



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Krim Abdelhamid

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie Inorganique

Thème

Etude de l'adsorption du Bleu Brillant par des argiles (brute, sodée et pontée par le Fer)

Soutenu le 02/07/2019 devant le jury composé de :

President	M ^{me} MOSTEFAI Asma	Pr	Université Dr Moulay Tahar Saïda
Examinatrice	M ^{me} ZAOUI Fatiha	MCA	Université Dr Moulay Tahar Saïda
Examinatrice	M ^{me} MILOUDI Safia	MAA	Université Dr Moulay Tahar Saïda
Encadreur	M ^{me} RAMDANI Amina	MCA	Université Dr Moulay Tahar Saïda

Année universitaire 2018/2019

Avant- propos

Je tiens tout d'abord à remercier DIEU qui m'a donné la capacité et le courage d'achever ce travail, et qui m'a aidé à surmonter toutes les difficultés que j'ai pu rencontrées au cours de ce mémoire.

Cette étude à été réalisée au sein du Laboratoire de chimie de la faculté de sciences l'université Dr. Moulay Tahar 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, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon encadreur, M^{me} **RAMDANI Amina**, Maitre de conférences A à l'Université de Dr MOUALY Tahar Saïda, qui a dirigé notre travail par son soutien scientifique et méthodologiques à la discussion et au développement de ce sujet et grâce à ses conseils précieux, son gratitude ainsi que pour sa gentillesse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à M^{lle} **MOSTEFAI Asma**, Professeur à l'université de Dr MOUALY Tahar Saïda, d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie profondément, M^{me} **MILOUDI Safia**, Maitre assistant à l'Université de Dr MOUALY Tahar Saïda d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Par ailleurs, Nous remercions très sincèrement M^{me} **ZAOUI Fatiha**, Maitre de conférences A à l'université Dr. Moulay Tahar de Saïda, pour nous avoir honorés de sa présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire.*

*Nous tenons à remercier très chaleureusement «M^r **KADECHE Abdelkader**» pour sa disponibilité ainsi que ses conseils. Il a répondu avec simplicité et précision à nos sollicitations et s'est investi fortement.*

Aussi nos remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants du département de chimie de l'université Dr. Moulay Tahar de Saida et surtout nos enseignants durant notre cursus universitaire.

*Nous remercions également l'équipe du laboratoire de recherche chimie (M^{me} **BOUDALI Soumia**, M^{elle} **TABTI Alia**).*

Pour terminer, nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, à la réalisation de ce travail ; un grand merci à tous.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents et avec beaucoup

**D'amour mes frères et sœurs « Mohamed, Yahia, Mahamed, Lahcen,
Boubakeur, Baghdad, Zakaria, Fadila, Radia, Nbia »**

Et toute mes amies,

A mes enseignants,

A tous ceux qui nous avons apportés de l'aide de près ou de loin.

Krim Abdelhamid

Liste des abréviations:

SS : La surface spécifique.

CEC : Capacité d'échange cationique.

COIA : complexes organo-inorgano-argileux.

BET : Brunauer, Emmett et Telle.

ΔG : L'énergie libre.

ΔH : Enthalpie.

ΔS : Entropie.

Mont-Na : argile sodée.

Mont-B : argile brute.

Mont-Fe : argile pontée de Fer.

CIM : Complexes inorgano-montmorillonites.

λ_{\max} : La longueur d'onde d'absorption maximale.

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : Spectroscopie infrarouge.

XRF : Spectrométrie de Fluorescence X.

Liste des figures

Figure I.1 : Altération des silicates.....	17
Figure I.2 : Schème général de formation et d'évolution de roches.....	17
Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite).....	19
Figure I.4 : Eléments structuraux : les tétraèdres.....	19
Figure I.5 : Eléments structuraux : les octaèdres.....	20
Figure I.6 : Structure de minérale argileuse (la kaolinite).....	22
Figure I.7 : Structure de minérale argileuse (Illite).....	23
Figure I.8 : Structure de minérale argileuse (Chlorite, la montmorionillite).....	23
Figure I.9 : Les types de Structure de la montmorillonite.....	24
Figure I.10 : Structure des minéraux interstratifiés.....	25
Figure I.11 : Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules.....	25
Figure I.12 : Influence de la forme de la particule sur la surface spécifique.....	26
Figure I.13 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses.....	26
Figure I.14 : Argile gonflante.....	27
Figure I.15 : Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.....	27
Figure I.16 : Schéma d'Espace interfoliaire.....	28
Figure I.17 : Représentation des étapes de synthèse des argiles intercalées et pontées.....	29
Figure II.1 : Colorant azoïque.....	35
Figure II.2 : Structure du colorant triphénylméthane.....	36
Figure II.3 : Structure d'une colorante anthraquinone.....	36
Figure II.4 : Structure d'indigoïde.....	37
Figure II.5 : Exemple d'un colorant nitré.....	37
Figure II.6 : Exemple de colorant cationique : le bleu de méthylène (à gauche) est utilisé pour colorer le Curaçao (à droite).....	38
Figure II.7 : Exemple de colorant acide : le bleu patenté V (colorant alimentaire).....	38

