si-O-Si par l'introduction d'une molécule de Na_2O dans le réseau silicaté.

Les oxydes intermédiaires

Les cations intermédiaires souvent rencontrés sont Al^{3+} et Fe^{3+} . Selon la composition des verres, ces derniers peuvent adopter soit le rôle de formateur, soit le rôle de modificateur. Ces éléments nécessitent une compensation de charge pour agir comme formateur de réseau. Si leur charge n'est pas compensable, ils agiront comme des modificateurs.

Ils sont proposés un modèle dit du réseau continu désordonné qui rend compte de l'obtention d'un verre.

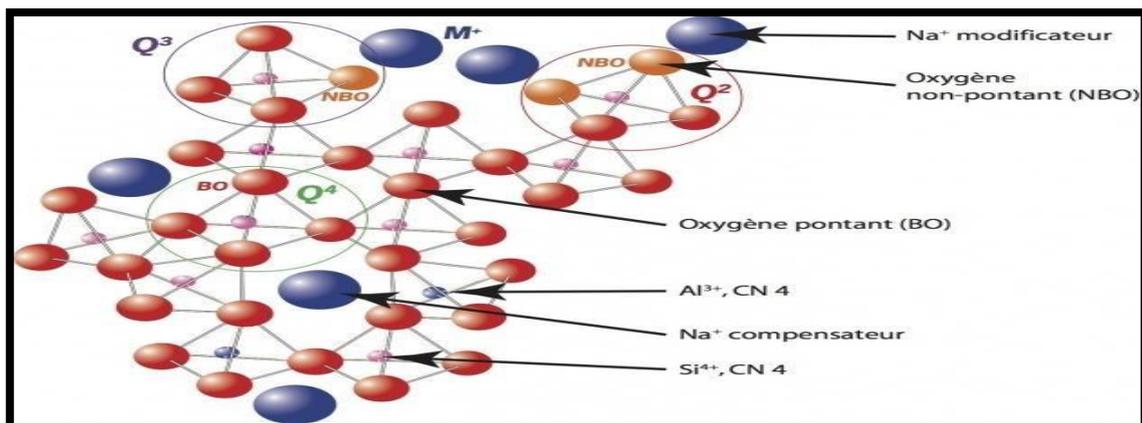


Figure I.7: structure-silicates-fondus-amorphes.

I.3.3. Classification du verre

a) Verre naturel

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondu arrive à la surface

de la croûte terrestre et y subit une brusque refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein [16].

b) Verre artificiel

Il existe différentes familles de matériaux vitrifiables:

- Les verres inorganiques d'oxydes qui représentent la plus grande famille de verres industriels (silicates, borates, phosphates ou mélanges).
- Les verres d'halogénures (fluorures et chlorures).
- Les verres de chalcogénures.
- Les verres métalliques [17].

c) Verre d'oxyde

Les verres d'oxydes constituent la plus grande famille de verres industriels. Le constituant majoritaire de ces verres est la silice SiO_2 , que l'on trouve dans le sable et dont le quartz est l'une des formes cristallisées.

d) Verre d'Halogénures

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme: ZnCl_2 , BiCl_3 , CdCl_2 , ou d'autres verres halogénés comme: ZnBr_2 , PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [18].

e) Verre de Chalcogénures

On appelle un chalcogène les éléments Les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) ou avec des halogènes [14].

La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu\text{m}$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100-300^\circ\text{C}$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...) [9].

f) Verre métallique

Les verres métalliques sont des matériaux découverts récemment par rapport aux métaux conventionnels. Leur production commence en 1960 quand Klement et al.

[Klement et al. 1960] effectuent des trempes rapides sur l'alliage eutectique Au-Si. Le premier verre métallique, de composition Au₇₅Si₂₂ (at%), est ainsi obtenue sous forme de rubans ou de fils [9].

Les verres métalliques se partagent en deux classes principales:

Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition

Au , Pd , Pt , Fe , Ni, Mn et le métalloïde : Si , Ge , P , B . On trouve par exemple Pd₈₀Si₂₀ et Ni₈₀P₂₀ et le verre commercial Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆.

Alliages métal – métal

Exemples: Mg₆₅Cu₃₅, Au₅₅Cu₄₅, Sn₉₀Cu₁₀, Zr₇₂Co₂₈, Zr₅₀Cu₅₀.

Certains verres métalliques obtenus par trempe ultra-rapide d'alliages sont fabriqués industriellement («Metglas» de Allied Chemical). Leur structure est essentiellement de type compact désordonné. Ils possèdent des propriétés Mécaniques intéressantes; leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées.

I.3.4. Propriétés chimiques des verres

I.3.4.1. Les propriétés acido-basiques

Comme pour les milieux aqueux, les propriétés acido-basiques d'un verre jouent un rôle très important dans les processus physico-chimique dans les liquides silicatés. Elles vont affecter notamment les phénomènes de dissolution d'éléments métalliques dans les verres, ainsi que cinétiques de corrosion d'alliages par le verre liquide à haute température.

I.3.4.2. Les propriétés oxydo-réductrices

Le verre à l'état liquide se comporte tel un solvant dans lequel des réactions d'oxydoréduction peuvent avoir lieu. Lorsqu'un métal est en contact avec un verre à haute température, un échange électronique peut s'établir entre l'oxygène dissout du verre et le métal. Ce phénomène est ainsi à l'origine de la corrosion des matériaux métalliques par les liquides silicatés.

I.3.5. Propriétés thermiques des verres

Le vitrage joue un rôle prédominant dans la collecte de l'énergie émise par le rayonnement solaire, un choix du matériau aux caractéristiques appropriées à une application donnée est nécessaire afin de renforcer les fonctions essentielles vitrage, à savoir recevoir le maximum du rayonnement incident sans réflexion ni diffusion importante ; transmettre la plupart du rayonnement reçu, s'opposer aux déperditions thermiques par conduction et rayonnement. Ainsi, le choix du vitrage s'établira suivant l'émissivité, la transmission, la réflexion, l'absorptivité et l'indice de réfraction.

I.4.Colorants

I.4.1.Définition

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

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée [20].

Les chromophores sont considérés comme des groupes d'atomes responsables de la couleur dans la molécule. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π 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 [19].

Les auxochromes sont des groupes donneurs d'électrons c.à.d. des groupes avec des paires d'électrons libres qui causent et augment l'intensité de la couleur du chromophore par modification de l'énergie globale du système d'électrons et déplacement de l'absorption à des longueurs d'onde de la lumière.

Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité activités.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulfure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons

I.4.2. Classification des colorants

Tous les colorants synthétiques ont été classés sous différentes façons, par exemple en fonction de la nature des tissus à teindre, les produits intermédiaires à partir desquels ils sont préparés, les méthodes d'application, la composition et la structure chimique, mais les deux dernières méthodes sont très importantes [21,22] :

Classification selon la constitution chimique

Classification tinctoriale

I.4.2.1. Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore, on peut citer les colorants suivants :

a) Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques où pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

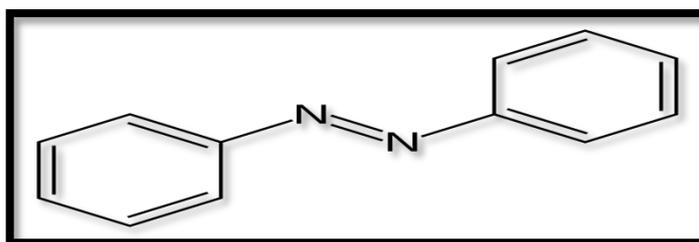


Figure I.8 : Colorant azoïque.

b) Les colorants anthraquinoniques

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

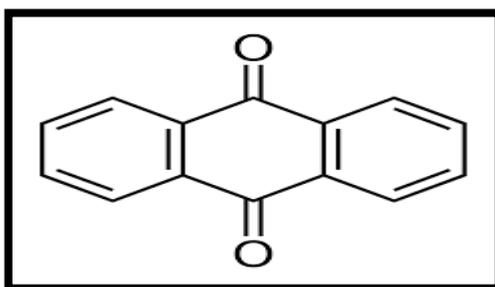


Figure I.9: Structure d'une colorante anthraquinone.

c) Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

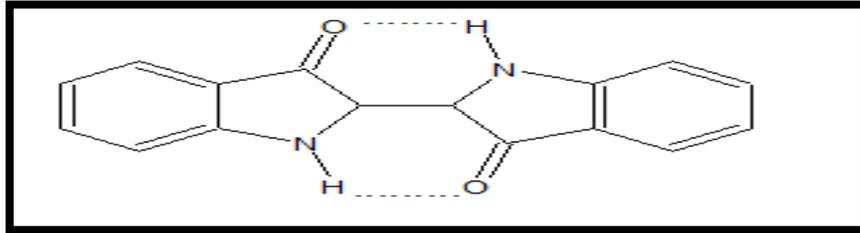


Figure I.10: Structure d'indigoïde.

d) Les colorants xanthènes

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

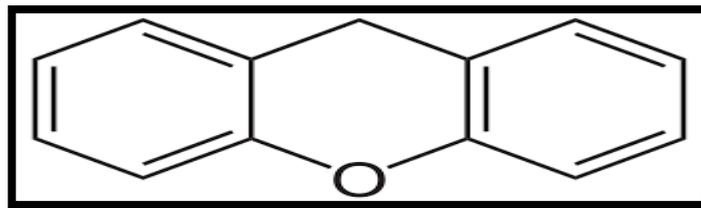


Figure I.11: Structure d'xanthènes.

e) Les phtalocyanines

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

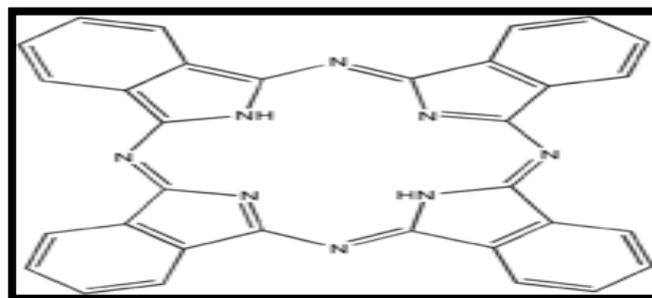


Figure I.12: Structure d'un colorant phtalocyanines.

f) Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

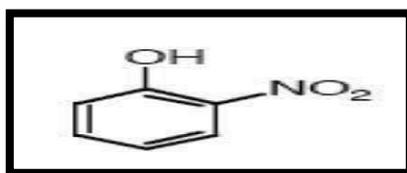


Figure I.13: structure d'un colorant nitré.

g) Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

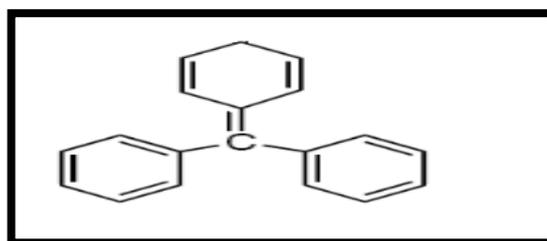


Figure I.14: Structure du colorant triphénylméthane.

I.4.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant – substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes :

a) Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates sont ainsi dénommés parce qu'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 est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

b) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

c) Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

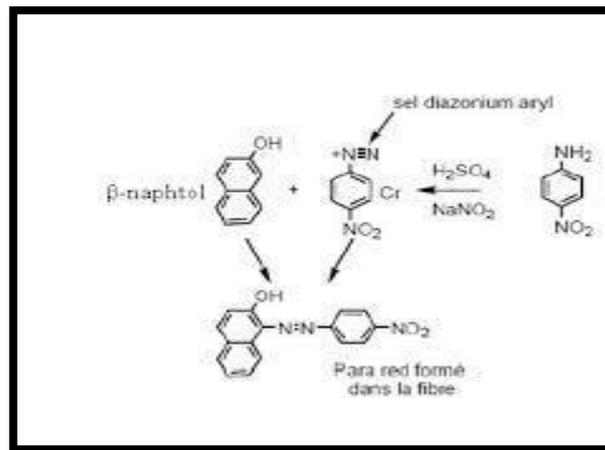


Figure I.15 : Structure d'un colorant développé.

d) Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

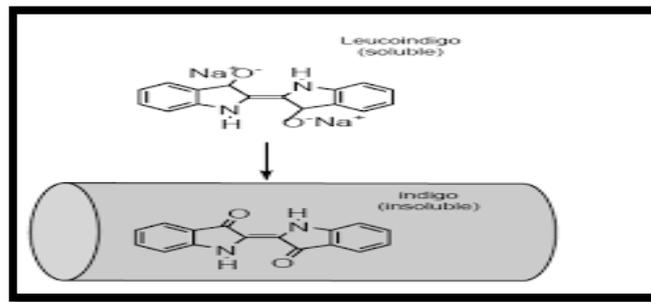


Figure I.16 : Structure d'un colorant de cuve.

e) Les colorants directs

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates. Les colorants directs capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

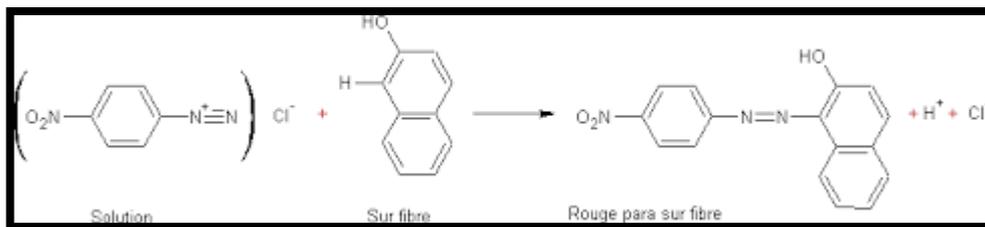


Figure I.17: Exemple d'un colorant direct.

f) Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

g) Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamide.

h) Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.4.5. 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. Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et de déclencher potentiellement des effets cancérogènes [19].

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 [23].

les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- les aromatiques sont plus persistants que les alcanes;
- Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. 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 [24].

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. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [22].

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés.

