

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

Larbi Djelloul et Smahi Abdelhak

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

Élimination d'un colorant (Vert Malachite) par une
argile pontée

Soutenu le 12/06/2018 devant le jury composé de :

Présidente	<i>Mme Miloudi Safia</i>	<i>Maître assistante A</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadreur	<i>Mme Ramdani Amina</i>	<i>Maître de Conférences A</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	<i>Mme Zaoui Fatiha</i>	<i>Maître de Conférences B</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	<i>Mr Haddad Boumediene</i>	<i>Maître de Conférences A</i>	<i>Université de Saida</i>

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

Avant tout, nous remercions le bon Dieu qui nous donné la force, le courage et la patience pour accomplir ce travail.

Cette étude à été réalisée au sein du Laboratoire de chimie de la faculté de sciences l'université Dr. Moulay Taher de Saïda. C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que nous voudrions remercier toutes les personnes ayant contribué de façon directe ou indirecte à la réalisation de ce travail.

En premier lieu, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur, Madame Ramdani Amina, Maitre de conférences à l'Université de Saïda, pour tous les efforts, ses conseils, ses encouragements et sa disponibilité durant l'élaboration de ce modeste travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à Madame Miloudi Safia, Maitre assistant pour l'honneur de présider ses juges, qu'elle soit assurée de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions très sincèrement Madame Zaoui Fatiha, Maitre de conférences à l'université Dr. Moulay Taher de Saïda, pour nous avoir honorés de sa présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire et pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.

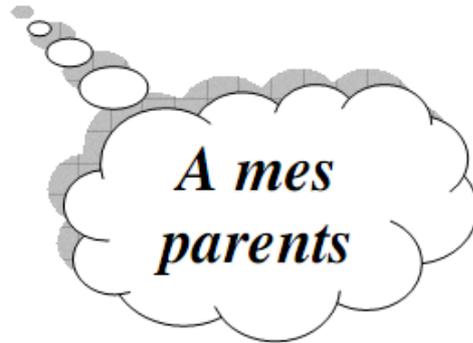
Nous remercions vivement Monsieur Haddad Boumediene, Maitre de conférences à l'université Dr. Moulay Taher de Saïda, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury.

Nous associons à ces remerciements Monsieur Kadeche Abdelkader et Mademoiselle Tabti Alia pour leur aide, leur précieux conseil et leur caractère humain.

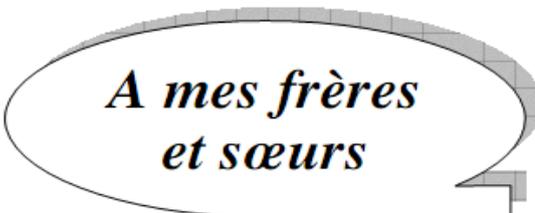
Nous exprimons notre profonde gratitude à l'ensemble des enseignants du Département de Chimie qui ont contribué à notre formation.

Nous voudrions également remercier tous nos camarades de près ou de loin. Leurs liens fraternels et amicaux qui ont germé dans notre esprit.

Dédicace



Aucune dédicace ni aucun mot ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments pour vous. C'est avec le plus grand Amour et Dévouement que je vous offre ce modeste travail en hommage de ma gratitude qui ne sera jamais assez pour tous vos sacrifices et votre abnégation. Je ne vous remercierai jamais assez, j'espère simplement que vous êtes fières de moi. Que DIEU vous prête longue vie afin que je puisse toujours vous combler.

A speech bubble with a tail pointing towards the bottom right. Inside the bubble, the text "A mes frères et sœurs" is written in a bold, italicized serif font.

*A mes frères
et sœurs*

Vous étiez toujours les meilleurs amis pour moi, Trouvez en ce travail un faible témoignage de toute mon affection et de ma tendresse.

A toute ma famille et mes ami(e)s

A tous ceux qui me sont chers

Liste de figure

Figure I.1 :Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	05
Figure I.2 :Eléments structuraux : les tétraèdres	05
Figure I.3 . : Eléments structuraux : les octaèdres	06
Figure I 3 : Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.....	09
Figure I.5 . Phénomène de gonflement d'une particule argileuse	10
Figure I.6 . Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation De la distribution des charges et du potentiel électrique.....	11
Figure II.7 : Structure chimique de quelques colorants	17
Figure II.8 : Colorant azoïque.....	20
Figure II.9 : La molécule anthraquinone	20
Figure II.10 : Structure du colorant triphénylméthane	21
Figure II.11 : Structure de l'indigo	21
Figure II.12 : Structure moléculaire d'un colorant xanthine	21
Figure II.13 : Structure de phtalo cyanine. Exemple : phtalo cyanine de cuivre	22
Figure II.14 : Exemple d'un colorant nitré	22
Figure II.15 : les groupes réactifs du colorant réactif	23
Figure II.16 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile	24
Figure III. 17 . Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide /liquide	35
Figure III.18 . Classification d'isothermes selon BDDT (Brun auer, Deming, Deming, Teller)	35
Figure IV.19 : Appareil d'analyse XRF.....	50
Figure IV.20 : Appareil de Diffraction des Rayons X. modèle X'PERT Pro Philips Analytical	52
Figure IV.21 : La courbe d'étalonnage du colorant VM.....	54
Figure IV.22 : Diffractogrammes des adsorbants: brute AB, sodée AS et pontée AP	56
Figure IV.23 : Spectres IR des adsorbants : sodée AS, brute AB	57
Figure IV.24 : Spectres IR des adsorbants : sodée AS, pontée AP	58
Figure V.25 : adsorption du vert malachite par la bentonite brute sodée et ponte et à température ambiante $C_0=27.81$ mg/l , $V=10$ ml , $m=0.05$ g , $pH_i= 4.68$	63
Figure V.25 : L'adsorption du Vert Malachite par différents de masses se la bentonite brute sodée et ponte et à température ambiante $C_0=27.81$ mg/l, $V=10$ ml , $pH_i=4.68$	65

Figure V.26: Effet de la concentration (bentonite brute, pontée et sodée) sur l'évolution du rendement d'élimination $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.05\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pHi}=4.68$	66
Figure V.27 : Effet de la température sur l'évolution du rendement d'élimination $C_0=27.81\text{mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.05\text{g}$ $\text{pHi}=4.68$	66
Figure V.28: Effet de pH (bentonite brute et pontée) sur l'évolution du rendement d'élimination $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.05\text{g}$, $T=22^\circ\text{C}$).....	67
Figure V.29: Ln Kc en fonction de l'inverse de la température du milieu des trois argiles...	68
Figure V.30: Isotherme d'adsorption AB, $m/v= 1\text{g/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$	70
Figure V.31 : Isotherme d'adsorption AS, $m/v= 1\text{g/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$	70
Figure V.32 : Isotherme d'adsorption AP, $m/v= 1\text{g/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$	71
Figure V.33 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile brute.....	72
Figure V.34: Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile sodée.....	72
Figure V.35 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée.....	73
Figure V.36: Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile brute.....	74
Figure V.37 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile sodée.....	74
Figure V.38 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée	75
Figure V.39 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'AB du VM	77
Figure V.40: La cinétique du pseudo ordre 1 d'AS du VM	77
Figure V.41 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'AP du VM	78
Figure V.42 : La cinétique du pseudo ordre 2 de AB de VM	79
Figure V.43 : La cinétique du pseudo ordre 2 d'AS de VM.....	80
Figure V.44: La cinétique du pseudo ordre 2 d'AP de VM.	80

Liste de tableau

Tableau I-1 classification des phyllo silicates TOT selon Mering j.	06
Tableau I.2 : La répartition des atomes et des charges dans les plans ioniques du Kaolin [15]	08
Tableau I.3 : Surface spécifique et capacité d'échange cationique (C.E.C) de quelques types d'argiles	12
Tableau II.4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité croissante	18
Tableau II.5 : Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite.....	25
Tableau III-6- Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Chitour. C.E 1992)	32
Tableau IV. 7 : Récapitulatif des réactifs utilisés	45
Tableau IV.8 : Caractéristiques des solutions pontantes préparées	48
Tableau IV.9- Composition chimique (% p) de l'argile brute et sodée	55
Tableau. IV.10- Résultats des analyses élémentaires de l'argile brute et sodée	56
Tableau IV.11 : Les principales bandes caractéristiques de la montmorillonite.....	57
Tableau IV.12 : le pH et la CEC des argiles	59
Tableau V.13 : Paramètres thermodynamiques	69
Tableau V.14: Constantes de Freundlich et de Langmuir	75

Sommaire

Introduction générale :	12
Partie I	15
Etude bibliographique	15
I.1 Introduction	17
I.2. Structure des argiles :	17
I.2.1 Les feuillets	17
I.2.1.1 Couche tétraédrique	18
I.2.1.2 Couche Octaédrique	19
I.2.2 La Maille	19
I.3. Classification des phyllosilicates :	19
I.4 Classification des argiles	20
I.5. Propriétés des argiles.....	21
I.5.1 Espace interfoliaire	21
I.5.2 Capacité d'échange cationique (CEC).....	22
I.5.3 Gonflement et hydratation	22
I.5.4 Colloïdalité	23
I.5.5 Charge de la surface.....	23
I.5.6 Plasticité.....	24
I.5.7 Surface Spécifique	24
I.6. Facteurs influençant la modification des argiles	25
I.7 Activation chimique et thermique des argiles	25
I.8 Conclusion.....	26
Références bibliographiques.....	27
Chapitre II :	29
LES COLORANTS	29
II.1. Introduction :	30
II.2 Généralités sur les colorants	30
II.3 Définition d'un colorant :	31
II.4 Classification des colorants.....	31
II.4.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)	31
II.4.2 Classification technique	32
A- Les colorants naturels	32
B- Les colorants synthétiques	32

II.4.3 Classification chimique	32
A- Les colorants azoïques	32
B- Les colorants anthraquinoniques	33
C- Les colorants triphénylméthanes :	33
D- Les colorants indigoïdes.....	33
E- Les colorants xanthines	34
F- Les phtalocyanines.....	34
G- Les colorants nitrés et nitrosés	34
II.5 Classification des colorants.....	35
II.5.1 Colorants réactifs.....	35
II.5.2 Colorants directs.....	35
II.5.3 Les colorants acides ou anioniques	35
II.5.4 Les colorants basiques ou cationiques	35
II.5.5 Les colorants à mordants	36
II.5.6 Colorants de cuve	36
II.6 Toxicité des colorants	36
II.7 le vert de malachite	37
II.7.1 Définition et structure.....	37
II.7.2 Utilisations	37
II.7.3 Propriétés physicochimiques	37
II.8. Conclusion :	38
Références bibliographiques.....	39
Chapitre III	42
L'adsorption	42
III.1 Introduction :	43
III.2 Description du phénomène d'adsorption.....	43
III.3 Caractéristiques de l'adsorption	43
III.3.1 Adsorption physique	43
III.3.2 Adsorption chimique	43
III.4 Spécificité de l'adsorption.....	44
III.4.1 Nature du solide	44
III.4.2 Nature du soluté	44
III.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	44
III.5.1 La température	44
III.5.2 pH.....	44

III.5.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat :	45
III.5.4 Facteurs caractérisant l'adsorbant :	45
A- La surface spécifique	45
B- La structure de l'adsorbant.....	45
C- La polarité	45
III.6 Mécanisme d'adsorption	45
III.7 Classification des isothermes d'adsorption	46
Les isothermes de type I :	47
Les isothermes de types II et III :	47
Les isothermes de type IV et V :	47
L'isotherme d'adsorption à marches du type VI :	47
III.8 Modélisation des isothermes d'adsorption :	47
III.8.1 Le modèle de Langmuir :	47
III.8.2 Le modèle de Freundlich :	48
III.8.3 Isotherme de Temkin :	49
III.8.4 Isotherme BET :	50
III.9 Les applications de l'adsorption :	51
III.10 Conclusion	51
Références bibliographiques.....	52
Parties II	54
Etude experimental.....	54
Chapitre IV_Materials et Méthodesde caractérisation	55
IV.1. Introduction	56
IV.2. Réactifs et produits utilisés :	56
IV.3.Préparation des adsorbants :	57
IV.3.1.Préparation de l'argile sodée.....	57
IV.3.1.a. Sédimentation de l'argile	57
IV.3.2.b. Epuration chimique de l'argile.....	57
IV.3.1.c. Saturation avec NaCl.....	57
IV.3.2. Préparation des argiles pontées	58
IV.3.2.a. Solutions pontantes	58
IV.3.2.b. Complexes inorgano-montmorillonites (CIM)	58
IV.4. Méthodes de caractérisations des matériaux :	59
IV.4.1 Spectrométrie de Fluorescence X (Analyse chimique).....	59
IV.4.2 spectroscopie infrarouge	60

IV.4.2.a. Généralités :	60
IV.4.2.b. Appareillage :	60
IV.4.2.c. Technique de préparation :	61
IV.4.3. Diffraction des rayons X	61
IV.4.3.a. Principe :	61
IV.4.3.b. Appareillage :	61
IV.5. Etude expérimentale de l'adsorption du colorant:	62
IV.6. Procédure de dosage	63
IV.6.1. Détermination de λ_{\max}	63
IV.6.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	63
IV.7. Caractérisation des adsorbants :	64
IV.7.1. Analyse chimique par Fluorescence X :	64
IV.7.2. Diffraction des rayons X DRX	66
IV.7.3. Spectrométrie Infrarouge (IR-TF)	66
IV.7.4. Mesure du pH et la capacité d'échange cationiques	68
References Bibliographiques:	69
Chapitre V <u>Résultats et discussion</u>	70
V.1 Introduction	71
V.2 Adsorption du Vert Malachite sur les différents matériaux	71
V.3 L'effet des paramètres physico-chimiques	71
V.3.1 Le temps d'agitation :	71
V.3.2 Effet de masse d'adsorbant :	72
V.3.3 Effet de concentration :	73
V.3.4 Effet de température :	74
V. 3.5 Effet du pH de la solution :	75
V.3.6 Etude thermodynamique :	75
V.3.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	77
V.3.7.a Modèle de Langmuir :	78
VI.3.7.b Modèle de Freundlich:	79
V.3.8 L'étude cinétique de l'adsorption	81
V.3.8.a Equation du premier pseudo ordre :	81
V.3.8.a Equation du second pseudo ordre :	83
V.8 Conclusion	85
Reference bibliographique :	86
Conclusion générale	87

Introduction générale

Les industries de textiles de tanneries et des imprimeries sont reconnues pour générer beaucoup des effluents notamment les déchets organiques. Ces derniers sont saturés en colorants et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un véritable problème sur l'environnement et la santé humaine.

De ce fait, l'eau étant au cœur au cœur du fonctionnement de nombreuses industries et de leurs processus industriels et ménagers, en particulier l'industrie textile qui a été reconnue par la forte consommation des eaux et leur pollution par les colorants notamment synthétiques, qui sont toxiques et difficilement biodégradable.

De manière générale, les colorants synthétiques sont des molécules comprenant un assemblage de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc.), de groupes chromophores et auxochromes dont les principaux sont regroupés dans les chapitres suivants.

Actuellement, les réglementations environnementales sur les effluents industriels se font plus en plus strictes permettant de forcer les industriels à traiter leurs rejets avant déversement et réduire cet impact de pollution dans les milieux naturels pour ne pas dépasser les valeurs limites en colorants.

Dans le but de réduire la toxicité, l'excès de ces substances et leur impact de pollution sur l'environnement et la santé humaine, des recherches antérieures nombreuses ont été faites utilisant des techniques efficaces afin d'arriver à des concentrations très faibles dans les effluents industriels. Divers procédés comme l'électrocoagulation, les procédés d'oxydation avancés, les procédés membranaires, la coagulation-floculation et la technique biologique ont été élaborées. Une de ces techniques très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants et les métaux lourds. Dans cette optique, les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux dotés d'un grand pouvoir adsorbant comme les argiles[1].

De par leurs propriétés (élasticité, isolation, adsorption, propriétés catalytiques, gonflement et abondance...), les argiles utilisées dans différents domaines comme l'agriculture, pétrolier, le traitement des eaux, clarification d'huiles végétales, pharmacie, cosmétique. Ces argiles phyllo silicates sont composés de minéraux dont la principale composante est la montmorillonite, elles sont utilisées soit à l'état naturelle, soit modifié par l'insertion des

espèces organiques ou inorganiques entre les feuilles appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers (AP). Cette modification leur confère des propriétés très intéressantes notamment l'agrandissement de l'espace interfoliaire et une capacité d'échange ionique très importante (adsorption)[2].

Nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un polluant organique colorant (Vert Malachite), et de valoriser une argile naturelle algérienne très abondante.

Pour ce contexte, l'objectif principale de ce travail dans un premier temps d'élaborer et modifier (ponté) la structure de la montmorillonite en intercalant des poly cations hydroxymétalliques à base de Fe^{3+} dans l'espace interfoliaire afin d'augmenter le plus possible les feuillets de ces matériaux. Quant à la deuxième étape, elle concerne l'élimination par Co-adsorption notre polluant organique choisi comme modèle (Vert Malachite) en phase aqueuse l'argile brute, sodée et pontée au fer. Leur capacité de rétention est estimée par le suivi d'une étude cinétique et thermodynamique et par le tracé graphique des isothermes d'adsorption.