Figure II.8 : Exemple de colorant direct : la curcumine.....	39
Figure II.9 : Exemple de colorant à mordant : l'alizarine. Un ion chromate (CrO_4^-) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine.....	39
Figure II.10 : Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie.....	42
Figure III.1 : Illustration de la différence entre absorption et adsorption.....	47
Figure III.2 : Les courbes des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide.....	54
Figure III.3 : Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à interface solide/ solution aqueuse.....	57
Figure IV.1 : Organigramme de prépare la solution pontante (PCBF).....	68
Figure IV.2 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.....	71
Figure IV.3 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.....	72
Figure IV.4 : Diffractomètre Bruker D5000.....	72
Figure IV.5 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	73
Figure IV.6 : Appareil d'analyse IR.....	74
Figure IV.7 : Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible.....	75
Figure IV.8 : Appareil de spectrophotomètre UV-Visible.....	75
Figure IV.9 : Représentation schématique de principe de XRF.....	76
Figure IV.10 : Appareil d'analyse fluorescence X (XRF).....	77
Figure V.1 : Diffractogramme de l'argile brute Mont-B.....	82
Figure V.2 : Diffractogramme de l'argile sodée Mont-Na.....	82
Figure V.3 : Diffractogramme de l'argile pontée Mont-Fe.....	83
Figure V.4 : Spectres IR de l'argile brute Mont-B et l'argile sodée Mont-Na.....	85
Figure V.5 : Spectre IR l'argile pontée Mont-Fe.....	85
Figure V.6 : Courbe de balayage du Bleu de Brillant.....	86
Figure V.7 : Courbe d'étalonnage du Bleu Brillant.....	87
Figure V.8 : Effet de temps sur l'adsorption du Bleu Brillant par brute (Mont-B), sodée (Mont-Na) et ponte (Mont-Fe) et à température ambiante $C_i=50 \text{ mg/L}$, $V=10\text{mL}$, $m=0.05\text{g}$, $\text{pHi}= 6.85$	88

Figure V.9 : L'adsorption du Bleu Brillant par différents de masses se brute (Mont-B), sodée (Mont-Na) et pontée (Mont-Fe) et à température ambiante $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 6.85$	89
Figure V.10: Effet de la concentration (Mont-B, Mont-Fe et Mont-Na) sur l'évolution du rendement d'élimination et à température ambiante $C_0=50$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0.05$ g, $pH_i= 6.85$	90
Figure V.11 : L'adsorption du Bleu Brillant par différents de température se brute (Mont-B), sodée (Mont-Na) et pontée (Mont-Fe) et à température ambiante $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 6.85$	91
Figure V.12: Influence du pH sur l'adsorption du Bleu Brillant sur l'argile brute (Mont-B) et sodée (Mont-Na) et pontée (Mont-Fe). et à température ambiante $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0.05$ g...	92
Figure V.13: $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu des trois argiles.....	94
Figure V.14: Isotherme d'adsorption Mont-B, $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 6.85$	95
Figure V.15 : Isotherme d'adsorption Mont-Na, $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 6.85$	95
Figure V.16 : Isotherme d'adsorption Mont-Fe, $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 6.85$	96
Figure V.17 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BB sur l'argile brute.....	96
Figure V.18: Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BB sur l'argile sodée.....	97
Figure V.19 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BB sur l'argile pontée.....	98
Figure V.20: Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BB sur l'argile brute.....	98
Figure V.21 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BB sur l'argile sodée.....	99
Figure V.22 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BB sur l'argile pontée.....	101
Figure V.23 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'Mont-B du BB.....	101
Figure V.24 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'Mont-Na du BB.....	102
Figure V.25 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'Mont-Fe du BB.....	102
Figure V.26 : La cinétique du pseudo ordre 2 de (Mont-B), (Mont-Na) et (Mont-Fe) de BB.....	103