I.4.6.Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.4.7.Colorant étudié

Vert malachite

I.4.7.1.Définition

Le nom de « Vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite. Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B), qui est un sel de base organique, est un colorant basique. Les colorants basiques sont cationiques, ils ont une charge électrique positive et ils sont utilisés pour les tissus anioniques qui sont négatifs-porteur de charge, tels que la laine, la soie, le nylon et l'acrylique.

Le vert de malachite est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Celui-ci est commercialisé dans un flacon en verre de 25g sous forme solide avec une masse molaire de 927,02 g/mol.

I.4.7.2.Structure et Propriétés physicochimiques

Le vert de malachite est un sel formé avec l'acide oxalique et qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline verte. Il est un colorant organique et la molécule peut exister sous deux formes, soit ionisée et non ionisée selon le pH du milieu. La forme ionisée

de la molécule, qui est responsable de la couleur verte caractéristique du produit, est présente en milieu acide alors que dans une eau alcaline le vert de malachite est converti sous sa forme non ionisée incolore [25].

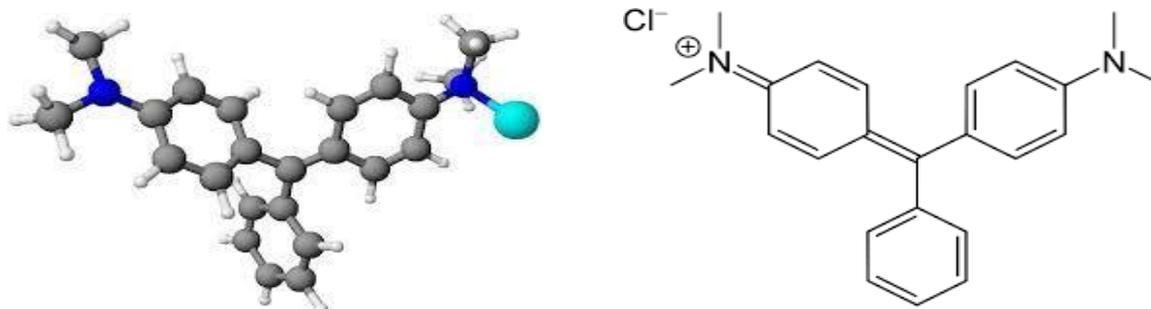


Figure I.18: Structure du vert de malachite.

Tableau I.4: Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite.

Apparence	Cristaux vert foncé
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse Molaire (g /mol)	927,02
Couleur	Bleu-vert
Solubilité	110l H ₂ O (24 °C forme oxalate)

I.4.7.3.Applications

Ce colorant chimique est principalement conçu pour être utilisé comme colorant pour la soie, le cuir et le papier. Le vert de malachite dans une solution diluée est largement utilisé en médecine comme un antiseptique local. Il a été employé pour traiter les parasites, les infections fongiques, et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Le vert de malachite a des propriétés d'indicateur coloré de pH, il possède deux zones de virages, un en milieu très acide et un en milieu très basique [25].

Tous les composés des familles du vert malachite et du triphénylméthane sont considérés comme toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères. En 1992, au Canada, des recherches ont montré que manger du poisson contenant du vert malachite présentait des risques importants pour la santé des humains, et il a été découvert que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'elle était toxique pour les cellules humaines. Il peut être à l'origine de la formation de tumeurs hépatiques. Cependant, parce que la synthèse du vert malachite est facile et le coût est faible, certains pays utilisent encore le vert malachite. Ces pays ont moins de restrictions légales et ne font pas appel à l'aquaculture.

Partie II

Partie II

I.1.Adsorption

I.1.1.Introduction

Différentes technologies ont été utilisées pour éliminer certains polluants solubles dans l'eau et les eaux usées industrielles, l'adsorption est l'une des technologies les plus couramment utilisées pour traiter l'eau et les eaux usées industrielles. Le principe repose sur les propriétés des solides qui lient certains contaminants (comme les colorants) à leur surface.

I.1.2Définition

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique interfaciale et réversible par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [26].

L'adsorption est un phénomène de surface tandis que l'absorption est un phénomène de profondeur et de volume. . L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité.

L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [19].

I.1.3.Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées.

I.1.3.1.La physisorption (adsorption physique)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole [28].

Où les forces entre les molécules et le solide sont du type de Vander waals. Elle provient de la dissymétrie des atomes de la surface du solide [7].

I.1.3.2.La chimisorption (adsorption chimique)

Dans laquelle le gaz et le substrat établissent des liaisons covalentes ou ioniques créent des nouvelles espèces chimiques en surface. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [7].

Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [19].

I.1.4.Isotherme d'adsorption

I.1.4.1.Définition

Plusieurs chercheurs ont proposés des modèles, pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) est la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relation non cinétique $q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [29].

I.1.4.2.Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées. Ces classes sont représentées sur la Figure .I.10. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbât et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [19] :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur à mesure de la progression d'adsorption.

b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, concentration, une concavité tournée vers le haut.

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle de soluté dans la solution.

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constant entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante)

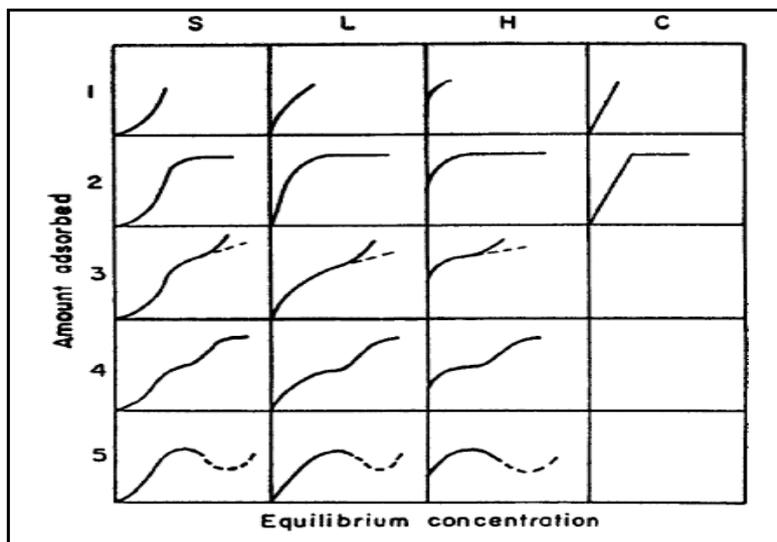


Figure I.19: les sous-groupes de chaque classe.

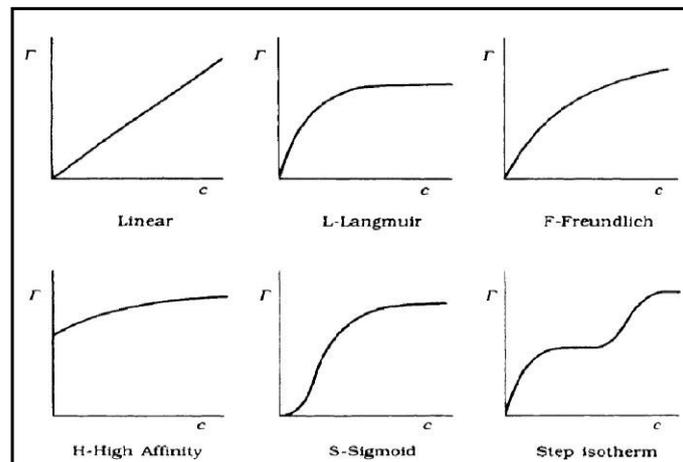


Figure I.20: Classification de LYKLEMA des isothermes d'adsorption en phase liquide.

I.1.5. Les modèles d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes n sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [30].

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.

I.1.5.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes [31] :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les même propriétés d'adsorption ;
- Il n y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \quad \text{I.1}$$

Avec:

K_L ($L \cdot mg^{-1}$): constante de Langmuir.

q_e (mg.g⁻¹): quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

q_{max} (mg.g⁻¹): capacité maximale d'adsorption.

C_e (mg.L⁻¹): concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L \cdot C_e$) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide:

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad I.2$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L \cdot C_e$) devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne:

$$\frac{1}{q_e} = \left[\left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) \right] \quad I.3$$

L'équation obtenue est une droite sous forme de pente $1/q_m \cdot K_L$ et son ordonnée prend l'origine à $1/q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation: q_m et K_L .

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation (adimensionnel) R_L , qui est calculé par la relation suivante:

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad I.4$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbât dans la solution. Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit:

Défavorable pour $R_L > 1$; Linéaire pour $R_L = 1$; Irréversible pour $R_L = 0$; Favorable pour $0 < R_L < 1$.

I.1.5.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet [7].

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad I.5$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L);

K_f : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g),

n: constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption. Ou K_f et $1/n$ sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{I.6}$$

Il s'agit de l'équation d'une droite sous forme de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$. L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$ (concentration initiale en soluté), à condition que $C_0 =$ Reste une constante, on obtient la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudié.

I.1.6. Facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont:

I.1.6.1. Nature de l'adsorbat

L'adsorption est influencée par la structure chimique des corps dissous : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ; Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone par ce que les composés aromatiques sont moins solubles que les composés aliphatiques [32].

I.1.6.2. La nature de l'adsorbant

Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse au à l'échelle microscopique. Donc « tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbat [33].

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier:

- Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.
- Le volume des pores et leur distribution.
- La surface spécifique, variant généralement de 600 à 1500 m²/g

I.1.6.3. Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de

la surface totale disponible à l'adsorption par ce que la surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiple sa porosité totale [34].

I.1.6.4.Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [34].

I.1.6.5.pH

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée [33].

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart.

I.1.6.6.Autre paramètres

Plusieurs facteurs comme, la concentration initiale, la quantité de l'adsorbant, pH et le temps de contact, ont des effets profonds sur l'adsorption.

I.1.7.Conclusion

L'avantage du phénomène d'adsorption est qu'il peut être appliqué au traitement de divers polluants dans le milieu aqueux. La modélisation des isothermes d'adsorption renseigne sur la surface spécifique et la surface poreuse du solide. Par conséquent, les chapitres suivants sont consacrés à une partie des techniques de caractérisation pour la production d'argile et de verre, telles que la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge (FTIR) , la spectroscopie ultraviolet-visible et la spectrométrie de fluorescence X (XRF).

Références bibliographiques

- [1] **Meroufel-Zenasni, B. (2015)**. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, Université de Lorraine.
- [2] **Maison, T. (2011)**. Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles, Ecole Centrale Paris.
- [3] **S. Aerdizzone, G. Gabrielli, P. Lazzari, Colloid Surf. 76. 149-157. (1993)**
- [4] **S.S. Barton, Carbon 25 243-350. (1987)**
- [5] **Kaewprasit C., Hequet E., Abidi N., Gourlot J.P. - Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. The Journal of Cotton Science, 2, 164-173. (1998)**
- [6] **Meroufel-Zenasni, B. (2015)**. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, Université de Lorraine.
- [7] **Sara, G. (2019)**. Chimie analytique et environnement.
- [8] **Hernandez M., Etude de mélanges ternaires époxyde/PMMA/montmorillonite. Elaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, thèse de doctorat, INSA de Lyon, p 16-23. (2007)**.
- [9] **Kherfellah, N. (2017)**. Optimisation des paramètres de forage dans la série triasique et du cambrien de la région de Hassi-Messaoud, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, Département Génie.
- [10] **Bordes P., Nano-biocomposites : étude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg, P 71-72. (2007)**.
- [11] **Gautier M., Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, thèses de doctorat, Université d'Orléans, p 31. (2008)**.

- [12] **Dultz S., Riebeb B.,** and Bunnenberg C., Temperature effects on iodine adsorption on organoclayminerals: II. Structural effects, *Applied Clay Science.*, 28: 17-30. (2005).
- [13] **Azouz, K. B. (2010).** Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères, Université de Haute Alsace-Mulhouse.
- [14] **Barton, J. and C. Guillemet (2021).** Le verre, EDP Sciences.
- [15] **Szczepan, V. (2020).** Modélisation et étude expérimentale de la corrosion d'un alliage chromino-formeur par des liquides silicatés, Université de Lorraine.
- [16] **Guezzoun Hanane,** Mémoire de magister de l'Université d'Ouargla (2012).
- [17] **RAffAëLLy–VESLIN, L.** "Comment anaLYser un verre? Laure RAffAëLLy–VESLIN, Bernard CHAMPAGNoN (1).
- [18] **Gacem Samiha ,** Mémoire de Master de l'université de Biskra (2016).
- [19] **ZEN, S. (2015).** Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie.
- [20] **M.Kankou. 2004** « vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie », thèse de doctorat, université de limoge .
- [21] **Fouad, M. B. (2019).** Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants.
- [22] **Hammami, S. (2008).** Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Université de Marne la Vallée.
- [23] **S. Bendou; (2009)** Utilisation des argiles traitées pour la décoration des bains de teinture. Mémoire de Magister. Boumerdes.
- [24] **A. Benosman. (2011)** Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite. Mémoire Magister. Tlemcen.
- [25] **OUADJENIA, F. (2015).** Cinétique et modélisation de la capture de dioxyde de carbone et adsorption des métaux lourds et colorant par la vase de Chorfa.

- [26] **Guerrero, G, Thèse de Doctorat.** : Université des Sciences et Techniques du Languedoc - Montpellier.(2000).
- [28] **J.M.Osberg**y, — Sorption of unionized pesticide by soils; sorption and transport processus in soils — J.Scie Monograph, 37, 63(1970).
- [29] **K.Bellir.** (2002) Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine.
- [30] **M. Yeganeh Ghotbi** , these de doctorat (Synthesis, modification and characterization of layred hydroxides and magnetite and their naohybrids with D-gluconate and Gallate anions) (2008).
- [31] **Bentahar, Y.** (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Université Côte d'Azur (ComUE).
- [32] **Emna Errais.**2011 « réactivité de surface d'argiles naturelles : etude de l'adsorption de colorants anioniques », thèse de doctorat, université de Strasbourg.
- [33] **Z. Belkbir,** (2007) Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Mémoire Magister, Boumerdes.
- [34] **W.J.Masschelein .**1996 « processus unitaires du traitement de l'eau potable », édition Cebedoc Sprl, liège.
- [35] **Sherman, G. D., Ikawa, H., Uehara, G., & Okazaki, E.** (1962). Types of occurrence of nontronite and nontronite-like minerals in soils.
- [36] **Goodman, B. A., Russell, J. D., Fraser, A. R., & Woodhams, F. W. D.** (1976). A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, 24(2), 53-59.