Ce mémoire se présente en deux parties, la première partie étant une synthèse bibliographique renfermant trois essentiels : le premier chapitre est consacré sur un aperçu sur les argiles, le deuxième est réservé aux généralités sur les colorants synthétiques, le dernier discute le phénomène d'adsorption et sa modélisation.

Le quatrième chapitre est une partie expérimentale dans laquelle sont détaillées l'élaboration de nos échantillons, les méthodes de caractérisation et analyse et enfin le protocole expérimental.

Le cinquième chapitre portera sur l'adsorption des du colorant (Vert Malachite) par l'argile brute, sodée et pontée (Nafé). L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH, la concentration initiale en adsorbât et enfin la température t seront optimisés et déterminés. Les isothermes, les modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques et thermodynamiques sont également présentées.

Cela nous permet de mieux aborder en conclusion un bilan de ce travail, et quelques perspectives.[3].

Références bibliographiques

- [1] Omar BOURAS << PROPRIETES ADSORBANTES D'ARGILES PONTEES ORGANOPHILES : SYNTHESE ET CARACTERISATION DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES d'état (2003), ,
- [2] *ZEHRAF Abdelhafid* << ETUDE D'ADSORPTION ET D'ELECTROADSORPTION DES METAUX TOXIQUES DANS LES EAUX DE SURFACE SUR DIFFERENTS ADSORBANTS >> THESE DE DOCTORAT
- [3].A.RAMDANI « réduction de la salinité des eaux saumâtres sahariennes par rétention d'ions fluorures sur des matériaux naturels actifs : comparaison avec les procédés membranaires », thèse de doctorat

Partie I

Etude bibliographique

Chapitre I :

Les argiles

I.1 Introduction

L'argile est une matière inorganique, connue et antique donc utilisée industriellement aussi. Elle est réalisée sur sa structure cristalline et ses propriétés physico-chimiques.

L'évolution scientifique et technique et les progrès technologiques et sociaux qu'en découlent ont engendré un essor économique qui nécessite une utilisation de grandes quantités d'argile.

Ceci a suscité de nombreux travaux afin de développer l'efficacité des matières premières argileuses et étudier leurs éventuelles applications industrielles. Actuellement l'argile est utilisée soit telle quelle (l'état brut ou naturel), soit après avoir subi un traitement. Les divers traitements sont entre autres le pontage et l'activation [1].

L'argile est une roche secondaire provenant de la décomposition des autres matériaux grâce à ses propriétés la roche argileuse peut être utilisée comme premier matériau dans la fabrication de la céramique, la porcelaine, les briques et les tuiles. Elle est aussi utilisée dans l'industrie du papier, des peintures et dans les puits de forage du pétrole [2].

I.2. Structure des argiles :

Les argiles sont des minéraux siliceux de structure micro cristalline comme le mica, les argiles appartiennent à la catégorie des phyllosilicates [3] [4].

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espace inter foliaires [5].

I.2.1 Les feuillets [6]

Il est composé d'un emboîtement de motifs accolés dans un même plan. Les forces responsables de cet assemblage sont de nature ionique et très énergétiques, elle donne donc au feuillet une stabilité.

Le feuillet est composé de deux ou de trois couches, couche tétraédrique (Te) et couche octaédrique (Oc), il diffère d'une espèce argileuse à une autre par le nombre des couches.

L'association d'un feuillet et d'un espace inter foliaire représente l'unité structurale du minéral argileux (Figure 1).

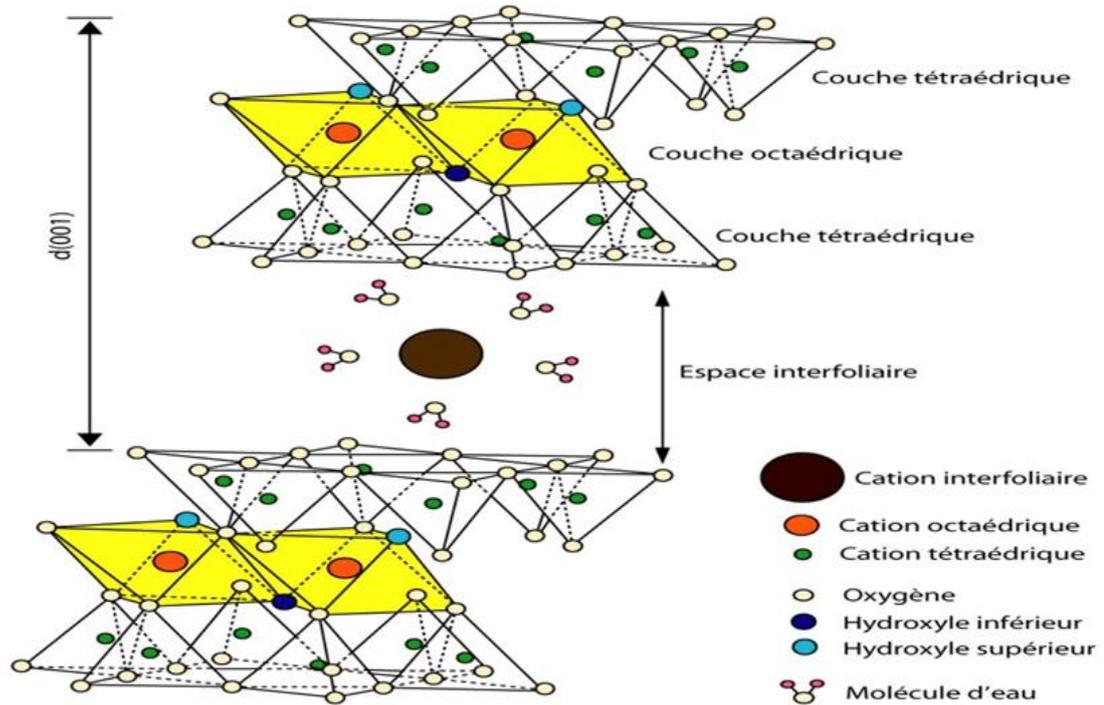


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

I.2.1.1 Couche tétraédrique

Les argiles qui sont essentiellement des silicates sont formées par un agencement de tétraèdres de SiO_4^{4-} où un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène. Comme illustré dans la figure 2, les tétraèdres sont liés en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales. Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres. Les O non partagés pointent tous dans la même direction. La formule de base de $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$. La charge négative est compensée par accommodation de cations de petite taille Si, Al et rarement Fe^{3+} [7].

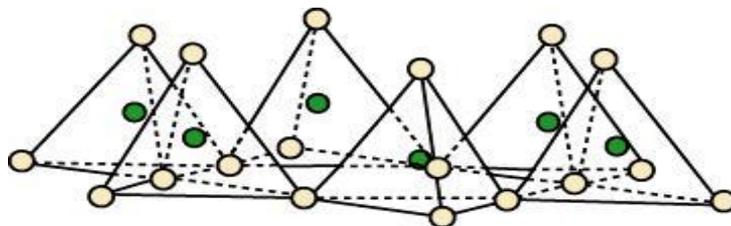


Figure I.5: Eléments structuraux : les tétraèdres [8].

I.2.1.2 Couche Octaédrique [9]

Elle est formée par l'enchaînement de plusieurs octaèdres on chaque atome d'aluminium est coordonné à 6 atomes d'oxygène. Dans chaque octaèdre, deux des atomes d'oxygène appartiennent à un groupement hydroxyle, les atomes d'oxygène sont partagés par les octaèdres voisins.

Les centres peuvent être occupés par des cations tel que : Al^{+3} et Fe^{+3} ou Fe^{+2} et Mg^{+2} .

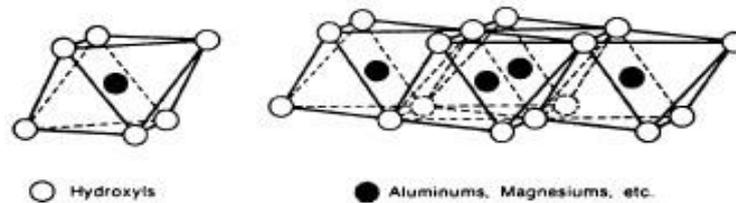


Figure I.3. : Eléments structuraux : les octaèdres [10].

I.2.2 La Maille [9]

C'est le plus petit volume présentant toutes les caractéristiques du cristal électriquement neutre.

Les éléments de la maille sont répartis dans les couches du feuillet de l'argile suivant des plans ioniques parallèles

I.3. Classification des phyllo silicates :

Différents modèles de classification des phyllo silicates existent. Le tableau I-2 présente une synthèse de classification, établie par le comité international de classification et de nomenclature des Minéraux argileux en 1966 est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. Deuxièmes, celle établie par Mering J et. Pedro G, (Mering J, Pedro G 1969) prend en localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques. Aussi elle met bien en évidence que les smectites se répartissent en plusieurs catégories.

Tableau I-1 classification des phyllo silicates TOT selon Mering j.

Charge X Du feuillet	Distribution des substitution	Groupes	Sous-groupe	Nom	Occupation de la couche octaédrique	Cation compensateur
	Désordonnée	Mica dur X=2	-	Margarita	2	Ca anhydre
				Clintonite	3	
		Mica X=1	-	Muscovite Illite	2	K ⁺ Anhydre
				Phogopites Biotites	3	
				Vermiculite Di octaèdres	3	
		Vermiculite 0.9≤X≤0.6	-	Vermiculite Di octaèdres	3	Mg ⁺² , Na ⁺ , Ca ⁺² , hydratés
Vermiculite Tri octaèdres	3					
X≥0.255	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Mg ⁺² , Na ⁺ , Ca ⁺² , K ⁺
				Hectorite	3	
		Montmorillonite	Montmorillonite	2	Hydratés	
			Beidellite	2		
X=0		Pyrophyllite talc	-	Pyrophyllite		Aucun
				Talc Minnesota ite	3	

I.4 Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994) [11,12], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets 2 :1 ou 1 :1 ;
- Charge globale de feuillets ;
- Nature des cations inter foliaires ;
- L'épaisseur et la structure du feuillet.

On distingue ainsi 4 groupes [13-14]

Minéraux à 7 Å° : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche **charge** octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1 :1. Son épaisseur est d'environ 7Å°. C'est la famille des kaolinites.

Tableau I.2 : La répartition des atomes et des charges dans les plans ioniques du Kaolin [15]

Plan ionique	Elément	Σ Charge
1	$6O^{2-}$	12-
2	$4 Si^{4+}$	16+
3	$4O^{2-} + 2OH^{-}$	10-
4	$4Al^{3+}$	12+
5	$6OH^{-}$	6-
Maille	$Si_4 O_{10} Al_4(OH)_8$	0

Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couche tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2 :1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. C'est la famille des smectites.

Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques inter foliaires. C'est la famille chlorites.

Minéraux inter stratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argile appartenant aux groupes ci-dessus.

I.5. Propriétés des argiles

I.5.1 Espace inter foliaire

Il existe un type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant dans la capacité d'échange cationique, sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les interfeuilles, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile. La capacité d'échange associée peut être calculée directement si la composition des feuillets est parfaitement connue.

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis :

-Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1 :1, ou par des liaisons de Van Der Waals dans le cas des minéraux 2 :1 [16].

-Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité

du système et en même temps assurant la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [7].

I.5.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

Les atomes de valence (n) substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire. Ce sont généralement des cations Na^+ ; Ca^{2+} ... est. Le nombre et la nature du cation échangeable caractérisent l'argile [17].

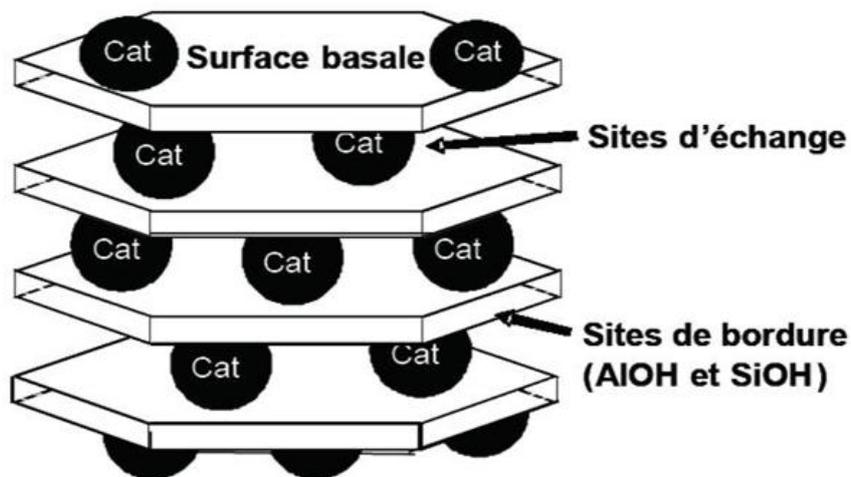


Figure I 6: Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.

I.5.3 Gonflement et hydratation

Le gonflement des argiles est dû à l'hydratation des surfaces externes et à la pénétration plus ou moins importante des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Le gonflement est exprimé en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ (Figure II.5.). La quantité d'eau fixée entre les feuillets est moins importante que celle fixée à l'extérieur des particules argileuse [18]. Lorsque l'eau est en excès l'argile passe du solide hydraté à un gel ensuite à une suspension hydrophile plus moins stable. Le gonflement est aussi observé dans les argiles en présence de solvant polaire, néanmoins l'eau est l'agent de gonflement par excellence. Les molécules des solvants apolaires ne sont retenues par les charges des feuillets et par conséquent le gonflement faible [19].

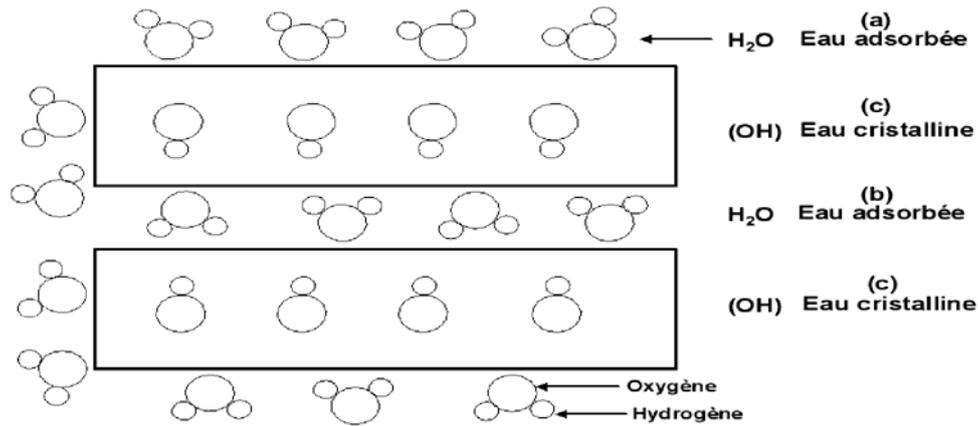


Figure I.5. Phénomène de gonflement d'une particule argileuse [20].

I.5.4 Colloïdalité

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique. Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées [21,22].

I.5.5 Charge de la surface

Les travaux électrocinétiques menés sur les argiles montrent que pour des $\text{pH} \geq 3$, celle-ci portent une charge négative à leur surface.

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans les tétraèdres, Mg^{2+} ou Fe^{3+} pour Al^{3+} dans les octaèdres), de signe négatif,

Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationique et/ou anionique.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse des liens rompus entre Si-O et Al-OH le long de la surface. A faible pH, l'argile a une capacité d'échange anionique : H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique C.E.C se développe et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point de charge zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange [23].

Envisageons que la particule solide soit chargée négativement en surface. Le champ électrique local provoque la fixation de cations par des liaisons dont le potentiel électrique Ψ diminue avec la distance à la surface chargée, porteuse de la densité de

charge ζ_0 . Si les ions sont réduits à des charges ponctuelles (modèle de Gouy-Chapman), la distribution des charges (c'est-à-dire le potentiel électrique) diminue exponentiellement avec la distance à la surface chargée (X). En revanche, si l'encombrement des ions est pris en compte (accessibilité à la surface chargée), la distribution des charges n'est plus exponentielle dans la zone proche de la surface jusqu'à une distance critique limitée par le plan externe de Helmholtz (OHP), porteur de la densité de charge ζ_d . Cette couche fixe matérialise la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non, et est appelée couche compacte de Stern. Dans ce modèle, la couche compacte de Stern est subdivisée en deux parties. La première est située entre la surface chargée de la particule et le plan interne de Helmholtz (IHP), porteur de la densité de charge ζ_β (Figure II.6) [24,25].

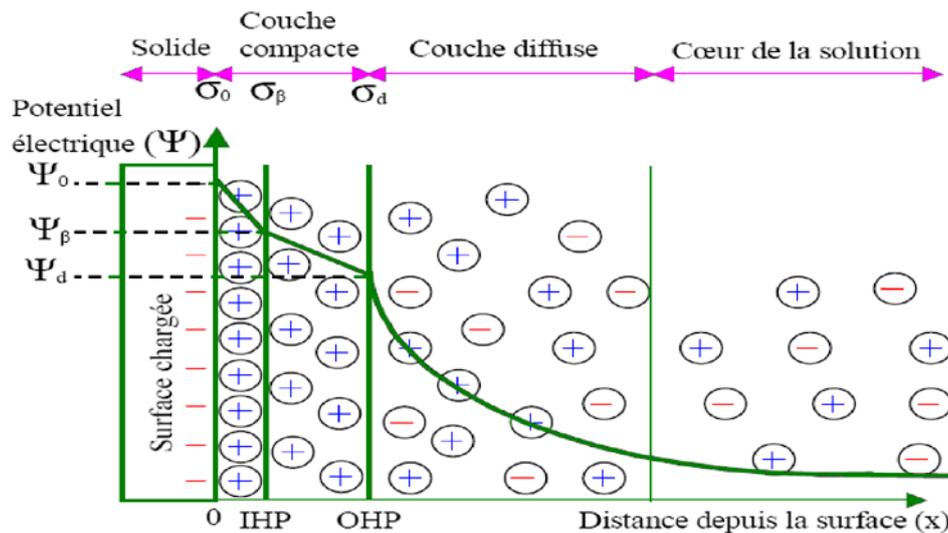


Figure I.6. Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.