Liste des tableaux

Tableau I.1: Classification des phyllosilicates.....	20
Tableau I.2: Caractéristiques des différentes familles d'argile.....	20
Tableau I.3 : La répartition des atomes et des charges dans les plans ioniques du Kaolin.....	21
Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité croissante.....	34
Tableau II.2 : Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant Bleu Brillant	42
Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	49
Tableau IV. 1 : Les réactifs utilisés.....	64
Tableau IV.2 : Caractéristiques de solution pontante (PCBF) préparées.....	66
Tableau V.1 : Composition chimique (%) de l'argile brute et sodée.....	80
Tableau V.2 : le pH et la CEC de l'argile bute et sodée	85
Tableau V.3 : Les rendements d'adsorption par différents de température se brute (Mont-B), sodée (Mont-Na) et ponte (Mont-Fe).....	90
Tableau V.4 : Les paramètres thermodynamiques.....	93
Tableau V.5 : Les quantités d'adsorption maximale de l'argile brute, sodée et pontée.....	95
Tableau V.6 : Constantes de Freundlich et de Langmuir.....	98
Tableau V.7 : Valeurs des paramètres cinétiques du premier et second pseudo ordre.....	103

Sommaire

Introduction Générale.....	11
Références bibliographiques.....	
Partie I - Etude Bibliographique.....	
Chapitre I - Les argiles.....	
I.1 Introduction	15
I.2 L'origine des argiles	15
I.3 Définition de L'argile.....	17
I.4 Structure des minéraux argileux	17
I.4.1 Couche tétraédrique.....	18
I.4.2 Couche Octaédrique	19
I.5 Classification des argiles.....	19
I.5.1 Minéraux à 7 A°	21
I.5.2 Minéraux à 10 A°	21
I.5.3 Minéraux à 14 A°	22
I.5.3.1 Microstructure de la Montmorillonite	23
I.5.4 Minéraux interstratifiés.....	23
I.6 Propriétés des minéraux argileux.....	24
I.6.1 La surface spécifique	24
I.6.2 Hydratation et gonflement	25
I.6.3 Capacité d'échange cationique (CEC).....	26
I.6.4 Espace interfoliaire	27
I.7 Argiles pontées	28
I.7.1 Intercalation	28
Références bibliographiques.....	
Chapitre II - Les Colorants.....	
II.1 Introduction	33
II.2 Pollution des eaux.....	33

II.3 Définition d'un colorant.....	34
II.4 Classification des colorants.....	34
II.4.1 La classification chimique	34
a) Les colorants azoïques	34
b) Les colorants triphénylméthanes	35
c) Les colorants anthraquinoniques	35
d) Les colorants indigoïdes.....	36
e) Les colorants nitrés et nitrosés.....	36
II.4.2 Classification technologique.....	36
II.4.3 Classification tinctoriale	37
i. Colorants cationiques ou basiques.....	37
ii. Colorants anioniques ou acides	37
iii. Colorants directs ou substantifs.....	38
iv. Colorants à mordants	38
II.4.4 Classification technique	39
1) Les colorants naturels.....	39
2) Les colorants synthétiques.....	39
II.5 Application et utilisation des colorants.....	39
II.6 Toxicité des colorants	40
II.6.1 Toxicité des colorants triphénylméthanes	40
II.6.2 Toxicité des colorants azoïques	40
II.6.3 Toxicité des colorants Indigoïdes	41
II.7 Bleu Brillant de Coomassie (R250).....	41
II.7.1 Définition et Utilisations	41
II.7.2 Propriétés physicochimiques	42
II.8 Conclusion	42
Références bibliographiques.....	
Chapitre III - L'adsorption.....	
III.1 Introduction.....	46
III.2 Historique de L'adsorption	46
III.3 Définition.....	47
III.4 Les propriétés de L'adsorption	47
III.4.1 Chimisorption (Adsorption chimique).....	47
III.4.2 Physisorption (Adsorption physique)	48