Chapitre II

**Techniques de
caractérisations**

II. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les techniques de caractérisation utilisées pour caractériser l'argile fusionné et le verre fusionné. Afin de mieux comprendre l'adsorption des colorants sur nos matériaux, nous avons trouvé utile de les caractériser. Il s'agit de mesures de diffraction des rayons X, de spectrophotométrie infrarouge, la fluorescence X et de spectroscopie ultraviolet-visible.

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

II.1.1. Définition

La diffraction des rayons X (sur poudre ou sur cristal unique) est la technique fondamentale pour caractériser tout élément solide. Cette technique permet de connaître la structure cristalline des matériaux.

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les phases minéralogiques présentes dans les échantillons et de déterminer qualitativement si possible la nature des minéraux argileux [1].

II.1.2. Principe

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique [2].

La technique de diffraction des rayons X (Figure II.1) a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux et leur état d'amorphisation. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg [3].

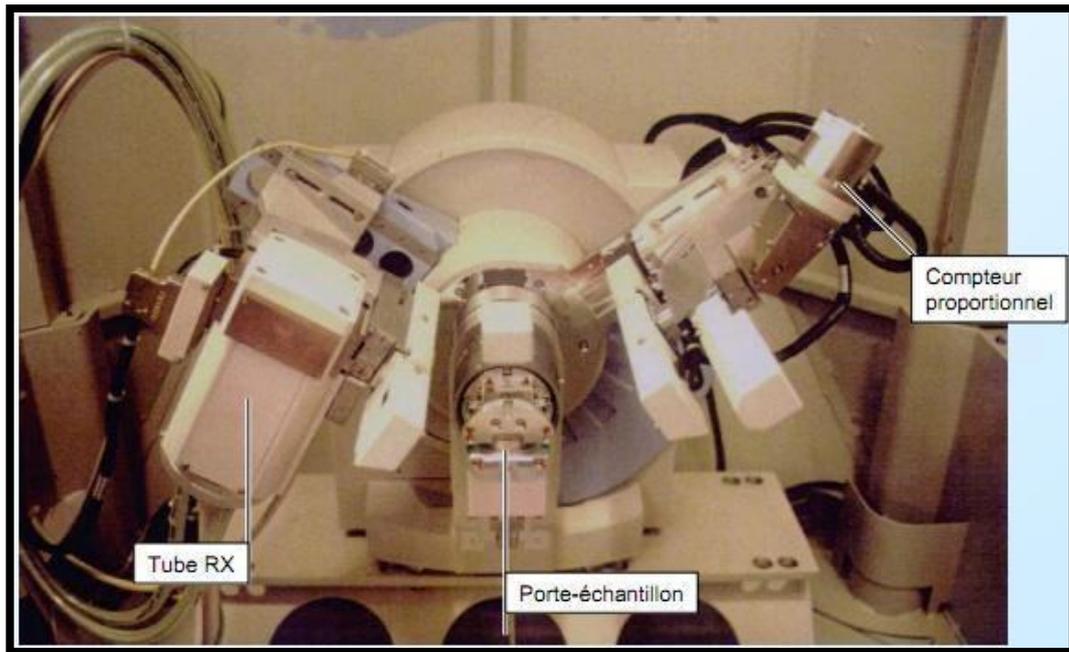


Figure II.1: Appareil de diffraction des rayons X.

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction dans les plans de l'échantillon. Ces angles de diffraction sont liés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} : distance inter réticulaire des familles de plan hkl) et du rayonnement incident par la loi de Bragg [1] :

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{II.1}$$

Avec :

n : ordre de diffraction ($n = \text{nombre entier}$).

λ : longueur d'onde des rayons diffractés.

θ : angle de diffraction.

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.

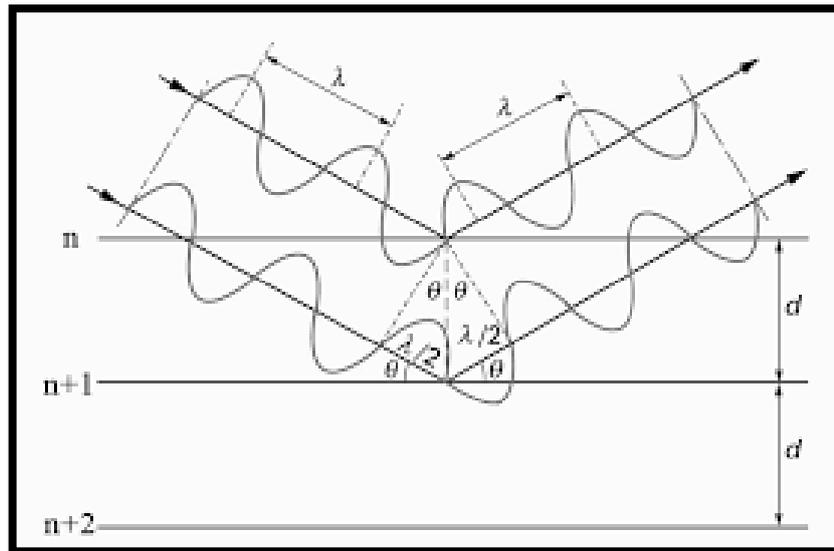


Figure II.2: Illustration de la loi de Bragg.

Cette loi montre que, pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatiques, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidence θ bien déterminés, permettant d'identifier la structure cristalline des matériaux. Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions [4].

II.1.3.L'appareillage de diffraction X

Un appareillage de diffraction X est composé de trois parties principales : la source de rayons X (tube à rayons X), l'échantillon et le détecteur. L'échantillon est fixé dans une chambre photographique ou bien disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée soit instantanément sur un grand domaine angulaire 2θ par un film photographique ou par un compteur de photons localisant les impacts des rayons X diffractés, soit en balayant le domaine angulaire 2θ avec un compteur.

L'appareil actuellement le plus utilisé est le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Il est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon (figure II.3) [5].

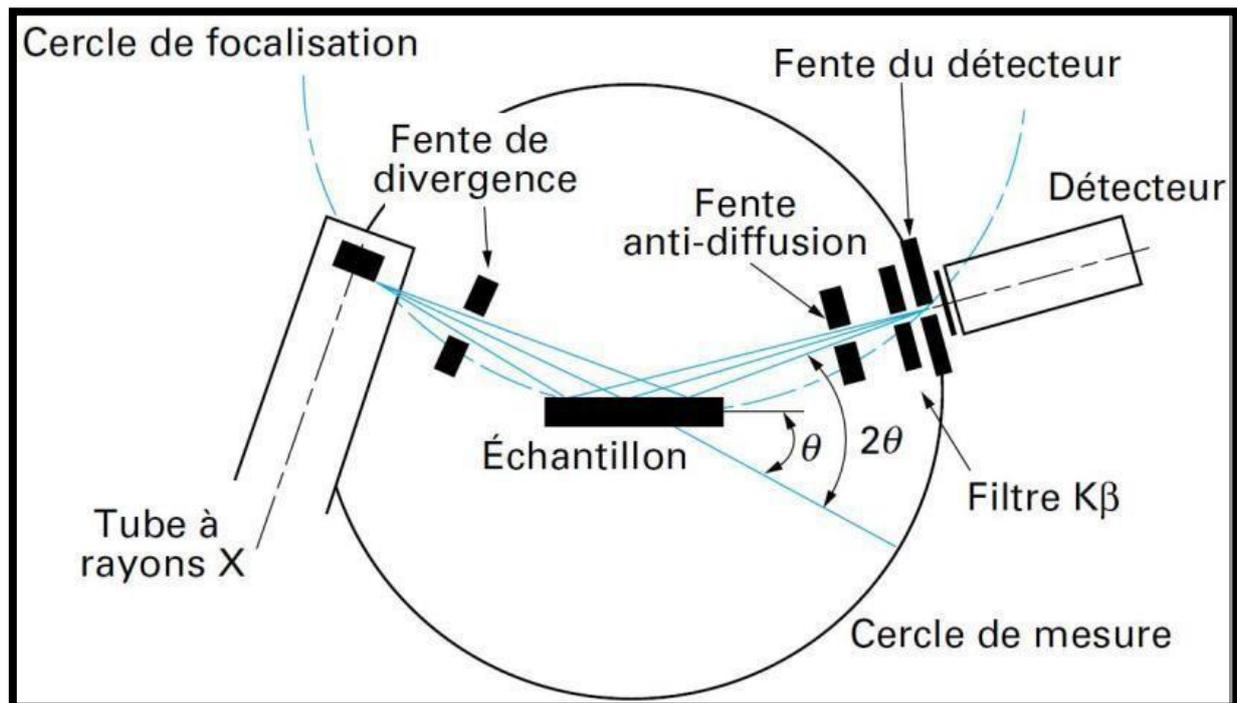


Figure II.3 : Schéma d'un diffractomètre.

II.2.Spectrométrie Infrarouge

II.2.1.Généralités

Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voir de rotation (infrarouge lointain). L'examen des radiations absorbées par l'échantillon permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule [6,7].

L'absorption infrarouge par la molécule met en jeu deux types de vibration :

- vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison on considère qu'entre 4000 et 1300 cm^{-1} .
- vibration de déformation (ou flexion) correspondant à la variation d'un angle de valence on considère qu'entre 1300 et 600 cm^{-1} .

II.2.2.Définition

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques

de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

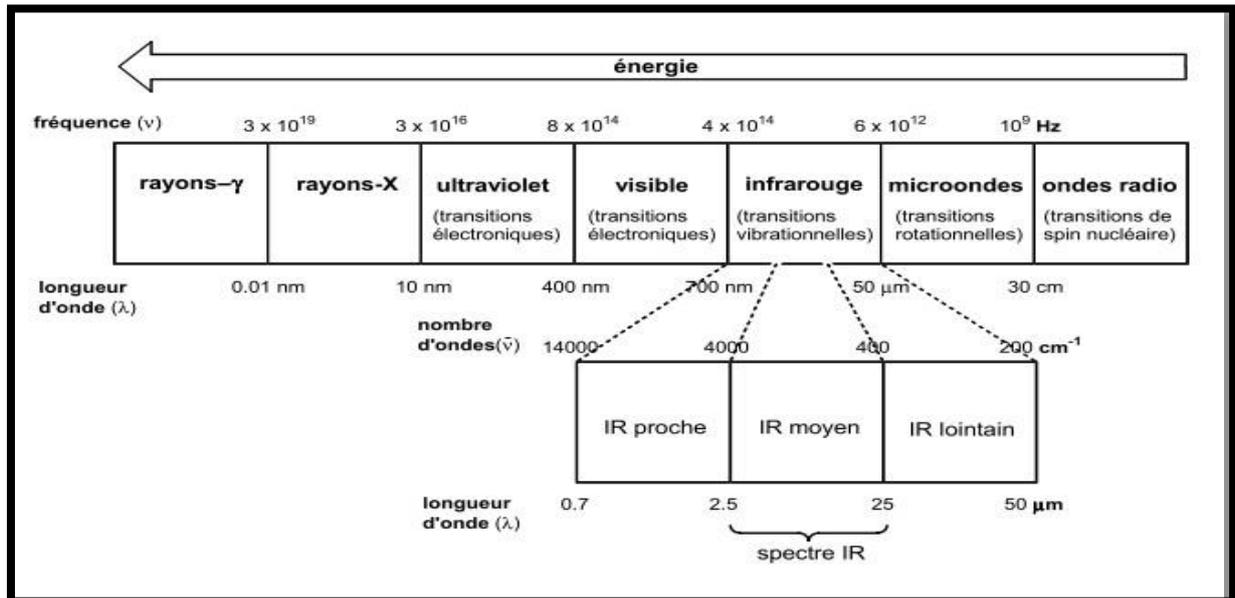


Figure II.4: Différents domaines de spectre électromagnétique.

II.2.3.Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique permettant de caractériser les caractéristiques vibratoires des matériaux. Le principe de cette méthode est de mesurer la quantité de lumière absorbée par le matériau en fonction de la longueur d'onde lors de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec le matériau (Figure II.5). C'est une technologie d'absorption, qui absorbe généralement des rayonnements allant de quelques cm^{-1} à 4000 cm^{-1} (et donc dans le domaine infrarouge). Lorsque la fréquence coïncide avec l'une des fréquences de vibration des molécules ou des groupes atomiques présents dans l'échantillon, l'absorption du faisceau lumineux incident se produit. La fréquence du rayonnement absorbé dépend de la nature de la liaison, de la masse des atomes impliqués et de l'environnement à proximité du groupe. Le spectre est le plus souvent obtenu par un interféromètre traité par transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR) [8].