I.5.6 Plasticité

Une argile est dite plastique si avec un peu d'eau, elle forme une pâte normale adhérente aux doigts et conservant à une aptitude au façonnage et au modelage. Ce processus est réversible en déshydratant l'argile.

I.5.7 Surface Spécifique

La surface spécifique est le paramètre le plus important dans l'étude des solides divisés en particulier ceux appliqués en catalyse. En effet c'est la surface qui conditionne les phénomènes d'adsorption et désorption des substrats.

Les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets qui leur confère une surface spécifique interne très variée (de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{G}^{-1}$ pour les kaolinites à $750 \text{ m}^2 \cdot \text{G}^{-1}$ pour les vermiculites et les smectites). Cette surface interne vient s'ajouter à une surface externe

importante liée à leur très petite taille et à leur morphologie de moins de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{G}^{-1}$ pour les vermiculites à 50 pour les smectites (Tableau 1).

Tableau I.3 : Surface spécifique et capacité d'échange cationique (C.E.C) de quelques types d'argiles .

Minéraux argileux d'après Morel, 1996, cités par Samane [26].				
Minéral	Surface		Surface	C.E.C
	Interne ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Externe ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Totale ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	(Me. Kg^{-1})
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculiez	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

I.6. Facteurs influençant la modification des argiles

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.

I.7 Activation chimique et thermique des argiles

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement chimique ou thermique. L'activation en général dépend de paramètres suivants :

- Le rapport liquide- solide,

- La température d'activation,
- La durée d'activation,
- La nature et la concentration de l'argent activant.

I.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les minéraux argileux, ainsi différents traitements réalisés sur les argiles, en l'occurrence le pontage par des cations métalliques, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, en particulier, l'augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, la capacité d'adsorption des polluants minéraux et organiques et l'organisation des feuillets.

Le traitement des argiles par la technique du pontage dépend de nombreux paramètres dont on cite la nature de l'argile de départ, du métal intercalé et de l'objectif attendu de l'utilisation du matériau ponté final. Dans la suite de notre travail, nous allons donner les résultats d'élimination de colorant industriel par une argile pontée.

Références bibliographiques

- [1] Moulai, N. Fedlaoui, Z << adsorption des polluants organiques (colorants textiles) sur un matériau Natural>> mémoire d'ingénieur d'état (2008-2009), université de Dr Moulay Tahere, Saida.
- [2] M.BEN M'BAREK et al, Application des bentonites du paléogène du Nord- Est de la Tunisie comme adsorbant, p.162-167, Tunisie 2002
- [3] J. AUBOUIN et col (1970) « précis de géologie » Tome I, Dunod université.
- [4] R. MOREL (1989) « les sols cultivés »
- [5] Gaucher. << le sol et ses caractéristique agronomiques>>. Edition Dunod.
- [6] S. HAOURI, S. HAMDANI « Elimination compétitive du plomb et du zinc par une bentonite modifiée de Maghnia » mémoire d'ingénieur d'état (2002-2003), université de USTO-MB, Oran.
- [7] TERTRE, E. Adsorption de Cs, Ni et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite. Thèse de doctorat, 2005.
- [8] GAUTIER, M. Interaction entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de doctorat, 2008.
- [9] A. BETEKHTINE (1968) « Manuel de Minéralogie Descriptive » Gauthier Villars, paris.
- [10] Huang P. and Fuerstenau D.W. (2001). The effet of the adsorption of lead and cadmium ions on the interfacial behavior of quartz and talc. Colloïdes and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects 177, 147–156
- [11] GAUTIER, M. Interaction entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molecules à courts chains. These de doctorate, 2008.
- [12] EGLOFFSTEIN, T. A. Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. J. Geot. Geom. 19(7), 2001, p. 427-444.
- [13] BERGAYA, F; LAGALY, G. Chapter 1: General Introduction: Clays, Clay Minerals. Hand. Clay. SCI. Ed Elsevier. 2006, p. 1-19.
- [14] CAILLERE, S ; HENIN, S ; RAUTUREAU, M. Minéralogie des argiles, Masson 2ème édition,1982
- [15] R. MOREL (1989) « les sols cultivés »

-
- [16] BRIGATTI, M.F; GALAU, E; THENG, B.K.G; BERGAYA, F; G. LAGALY, G. Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals (chapter 2). Hand. Clay. Scient. Ed Elsevier. 2006, p. 19- 86.
- [17] LE PLUART, L. Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, 2002.
- [18] SORDON, J ; DOUGLAS, K. Surface area and layer charge of smectite from CEC and EGME/H₂O- rétention mesurément. Clay. Clay minéraux. 56, 2008, p. 155-174.
- [19] HERNANDEZ, G.M. Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'image. Thèse de doctorat, 2002.
- [20] RACHINI, A. Nano composites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat, 2007.
- [21] BELHALFAOUI, F. B. Etude de l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par une bentonite et une cellulose modifiée. Thèse de doctorat, 2010.
- [22] BAKHTI, A. Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées. Thèse de doctorat, 2005.
- [23] VIALIS-TERRISSE, H. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat, 2000.
- [24] TOMBÀCZ, E ; LIBOR, Z ; ILLÉS, E ; MAJZIK, A ; KLUMPP, E. The rôle of réactive surface sites and complexation by humic acides in the interaction of Clay minéral and iron. oxide particules. Organe. Géochimie. 35, 2004, p. 257-267.
- [25] KONAN, K. L. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat, 2006.
- [26] SAMAK, D. Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de doctorat, 2008.

Chapitre II :

LES COLORANTS

II.1. Introduction :

Un grand nombre d'activités industrielles rejettent des effluents contenant de forte concentration en colorants. C'est le cas des industries textiles, des industries de papier, des matières plastiques des tanneries et cuir, des industries agroalimentaires et de chimie minérale [1].

Dès les débuts de son aventure, l'homme a mis des couleurs dans sa vie. Il a d'abord utilisé des pigments des «terre colorée» puis ceux de fibres végétales et animales [2].

L'utilisation par l'homme des substances colorées remonté à la plus haute antiquité, mais ce n'est qu'en 1856[3], que fut découvert, par William Henry, Perkin et Hofmann. On distingue parmi les substance colorées les pigments et les teintures.

II.2 Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [4].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [5]. La figure suivante représente quelques exemples de la structure des colorants.

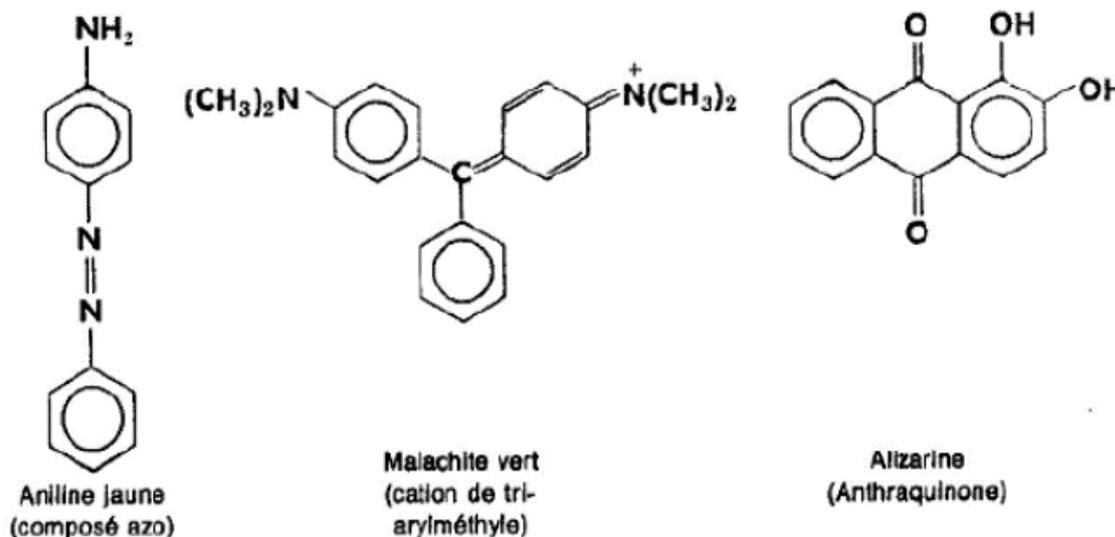


Figure II.7 : Structure chimique de quelques colorants [6]

II.3 Définition d'un colorant :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [7]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le Tableau 2). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système), conjugués (liaison), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [8].

Tableau II.4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité croissante [9]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (-C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH ₂ -)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphur (>C=S)	Donneurs d'électrons (-CL)

II.4 Classification des colorants

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

II.4.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application,
- La couleur,
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au « colore index ».

II.4.2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ironiquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

A- Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

B- Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) [10]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [11].

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R=Red ; Y=Yalou ou G= Green ; B=Bleu ; 2B= more Bleu, etc.) ou une qualité (L=résistant à la lumière) [12].

II.4.3 Classification chimique

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

A- Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [13,14]. La figure suivante représente un exemple d'un colorant azoïque.

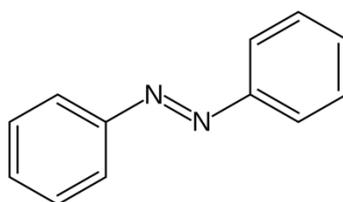


Figure II.8: Colorant azoïque [15]

B- Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [16].

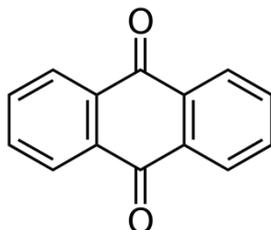


Figure II.9: La molécule anthraquinone [17]

C- Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué du l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

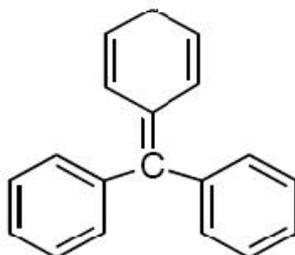


Figure II.10: Structure du colorant triphénylméthane [18]

D- Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent [19]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

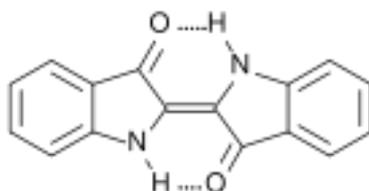


Figure II.11: Structure de l'indigo [20]

E- Les colorants xanthines

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [21 ,22].

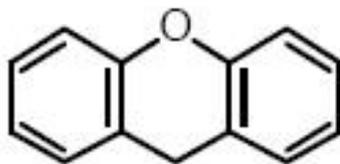


Figure II.12 : Structure moléculaire d'un colorant xanthine [23]

F- Les phtalocyanines

Les phtalocyanines 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.) [24].

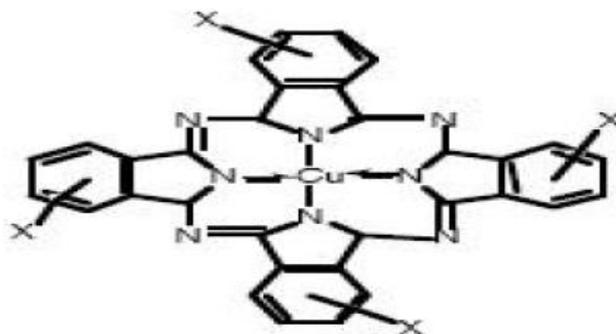


Figure II.13 : Structure de phtalo cyanine. Exemple : phtalo cyanine de cuivre [25]

G- Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

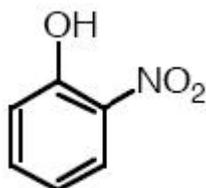


Figure II.14: Exemple d'un colorant nitré [26]

II.5 Classification des colorants

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

II.5.1 Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [27].

Ces colorants ont les structures suivantes :

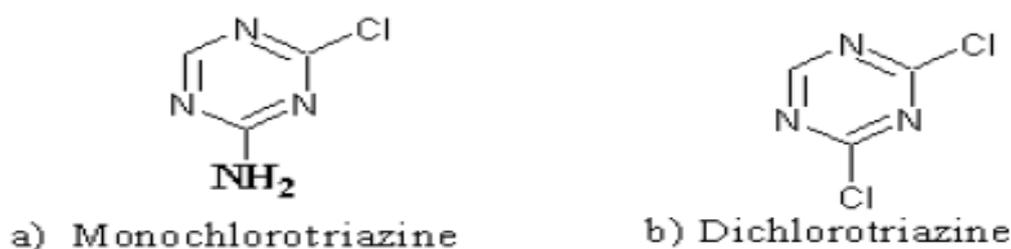


Figure II.15: les groupes réactifs du colorant réactif [28]

II.5.2 Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [29].

II.5.3 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils 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 groupements amino des fibres textiles.

II.5.4 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.

II.5.5 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.

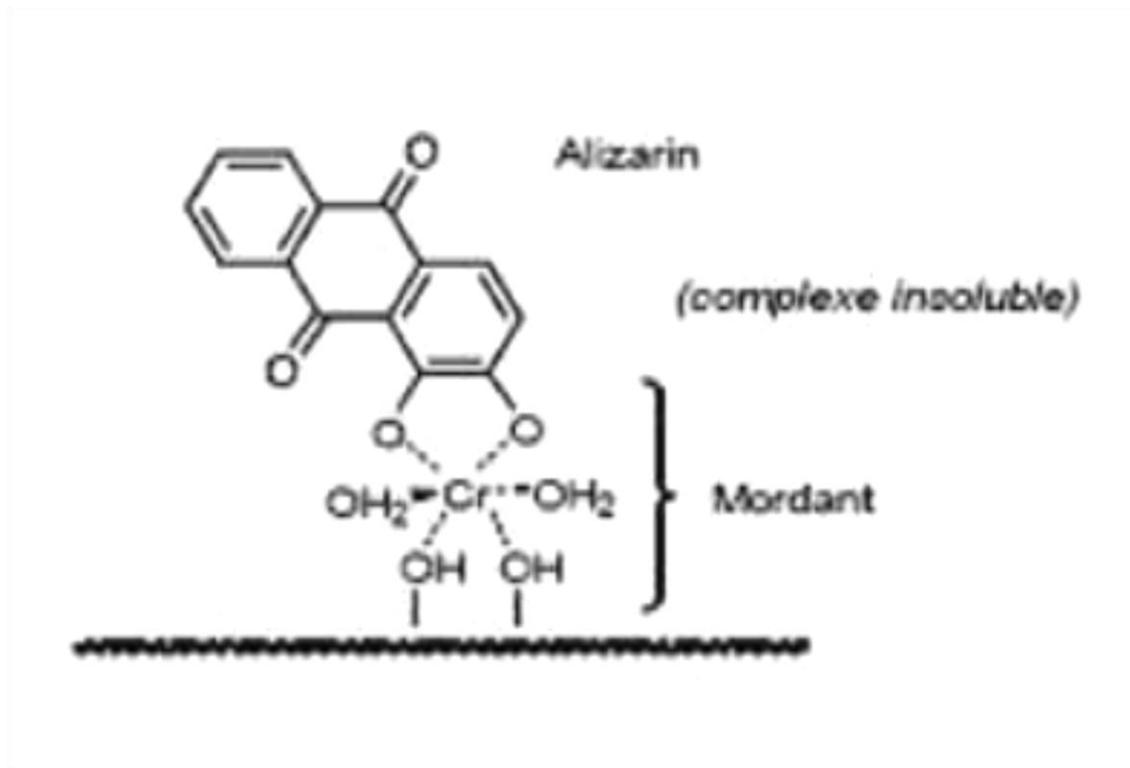


Figure II.16: Comportement du colorant à mordant en présence du textile [30]

II.5.6 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [31].

II.6 Toxicité des colorants

Depuis la moitié du 19^{ème} siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers des colorants correspondant à la teinture, des différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologique et surtout toxique de ces colorants de synthèse [32].

Les travaux expérimentaux réalisés sur les animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques, C'est la raison pour laquelle certains colorants alimentaires et industriels ont été interdits d'utilisation. [32]

Actuellement, de nombreux complexes de l'industrie textile, rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

- Action du vent (forme de poussière)
- Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques [33].

II.7 le vert de malachite

II.7.1 Définition et structure

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) 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.

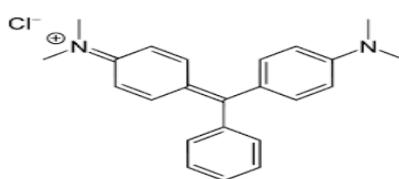
II.7.2 Utilisations

Ce colorant est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le Nylon, la laine, la soie et le coton [34].