III.4.3 Les propriétés différences entre l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).....	48
III.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	49
III.5.1 Les paramètres physico-chimiques du milieu	49
a) Influence du pH	49
b) Influence de la température	49
III.5.2 Les caractéristiques de d'adsorbant	50
I. Nature de l'adsorbant	50
II. Surface spécifique.....	50
III. Porosité	50
IV. Polarité.....	50
V. La structure de l'adsorbant	51
III.5.3 Les caractéristiques de l'adsorbat	51
III.6 Mécanisme d'adsorption	51
III.6.1 Adsorption par liaison hydrogène.....	51
III.6.2 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions	52
III.6.3 Adsorption par les forces de Van der Waals	52
III.6.4 Rétention hydrophobe	52
III.7 Les types des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide	52
III.7.1 Isotherme de type S (Sigmoide)	53
III.7.2 Isotherme de type L (Langmuir).....	53
III.7.3 Isotherme de type H (Haute affinité)	53
III.7.4 Isotherme de type C (partition Constante)	54
III.8 Les modèles des isothermes d'adsorption.....	54
a) Modèle de Langmuir.....	54
b) Modèle de Freundlich	55
c) Modèle de BET :.....	55
III.9 La Cinétique d'adsorption	56
III.9.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	57
III.9.2 Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre.....	57
III.10 La compréhension des paramètres thermodynamiques.....	58
III.11 conclusion	59
Références bibliographiques.....	
Partie II- Etude expérimentale.....	
Chapitre IV- Matériels et Méthodes.....	

IV .1 Introduction.....	64
IV .2 Produits utilisés	64
IV.3 Préparation des adsorbants	65
IV.3.1 Purification de la bentonite brute	65
a) Sédimentation de l'argile	65
IV.3.2 Préparation de l'argile sodée (Mont-Na)	65
IV.3.2.1 Epuration chimique de l'argile.....	65
1) Lavage avec HCl.....	65
2) Lavage avec <i>H2O2</i>	66
IV.3.2.2 Saturation avec NaCl.....	66
IV.3.3 Préparation des argiles pontées.....	66
□ Solutions pontantes	66
□ Complexes inorgano-montmorillonites (CIM).....	67
IV.4 Protocole expérimentale d'adsorption du colorant Bleu Brillant	68
A. Préparation des solutions de colorant	68
B. Détermination La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}).....	68
C. Vérification de a loi de Beer-Lambert.....	68
D. Cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Brillant.....	68
E. Influence de la masse.....	68
F. Influence du pH.....	69
G. Influence de Température	69
H. Effet de la concentration.....	69
I. Calcul du rendement (R%) et la quantité adsorbe.....	69
IV.5 Techniques des caractérisations des matériaux :	70
IV.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)	70
i. Principe de la méthode :	70
ii. Conditions expérimentales	71
IV.5.2 Spectroscopie infrarouge (IR)	72
IV.5.2.1 Conditions expérimentales.....	72
IV.5.3 Spectrophotométrie UV-Visible.....	73
Principe	73
IV.5.4 Spectrométrie de Fluorescence X (XRF)	75
IV.6 Conclusion	76
Références bibliographiques.....	

Chapitre V- Résultats et Discussion.....	
V.1 Introduction.....	79
V.2 Caractérisation des argiles brutes, sodées et pontées	79
V.2.1 Analyse chimique par Fluorescence X :.....	79
V.2.2 Examen par Diffraction par rayon X	80
V.2.3 Examen par la spectroscopie Infrarouge	82
A. Groupement OH :.....	82
B. Liaison Si-O :.....	83
C. Liaisons M-OH (M= Al, Mg, Fe)	83
V.2.4 La capacité d'échange cationiques et mesure du pH	84
V.3 Procédure de dosage	85
V.3.1 Détermination de λ_{max}	85
V.3.2 La courbe d'étalonnage du Bleu Brillant (adsorbat).....	86
V.4 L'étude de l'adsorption :.....	86
V.4.1 Le temps d'agitation :	86
V.4.2 Effet de masse d'adsorbant :.....	87
V.4.3 Effet de concentration :	88
V.4.4 Effet de température :.....	89
V.4.5 Effet du pH de la solution :	91
V.4.6 Etude thermodynamique :	92
V.4.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	93
V.4.7.1 Modèle de Langmuir :	95
V.4.7.2 Modèle de Freundlich:	96
V.4.8 L'étude cinétique de l'adsorption.....	99
V.4.8.1 Equation du premier pseudo ordre :	99
V.4.8.2 Equation du second pseudo ordre :.....	101
V.9 Conclusion	103
Références bibliographiques.....	
Conclusion générale.....	106