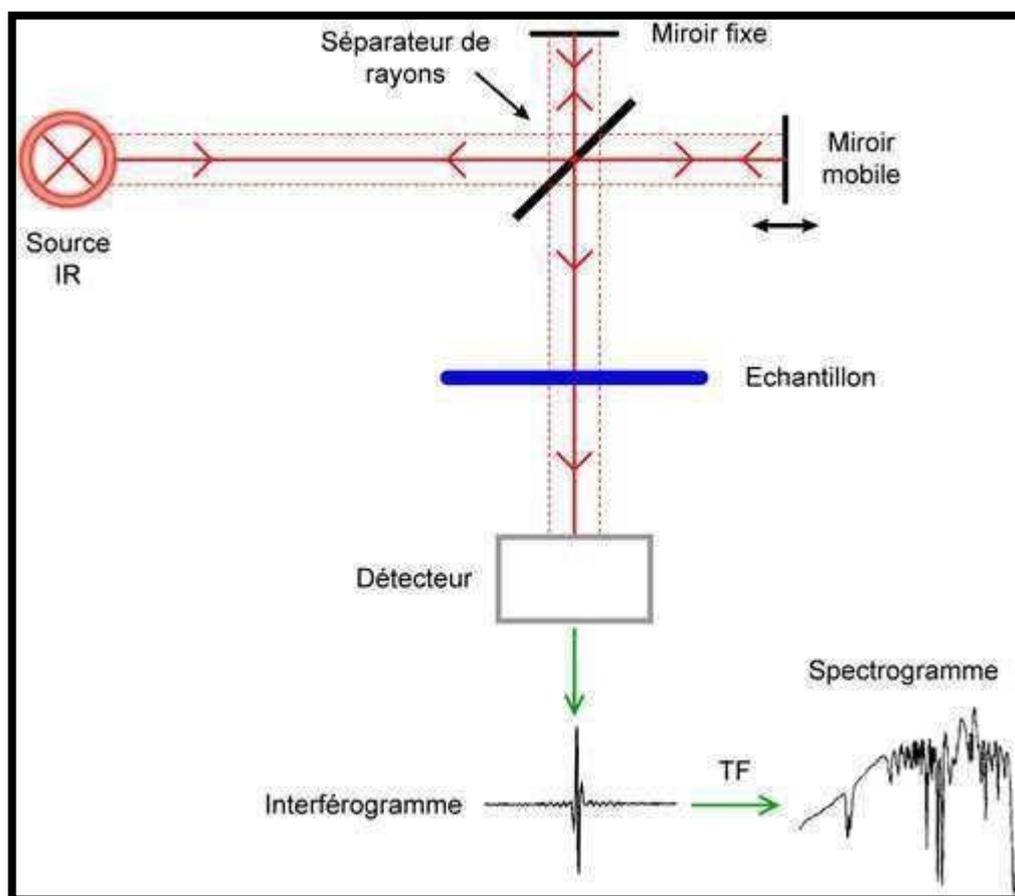


Figure II.5: schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR.

II.2.4. Dispositif et conditions de mesure

La méthode de préparation consiste généralement à mélanger quelques grammes d'échantillon broyé avec un excès de KBr, qui est un sel cristallin blanc transparent à la lumière infrarouge et utilisé pour réduire l'absorbance de l'échantillon. Le mélange est ensuite comprimé (sous environ 5 bars) pendant 5 minutes pour former des pastilles de 13 mm de diamètre.

II.2.5. Les modes de vibration

Dans une molécule, les positions relatives des atomes varient en permanence. Ce phénomène est le résultat du grand nombre de modes de vibration et de rotation autour des liaisons de la molécule. Dans le cas d'une molécule diatomique ou triatomique simple, il est facile de définir le nombre et la nature de ces vibrations et de les relier aux énergies d'absorption. Ce type d'analyse devient difficile, sinon impossible, pour les molécules contenant un plus grand nombre d'atomes. Les grosses molécules possèdent un grand nombre

de centres de vibration; de plus, il faut tenir compte des interactions pouvant se manifester entre ceux-ci.

Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : les vibrations d'élongation et les vibrations de déformation angulaire.

Une vibration d'élongation correspond à une vibration continue de la distance interatomique dans la direction de l'axe de la liaison entre les atomes. Les vibrations de déformation angulaire sont caractérisées par une modification de l'angle entre deux liaisons, il en existe de quatre types : le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion. Ces différents types de vibration sont représentés dans la figure suivante :

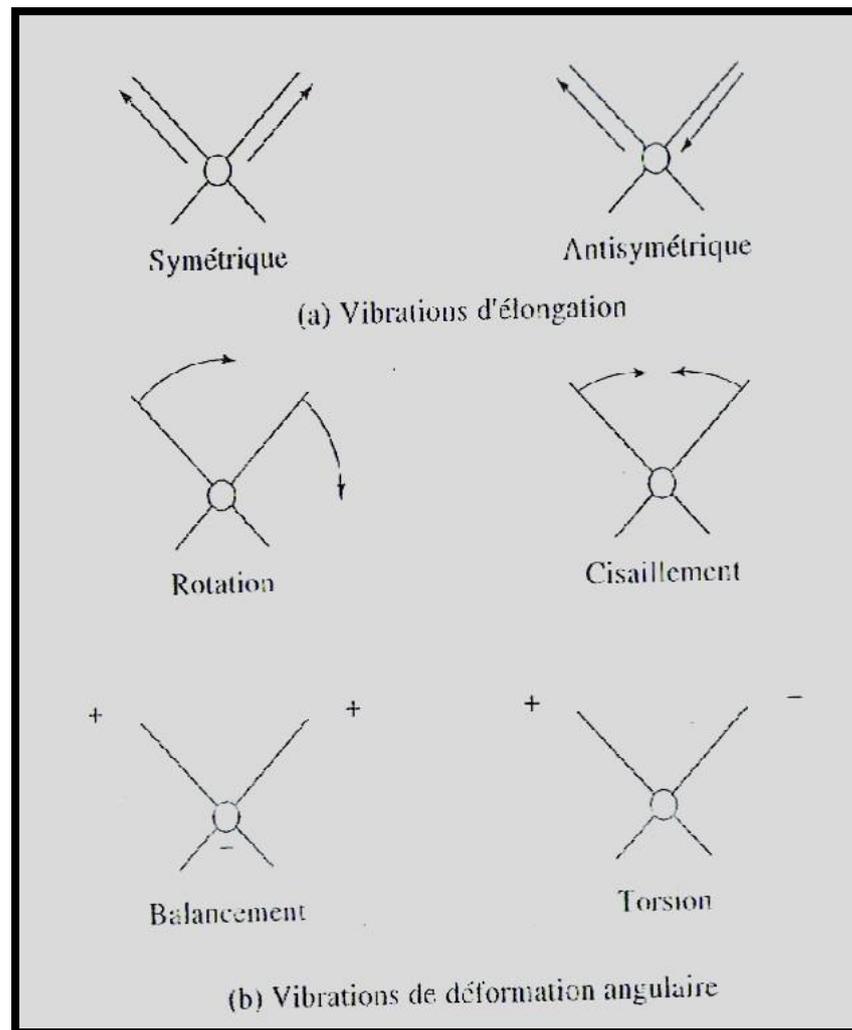


Figure II.6: Modes de vibration moléculaires.

II.3.Spectroscopie UV-visible

II.3.1.Définition

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une technique très efficace pour déterminer la concentration en substance en solution dans un mélange complexe. Cette méthode utilise la propriété de certains composés d'absorbés d'avantage la lumière à certaines longueurs d'onde. Nous présenterons ci-après les notions les plus importantes.

II.3.2.Principe Spectrophotométrie d'absorption UV/visible

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique, responsable des liaisons entre les atomes, et des énergies de vibration et de rotation. Ici, c'est l'énergie électronique qui est mise à contribution. Les molécules soumises à un rayonnement électromagnétique dont les photons ont une longueur d'onde dans le domaine UV-visible (environ 200-900 nm) subissent des transitions électroniques. Celles-ci sont notamment dues à l'absorption des photons par les électrons des couches externes des molécules. Ces électrons passent donc d'un état fondamental à un état de plus haute énergie en absorbant une partie du rayonnement de la source lumineuse. Les spectres UV-visible représentent l'absorption de la lumière incidente en fonction de la longueur d'onde. Lorsque l'on travaille en transmission et lorsque le milieu étudié est suffisamment transparent pour mesurer un signal, l'absorbance A est définie par la loi de Bouguer-Beer-Lambert [4].

La spectrophotométrie UV-visible permettra donc :

- De reconnaître des groupements chimiques particuliers, surtout s'ils comportent des doubles liaisons.
- En mesurant, la longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule λ_{\max} , et l'intensité de cette absorption.

II.3.3.Principe de la loi de Beer –Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur l (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu (figure II.7).

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

$$I / I_0 = \exp (-K_c) \quad \text{II.2}$$

Transmittance T : exprimée en % :

$$T = I / I_0 \quad \text{II.2}$$

Absorbance A :

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C$$

II.3

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent de la solution.

K : coefficient molaire d'absorption.

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

C : concentration de la solution à analyser.

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

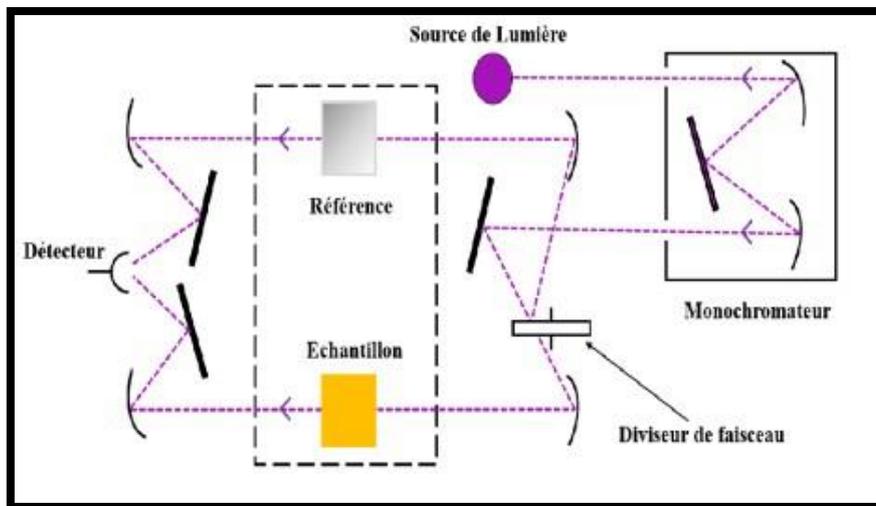


Figure II.7 : Principe du spectrophotomètre UV-visible.

II.3.4.L'appareillage Spectrophotométrie d'absorption UV/visible

Le spectrophotomètre UV-Visible se compose de trois parties principales : la source de rayonnement, le porte-échantillon et la référence. A la sortie de la source lumineuse, la lumière est polychrome. Le monochromateur rend le faisceau lumineux monochromatique. Le faisceau de sortie du monochromateur est divisé en deux faisceaux. Le faisceau traverse le substrat de référence et le faisceau traverse l'échantillon. Envoyez ensuite les deux faisceaux vers le tube photomultiplicateur puis vers l'enregistreur.

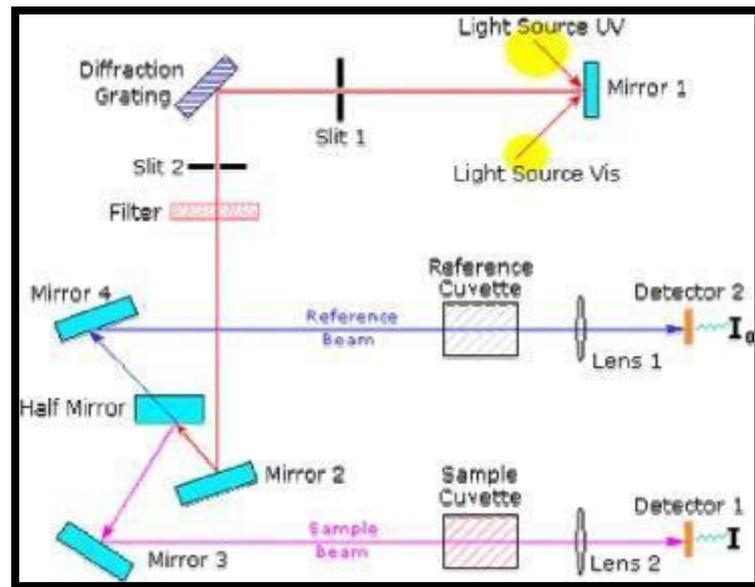


Figure II.8: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.4.Spectrométrie de Fluorescence X (XRF)

La spectroscopie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire complète utilisée pour identifier et déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technologie peut être utilisée pour une grande variété de matériaux : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huile, eau, verre... sous forme solide ou liquide. Il permet l'analyse de tous les éléments chimiques du béryllium (Be) à l'uranium (U), avec des concentrations allant de quelques ppm à 100 %, et d'obtenir des résultats précis et reproductibles [9].

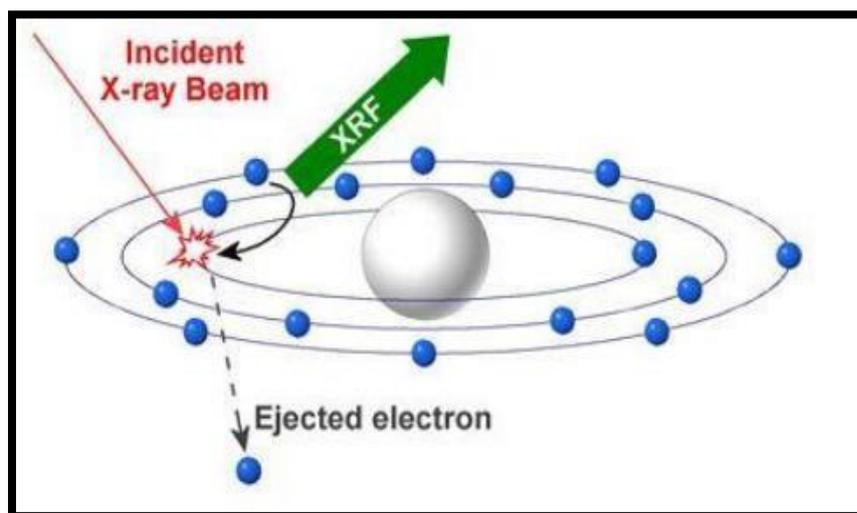


Figure II.9: Représentation schématique de principe de XRF [9].

Le spectre de rayons X émis par la substance est la caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant le spectre, on peut en déduire :

- Déterminer les éléments chimiques qui composent l'échantillon.
- Quantifier les éléments existants. La concentration du composé est généralement calculée par le logiciel d'analyse en fonction de la concentration de l'élément et de la formule chimique.