Le vert de malachite et tous les composés de la famille des triphénylméthanés sont reconnus comme des composés toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères. En 1992, au Canada, il a été démontré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite, et s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Seulement, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, le vert de malachite est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

II.7.3 Propriétés physicochimiques

Tableau II.5 : Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite.

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

II.8. Conclusion :

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées.

L'objectif principal de cette étude consiste à l'élimination de colorant cationique « vert malachite » sur une Argile naturelle et modifiée, particulièrement d'origine Algérienne (bentonite Magnai).

Références bibliographiques

- [1] H. BOUZIANI, C. HAIDRA « Dégradation des colorants organiques par photocatalyse Hétérogène à base de l'oxyde de titane ». Mémoire d'ingénieur d'état (2007-2008), université de USTO-MB, ORAN.
- [2] M. SEDDIKI, « Elimination d'un colorant industriel par des bentonites modifiées », mémoire d'ingénieur d'état (2003-2004), université de USTO-MB, ORAN.
- [3] R. Perrin, J.P. Sharif, (1999). « Chimie industrielle », 2^{ème} édition dunod, paris, PP : 661-678.
- [4] MELQUIOT, P ; BERTOLINI, G ; Atlas & dictionnaires : 1.001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable. Lyon : Ed. RECYCONSULT, 190 p, 2003.
- [5] Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP). Prévention de la pollution dans l'Industrie textile dans la région méditerranéenne, 2002.
- [6] RAGHUVANSHI, S. P; SINGH. R; KAUSHIK, C. P. Kinetics study of methylene blue dye bio adsorption on bagasse. J. Applied. Ecole. Environ resear. 2(2), 2004, p. 35-43.
- [7] LUNHONG, A; YOU, Z; JIANG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite / CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. Dessale. 266, 2011, p. 72-77.
- [8] GUIVARCH E, Z. Traitements de polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, 2004.
- [9] DONZE, J.J. Colorants et textiles : techniques de l'ingénieur, traité constantes physicochimique, 1998.
- [10] GUILLARD, C ; DISDIER, J ; MONNET, C ; DUSSAUD, J ; MALATO, S ; BLANCO, J ; MALDONADO, M.I; HERRMANN, J.M. Appli. Catala. B : Environ. 46, 2003, p. 319-332. Chapitre I : Les colorants 24
- [11] HARRELEKAS, F. Couplage des procédés membranaires aux techniques physicochimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat, 2008.
- [12] CREPY, M.N. Dermatoses professionnelles aux colorants, D.M.T, fiche d'allergologie – dermatologie professionnelle, INRS, 4e semestre, 2004.
- [13] EL NEMR, a; OLA, a; EL-SIKAILY, a; KHALED, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. J. Hazard. Mater. 161, 102, 2009, p. 102-110.
- [14] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.

- [15] ROBERT, D; PARRA, S; PULGARIN, C; KRZTON, A; J.V. Weber. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Appl. Surf. Sci.* 167, 2000, p. 51-58.
- [16] GUILLARD, C; LACHHEB, H; HOUAS, A; KSIBI, M; ELALOUI, E; HERRMANN. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A- Chem.* 158, 2003, p. 27-36.
- [17] AL-QODAH, Z. Adsorption of dyes shale oil ash. *Water. Res.* 34 (17), 2000, p.4295-4303. Chapter I: Les colorants 25
- [18] MEENA, K; MISHRA, G.K; RAI, P.K; RAJAGOPAL, C; NAGAR, P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 122, 2005, p. 161–170.
- [19] ATTOUTI, S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse de Doctorat en Science, 2013.
- [20] BARKA, N ; QOURZAL, S ; ASSABBANE, A ; NOUNAH, A ; AIT-ICHOU, Y. Adsorption of dispersed Blue SBL by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *J. Environ. Sci.* 20 (10), 2008, p. 1268-1278.
- [21] RAY-CASTRO, C ; LODEIRO, P. Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2003, p. 5159-5167.
- [22] MAATHER, F; SAWALHA, R; PERALTA-VIDEA, J; ROMERO-GONZALEZ, J; DUARTE-GARDEA, M; JORGE, L; GARDEA, T. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *J. Chem. Thermodyn.* 39, 2007, p. 488–492.
- [23] VIPASIRI, V; SHAOMIN, L; BO, J; CHRIS, W.K.C; CHRIS, S. Adsorption of Congo red by three Australian kaolins. *J. Appl. Clay. Sci.* 43, 2009, p. 465-472.
- [24] VENKAT, S.M; INDRA, D.M; VIMAL, C.S. *Dyes and Pigments.* 73, 2007, p. 269–278.
- [25] BENGUELLA, B. Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, 2009.
- [26] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE NA 26 Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabier El Aoul 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [27] OULDMOUMNA, a; REINERT, L; BENDERDOUCHE, N; BESTANI, B; DUCLAUX, L. Characterization and application of three novel biosorbents « *Eucalyptus globules*, *Cynara carunculosa*, and *Prunus spinosa* » to dye removal. *J. Desalination.* 51, 2013, p.3527- 3538.
- [28] NEMCHI, F. Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines. Thèse de Doctorat, 2012.
- [29] ERRAIS, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, 2011.

[30] MENGJIA, Y; SHENGTIAN, W; XIAOHONG, W; LINGLING, Z; TIANHONG, H. Removal of organic dye air and microporous ZnO/MoO₃/SiO₂ hybrid under room conditions. *J. Appli. Surf. Scient.* 257, 2011, p. 7913-7919.

[31] TERMOULE, M. Préparation et Caractérisation d'un Charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. These de Doctorate, 2009.

[32] Moulai, N. Fedlaoui, Z << adsorption des polluants organiques (colorants textiles) sur un matériau Natural >> mémoire d'ingénieur d'état (2008-2009), université de Dr Moulay Taher, Saida.

[33] ONAL, Y. Kinetics of adsorption of deys from aqueous solution using activated Carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater.* B137, 2006, p. 1719–1728.

[34] SUHAS, P.J.M; CARROT, M.M.L; CARROTT, R. Lignine from Natural adsorbent to activated Carbon. *Bio. Technol.* 98, 2007, p. 2301-2312.

[35] MARSH, H ; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activation Processus (Chemical), Activated Carbon. Elsevier Ltd Oxford. 2006, p. 322–349.

Chapitre III

L'adsorption

III.1 Introduction :

Une des techniques très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds.

III.2 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores.

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [1]

III.3 Caractéristiques de l'adsorption

III.3.1 Adsorption physique [2]

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waal. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [3].

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

III.3.2 Adsorption chimique [4]

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Le tableau II-1 résume les principales différences entre l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

Tableau III-6- Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Chitour. C.E 1992)

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	Faible $\sim < 10\text{Kcal/mol}$	Forte
Liaison entre l'adsorbât et l'adsorbant	Physique (V.D.W)	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Hautement spécifique
Désorption	Facile	Difficile

III.4 Spécificité de l'adsorption

Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbants vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées. Alors l'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté ; le solvant peut avoir éventuellement une influence. On se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

III.4.1 Nature du solide

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, Nature des cations liés, Saturation de la surface par des molécules organiques...).

III.4.2 Nature du soluté

Puisque les forces de Van der Waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés.

Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons.

De même les composés saturés sont faiblement adsorbés.

III.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

III.5.1 La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

III.5.2 pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement (coagulation,

floculation, oxydation...), donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

III.5.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat :

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire
- Réduit la diffusion
- Conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est
- Adsorbée ;
- De sa concentration

III.5.4 Facteurs caractérisant l'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

A- La surface spécifique

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

B- La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

C- La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

III.6 Mécanisme d'adsorption

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ainsi que d'autres atomes ou molécules) dans les solides/ matrices d'adsorption sont les suivants [5] : Adsorption, précipitation, substitution (figure I.6).

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [6].

L'effet de compétition sur les sites de surface entre métaux ou entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important, par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites [7].

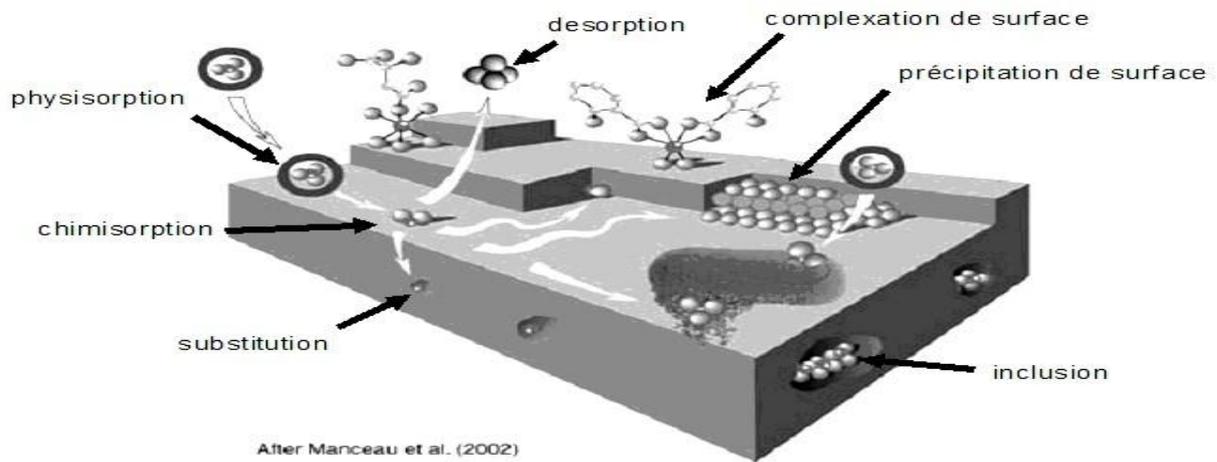


Figure III. 17. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [8]

III.7 Classification des isothermes d'adsorption

Un certain nombre de modèles décrit les différents types d'isothermes d'adsorption.

En outre, les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation P_{asto} ; pression qui dépend du système adsorbat- adsorbant et de la température. Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming, Teller). La forme générale de ces isothermes est présentée sur la figure (I. 7) [9].

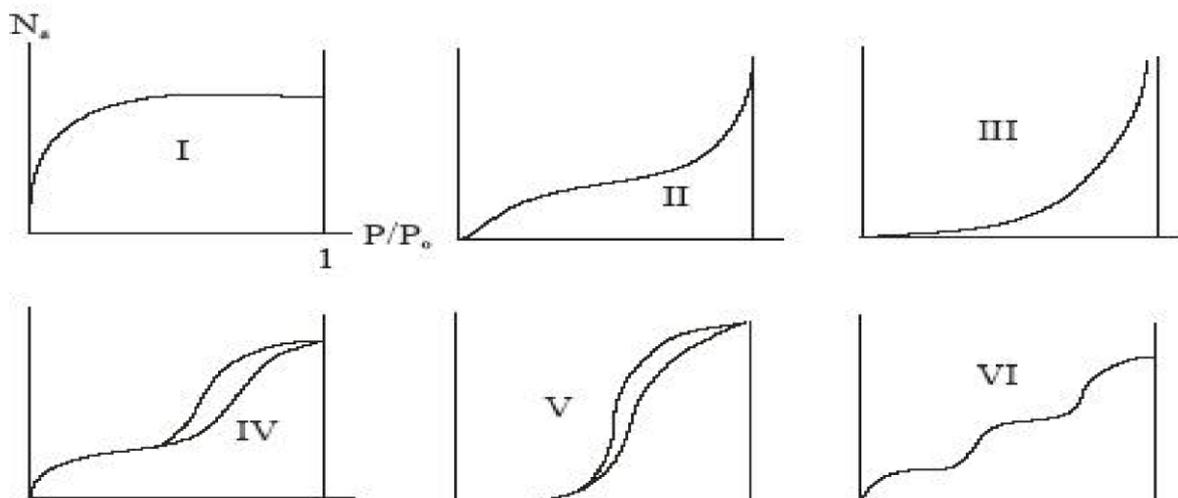


Figure III.18. Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).

Les isothermes de type I :

Est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une adsorption monocouche, malgré l'augmentation de la pression : Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

Les isothermes de types II et III :

Sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, elles sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important.

L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. C'est une adsorption multimoléculaire.

Les isothermes de type IV et V :

Sont associées aux adsorbants plutôt méso poreux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

L'isotherme d'adsorption à marches du type VI :

A été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre « adsorption multicouche » sur une surface non poreuse.

III.8 Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [10]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

III.8.1 Le modèle de Langmuir :

La théorie de Langmuir [11] permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ; C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres
- Espèces déjà adsorbées sur des sites voisins

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = Q_m \left[\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right] \quad (1)$$

Avec

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé
En (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme $K_L C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra : $Q_e = Q_m K_L C_e$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1 ce qui implique que Q_e tend vers Q_m . La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left[\frac{1}{Q_m} \right] \cdot C_e + \frac{1}{(K_L + C_e)} \quad (2)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_L + C_e)$

III.8.2 Le modèle de Freundlich :

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$C_a = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

C_a : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé
(Mg/g).

K_f : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

1/n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée :

$$\text{Log}C_a = \text{Log}K_f + \frac{1}{n_f} \text{Log}C_e \quad (4)$$

Dans cette équation, $1/n_f$ représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport $1/n_f$ est égal à l'unité, cela signifie qu'il y a une répartition constante de soluté entre l'adsorbant et la phase liquide. Dans le cas des courbes relatives aux apatites qui ont des valeurs $1/n_f$ différentes de l'unité, les isothermes correspondantes ne sont pas linéaires, ce qui indique qu'il devient de plus en plus difficile pour une molécule ou un ion de trouver un site adsorbant disponible. Le coefficient d'adsorption K_f traduit le pouvoir adsorbant d'un adsorbant pour un adsorbant donné

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des Informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C
- $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S
- $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L
- $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [12 ; 13].

III.8.3 Isotherme de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de

Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ; Cette linéarité [14] peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(RT)}{\Delta Q \cdot \ln K_0 C_e} \quad (5)$$

Avec :

Θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

K_0 : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \ln C_e + \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \ln K_0 \quad (6)$$

En traçant $Q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonné à l'origine Permettent de déterminer La chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_0 .

III.8.4 Isotherme BET :

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emet, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte de type II et III des isothermes d'adsorption.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres [15].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante

$$Q_e = a c X_0 / (C_S - C) [1 + (a - 1) C / C_S]$$

(7)

Avec

X_0 : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

C_s : concentration de saturation

a : constante déterminé empiriquement.

III.9 Les applications de l'adsorption :

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

1- Séparation gazeuse : cette opération permet la déshumidification de l'air et du gaz l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.

2- Séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre

3-Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaire, textiles etc.).

III.10 Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les colorantes des eaux usées [16]. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité [17]. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi [18]. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [19]. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible [20].

Références bibliographiques

- [1] PELEKANI, C ; SNOEYINK, V.L. Compétitive adsorption between atrazine and méthylène Blue on activâtes Carbone : the importance of pore size distribution. *Carbone*. 38, 2000, p. 1423- 1436.
- [2] TERMOUL, M; BESTANI, B; BENDERDOUCHE, N; BELHAKEM, M; NAFFRECHOUX, E. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Adsorb. Scion. Techno*. 24, 2006, p. 5.
- [3] AL-DEGS, Y.S; EL-BARGHOUTI, M.I; EL-SHEIKH, A.H; GAVIN, M; WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Deys and Pigments*. 77(1), 2008, p. 16-23.
- [4] BESTANI, B. Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat, 2005.
- [5] A. Bénard, (2003) Le plomb et le chrome dans les ciments : Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p.
- [6] P. H. Jacobs, T. D. Waite, (2004) The rôle of aqueuse iron. (II) and manganèse (II) in sub-aqueous active barrie system continent Natural clinoptilolite. *Chaosphère*, 54, 313324.
- [7] A. Manceau, M. A. Marcus, N. Tamura, (2002) Quantitative spéciation of Heavy métal in sois and sédiments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Température. Geochemistry and Environnemental Science. Reviens in Minéralogie and Geochemistry, Mineralogical Society of American*, 49, 341-428.
- [8] MANCEAU, A ; MARCUS, M. A ; TAMURA, Quantitative spéciation of heavy métal in sois and sédiments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Löw-Température Geochemistry and Environnemental Science. Rev.Minera. Geoch.* 49, 2002, p. 341-428
- [9] J.P. Percherancier, R. Chapellon, B. Poyet, J. Photochimie, Photobiologie. A : *Chelm*. 141 47-56, 1995.
- [10] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*, 2eme édition Revue amélioré. ING/professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [11] M. Bouvet. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets,

Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005

- [12] V. Le noble. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de Limoge, (2003)
- [13] F. Stockai, A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary ; Microporeuse and Méso poreuse Matériaux 51, 197, (2002).
- [14] A. Stygien ; AA. Franklin. Acta. phys. Chimu. URSS ; 3, 791, (1935)
- [15] Brun auer, « The adsorption of ganses and vapeurs ». Oxford UniversityPress. (1944).
- [16] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyat, J. Photochimie, Photobiologie. A : Chelm. 141 47-56, 1995.
- [17] M. E. Lois, C. Amr hein, W.T. Franken berger, « Biodégradation and bioremédiation. Bioremédiation of chromate- contaminâtes groundwater by réduction and précipitation in surface sois » J. Environ. Gaul, (23), 141- 1150, 1994.
- [18] R.W. Pulls, D. A. Clark, C.J. Paul, Javary, « Transport and transformation of hexavalent chromeur th rough sois and intox grounds water ». Journal of Soi Contamination, (3), 2, 203-224, 1994.
- [19] B.M. Weckhuysen, C.P. Wachs, R.A. Schoonheydt, « Surface Chemistry and spectroscopie of chromeur in inorganique oxides » Chelm. Revu., 96, 3327-3349, 1996.
- [20] Commission de la prévention et de la lutte contre la pollution, Industrie de tannage du cuir. Conseil national de l'environnement. Ministère de l'environnement.