Introduction Générale

Introduction Générale

Diverses techniques de traitement et de réduction des polluants organiques des rejets textiles (colorants), ont été développés afin d'améliorer significativement la performance l'efficacité de la technique d'élimination de ces polluants [1], tels que la floculation, la coagulation, les procédés membranaires, l'échange ionique, l'oxydation, l'adsorption et les traitements biologiques. Toutefois ces adsorbants sont très coûteux, il est judicieux de chercher de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels très abondants et peu coûteux plus respectueux de l'environnement tels que les argiles. Cependant, l'adsorption sur des matériaux adsorbants poreux est l'une des méthodes les plus répandues, car ils sont très sollicités, à cause de leur capacité élevée d'adsorption et leur grande surface spécifique [2].

Les argiles sont constituées généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, illite....etc.) associés à des impuretés cristallines secondaires sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse tels que, le quartz, la calcite et les matières organiques. Elles peuvent être une matière localement abondantes, très diverses, traitées ou raffinée avant leur utilisation. Elles sont utilisées dans plusieurs applications soit à l'état naturelle, soit modifié par l'insertion des espèces organiques ou inorganiques entre les feuilles appelés communément argiles pontées [3]. Cette modification leur confère des propriétés très intéressantes notamment l'agrandissement de l'espace interfoliaire et une capacité d'échange ionique très importante adsorption des colorants et notamment colorant triphénylméthane (Bleu Brillant).

Le bleu brillant est une substance chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu. Il est utilisé comme indicateur coloré pour mettre en évidence la présence de sulfites dangereux pour la santé. Outre comme colorant, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes. Sa consommation par voie orale est dangereuse, il cause des effets néfastes dans le foie, les branchies, rein, intestin, les gonades et de l'hypophyse cellules gonadotropes et réduit la fertilité. Il est dangereux et cancérigène à cause de la présence d'azote dans sa structure [4].

Dans ce contexte, nous avons suggéré d'évaluer les performances des matériaux adsorbants (Mont-B n Mont-Na et Mon-Fe) pour l'élimination du colorant anionique Bleu brillant.

Ce mémoire intitulé «Etude de l'adsorption du Bleu Brillant par des argiles (brute, sodée et pontée par le Fer)», il comporte deux parties :

La première partie est consacré à une synthèse bibliographique renfermant trois essentiels chapitres: le premier chapitre est consacré sur un aperçu sur les argiles, le deuxième est réservé aux généralités sur les colorants, le dernier discute le phénomène d'adsorption.

La deuxième partie est consacrée à une partie expérimentale renfermant deux essentiels chapitres :

Le quatrième chapitre est une partie expérimentale dans laquelle sont détaillées l'élaboration de nos argiles, les méthodes de caractérisation (IR, DRX et FRX) et analyse et enfin le protocole expérimental de l'étude paramétrique du processus l'adsorption.

Le cinquième chapitre portera sur l'adsorption des du colorant (Bleu Brillant) par l'argile brute (Mont-B), sodée (Mont-Na⁺) et pontée (Mont-Fe). L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH, la concentration initiale en adsorbât or la température seront optimisés et déterminés. Les isothermes des modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques et puis thermodynamiques sont également présentées.

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

Références

- [1] Feddal, I., Ramdani, A., Taleb, S., Gaigneaux, E. M., Batis, N., & Ghaffour, N. (2014). Adsorption capacity of methylene blue, an organic pollutant, by montmorillonite clay. *Desalination and Water Treatment*, 52(13-15), 2654-2661.
- [2] Ramdani, A., Taleb, S., Benghalem, A., & Ghaffour, N. (2010). Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. *Desalination*, 250(1), 408-413.
- [3] Boubberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., & Derriche, Z. (2005). Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3), 117-124.
- [4] Moza, P. N., Fytianos, K., Samanidou, V., & Korte, F. (1988). Photodecomposition of chlorophenols in aqueous medium in presence of hydrogen peroxide. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 41(4), 678-682.

Partie I

Etude bibliographique

Chapitre I

Les argiles

I.1 Introduction

Les argiles sont utilisées pour des différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles et tout particulièrement les smectites jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles gonflantes de la famille de smectites ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié [1].

L'argile utilisée dans ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite ou la kaolinite et d'autres impuretés [2].

Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences du forage, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) [3-4].

I.2 L'origine des argiles

L'origine des argiles peut être reliée à différents processus, tels que l'altération physique et chimique, la déposition in situ et les processus hydrothermal.

La figure I.1 présente les degrés d'altération des divers silicates. On remarque que si la plupart des minéraux sont attaqués, le quartz est particulièrement résistant et ne sera que très peu touché par l'altération. Il est également à signaler que les minéraux tels que le quartz, la muscovite, le feldspath, la biotite, l'amphibole et les plagioclases sont les principaux constituants du granite, tandis que le basalte est constitué par le pyroxène, l'olivine et le plagioclase calcique. Voilà pourquoi le granite résiste mieux que le basalte aux différents processus d'altération [5].

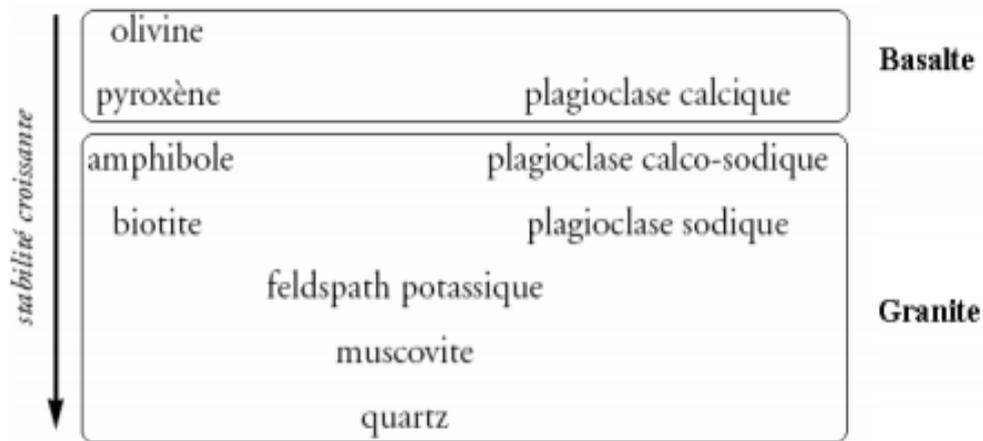


Figure I.1 Altération des silicates [5].

Un exemple de l'altération du roches est montré sur la figure I.2 On peut observer que le granite se décompose en un mélange de sable (quartz très peu altérable) et d'argiles. En effet, les minéraux silicatés autres que le quartz sont altérés progressivement en argiles.

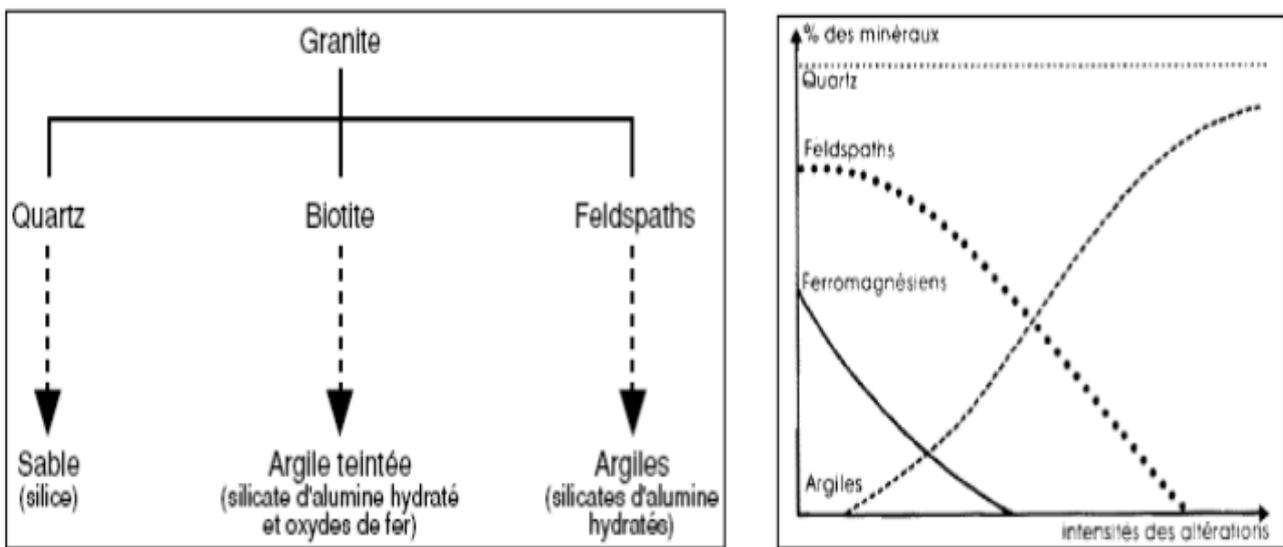


Figure I.2 : Schème général de formation et d'évolution de roches [5].