Figure II.10 : Appareil d'analyse fluorescence X (XRF).

I.4.1. Dispersif fluorescence X (XRF)

Dispersif fluorescence X (DFX) est l'un des deux types de fluorescence X instrumentation utilisé pour les applications d'analyse élémentaire. Cette méthode est considérée comme destructive. Dans spectromètres XRF, l'ensemble des éléments de l'échantillon sont excités simultanément (Si, Al, Fe...). Les différents énergies du rayonnement caractéristique émise par l'échantillon sont diffractés dans des directions différents par un cristal d'analyse ou monochromatique (similaire à l'action d'un prisme). En plaçant le détecteur à un certain angle, l'intensité d'onde des rayons X à certaine longueur peut être mesurée [10].

II.4.Conclusion :

Chapitre 2 avait objectif de détailler et présenter les différentes méthodes et techniques d'analyses appropriées afin d'identifier et caractériser notre matériau.

Références bibliographiques

- [1] Sara, G. (2019). Chimie analytique et environnement
- [2] Bousnoubra, I. and K. Djebbar (2011). Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO, جامعة إلخوة مننوري نسنطونة.
- [3] ZEN, S. (2015). Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie.
- [4] Moreau, J. (2012). Rationalisation de l'étape d'imprégnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine, Université Claude Bernard-Lyon I.
- [5] Wilmet, M. (2018). Élaboration de revêtements transparents à base de clusters de métaux de transition pour le blocage des rayonnements proche-infrarouge, Rennes 1.
- [6] Bowles J. F. W., Morgan D. J., (1984) .The composition of rhabdophane, Miner. Mag.
- [7] Milton C., Murata K. J., Knechtel M.M., (1944)Weinschenkite, yttrium phosphate dihydrate, from Virginia, Am. Miner.,
- [8] Mhiri, A. (2020). Elaborations, caractérisations et études spectroscopiques des composés hybrides organiques-inorganiques R_2SnBr_6 avec $R = N(CH_3)_4$ et $R = N(CH_3-CH_2)_4$, Le Mans.
- [9] Valérie Thirion-Merle. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, 2014, Collection Sciences Archéologiques.
- [10] Van Grieken, R., Markowicz, A., 2001. Handbook of X-ray Spectrometry. CRC Press.

Chapitre III

Partie Expérimentale

III. Introduction

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'élimination de colorant (vert malachite) par deux résidus obtenus après la fusion alcaline des matériaux naturels tel que l'argile de Saïda (l'argile de Ben-Adouane) et d'un déchet qui est le verre.

III.1. Réactifs et matériels utilisés

III.1.1. Réactifs

- L'argile utilisée dans cette étude, est recueillie de l'endroit de « Ben-Adouane » à Saïda. Leur position satellitaire et leur photo spatiale est présentées dans la figure III.1.
- Verre
- Acide chlorhydrique (HCl)
- Hydroxyde de Sodium (NaOH)
- Colorant Vert Malachite.

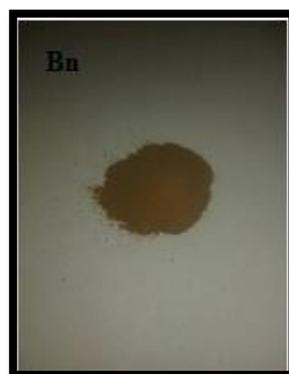


Fig. III. 1. Photo et position satellitaire d'argile de Ben-Adouan Saïda.

III.1.2.Matériel

- Agitateur magnétique avec plaque chauffante
- Fourre
- L'étuve
- Centrifugeuse
- Balance.
- Spectrophotométrie(UV).
- PH mètre.
- Thermomètre.
- Bécher.
- Fiole de jaugée.
- Des barreaux magnétiques.
- Verre de montre.
- Pipette et propipette.
- Des entonnoirs.

III.2.Préparation des matériaux

Pour obtenir les adsorbants utilisés dans ce travail, on a choisi un processus de fusion alcaline à 550°C(Adjdir, Ali-Dahmane et al. 2009) qui consiste à mélanger 20g de l'argile ou du verre avec une quantité appropriée d'hydroxyde de sodium. Le mélange de fusion alcaline obtenue a été refroidi à la température ambiante pendant une nuit puis mélangé avec de l'eau déminéralisé avec un rapport (M : H₂O =1 :6) et ensuite mis sous agitation pendant plusieurs heures à température ambiante. Deux phases ont été obtenues après centrifugation pour chaque suspension (4500 tours min⁻¹ pendant 10 min). Une phase solide qui est appelé résidus et qui représente l'adsorbant de notre étude et une phase liquide appelé surnageant. La figure III.2 représente les différentes étapes de le processus utilisés dans cette partie. Les différents solides obtenus ont été analysés par Diffraction des rayons X et IRFT.

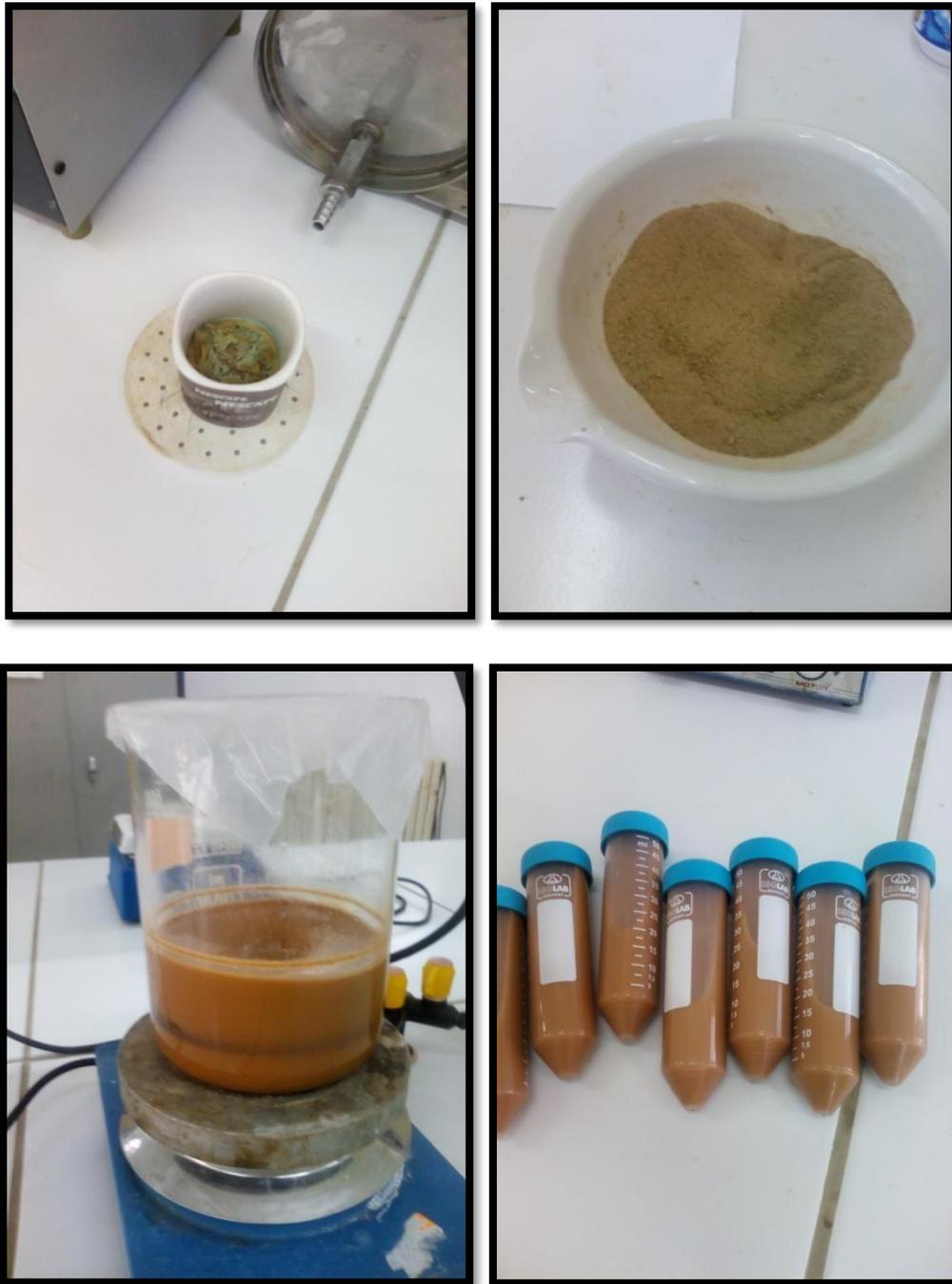


Fig.III.2. Préparation des adsorbants après la fusion alcaline.

III.3. Etude de l'adsorption du vert malachite sur la bentonite brute et le verre modifié

L'objectif que nous nous sommes fixé est l'élimination d'un colorant cationique, le Vert Malachite (VM) en solution aqueuse sur les résidus obtenus après la fusion alcaline à la fois de l'argile et du verre. La présente étude est subdivisée en plusieurs parties où on a étudié l'effet des différents paramètres physico-chimiques importants tels que : le temps de contact,

le pH de la solution, la concentration initiale de la solution, la température et la masse d'adsorbant afin de déterminer les conditions optimales.

III.3.1.Établissement de la courbe d'étalonnage

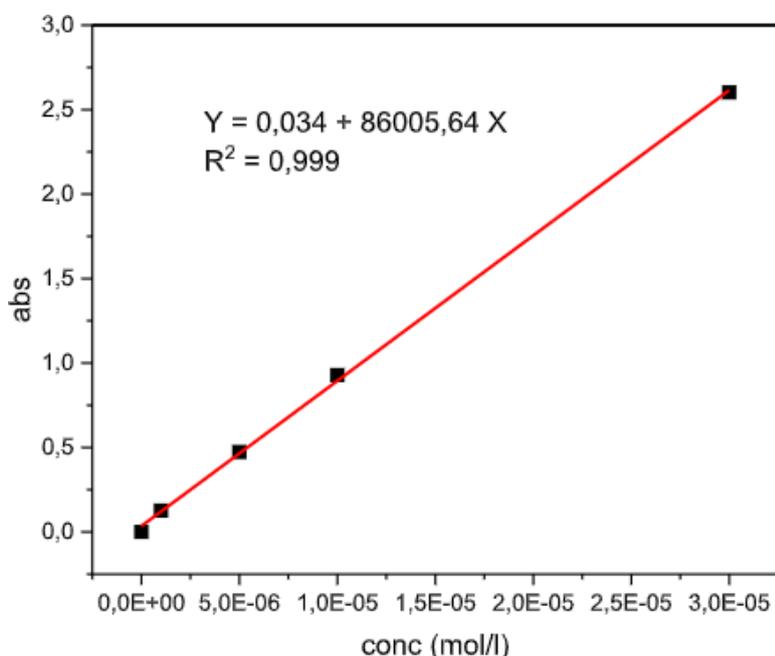


Fig.III.3. Courbe d'étalonnage de vert malachite.

A une valeur $\lambda_{\max}=620$ nm, nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant représentés dans la figure III.2, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 3.10^{-5} mol/l. La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (ou Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, obéit à la loi de Berr Lambert avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$.

III.3.2.Etude cinétique de l'adsorption du vert malachite sur les résidus

L'étude de l'élimination d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette étude, on détermine les quantités fixées de l'adsorbat (Vert Malachite) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, sous agitation et à température ambiante.

L'étude cinétique a été réalisée en mode de batch (Fig.III.3), sur une série de suspensions de 25 mg de matériau obtenus après la fusion dans 15 ml d'une solution du

colorant Vert Malachite de concentration 50 mg/l à pH nature. Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 5 à 120 minutes à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation (4000 tours/min pendant 15 minutes). La concentration résiduelle en colorant est déterminée par spectrophotomètre à la longueur d'onde 620 nm.

Les différents paramètres étudiés sont :

1. L'effet de la masse d'adsorbant de 0.01 g à 0.1g.
2. L'effet de la concentration initiale de solution de
3. L'effet de pH initial qui varie entre 2 et 12.
4. L'effet de température variant entre 10 et 60°C.



Fig.III.4. Adsorption du Vert Malachite par les résidus.

La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de colorant par gramme de solide et notée (x/m) ou q_t . Elle s'obtient à partir de la différence entre la concentration initiale (C_i) et la concentration à l'instant t (C_t), et le rendement se donne par la relation suivante :

$$R\% = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad \text{III.1}$$

Chapitre IV

Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du vert malachite (colorant) comme polluant organique, sur les argiles (bentonite) et le verre comme des matériaux adsorbants. Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption du matériau utilisé. Les isothermes des modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques finie par thermodynamiques sont également présentées.

IV.1. Diffraction de rayons X d'argile (Bn) de Saïda

La figure (IV.1) représente le spectre de diffraction de rayons X de l'argile de Saïda. D'après ce spectre on remarque que les phases minéralogiques principales qui caractérisent la Saïdiite sont le quartz et l'illite, et l'existence de la phase natronite. La silice (SiO_2) dans l'argile de Saïda est suivie par l'alumine (Al_2O_3) et hématite (Fe_2O_3) en troisièmes position. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varie entre 2 et 5 qui restent appartenir au smectique. On suppose que ce dernier paramètre peut donner à l'argile de Saïda un caractère nontronite [2,3] (Tableau IV.1).