Parties II

Etude experimental

Chapitre IV

Materials et Méthodes de caractérisation

IV.1. Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des réactifs, méthodes de caractérisation et aussi les protocoles expérimentaux.

Nous décrivons en premier lieu, les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation de notre adsorbant (argile sodée et argile pontée). Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption des colorants sur nos matériaux, nous avons jugé utile de leur caractériser. Il s'agit de la mesure de la fluorescence par les rayons X, la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge. Enfin, nous présenterons le protocole expérimental déterminant les différents paramètres opératoires lors de notre étude.

IV.2. Réactifs et produits utilisés :

Les réactifs et produits utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau IV.7

Tableau IV. 7 : Récapitulatif des réactifs utilisés

<i>Réactifs</i>	<i>Formules brute</i>	<i>Fournisseurs</i>
<i>Vert de malachite</i>	$C_{23}H_{25}ClN_2$	Biochem
<i>Hydroxyde de sodium</i>	NaOH	Reidel-de haen Reidel-de haenAG.D-3016 Seelze 1
<i>Acide chlorhydrique</i>	HCl	Reidel-de haen Reidel-de haenAG.D-3016 Seelze 107104
<i>Nitrate Ferrique nonahydraté</i>	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Norma pur Prolabo
<i>Chlorure de sodium</i>	NaCl	Verduget.bv.hollandp.o
<i>Bentonite</i>	$(Si_8)^{IV} (Al_{4-x} Mg_x)^{VI} O_{20} (OH)_4$	Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux (ENOF)

IV.3. Préparation des adsorbants :

L'argile utilisée dans cette étude est une argile de type Montmorillonite provenant du gisement de Roussel, Hammam Boughrara (Maghnia situé à l'Ouest d'Algérie). Pour améliorer sa capacité d'adsorption, nous avons fait subir à la bentonite un traitement chimique (purification et sodification) et un pontage à base de fer Fe (III).

IV.3.1. Préparation de l'argile sodée

IV.3.1.a. Sédimentation de l'argile

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ [1-2], la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

L'argile brute, de masse égale à 250 g, est délayée dans quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvé à 65°C . Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké.

IV.3.2.b. Epuration chimique de l'argile

Lavage avec HCl

50 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 250 ml de HCl 0.1 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures.

L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 .

Lavage avec H_2O_2

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 ml de H_2O_2 de concentration 0,1 M et mis sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Après chaque opération, le culot argileux est filtré puis lavé jusqu'à élimination totale des chlorures (test aux nitrates d'argent).

IV.3.1.c. Saturation avec NaCl

La saturation par du sodium est effectuée pour assurer une homogénéisation de l'argile. Ceci se fait par échange avec une solution de NaCl (1N) L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant ne contienne plus de chlorures (test au AgNO_3). L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

IV.3.2. Préparation des argiles pontées

IV.3.2.a. Solutions pontantes

Conditions d'expérimentation

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé une solution pontante à base de fer Fe(III). Dans la préparation de cette solution, nous utilisons le procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH.

Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution est réalisée par un agitateur rapide afin d'éviter la sur-alcalinité locale de solution qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Tableau IV.8 : Caractéristiques des solutions pontantes préparées

Solutions pontantes	PCBF
Formule du Polycation	n.i.
Symbole	$\text{Fe}_x(\text{OH})_y$
Rapport molaire	$\text{OH}/\text{Fe} = 2$
Concentration finale $[\text{Me}]_f$ (mol.L^{-1})	0,2
Temps de vieillissement (heures ou jours)	10 j

Cette solution est préparée en titrant une solution de nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (NormapurProlabo) par une solution basique (NaOH p.a.- Fluka) selon les conditions présentées dans le Tableau IV.8 ci-dessus.

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

IV.3.2.b. Complexes inorgano-montmorillonites (CIM)

montm- $\text{Me}_x(\text{OH})_y$

L'intercalation de la montm-Na par des polycations métalliques a pour but, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillettes du minéral, mais aussi, de créer des pores dans le plan (a, b) de ce minéral. Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxydes métalliques

est réalisé selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi d'un traitement thermique dans le cas des complexes CIM destinés à la catalyse.

Des suspensions de montm-Na de concentrations généralement égales à 0,5 % (w/w) (Bouras, 1992), initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte par la solution pontante (PCBF) sous agitation rapide et permanente.

A la fin de la titration, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 24 heures dans le but d'assurer une bonne insertion.

Après plusieurs lavages à l'eau et filtration sous vide, les complexes CIM sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

Tout au long de cette étude reviendront un certain nombre d'expressions telles que montmorillonites modifiées, intercalées, pontées, insérées ou expansées. Ces termes désigneront toujours des montmorillonites mises en contact avec les différentes solutions pontantes et sont appelés complexes inorgano-montmorillonites (CIM). Nous les symboliserons quelquefois par $\text{montm-Me}_x(\text{OH})_y$.

IV.4. Méthodes de caractérisations des matériaux :

IV.4.1 Spectrométrie de Fluorescence X (Analyse chimique)

La spectrométrie de fluorescence X (X-ray fluorescence) est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière : la fluorescence de rayons X.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme de rayons X, c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire :

- Identifier les éléments chimiques présents constituant l'échantillon.
- Quantifier les éléments présents. La concentration en composés est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques.

Les analyses chimiques sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X au sein du laboratoire de la cimenterie de Hassasna Saida utilisant l'appareil qui montré ci-dessous :



Figure IV.19 : Appareil d'analyse XRF.

IV.4.2 spectroscopie infrarouge

IV.4.2.a. 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. L'absorption infrarouge par la molécule met en jeu deux types de vibration [3,4] :

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

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

IV.4.2.b. Appareillage :

Les spectres infrarouges sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de type « NICOLET 560 », sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (2/100 en poids).

IV.4.2.c. Technique de préparation :

98 mg de KBr et 2 mg de nos matériaux sont broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une fine poudre. Celle-ci sera répartie uniformément dans un moule, puis pressé sous vide et à environ 1 mbar afin d'éliminer les bulles d'air.

Sous cette pression, le KBr devient visqueux et dissout les particules de l'échantillon.

Pour la mesure la pastille de KBr sera attachée à un système de fixation puis mise dans le faisceau lumineux.

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

IV.4.3. Diffraction des rayons X**IV.4.3.a. Principe :**

La diffraction des rayons X permet de déduire la composition minéralogique des assemblages argileux. Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle θ [5,6] :

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

θ : angle de diffraction

n : un nombre entier appelé «ordre de diffraction»

λ : longueur d'onde des rayons X.

IV.4.3.b. Appareillage :

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



Figure IV.20: Appareil de Diffraction des Rayons X. modèle X'PERT Pro Philips Analytical

IV.5. Etude expérimentale de l'adsorption du colorant:

Divers paramètres expérimentaux sont déterminés et optimisés: le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution, les concentrations initiales en adsorbant et la température du milieu. Cette étude consiste à mettre en batch, sous agitation de 250 tour/min pendant un temps de contact déterminé et régulier (0-180 mn), en faisant varier des masses d'adsorbants (AB, AS et AP) (25-200 mg), un volume déterminé de 10 ml en solution de concentration connue à différents points du pH (2-8) et températures différentes (3, 12 ,40 et 65 °C). Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 5 min à 3000 tr/min. La concentration du colorant après l'adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la concentration à chaque temps du colorant (C_t en mg/L) et par le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$$

Où

q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant;

C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/L);

V : le volume de la solution (L);

m : la masse de l'adsorbant (g).

IV.6. Procédure de dosage

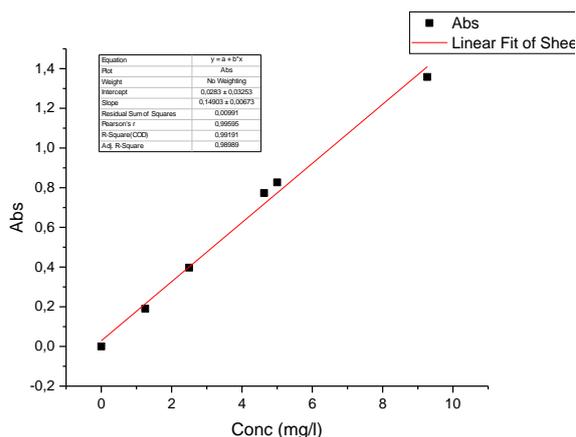
IV.6.1. Détermination de λ_{\max}

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, nous avons d'abord déterminé (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et nous avons vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

Une concentration de 10 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant.

IV.6.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [1 à 20 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.



$$y = 0.028 + 0.149x$$

Figure IV.21: La courbe d'étalonnage du colorant VM

IV.7. Caractérisation des adsorbants :

IV.7.1. Analyse chimique par Fluorescence X :

Les compositions chimiques sont indiquées dans le tableau III.1. Ce dernier résume la comparaison des compositions chimiques des deux échantillons de l'argile brute et sodée avant et après la purification.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs prédominants dans nos échantillons. La valeur du rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égale à 3.37 et 3.95 dans l'argile brute et l'argile sodée respectivement. Cela s'explique que nos adsorbants sont une argile de type Montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1). Certaines recherches antérieures présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 4 [7]. En outre, nous remarquons la présence d'une quantité importante de la silice libre dans chaque échantillon. Les teneurs en oxydes de Fer, de Potassium et de Manganèse semblent peu variables : environ 2,80 – 2,53 % pour Fe_2O_3 , et < à 3 % pour le MnO et le K_2O .

Le pourcentage dans le Na_2O est très important dans l'argile sodée (4,84 %), cela est dû à la homoionisation sodique lors de la purification.

L'analyse qualitative montre très clairement que, pour les deux échantillons, la présence d'oxygène (O) et de silicium (Si) en quantité substantielle, un peu moins pour l'aluminium (Al). Pour ce qui est des autres éléments chimiques, ils sont à l'état de trace.

La teneur en sodium (Na) est assez élevée dans l'argile sodée (5.29 %) par rapport à la brute (0.6 %), cela s'explique par l'homoionisation sodique grâce à des traitements successifs par les chlorures de sodium NaCl

Tableau IV.9-Composition chimique (% p) de l'argile brute et sodée

Composés	% dans l'argile brute	% dans l'argile sodée
Na ₂ O	0,50	4,84
MgO	3,53	2,91
Al ₂ O ₃	18,10	16,62
SiO ₂	61,0	65,66
P ₂ O ₅	0,014	0,09
SO ₃	0,319	0,7
K ₂ O	1,60	1,62
CaO	2,15	0,6
MnO	0,04	0,05
Fe ₂ O ₃	2,80	2,53
PAF*	10,16	4,43
<i>SiO₂/Al₂O₃</i>	<i>3.37</i>	<i>3.95</i>

*PAF: Perte au feu

Tableau. IV.10- Résultats des analyses élémentaires de l'argile brute et sodée

Éléments	Brute (%)	Sodée (%)
O	49.7	47.9
Si	31.8	28.9
Al	12.0	12.5
Na	0.6	5.29
Fe	2.22	2.04
Cl	0.412	0.311
Ca	0.00935	0.0099

IV.7.2. Diffraction des rayons X DRX

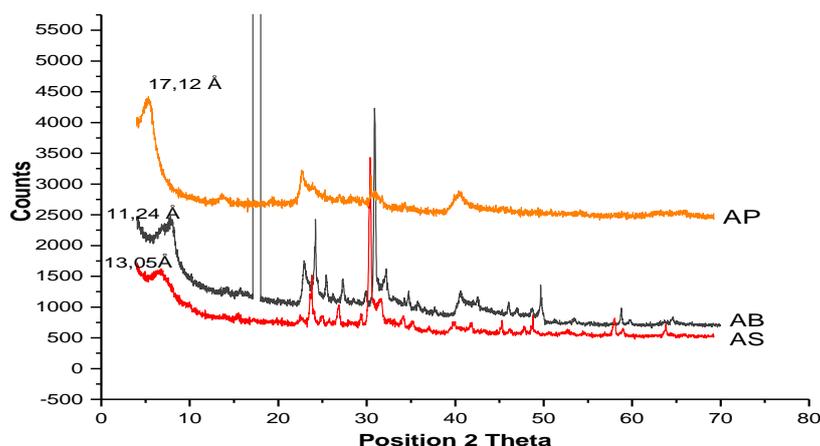


Figure IV.22: Diffractogrammes des adsorbants: brute AB, sodée AS et pontée AP

Les diffractogrammes des argiles brute, purifiée, pontées sont présentés sur la **figure IV.22**. L'examen des diffractogrammes confirme la bonne purification de l'argile puisqu'on remarque que les impuretés tels que le quartz $3,49 \text{ \AA}$, la calcite $3,29 \text{ \AA}$ et la cristobalite $3,88 \text{ \AA}$ sont éliminées en grande partie lors de la purification. On constate en outre qu'il y a une augmentation de la distance basale pour l'argile purifiée $d_{001} : 13,05 \text{ \AA}$.

Les résultats montrent à la fois des élargissements interfoliaires avec un accroissement considérable de la distance basale pour la montmorillonite modifiée au Fer (de $13,05$ à $17,12 \text{ \AA}$).

IV.7.3. Spectrométrie Infrarouge (IR-TF)

Les spectres IR des bentonites sont illustrés dans les figures **IV.5** et **6**. Les principales bandes caractéristiques de la montmorillonite sont données à titre indicatif, selon Vender et al. [**8,9**].

Tableau IV.11 : Les principales bandes caractéristiques de la montmorillonite

Nombres d'ondes (cm^{-1})	Vibration	Nombres d'ondes (cm^{-1})	Vibration
3632	Al-OH (Déformation)	1115	Si-O (Déformation)
913	Al-OH (Vibration)	690	Si-O-Al (Vibration)
885	Al-OH (Vibration)	522	Si-O-Al (Vibration)
795	Al-OH (Vibration)	464	Si-O (Vibration)
622	Al-OH (Vibration)	3443	H-OH (Déformation)
1042	Si-O-Al et Si-O-Si (Déformation)	1644	H-OH (Vibration)

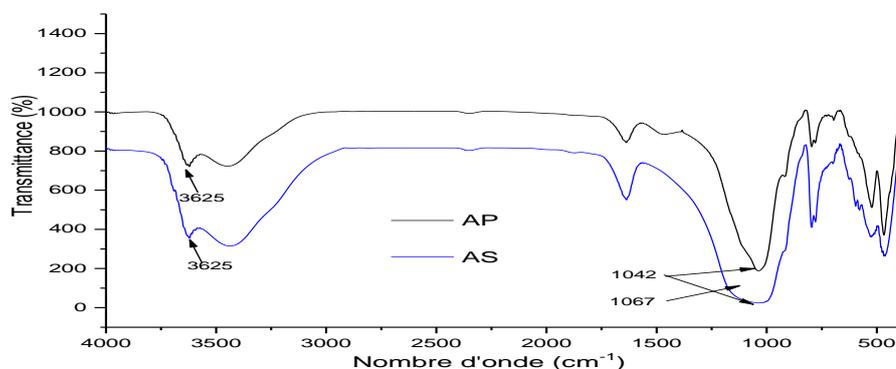


Figure IV.23: Spectres IR des adsorbants : sodée AS, brute AB

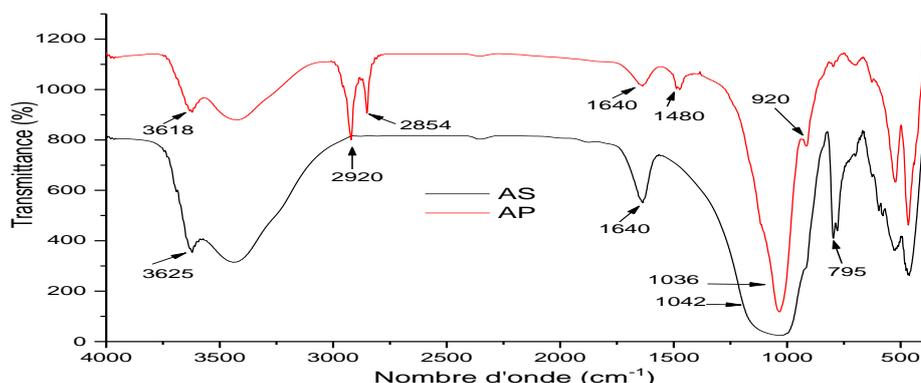


Figure IV.24: Spectres IR des adsorbants : sodée AS, pontée AP

La comparaison des spectres infrarouge à transformée de Fourier des argiles brutes, purifiées (Figures IV.23 et IV.24), laisse apparaître une disparition de certaines bandes du spectre de l'argile purifiée principalement la bande située à 1460 cm^{-1} caractéristique des carbonates, suite à la disparition des impuretés.