I.3 Définition de L'argile

L'argile est une matière inorganique, connues de antiquité donc utilises industriel aussi été réalisés sur sa structure cristalline et ses propriétés physico-chimiques.

L'évolution scientifique et technique et les progrès technologique 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 a l'état brut ou naturel, soit après avoir subi un traitement. Les divers traitements sont entre autres le pontage et l'activation [6].

L'argile est une roche secondaire provenant de la décomposition des autres matériaux grâce à ses propriétés la roche argileuse peut être utilisés comme premier matériau dans la fabrication de la céramique, la porcelaine, les brique et les tuiles. Elle est aussi utilisée dans l'industrie du papier des peintures et dans les puits de forage du pétrole [7].

I.4 Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles. Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette [8].

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espace interfoliaire [9].

La figure I.3 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- ❖ Les plans : sont constitués par les atomes.
- ❖ Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- ❖ Les feuillets correspondent à la combinaison des couches.
- ❖ L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- ❖ Le cristal : résulte de l'empilement de plusieurs couches [10].

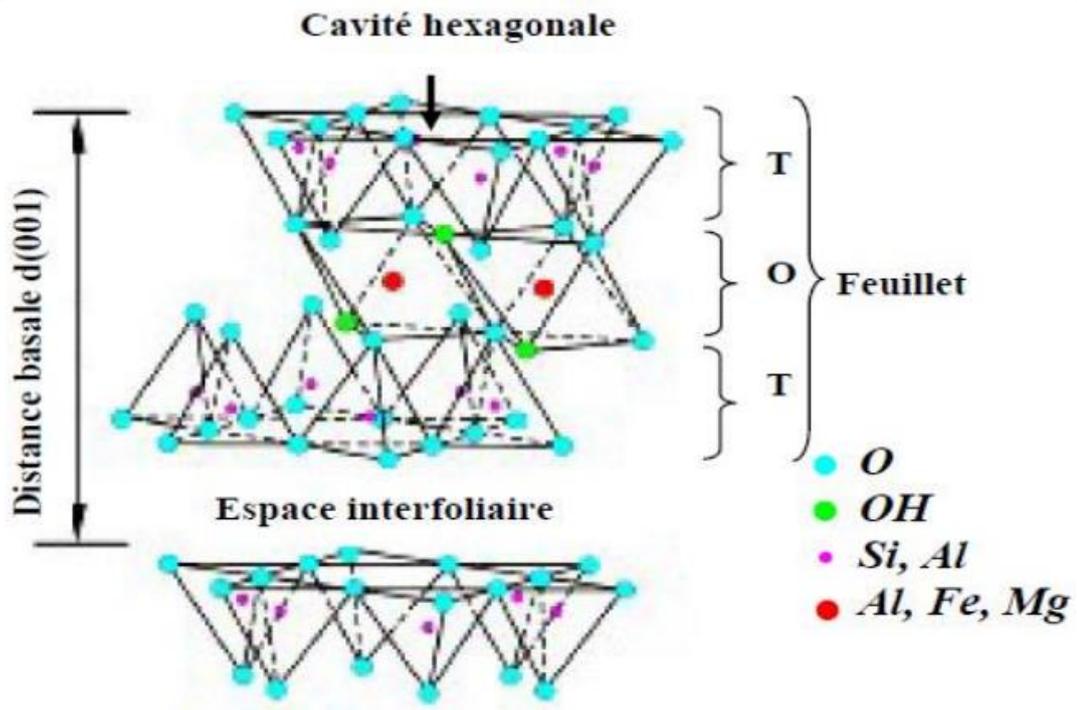


Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite) [11].