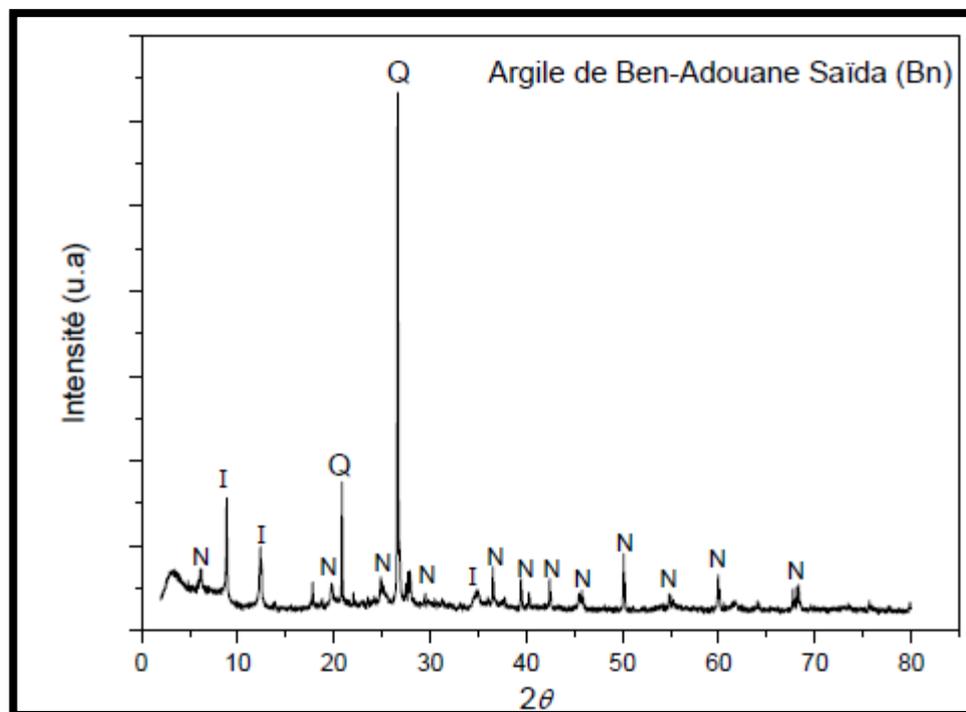


Figure. IV.1. Diffractogramme de rayons X d'argile Ben-Adouane Saïda (Bn), (N :

Nontronite ; Q : Quartz ; I : Illite ; Ca : Carbonate de Calcium)

Tableau. IV. 1. Composition chimique de l'argile de Ben Adouane Saïda (Bn) par

XRF

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P.A.F	∑ %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃
Wt.% (Bn)	48.25	10.87	12.68	18.24	01.84	0.65	06.87	99,4	04.43	03.80

Ces nontronite qui constitue l'argile de Saïda appelé « Saïdite » sont des montmorillonite dioctaédrique dans lesquels il ya une substitution complète du Fer dans la position octaédrique [3]. Une autre étude menée par Goodmen et al. [4] a montré une faible substitution de Si et Al dans les sites tétraédriques par des ions Fe³⁺ (Figure IV. 2)[5] ont proposés que le Fe³⁺ dans les couches octaédriques sous la formule FeO₂(OH)₂ présentent deux arrangements cis- et trans- des groupements hydroxyles. Contrairement à la montmorillonite la substitution de FeII/III se fait uniquement dans les sites octaédriques. Contrairement à l'argile qui ont été utilisé comme source d'aluminium [6] où soient comme source de silicium et d'aluminium [1, 7, 8,9] l'argile appelé Saïdite a été utilisé dans ce travail pour la première fois comme adsorbant d'un polluant organique qui est le Vert Malachite en utilisant le résidu obtenu après le procédé de la fusion alcaline.

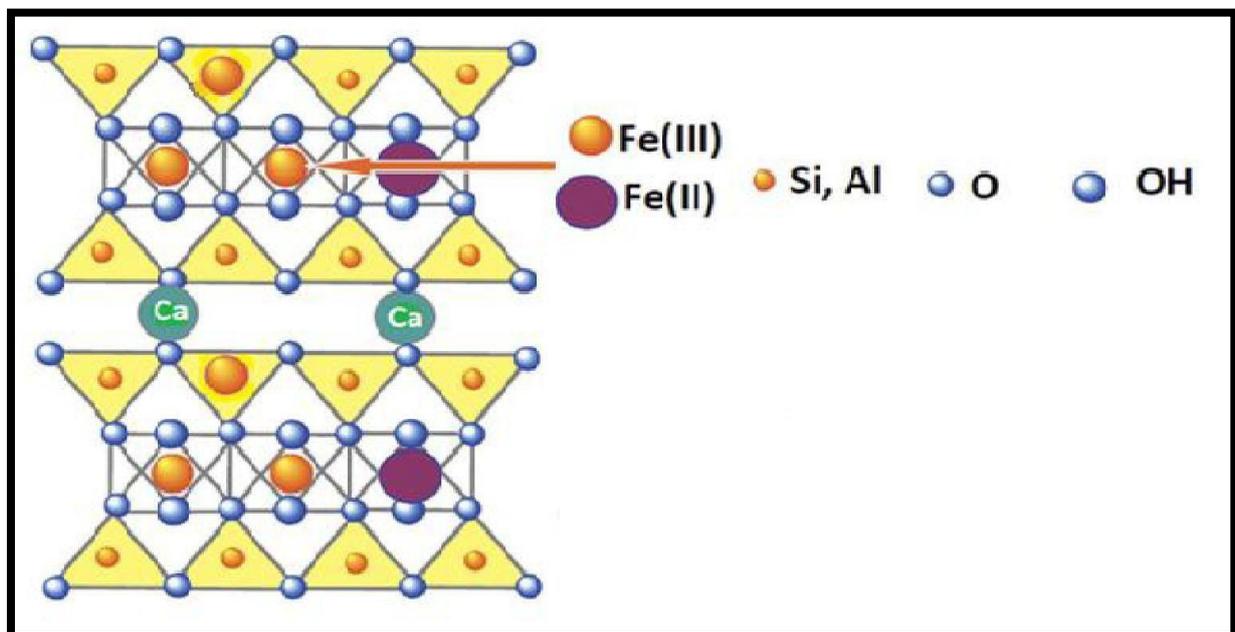


Figure. IV. 2. Représentation schématique la structure de la Nontronite.

La figure IV.3. représente le diffractogramme des RX de la Saïdite obtenu après la fusion alcaline. Selon le spectre on remarque la disparition totale des phases cristallines qui

caractérisant la Saïdite. Cela est peut être due à l'effet de la fusion alcaline sur la structure de ces argiles. La fusion alcaline provoque des perturbations structurelles travers la rupture des liaisons instables, il est considéré comme une combinaison entre le processus dedéshydroxylation qui dépend de la température et l'effet de l'hydroxyde de sodium [12,13]. Ces deux phénomènes sont conduits à la décomposition de la Saïdite à température modérée; ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [7,14] qui ont montré que le chauffage de la montmorillonite activé par des petits cations monovalents à 100° entraîne à une diminution de l'espace interfoliaire de cette argile. Au cours du processus de dés hydroxylation, l'eau est formée par une réaction entre les groupes OH adjacents et migre à travers le cristal. L'eau est perdue à partir des couches octaédriques par dés hydroxylation chimique, ce qui provoque la destruction totale de la structure de base.

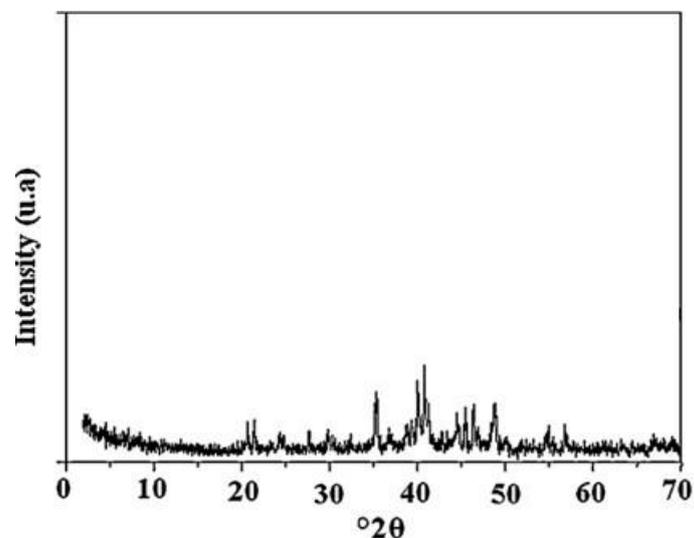


Figure . IV. 3. Diagrammes de XRD de la Saïdite fusionnée.

IV.2.Spectroscopie Infra Rouge

Le verre et l'argile ont été caractérisés par la spectroscopie Infrarouge. Les spectrogrammes sont représentés sur les figures (IV.4, IV.5).

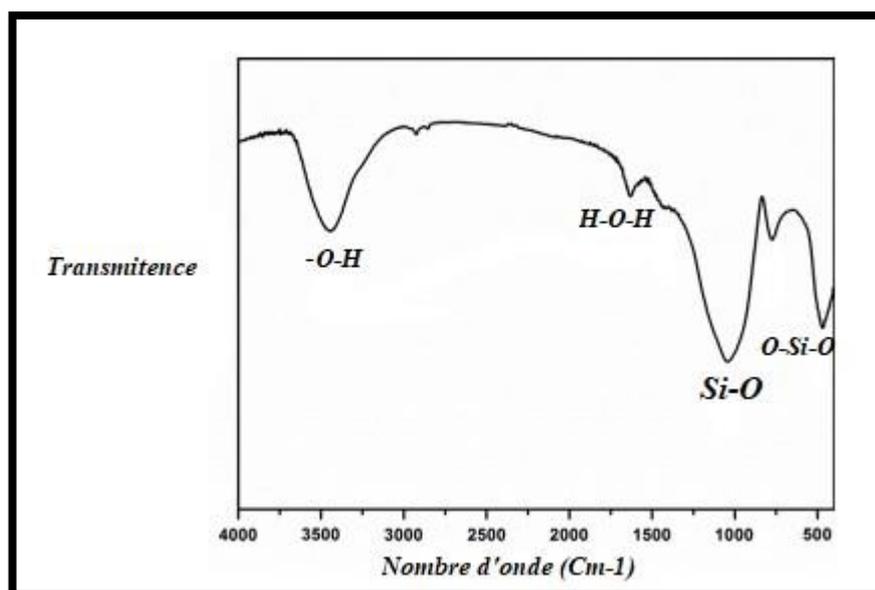


Figure. IV.4 : Spectre Infra Rouge du verre

Les spectres Infra Rouge du verre montrent deux bandes d'absorption :
 La bande d'absorption qui centrée vers 1100 cm^{-1} correspond aux vibration asymétrique de bande Si-O dans le tétraèdre SiO_4 de silicate .La bande qui située à 3400 cm^{-1} est de vibration des liaisons O-H.

Tableau .IV.2. Bandes caractéristiques de verre

Nombre d'onde (cm^{-1})	Bande
1100	Si-O (vibration asymétrique de bande Si-O dans le tétraèdre SiO_4 de silicate)
450	-O-Si-O
3400	-O-H (vibration des liaisons O-H)
1650	O-H-O

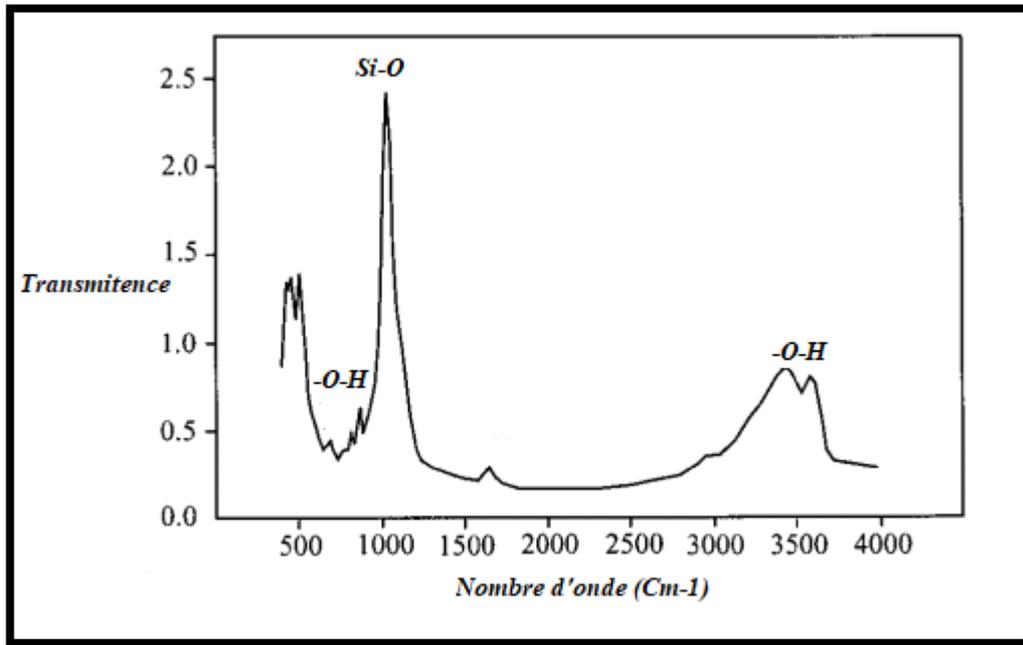


Figure IV.5. Spectre Infra Rouge d'argile

Le spectres Infra Rouge de l'argile montre deux bandes d'absorption :

La bande qui est centrée vers 1021 cm^{-1} qui correspond aux vibrations asymétriques de bande Si-O dans le feuillet tétraédrique. La bande qui est située à 3420 cm^{-1} est de vibration des liaisons O-H de l'eau.

Des bandes caractéristiques de vibration des liaisons Fe-O-H apparaissent entre 800 et 650 cm^{-1} . Une bande localisée vers 3560 cm^{-1} due à la vibration des liaisons -O-H de l'eau et de la liaison Fe-O-H.

Tableau .IV.3. Bandes caractéristiques de l'argile

Nombre d'onde (cm^{-1})	Bande
1021	Si-O (vibration asymétrique de bande Si-O dans le feuillet tétraédrique)
3420	Vibration des liaisons -O-H de l'eau.
$800-650\text{ cm}^{-1}$	-O-H (vibration des liaisons Fe-O-H)
3560	Vibration des liaisons -O-H dans Fe-O-H.