Les spectres IR de l'argile sodée AS et l'argile pontée AP montrent que les deux bandes semblent affectées par l'intercalation, celle située à 3625 cm^{-1} et l'autre à 1042 cm^{-1} . Toutes les deux subissent un élargissement et un déplacement vers les faibles nombres d'onde respectivement 3618 cm^{-1} et 1036 cm^{-1} . Le déplacement de la première bande caractéristique du mode de vibration des groupements 2AlOH [10] indiquerait la présence d'un mode de vibration des groupements $\text{Al}\dots\text{OH}\dots\text{Fe}^{3+}(\text{OH})$ [11] résultant de la substitution d'un atome d'aluminium par un atome de fer dans la couche octaédrique et/ou probablement l'intercalation d'un groupement OH entre l'aluminium de la couche octaédrique et le fer du polycation ferrique

inséré entre les feuillets de l'argile. La deuxième bande, localisée à 1040cm^{-1} pour l'argile intercalée AP, correspond aux elongations Si-O-Al pour les silicates lamellaires. Son déplacement pourrait être attribué [12] d'une part à la présence d'ions trivalents en sites tétraédriques, en quantité notable et d'autre part à la présence d'ions ferriques en sites octaédriques, perturbant ainsi les vibrations Si-O. La bande à 1640cm^{-1} correspond à la déformation des OH de l'eau. L'absence de la bande située à $775\text{-}800\text{cm}^{-1}$ et qui est attribuée à la déformation des OH liés à un atome de fer et un atome d'aluminium pour l'argile intercalée [13]. Cette investigation par IR milite en faveur de la présence de polycations ferriques qui s'orienteraient perpendiculairement aux feuillets de la montmorillonite, en établissement des liaisons de type Si-O-Fe.

IV.7.4. Mesure du pH et la capacité d'échange cationiques

On caractérise chaque bentonite par sa C.E.C définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100g de minéral (C.E.C en meq/100g d'argile). Nous avons retenu la méthode de déplacements des cations échangeables par l'ion Ba^{2+} .

Tableau IV.12 : le pH et la CEC des argiles

Argiles	AB	AS
pH	9,24	6,55
CEC (meq/100g)	45,86	74,6

L'examen du tableau IV.5 montre que la CEC croit de 45 meq/100 g pour la bentonite brute à 74.6 meq/100 g pour la bentonite sodée. Cela explique l'effet de l'homoionisation de l'argile par des traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl.

Les résultats obtenus qui sont dans le tableau IV.5 montrent les valeurs du pH des argiles notées après stabilisation.

IV.8. Conclusion

Après avoir un aperçu sur chapitre IV. Il apparait à travers les différents résultats la structure, la famille minéralogique et la composition chimique des matériaux adsorbants. Nous notons aussi l'effet de la purification et celui de l'intercalation de l'argile par Fe.

References Bibliographiques:

- [1] AL BARIDJI, S ; ALAMINE, M ; KABLI, H ; LACHERAI, A ; EL BOURINE, A. Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels. C. R. Chimie. 9, 2006, p. 1314-1321.
- [2] CHUN, H; WANG, Y; TANG, H. Preparation and characterization of surface bond conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalytic of azo dyes. Appli. Cataly B. enviro. 30, 2001, p. 277- 285.
- [3] Bowles J. F. W., Morgan D. J., (1984) .The composition of rhabdophane, Miner. Mag.
- [4] Milton C., Murata K. J., Knechtel M.M., (1944) Weinschenkite, yttrium phosphate dihydrate, from Virginia, Am. Miner.,
- [5] Schmitt M., (2000) Thèse de Doctorat, Chimie des Biomatériaux, Faculté de Chirurgie Dentaire, Université de Nantes,.
- [6] V. C. Farmer., The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, Monograph 4, London, p 331-363, 1974.
- [7] P. Salerno., M. B. Asenjo., S. Mendioroz, (2001), Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, Thermochemica Acta, 379, 101-109.
- [8] G.W. Brindley., G. Brown, (1977), Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, London, 5.
- [9] E. Montargés, (1997), Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- [10] Technique de l'Ingénieur (2005), Paris.
- [11] Jouenne C. A. 1990. Traité de céramiques et matériaux minéraux. Éditions Septima, 219 et 507, Paris.
- [12] Leist M., Casey R.J. and Caridi D. 2000. The management of arsenic wastes: problem and prospects. Journal of Hazardous Materials, B76, 125-138.
- [13] Welté B. 2002. Les micropolluants minéraux dans les eaux de distribution. L'arsenic : Traitement - Techniques Sciences et Méthodes, 5, 36-42.

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1 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) comme matériau adsorbant naturel, à l'état brut ou après prétraitement (AB, AS, AP) respectivement. Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption du matériau utilisé, la détermination de la nature des isothermes d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption finie par une étude thermodynamique. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides, à l'état brut ou après la purification et le pontag.

V.2 Adsorption du Vert Malachite sur les différents matériaux

Dans notre étude de la rétention de vert de malachite par adsorption sur les argiles, le plan de travail expérimental suivi a été comme suit:

Etude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que :

- le temps de contact;
- la masse de matériaux;
- la concentration initiale;
- la température;
- le pH.

En faisant varier un seul paramètre à la fois, maintenant les autres constants;

- L'étude thermodynamique
- La détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption;
- La détermination de la cinétique d'adsorption.

V.3 L'effet des paramètres physico-chimiques

V.3.1 Le temps d'agitation :

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la rétention du colorant Vert Malachite par les argiles à l'état brute, sodée, et pontée.

Les cinétique des réactions sont suivies à (22C°) pour un temps variable de 1min à 180min et une masse constante de bentonite brute, sodée et pontée (m=0.05g) en solution de concentration initiale C=27.81mg/l du colorant. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.1.

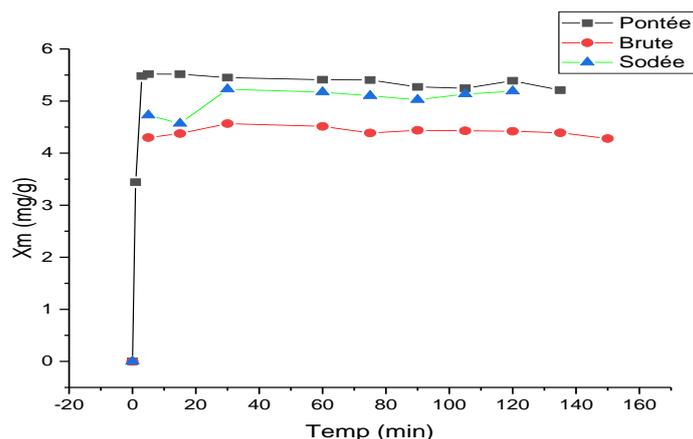


Figure V.24 : adsorption du vert malachite par la bentonite brute sodée et ponte et à température ambiante $C_0=27.81$ mg/l , $V=10$ ml , $m=0.05$ g , $pH_i= 4.68$

Les résultats montrent que l'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Le rendement d'adsorption du colorant VM augmente avec le temps d'agitation. Les courbes montrent en outre que le maximum d'adsorption est atteint avec le rendement d'adsorption 82.09%, 93.99 et 99.20% et avec une capacité d'adsorption de 4,76 mg/g, 5,23 mg/g et 5,51 mg/g pour AB, AS et AP respectivement.

Le temps nécessaire pour une décoloration complète est de 30 min pour l'argile sodée et brute (AS et AB) et de 5 min pour l'argile pontée (AP).

Ce temps sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât adsorbât pour la suite des expérimentations.

V.3.2 Effet de masse d'adsorbant :

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape sur le vert de malachite (VM) sur nos adsorbants: l'argile brute (AB), l'argile sodée (AS) et l'argile pontée (AP).

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons mené une série d'expériences pour lesquelles différentes masses d'adsorbant sont choisies : 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.07, 0.09 et 0.1g (Fig V.2) .Chaque masse est mise en contact avec une solution de concentration fixée pendant un temps de contact d'une demi-heure pour AB, AS et 5 min pour le support AP.

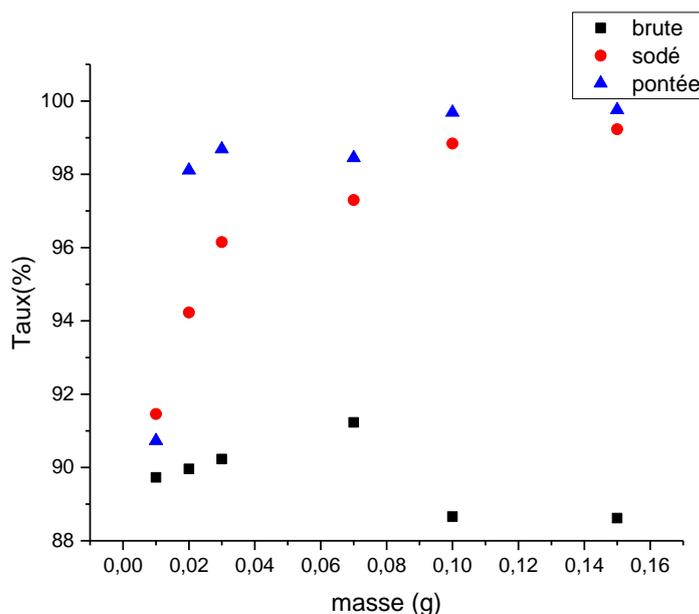


Figure V.25: L'adsorption du Vert Malachite par différents de masses se la bentonite brute sodée et ponte et à température ambiante $C_0=27.81$ mg/l, $V=10$ ml , $pH_i=4.68$

La (figure V.25), montre une augmentation de l'adsorption du VM en fonction de la masse du support ajouté dans le milieu réactionnel.

Par conséquent la capacité de rétention de Vert Malachite qu'après une augmentation entre les masses (0.3 et 0.4g/l), il subit une diminution à partir de la masse de 1g/L, pour les supports (AB) et une stabilisation à partir de la masse de 0.1g. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles quantités de la masse utilisé dans le processus de rétention du Vert Malachite par les argiles modifiés (AS et AP) ont a un bon rendement de rétention par rapport à l'argile naturelle (AB) qui montre une capacité de rétention assez importante dans les faibles masses de (0.1 à 0.4g/l).

V.3.3 Effet de concentration :

Parmi les effets qu'ils influencent la capacité de rétention du support solide, la concentration initiale du colorant. Dans le but d'étudier son effet sous les conditions opératoires suivantes:

(10^{-6} , 10^{-5} , 3×10^{-5} , 10^{-4} mol /L), à $22^\circ\text{C} \pm 2$, ont été considérées.

Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous sur la figure V.3. Pour tous les adsorbants, les courbes montrent que le rendement d'adsorption du Vert Malachite augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbât jusqu'à la saturation des sites actifs de nos argiles.

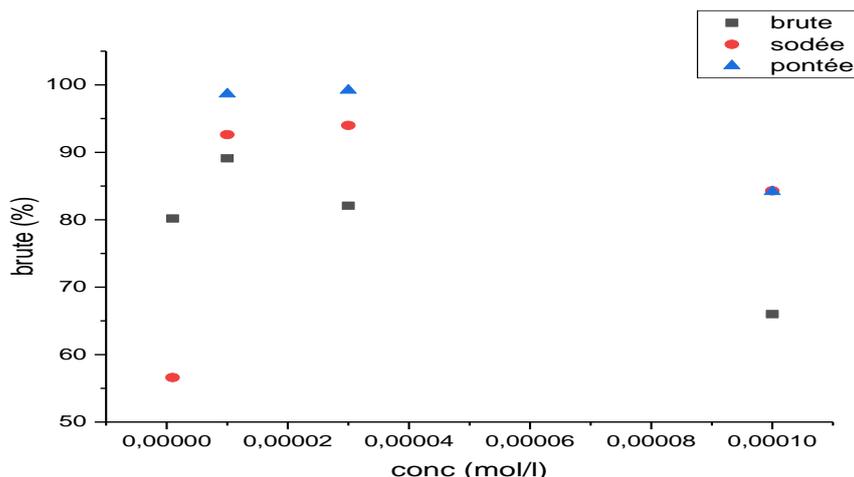


Figure V.26: Effet de la concentration (bentonite brute, pontée et sodée) sur l'évolution du rendement d'élimination $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.05\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pHi}=4.68$

En conséquence, on observe que les argiles modifiées est plus efficace pour les eaux usées de faibles concentrations des colorants, et le rendement de décoloration peut être augmenté en diluant les eaux usées contenant les fortes concentrations.

V.3.4 Effet de température :

L'influence de la température sur la capacité de rétention de l'argile a été également étudié, pour le même colorant vert de malachite. A des températures différentes : (03, 12, 22, 45, et 65°C).

D'après la figure ci-dessous, la quantité d'adsorption du Vert Malachite sur l'argile sodée (AS) et l'argile brute (AB) augmente quand la température augmente puis elle diminue lorsque la température dépasse 45°C . Par ailleurs, nous remarquons une stabilisation de rendement d'adsorption du colorant sur l'argile pontée (AP) à partir de (3 à 45°C) puis il diminue à la température 65°C .

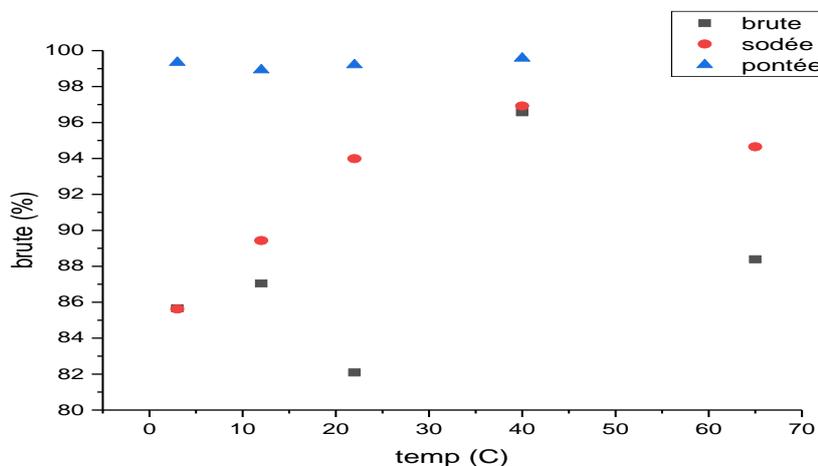


Figure V.27 : Effet de la température sur l'évolution du rendement d'élimination $C_0=27.81\text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.05\text{g}$ $\text{pHi}=4.68$

V. 3.5 Effet du pH de la solution :

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. [1].

Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH [2]. Pour cela, nous avons représenté sur la figure V.5 les variations des % d'élimination du colorant en fonction du pH du milieu de 2 à 8, par l'ajout de HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M) pour l'ajuster à la valeur désirée.

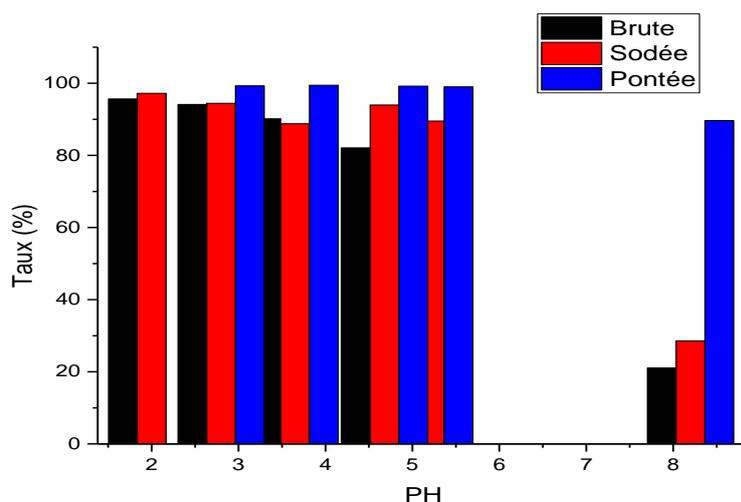


Figure V.28: Effet de pH (bentonite brute et pontée) sur l'évolution du rendement d'élimination $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.05\text{g}$, $T=22^\circ\text{C}$

D'après la figure V.5, les courbes de la cinétique d'adsorption du colorant sur les supports argileux (brute, pontée et sodée) à différents pH, nous observons que le rendement d'adsorption du Vert Malachite par l'argile brute, pontée et sodée diminue d'autant plus que le pH augmente. A pH=3 le rendement d'élimination est maximal pour les trois argiles. L'efficacité d'adsorption diminue considérablement à des pH basiques à pH=8.

V.3.6 Etude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption du vert de malachite par la bentonite sont déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (\text{V.1})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{V.2})$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{V.3})$$

$$K_C = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{V.4})$$

Les paramètres thermodynamiques: chaleurs d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS° sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu.

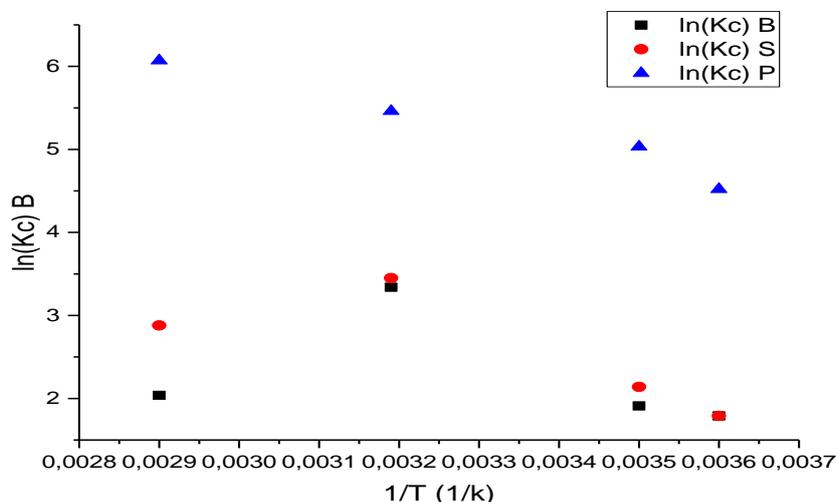


Figure V.29: $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu des trois argiles.

Nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont résumées dans le Tableau V.1

Tableau V.23 : Paramètres thermodynamiques

	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol. K)	ΔG° (KJ/mol)			
T			276K	285K	313K	338K
AB	8.90	0.022	2.82	2.63	2.014	1.46
AS	-14.48	0.028	-22.39	-22.65	-23.45	-24.17
AP	-17.80	0.050	-31.80	-32.25	-33.67	-34.94

D'après le tableau ci-dessus, la valeur négative de ΔH° confirme que la réaction d'élimination du colorant par les deux argiles AS et AP suit un processus exothermique, le contraire dans le cas de l'argile brute AB l'adsorption est endothermique. Les valeurs de ΔS° sont positives et proche de Zéro indique une augmentation du désordre ($AB < AS < AB$). Aussi, les valeurs de l'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus de l'adsorption est spontané et favorables sauf dans le cas de l'argile brute ($\Delta G^\circ >$).

V.3.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Cette étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leurs simplicités de mise en œuvre. [3]

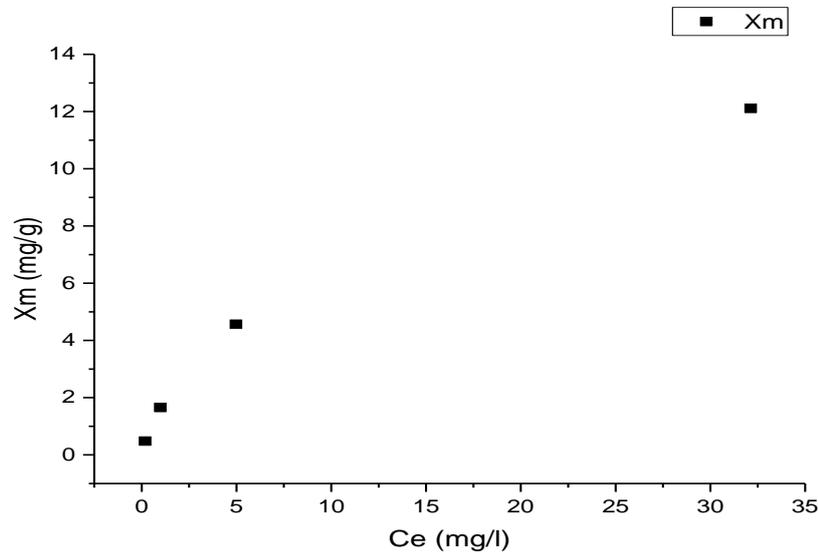


Figure V.30: Isotherme d'adsorption AB, $m/v=1\text{g/L}$, $T=20^\circ\text{C}$.

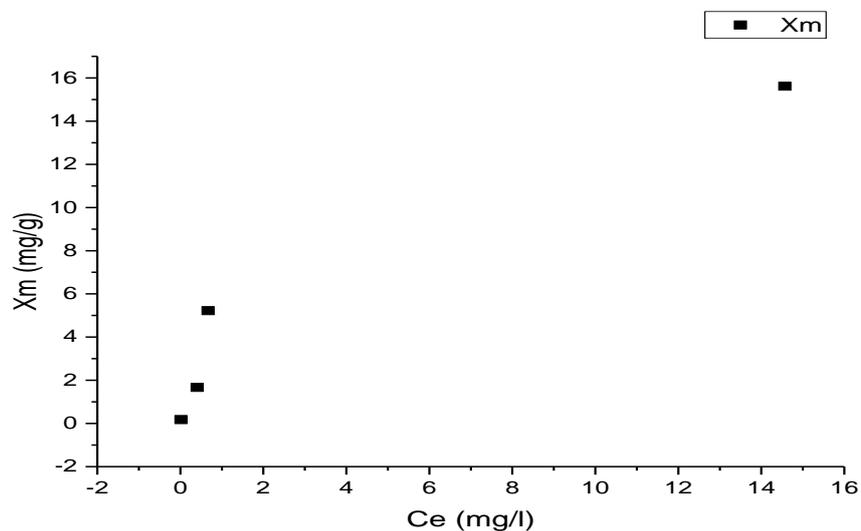


Figure V.31 : Isotherme d'adsorption AS, $m/v=1\text{g/L}$, $T=20^\circ\text{C}$.

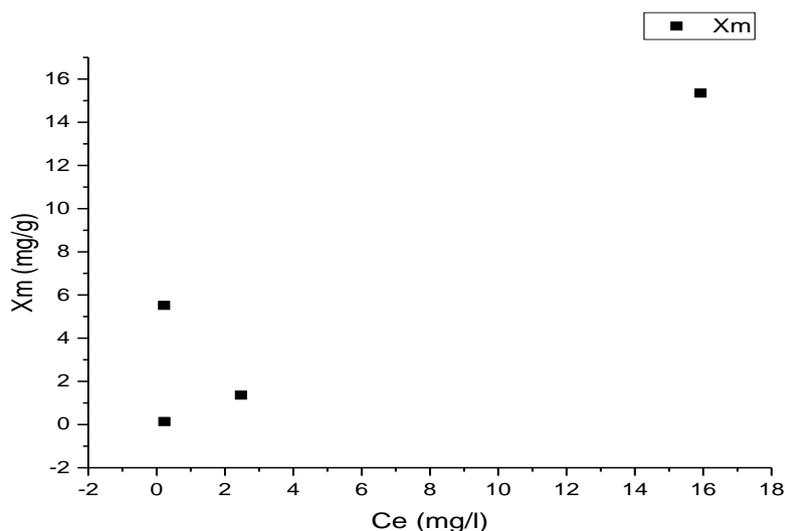


Figure V.32 : Isotherme d'adsorption AP, $m/v= 1\text{g/L}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Les courbes présentent l'isotherme L indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche. Un comportement similaire a été obtenu dans le cas d'adsorption du colorant sur une montmorillonite

- ◆ L'argile brute à un pouvoir d'adsorption limité 12mg/g
- ◆ L'argile sodée à un pouvoir d'adsorption élevé de l'ordre de 15mg/g .
- ◆ L'argile pontée à un pouvoir d'adsorption plus élevé de l'ordre de 15.8mg/g

V.3.7.a Modèle de Langmuir :

D'après les figures ci-dessus (V.10, V.11, V.12) nous déduisons que les deux modèles sont adéquats pour modéliser l'isotherme d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées.

La capacité maximum d'adsorption pour former une monocouche est de $94,9\text{mg/g}$.

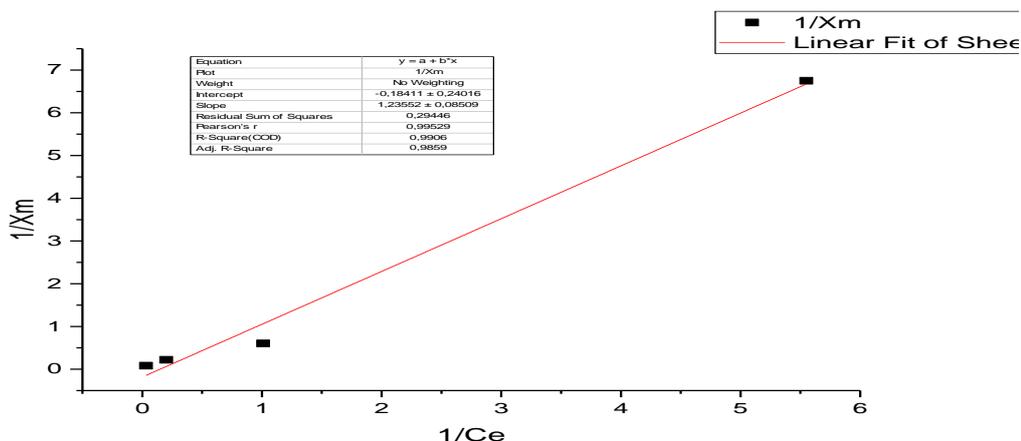


Figure V.33 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile brute.

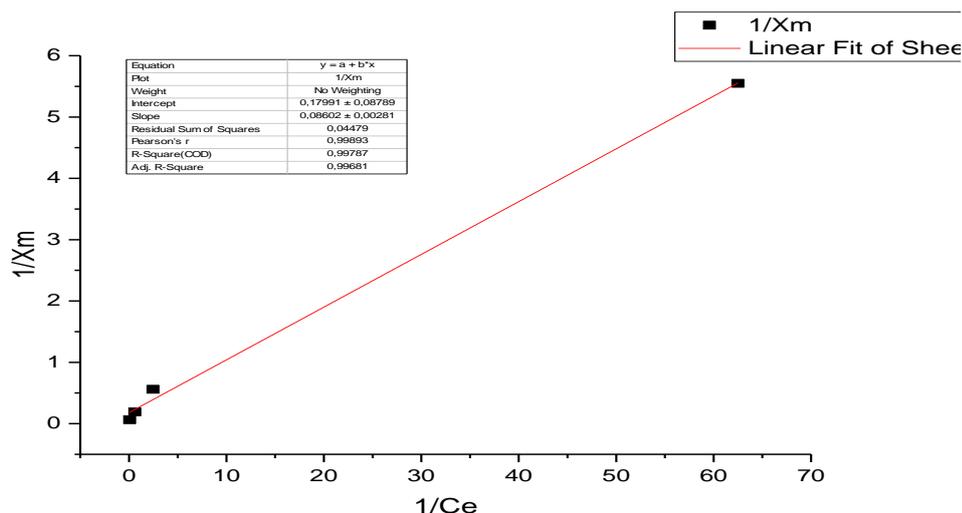


Figure V.34: Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile sodée.

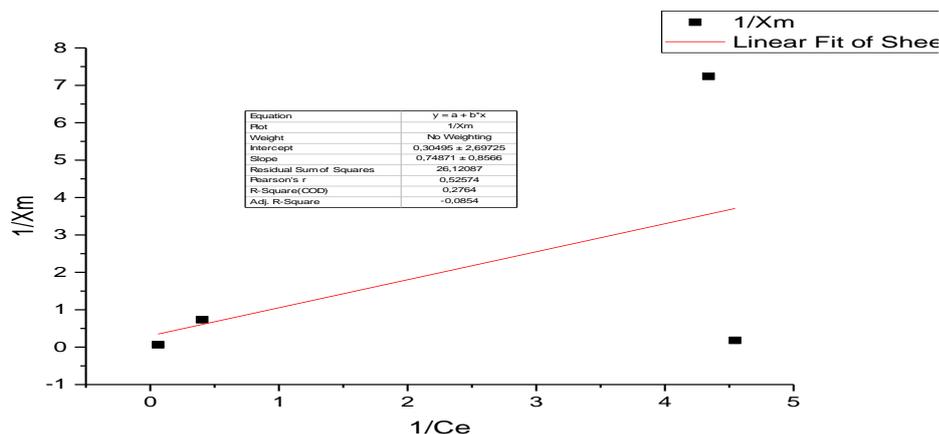


Figure V.35 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée.

VI.3.7.b Modèle de Freundlich:

Les graphes représentatifs de l'équation $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$ sont donnés sur les figure V.13, V.36 et V.37) pour les trois matériaux.

Dans l'équation de Freundlich, $1/n_f$ représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport $1/n_f$ est égal à l'unité, cela signifie qu'il y a une répartition constante de soluté entre l'adsorbant et la phase liquide. Dans le cas des courbes relatives aux matériaux qui ont des valeurs $1/n_f$ différentes de l'unité, les isothermes correspondantes ne sont pas linéaires, ce qui indique qu'il devient de plus en plus difficile pour une molécule ou un ion de trouver un site adsorbant disponible. Le coefficient d'adsorption K_f traduit le pouvoir adsorbant d'un adsorbant pour un adsorbant donné [3].

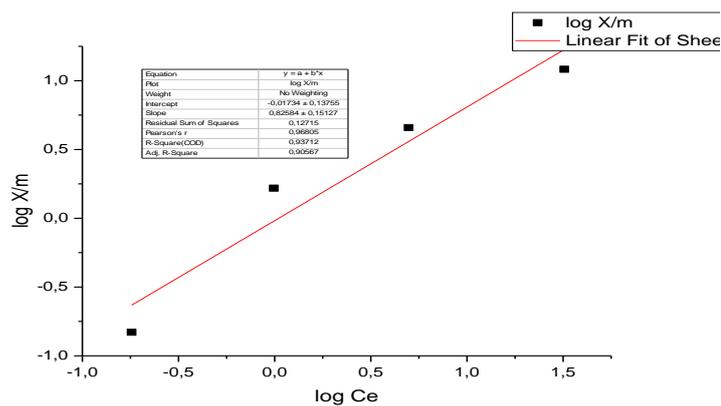


Figure V.36: Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile brute.

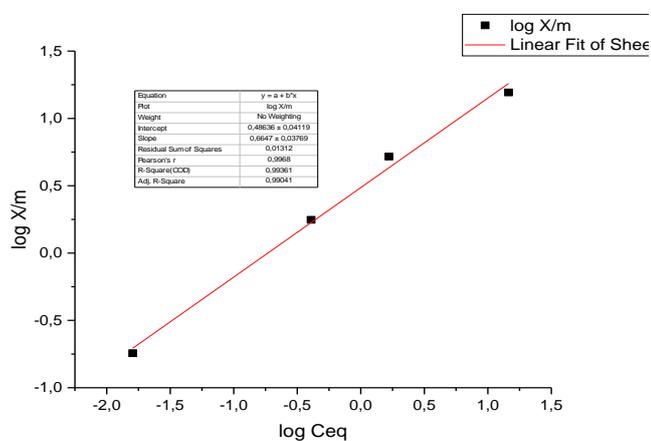


Figure V.37 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile sodée.

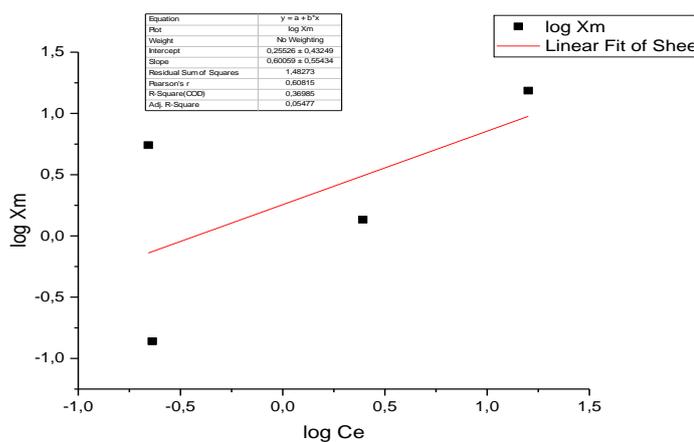


Figure V.38 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée.

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites

des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption de colorant sur les adsorbants (AB, AS et AP). La valeur de la capacité mono-moléculaire q_m est en bon accord avec la valeur expérimentale maximale de la quantité de colorant adsorbé. Ceci montre qu'AB, AP et AS présentent une grande affinité vis-à-vis du Vert Malachite

Tableau V.14: Constantes de Freundlich et de Langmuir

Freundlich			Langmuir		
N	K (L/g)	R	q_m (mg/g)	b (L/g)	R
0,82	0.13	0,90	1,23	-0.18	0,98
0.66	0.48	0.99	0.08	0.17	0.99
1.10	-0.19	0.98	1.66	0.009	0.99

D'après le tableau V.2. L'étude de la cinétique d'adsorption montre que l'élimination du VM suit bien le modèle de Langmuir pour les trois adsorbants.

-la quantité maximale est 1.66 mg/g pour l'argile pontée AP.

V.3.8 L'étude cinétique de l'adsorption

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

La cinétique du colorant a été étudiée pour trois types de supports (AB, AS, AP) pour une concentration de 27.81 mg/l soit (3×10^{-5} mol/l).

V.3.8.a Equation du premier pseudo ordre :

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (V.5)$$

La cinétique du premier pseudo ordre dépend de la concentration qui peut être évaluée après intégration de l'équation (16) et l'application des conditions aux limites : ($t=0, q_t=0$) et ($t=t, q=q_t$)

La forme intégrée de l'équation (V.5) devient :

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K}{2.303} t \quad (\text{V.6})$$

Le tracé graphique de $\log(q_e - q_t) = f(t)$ donne une droite linéaire avec une pente égale à $-k_1/2.303$ et l'ordonnée à l'origine nous permet de déduire q_e .

L'application de l'équation du premier ordre à l'adsorption des molécules de VM sur les matériaux adsorbants AB, AS et AP est représentée sur les figures V.39, V.40 et V.41 [8].