IV.3. Adsorption du Vert Malachite sur les résidus de l'argile et de verre fusionnée

IV.3.1. Optimisation des paramètres d'adsorption

L'étude de l'adsorption de VM par les résidus de verre et d'argile fusionnée se réalise en jouant sur différents paramètres tels que:

La température, le pH, la concentration de la molécule adsorbée, le temps de contact et la masse de l'adsorbant. La quantité d'adsorption a été calculé selon la relation :

$$Q = (C_i - C_e) \cdot \left(\frac{V}{m}\right) \quad \text{IV.1}$$

IV.3.1.1 Influence du temps de contact

Il est nécessaire de connaître l'équilibre temporel pour créer des modèles d'adsorption cinétiques. Ce paramètre est étudié si le colorant de Vert Malachite est retenu par l'argile fusionné et le verre fusionné.

Les cinétique des réactions sont suivies à (25°C) en variant le temps de contact de 1min à 120min et une masse d'adsorbant (m=70mg), une concentration initiale du colorant égale C=27.8mg/l. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.6.

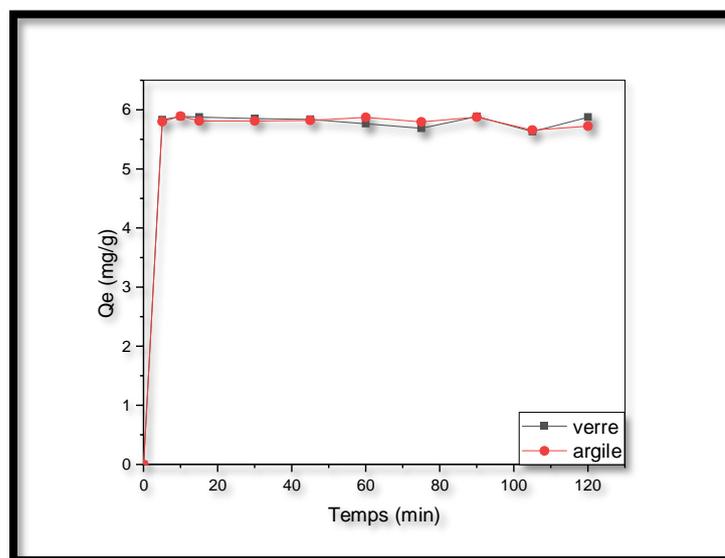


Figure IV.6. Influence du temps de contact sur l'adsorption du VM par l'argile fusionné et verre fusionné ; Volume de solution = 15 ml; Masse d'adsorbant= 70 mg; Concentration = 27.8 mg/l; pH = 4; Température = 25°C.

La figure IV.6. montre que le phénomène d'adsorption du colorant est rapide depuis les premiers 10 min et l'augmentation de la quantité adsorbée de vert malachite avec l'augmentation de temps d'agitation. Cela est dû à la disponibilité des sites de surface libre sur la surface de l'argile fusionné et le verre fusionné. Après 15min, on remarque la stabilité de la quantité adsorbée en fonction du temps. La quantité adsorbée maximale est respectivement égale 5.892 mg/g 5.890 mg/g pour l'argile et le verre fusionné.

IV.3.1.2. Influence de la masse

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons mené une série d'expériences en variant la masse d'adsorbant. Chaque masse est mise en contact avec une solution de concentration fixée pendant un temps de contact d'une 60 min. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.7.

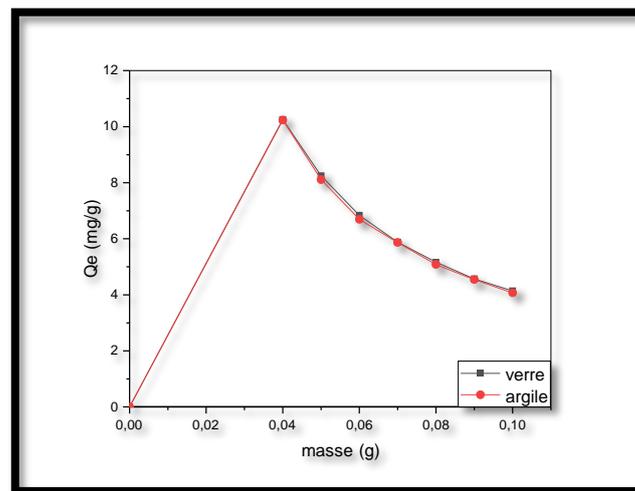


Figure IV.7: Influence de masse de l'argile fusionné et verre fusionné sur l'adsorption du VM ; Volume de solution = 15 ml; Concentration = 27.8 mg/l; Temps de contact = 60 min; pH = 4; Température = 25°C.

Les résultats montrent l'augmentation de la quantité adsorbée de VM avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à 0.04 g ce qui indique que la quantité d'élimination atteint son maximal 10.23 mg/g pour une masse d'argile fusionné et de verre fusionnée de 0.04 g.

IV.3.1.3. Influence de la concentration

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la rétention de VM par les deux adsorbants se fait en variant la concentration initiale de VM ($3.0E-05$, $1.0E-05$, $8.0E-06$, $5.0E-06$, $3.0E-06$ mol/l) à température ambiante pendant 1h.

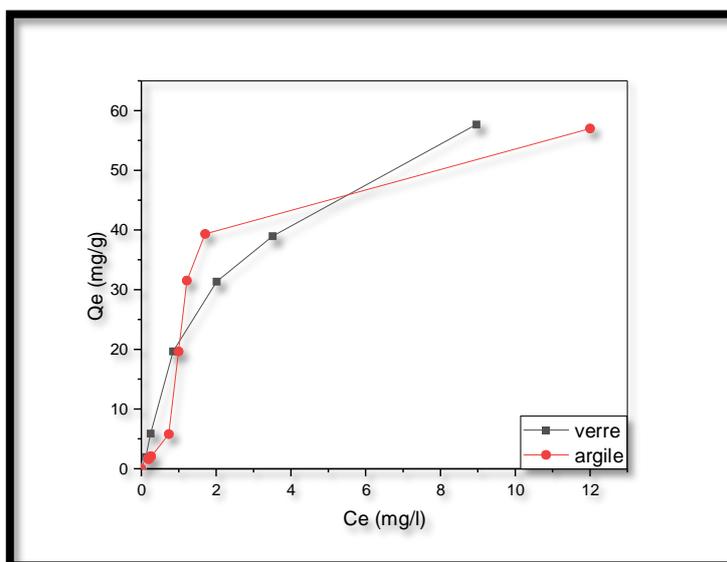


Figure IV.8. Influence de la concentration du VM sur l'argile et le verre fusionné ; Volume desolution = 15 ml; Masse d'adsorbant = 70 mg; Temps de contact = 60 min; pH = 4; Température = 25°C.

La Figure IV.8. montre que la quantité d'élimination de Vert Malachite augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbât jusqu'à la saturation des sites actifs de l'argile fusionné et le verre fusionné.

IV.3.1.4. Effet de température

Le processus d'adsorption est fortement influencé par la variation de la température, car l'augmentation de la température favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [3].

L'effet de la température sur la fixation de vert malachite sur l'argile et le verre fusionné a été étudié à des températures comprises entre 10 C° et 60 C° (durant 1h). Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous sur la figure IV.9.

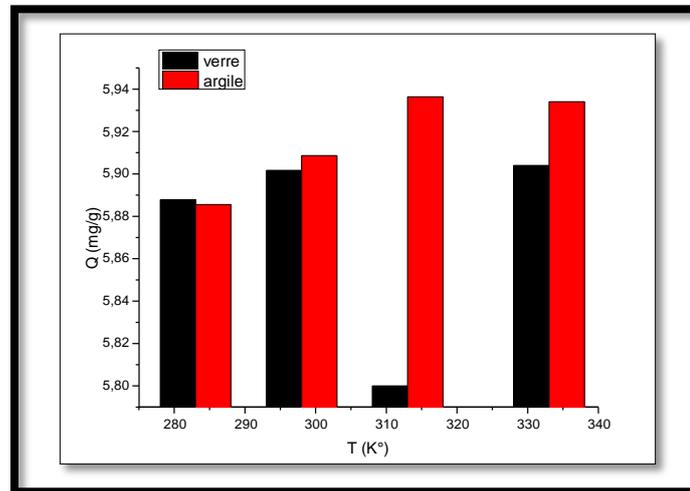


Figure IV.9: Influence de la température sur l'adsorption de VM par l'argile fusionné et le verre fusionné ; Volume de solution = 15 ml; Masse d'adsorbant= 70 mg; Concentration = 27.8 mg/l; Temps de contact= 60 min; pH = 4.

D'après la figure IV.9 on remarque que la quantité adsorbée de vert malachite sur l'argile fusionné augmente avec la croissance de la température.

IV.3.1.5. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [4].

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de vert malachite pour une concentration initiale de 27.8 mg/l (colorant) et une masse de 70 mg. L'acidification ou la basification du milieu a été réalisée en ajoutant quelques gouttes d'HCl 0.1N ou de soude 0.1N. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.10.

Les variations de la quantité adsorbée du colorant en fonction du pH du milieu (de 2 à 10) sont représentées dans la figure IV.10.

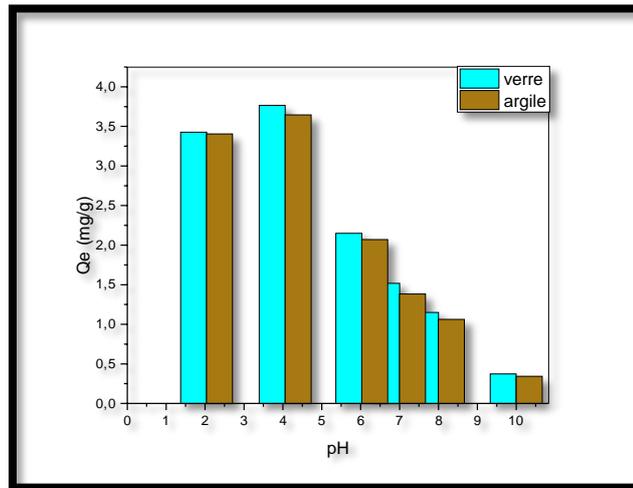


Figure IV.10: Influence du pH sur l’adsorption de vert malachite par l’argile et le verre fusionné.

Volume de solution = 15 ml; Masse d’adsorbant= 70 mg; Concentration = 27.8 mg/l
 Temps de contact= 60min ; Température = 25°C.

On remarque que la quantité adsorbée du vert malachite augmente avec la diminution de pH de milieu réactionnel et particulièrement pour le pH= 4.Elle va diminuer considérablement à des pH basiques.

IV.3.2.Etude thermodynamique

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques standards (l’enthalpie ΔH° , l’entropie ΔS° et l’enthalpie libre ΔG°), pour l’adsorption du vert malachite par l’argile fusionné en utilisant les équations suivantes:

$$\triangleright \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{IV.2}$$

$$\triangleright \ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{IV.3}$$

Les paramètres thermodynamiques: l’enthalpie ΔH° et l’entropie ΔS° sont déterminées graphiquement a partir l’équation IV.3.

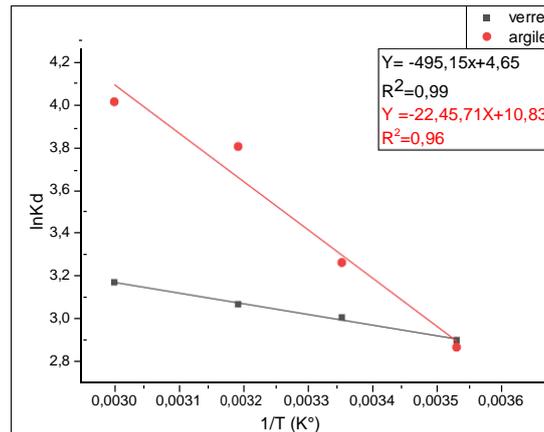


Figure IV.11: Variation de K_d en fonction de la température.

Nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont résumées dans le Tableau IV. 4.

Tableau IV. 4: Les paramètres thermodynamiques

	ΔS° (J/molK)	ΔH° (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)			
			283	298	313	333
Verre	38,6415	4,1146	-6.8092	-7.3882	-7.9672	-8.7392
Argile	89,9973	18,6618501	-6.7799	-8.1284	-9.4769	-11.2749

D’après le tableau IV.4: la valeur positive de ΔH° confirme que la réaction d’élimination du colorant par l’argile fusionné et le verre fusionné suit un processus endothermique c’est une adsorption physique . Les valeurs de ΔS° sont positives indique une augmentation du désordre. Aussi, les valeurs de l’enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus de l’adsorption est spontané et favorables ($0 > \Delta G^\circ$).

IV.3.3. Modélisation de l’isotherme d’adsorption

La Figure IV.12 et IV.13 représente la linéarisation des deux modèles d’adsorption (Langmuir et Freundlich) pour le phénomène d’adsorption de VM par les résidus obtenus après la fusion alcaline de la Saïdiite et de verre fusionnée.

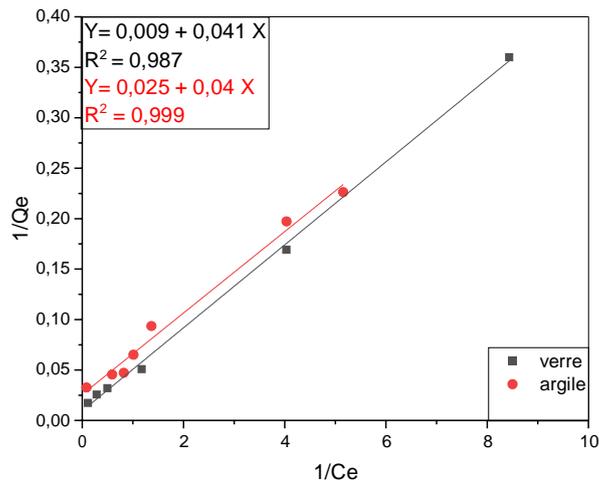


Figure IV.12: Isotherme d'adsorption de Langmuir.

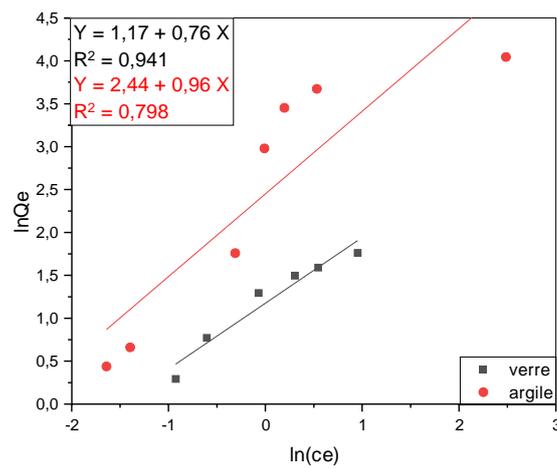


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption de Freundlich.

Tableau IV.5: Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich de l'adsorption de VM sur l'argile fusionné et le verre fusionné.

Adsorbant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			
	n	K _f	R ²	K _L (L g ⁻¹)	Q _{max} (mg g ⁻¹)	R _L	R ²
verre	1.3157	3.2219	0.941	0.2195	111.11	0.999	0.98
argile	1.0416	11.4730	0.798	0.625	40	0.97	0.99

D'après les figures IV.12 et IV.13, on remarque que l'isotherme la linéarité est compatible avec le modèle de Langmuir avec un bon coefficient de corrélation linéaire efficace ($R^2 = 0,999$ pour l'argile fusionné et $0,987$ pour le verre fusionné), ce qui montre que les données correspondent correctement à l'isotherme de Langmuir. Ceci confirme la formation d'une monocouche du colorant sur la surface des adsorbants et aussi la répartition homogène des sites actifs sur l'adsorbant.

IV.3.4.L'étude cinétique de l'adsorption

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du vert de malachite par l'argile fusionné et verre fusionné, deux modèles cinétiques les plus courants ont été examinés pour les données expérimentales obtenues: pseudo premier ordre, deuxième ordre.

a- Equation du pseudo premier ordre

L'équation du premier pseudo ordre a été utilisée pour décrire des réactions d'adsorption, en utilisant l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad \text{IV.4}$$

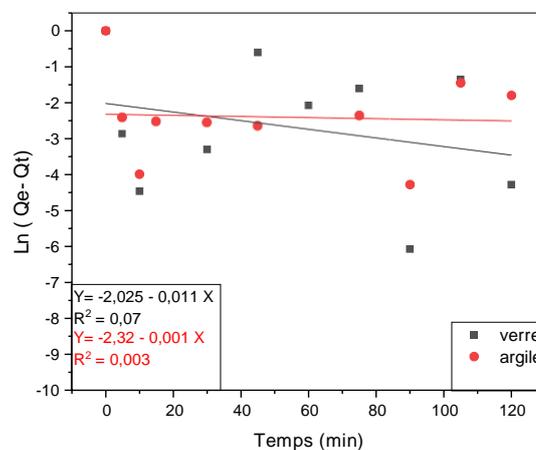


Figure IV.14:Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du vert malachite sur l'argile fusionné et le verre fusionné

b-Equation du pseudo deuxième ordre

L'équation du pseudo deuxième ordre a été utilisée pour décrire des réactions d'adsorption, en utilisant l'équation suivante :

$$(1/Q_e) = (1/k_2Q_e) + (1/Q_e) \quad \text{IV.5}$$

En traçant le graphe $t/q_t = f(t)$:

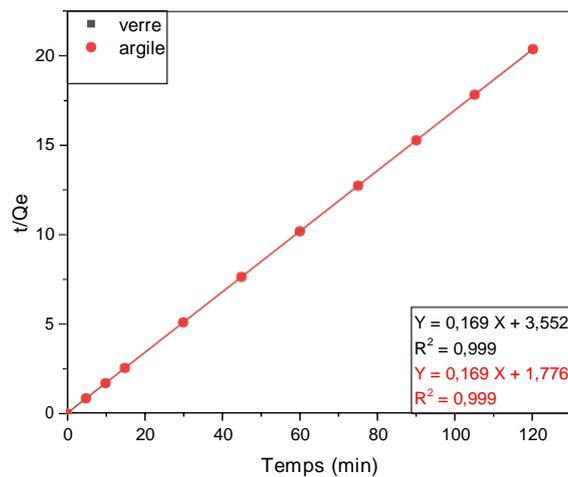


Figure IV.15: Modèle cinétique « pseudo- deuxième -ordre » appliqué à l'adsorption du vert malachite sur l'argile fusionnée et le verre fusionné.

En se basant sur les valeurs des coefficients de corrélations de deux modèles étudiés, on remarque que la linéarisation des équations cinétiques donnent des coefficients de corrélation plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre qui confirment que l'adsorption de Vert Malachite sur les adsorbants (argile fusionné et verre fusionné) suit bien une cinétique du pseudo second ordre. En plus la quantité adsorbée maximale est compatible avec ceux trouvées expérimentalement pour les deux adsorbants.

Tableau IV.6. Valeurs des paramètres cinétiques calculées du modèle premier et second pseudo ordre.

Adsorbant	Expérimentale Q_e, exp (mg g ⁻¹)	Modèle Pseudo Premier ordre			Modèle Pseudo Second ordre		
		K_1 (min ⁻¹)	Q_e, cal (mg g ⁻¹)	R^2	K_2 (m g.g ⁻¹ .min ⁻¹)	Q_e, cal (mg g ⁻¹)	R^2
Verre	5.8901	0.011	0.1319	0.07	0.008 03	5.9171	0.999
Argile	5.8924	0.001	0.0982	0.003	0.016 08	5.9171	0.999

Conclusion

L'adsorption du vert malachite (VM) par l'argile fusionné algérienne Ben-Adouane Saïda (bentonite) et le verre fusionné a été étudiée en solution aqueuse, l'influence de certains paramètres a été déterminée et discutée.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

- La capacité d'adsorption d'argile fusionnée s'est avérée similaire que celle du verre fusionné.
- Le taux d'adsorption dépend fortement de la valeur du pH.
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2.
- L'isotherme d'adsorption de Vert Malachite (VM) sur l'argile fusionné <bentonite> et le verre fusionné suit parfaitement le modèle de Langmuir.
- L'élimination de VM est un processus endothermique et spontanée dans le cas d'argile fusionné et le verre fusionné.

Références

- [1] **Adjdir, M., Ali-Dahmane, T., Friedrich, F., Scherer, T., Weidler, P., 2009.** The synthesis of Al-MCM-41 from volclay—A low-cost Al and Si source. *Applied Clay Science* 46, 185-189
- [2] **Cardile, C.M., Johnston, J.H., 1985.** Structural studies of nontronites with different iron contents by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 33, 295.
- [3] **Sherma, G.D., Ikawa, H., Uehara, C., Okazaki, E., 1962.** Types of Occurrence of Nontronite and Nontronite-like. *Pacific Science* XVI, 57.
- [4] **Goodman, B., Russell, J., Fraser, A., Woodhams, F., 1976.** A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals* 24, 53-59.
- [5] **Rozenon, I., Heller-Kallai, L., 1977.** Mossbauer spectra of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals* 25, 94-101.
- [6] **Kang, F., Wang, Q., Xiang, S., 2005.** Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. *Materials Letters* 59, 1426-1429.
- [7] **Adjdir, M., Bendeddouche, C.K., Benhaoua, H., Kaid, M., Karmaoui, M., Boudinar, M., Weidler, P.G., 2015.** Increasing the efficiency of silicon and aluminum extraction from Volclay by a water iteration treatment for the synthesis of MCM-41 nanomaterials. *Comptes Rendus Chimie* 18, 385-390.
- [8] **Ali-dahmane, T., Adjdir, M., Hamacha, R., Villieras, F., Bengueddach, A., Weidler, P.G., 2014.** The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41. *Comptes Rendus Chimie* 17, 1-6.
- [9] **Yang, H., Deng, Y., Du, C., Jin, S., 2010.** Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. *Applied Clay Science* 47, 351-355.
- [10] **P. Salerno., M. B. Asenjo., S. Mendioroz, (2001),** Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, 379, 101-109.

[11] **BARKA, N.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.

[12] **Konan, K.L., Soro, J., Andji, J.Y., Oyetola, S., Kra, G., 2010.** Etude comparative de la déshydroxylation/amorphisation dans deux kaolins de cristallinité différente. J. Soc. OuestAfr. Chim 30, 29-39.

[13] **Redfern, S., 1987. The Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite.** Clay Minerals 22, 447-456. Rozenson, I., Heller-Kallai, L., 1977. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites. Clays and Clay Minerals 25, 94-101.

[14] **Adams, J.M., 1987.** Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts — A review. Applied Clay Science 2, 309-342

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans le but de porter une contribution à la protection de l'environnement en général, et aux traitements des eaux en particulier, ce travail a été orienté vers la rétention d'un colorant qui est le « Vert Malachite » par le résidu obtenu après la fusion alcaline d'un argile locale « Saidiite » et le verre transparent.

Ce travail comporte deux parties, la première partie est basée sur le mode de préparation de nos matériaux et la caractérisation de ces matériaux par DRX, XRF et IRTF. Tandis que, dans la deuxième partie, on s'intéresse à l'élimination du Vert Malachite par les résidus obtenus après le traitement thermique de l'argile et de verre.

Selon les résultats obtenus par les diffractions des rayons X, Le diffractogramme de la Saidiite révèle bien l'existence des différentes phases tels que quartz, l'illite et la nontronite, et la disparition totale de ces phases après la fusion alcaline ce qui confirme la destruction de la structure de base de la Saidiite.

L'analyse par fluorescence des rayons X confirme la présence d'oxyde de fer avec une grande proportion en comparant avec le XRF de la bentonite brute.

La seconde partie de notre travail a été consacré à l'étude de la rétention d'un colorant cationique par le résidu de l'argile et de verre fusionné. L'élimination du vert Malachite a été réalisée en fonction de l'influence de différents paramètres comme le pH initiale de la solution, la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact, la température et la masse de l'adsorbant. Les principaux résultats obtenus montrent que :

- L'étude de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite par le résidu de verre et d'argile fusionné a montré que le temps d'équilibre de fixation est aux environs de 60 min pour les deux matériaux.
- Pour tous les adsorbants étudiés, l'augmentation de la concentration initiale de Vert Malachite engendre à une élévation de la quantité adsorbée.
- L'adsorption de VM pour les deux adsorbants favorise un milieu acide. Cependant, Pour des pH basiques, l'adsorption diminue progressivement.
- Le calcul des paramètres thermodynamiques ΔG , ΔH et ΔS a montré que le processus d'adsorption du Vert Malachite sur les différents adsorbants est endothermique.
- Pour les modèles d'isothermes (Freundlich et de Langmuir), le coefficient de corrélation R^2 pour le modèle de Langmuir est d'environ de 0.97, indiquant que ces isothermes obéissent au modèle de Langmuir.

Conclusion Générale

L'utilisation de l'argile fusionné et le verre fusionné offre un grand potentiel pour l'élimination des colorants. L'abondance naturelle de ce matériau et le faible coût des investissements pourrait offrir une source alternative d'adsorbant en comparant avec des autres adsorbants plus coûteux (charbon actif, phosphate naturel...etc.). Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'essai de traitement d'effluents industriels réels avec les mêmes matériaux utilisés.

Résumé

Le but de ce travail est l'exploitation des sources à faible coût (« Saidiite » et le verre transparent) comme adsorbants d'un colorant cationique en utilisant le procédé de la fusion alcaline. Les produits obtenus ont été caractérisés par DRX, XRF et IRTF. Les résultats des DRX révèlent bien l'existence de la phase nontronite pour l'argile « Saidiite » et l'obtention d'une phase amorphe après la fusion alcaline.

Les résidus obtenus après la fusion alcaline ont été utilisés pour la rétention d'un colorant cationique « Vert Malachite » en jouant sur différents paramètres expérimentaux tels que le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH et la concentration de la solution initiale de VM. Une grande quantité de VM a été éliminée après un temps de contact 1h pour les deux adsorbants, l'adsorption diminue avec l'augmentation de pH de milieu.⁴

Mots Clés : Argile fusionné, verre fusionné, Vert malachite, Adsorption.

Abstract

The aim of this work is the exploitation of low cost sources ("Saidiite" and transparent glass) as adsorbents of a cationic dye using the alkaline fusion process. The obtained products were characterized by XRD, XRF and FTIR. The XRD results reveal the existence of the nontronite phase for the clay "Saidiite" and the obtaining of an amorphous phase after the alkaline fusion.

The residues obtained after alkaline fusion were used for the retention of a cationic dye "Malachite Green" by playing on different experimental parameters such as contact time, adsorbent mass, pH and concentration of the initial VM solution. A large amount of VM was removed after a contact time of 1h for both adsorbents, the adsorption decreases with the increase of pH of the medium.

Keywords : Fused clay, Fused glass, Malachite green, Adsorption.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو استغلال المصادر منخفضة التكلفة ("البنتونيت" والزجاج الشفاف) كمواد ماصة للصبغة الكاتيونية باستخدام عملية الاندماج القلوي. تميزت المنتجات التي تم الحصول عليها بـ DRX و XRF و IRTF تظهر نتائج XRD بوضوح وجود الطور غير المتبلور لطين "البنتونيت" والحصول على طور غير متبلور بعد الانصهار القلوي. تم استخدام البقايا التي تم الحصول عليها بعد الذوبان القلوي للاحتفاظ بالصبغة الكاتيونية "الأخضر الملكيت" من خلال اللعب على معايير تجريبية مختلفة مثل وقت التلامس وكتلة الممتزات ودرجة الحموضة وتركيز المحلول الأولي بواسطة الأخضر الملكيت. تمت إزالة كمية كبيرة من الأخضر الملكيت بعد وقت التلامس لمدة ساعة واحدة للممتزين ، ويقل الامتصاص مع زيادة الرقم الهيدروجيني للوسط.

الكلمات المفتاحية: الطين المصهور ، الزجاج المصهور ، الأخضر الملكيت ، الامتزاز