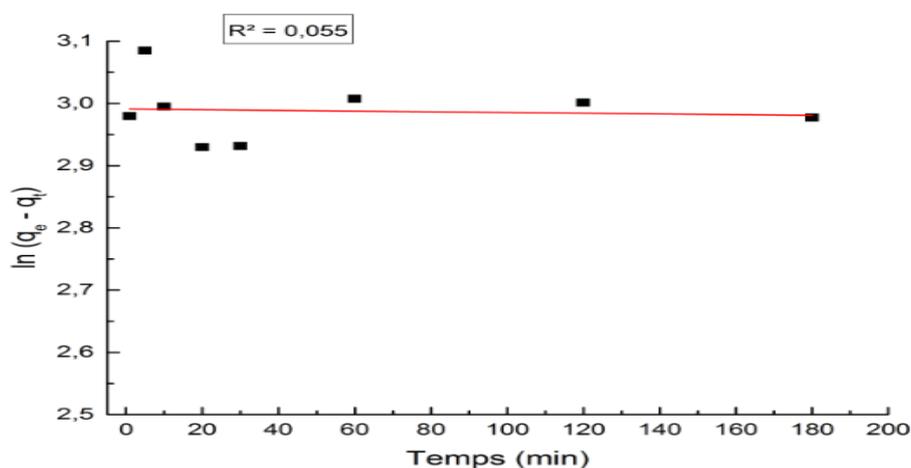


Figure V.39 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'AB du VM

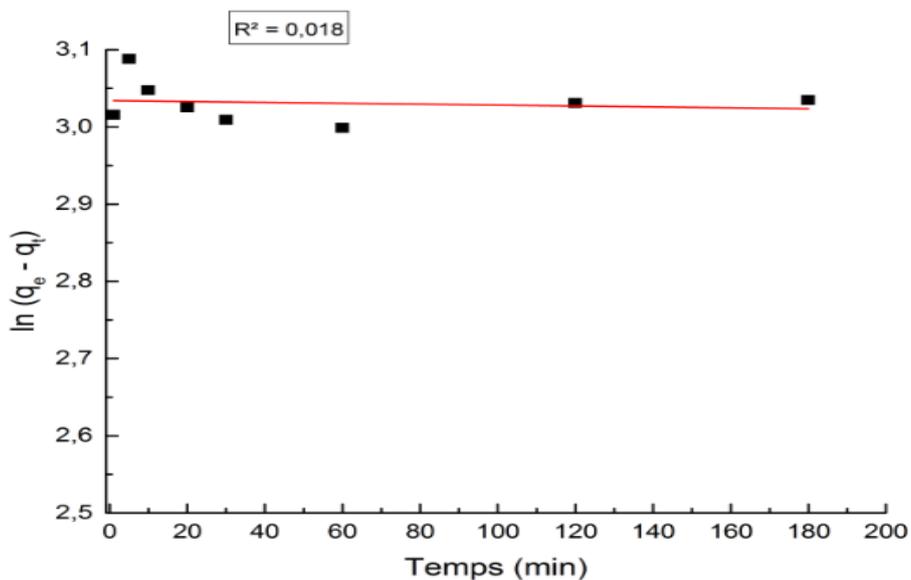


Figure V.40: La cinétique du pseudo ordre 1 d'AS du VM

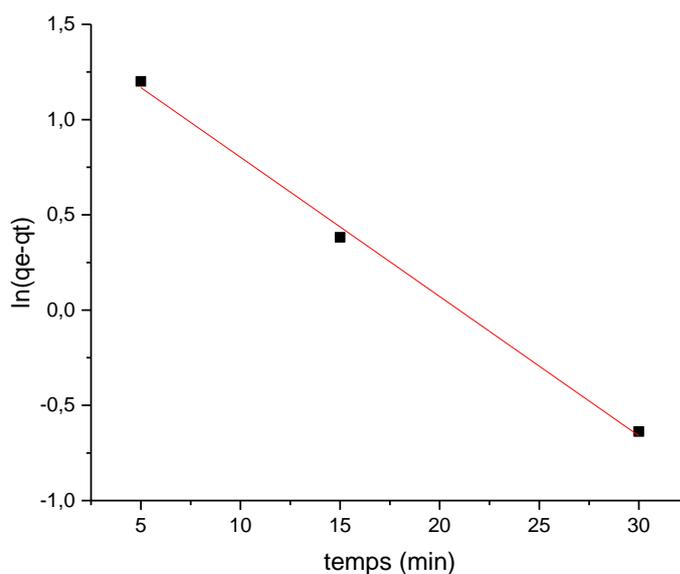


Figure V.41 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'AP du VM

V.3.8.a Equation du second pseudo ordre :

Si la vitesse d'adsorption est une réaction du second pseudo ordre, l'équation de HO et MEKAY est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k^2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{V.7})$$

Après l'intégration et l'application des conditions aux limites ($t=0, q_t=0$) et ($t=t, q_t=q_t$)

La forme intégrée de l'équation (V.7) devient :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \left(\frac{1}{q_e} \right) + k_2 t \quad (\text{V.8})$$

La linéarisation de l'équation (V.8) est :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (\text{V.9})$$

Nos résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant l'équation du deuxième ordre (V.9). En traçant le graphe $t/q_t = f(t)$, la figure montre une variation linéaire pour l'adsorption du colorant sur les deux argiles AB et AS [3].

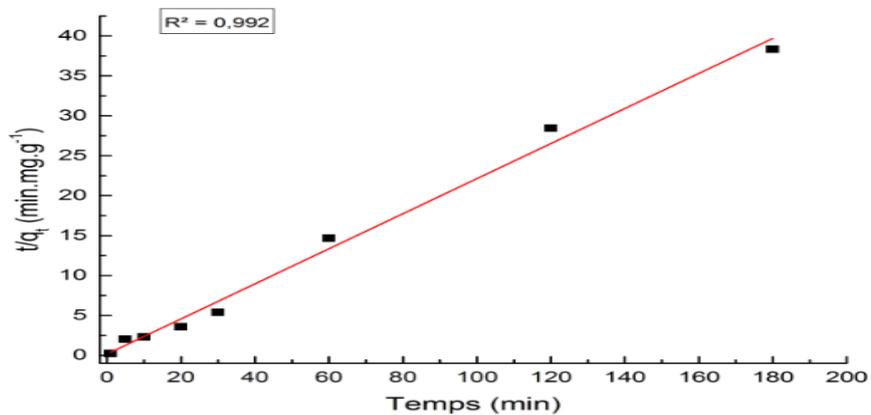


Figure V.42 : La cinétique du pseudo ordre 2 de AB de VM

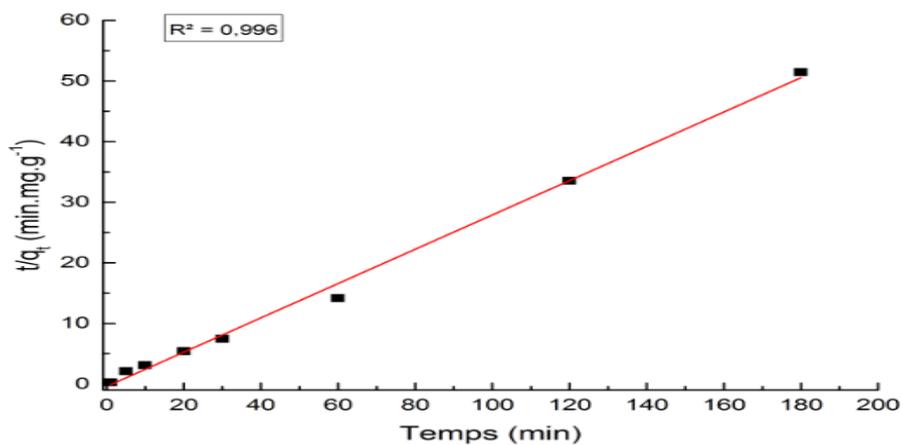


Figure V.43 : La cinétique du pseudo ordre 2 d'AS de VM.

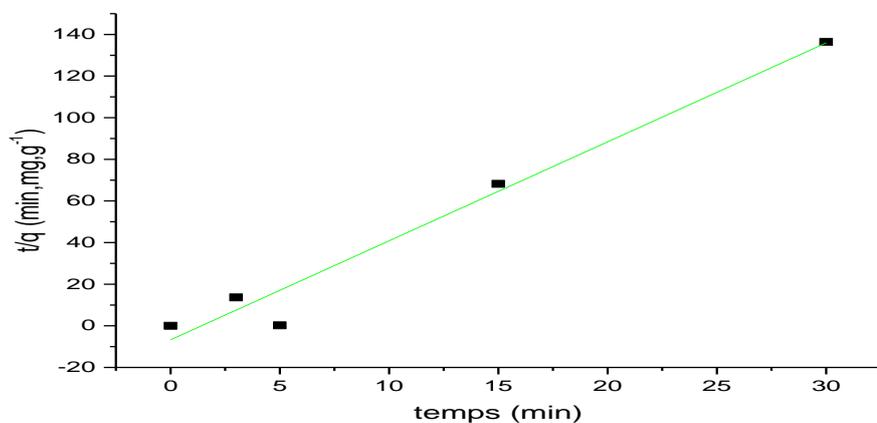


Figure V.44: La cinétique du pseudo ordre 2 d'AP de VM.

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 du Vert Malachite sur les adsorbants (AB, AS) suit bien une cinétique du pseudo second ordre, au contraire de AP exprimé par des équations cinétiques du première ordre.

Les valeurs expérimentales des quantités adsorbées à l'équilibre sont proches des valeurs calculées à partir des équations cinétiques du second ordre.

V.8 Conclusion

La rétention du VM sur les différents supports argileux et l'influence de certains paramètres a été étudiée et discutée. Cette présente étude montre que ces matériaux utilisés et notamment l'argile pontée au Fe, peut éliminer ce colorant en solution aqueuse.

Reference bibliographique :

[1]: mailot G., « geologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, géochimie », Masson et Cie, p. 35 Paris, 1964.

[2]: Velde B., « introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance », Chapman ET Hall, p. 256, London, 1992.35

[3].A.RAMDANI « réduction de la salinite des eaux saumâtres sahariennes par retention d'ions fluorures sur des matériaux naturels actifs : comparaison avec les procédés membranaires », thèse de doctorat

[4] Soumia, Narimen « l'élimination de deux colorants (vert malachite et bleu brillant) par l'argile brute et sodée » mémoire d'ingénieur d'état (2002-2003), université de USTO-MB, Oran .

Conclusion générale

L'objectif principal de ce présent travail est l'étude de l'utilisation du matériau naturel, peu onéreux et très abondant dans notre pays pour le traitement des effluents textiles contenant des polluants organiques (colorant Vert Malachite).

Cette étude nous a permis de déduire en premier lieu, quelques conclusions quant à les performances de l'adsorption de ce colorant, de la nature de la surface des argiles adsorbantes, de l'influence des cations échangeables, l'effet du pontage, du pH, qui sont principaux facteurs qui contrôlent le processus d'adsorption. Et d'autre part, on a pu mettre en évidence les processus probables d'adsorption du colorant cationique sur les supports argileux.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de rétention qui dépend de la structure, famille minéralogique et la composition chimique et de la morphologie de la phase solide, les supports solides proposés ont été analysés et caractérisés par différentes méthodes telles que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la spectroscopie DRX et la fluorescence X.

Les paramètres expérimentaux ont été étudiés et optimisés en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats expérimentaux ont montré que :

-La vitesse d'adsorption du colorant est rapide pour les trois adsorbants (AB, AS et AP). La capacité de fixation du colorant VM sur l'argile pontée AP est supérieure à celle de l'argile sodée AS et l'argile brute AB.

-Le maximum d'adsorption est atteint avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 4,76 mg/g, 5,23 mg/g et 5,51 mg/g, soit un pourcentage de 82.09 %, 93.99 % et 99.20% respectivement pour AB, AS et AP.

-L'acidité et la basicité du milieu affecte largement le processus d'adsorption. En effet pour des pH acides, l'adsorption augmente avec l'acidité. Elle atteint son maximum à pH 3 pour les trois adsorbants (AB, AS et AP) puis décroît modérément. Pour des pH basiques, l'adsorption diminue progressivement.

- La cinétique d'adsorption du BM par différents types d'argiles suit le modèle de pseudo-second-ordre.

- L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du colorant VM sur l'argile sodée et pontée est un processus physique, spontané et exothermique.

- L'ajustement aux modèles théoriques montre que les isothermes expérimentales s'accordent plus au modèle de Langmuir.

-L'argile pontée au Fer, présente le meilleur pouvoir adsorbant vis-à-vis du colorant cationique Vert Malachite.

En perspective :

- L'utilisation des argiles notamment les argiles pontées pour l'élimination des colorants anioniques
- L'élimination des colorants par les procédés membranaires notamment la nanofiltration.
- Finalement, il serait intéressant de valider la prédiction et la modélisation des performances des matériaux adsorbants et des procédés membranaires (nanofiltration).

● ملخص المذكوره

- المخلفات الصناعيه لمعامل النسيج على غرار الصباغات تعتبر مصدرا للتلوث خطيرا للغاية وفي غالب الاحيان تتحول إلى مشكله بيئيه و صحيه، لهذا الغرض؛من المهم أن نعيد تدوير أكبر كميته ممكنه من المياه المستعمله والحد من المخلفات الملوئه المرميه في الطبيعه، إن تقنيات إزالة الفائض من الملوثات العضويه الملوئه الموجوده في المخلفات الصناعيه العديده وكانت موضوع بحث وافر للغاية بما في ذلك المعاجه البيولوجيه التي تستخدم النباتات ومع ذلك فإن لهذه التقنيه لم تسفر عن نتائج مرضيه ولأجل السياق تم تطوير عمليات الاكسده المتقدمه، تقنيات الغشاء وتقنيات الفيزيوكيميائيه والتي تم العمل عليها ومن بين هذه التقنيات يعتبر الامتزاز أكثر التقنيات فعاله لازالة الاصبغ باستخدام المواد المحليه، على غرار الكربون المنشط بسبب قدرته العاليه على إمتزاز الملوثات العضويه، ولكن في معظم الحالات يكون مكلفا وقد ركزت العديد من الدراسات على المواد الطبيعيه الرخيصه مع خصائص الامتزاز العاليه مثل الطين لتحقيق أفضل أداء لازالة الاصبغ السامه، واليوم وبفضل وفرتها، أصبحت الطين بديلا اقتصاديا وعمليا، وقد اظهرت الدراسات الحديثه ان الصلصال يحمل تقارب امتزاز مع المركبات المتجانسه الكهروجايبه الهدف من هذه هو تقييم كفاءه التخلص من الملونات في محلول مائي عن طريق الامتزاز والامتزاز على مختلف الممتزاز سيتم تحديد المعايير الاساسيه في عمليه الامتزاز وتحسينها؛وقت التفاعل، كتلة الممتز، درجة الحراره، التركيز الابتدائي للملون او درجة الحموضه للمحلول المائي
- الكلمات المفتاحيه: الممتزاز، الملونات، المياه المستعمله، الامتزاز، البيئه.

Résumé :

Les rejets industriels du textile notamment les colorants représentent une source de pollution très importante et constituent d'une façon générale un problème environnemental et sanitaire majeur. A cet effet, l'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité d'élimination des colorants en solution aqueuse par adsorption sur les différents adsorbants. Les paramètres essentiels du processus d'adsorption seront déterminés et optimisés : le temps de contact, la masse d'adsorbant, la température, la concentration initiale en colorant, ou encore le pH de la solution aqueuse. La capacité de fixation du colorant VM sur l'argile pontée AP est supérieure à celle de l'argile sodée AS et l'argile brute AB. Le maximum d'adsorption est atteint avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 4,76 mg/g, 5,23 mg/g et 5,51 mg/g, soit un pourcentage de 82.09 %, 93.99 % et 99.20% respectivement pour AB, AS et AP. L'acidité et la basicité du milieu affecte largement le processus d'adsorption. La cinétique d'adsorption du BM par différents types d'argiles suit le modèle de pseudo-second-ordre et le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du colorant VM sur l'argile sodée et pontée est un processus physique, spontané et exothermique.

Mots-clés : Adsorbants, colorants, eaux usées, adsorption, environnement

Summaries:

Industrial waste from textiles, especially dyes, is a very important source of pollution and generally constitutes a major environmental and health problem. To this end, it is essential to recycle wastewater as much as possible and limit polluting discharges into the natural environment. The techniques of eliminating the excess of colored organic pollutants present in industrial discharges are numerous and have been the subject of quite abundant research including biological treatment using plants. However, these techniques have not yielded satisfactory results. In this context, other processes such as advanced oxidation processes, membrane techniques, physicochemical techniques have been developed. Of these techniques, adsorption is considered to be the most effective and practical technology for dye removal using local materials. Several studies have shown the effectiveness of activated carbon due to its high adsorption capacity of organic species, but in most cases its use is expensive. Research has focused on inexpensive natural materials with high adsorption properties such as clays to achieve the best removal performance of toxic dyes. Today, thanks to their abundance, clays seem to be a more economical alternative. Recent studies have shown that clays exhibit adsorption affinity to cationic heteroatomic compounds. The objective of this study is to evaluate the elimination efficiency of dyes in aqueous solution by adsorption on the various adsorbents. The essential parameters of the adsorption process will be determined and optimized: the contact time, the adsorbent mass, the temperature, the initial concentration of dye, or the pH of the aqueous solution.

Keywords: Adsorbents, dyes, wastewater, adsorption, environment