I.4.1 Couche tétraédrique

Elle est formée de silice tétraédrique, c'est-à-dire d'un cation Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} , qui constituent les sommets du tétraèdre. Chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents. Ces atomes d'oxygène partagés sont arrangés en réseau hexagonal qui forme la base de la couche. Le bilan des charges positives et négatives présentes dans cette structure n'est pas neutre. En effet, chaque tétraèdre est formé d'un cation Si^{4+} et de trois anions O^{2-} qui forment la base du feuillet et qui appartiennent aussi à un tétraèdre adjacent, et d'un quatrième anion O^{2-} qui n'est pas partagé. Le bilan des charges est alors : $4 + 3 \times (-2)/2 + (-2) = -1$.

L'électro neutralité de la couche est obtenue par la liaison avec une couche chargée positivement, par la présence d'ions compensateurs à la surface de la couche, ou par ajout d'un proton H^+ sur certains O^{2-} . L'épaisseur de cette couche tétraédrique est de 4,63 Å.

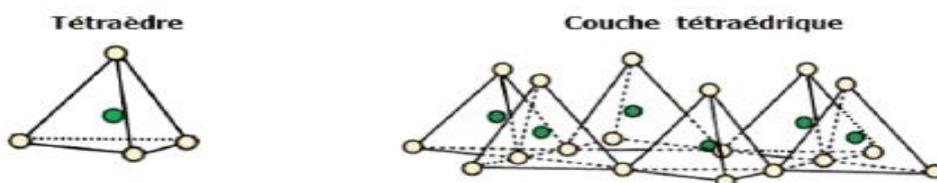


Figure I.4:Eléments structuraux : les tétraèdres [12].

I.4.2 Couche Octaédrique

Elle est formée d'un cation Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupements hydroxyle OH^- . Ces octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs, et forment une couche plane. Le bilan des charges est de +3 pour le cation Al^{3+} et -1 pour le groupement hydroxyle, mais chaque OH^- est partagé avec trois cations, ce qui donne : $+3 + 6 \times (-1)/3 = +1$.

Pour atteindre l'électro neutralité, seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un cation Al^{3+} ; on parle alors de couche di-octaédrique de gibbsite. Dans le cas du cation Mg^{2+} , lorsque tous les sites sont occupés, la couche devienne neutre. La couche octaédrique a une épaisseur de 5,05 Å.

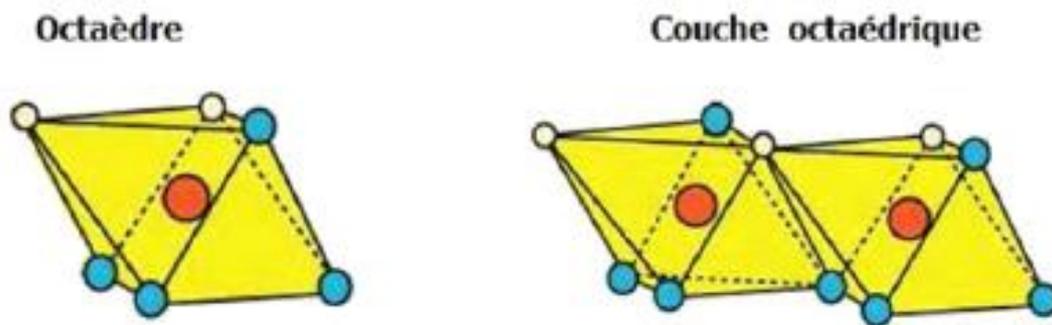


Figure I.5:Eléments structuraux : les octaèdres [12].

I.5 Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro [13], ont permis d'aboutir à une classification (Tableau I.1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

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

Tableau I.1: Classification des phyllosilicates [13].

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 ⁺ Hydratés
				Hectorite	3	
			Montmorillonite	Montmorillonite	2	
				Beidellite	2	
X=0		Pyrophyllite talc	-	Pyrophyllite		Aucun
				Talc Minnesota ite	3	

Les caractéristiques de ces phyllosilicates sont résumées dans le tableau I-2 suivant :

Tableau I.2: Caractéristiques des différentes familles d'argile [14].

Nom	Type	Diamètre d'une particule (µm)	surface spécifique en m2 / g	C.E.C en meq/ 100g
Kaolinite	1:1	0.1 - 4	10 - 30	3 - 15
Illite	2:1	0.1 - 1	100 - 175	25 - 40
Smectite (montmorillonite)	2:1	0.1	700 - 840	80 - 100
Vermiculite	2 :1	0.1	760	100 - 150
Chlorite	2:1:1	0.1	20	5 - 15

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

I.5.1 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.

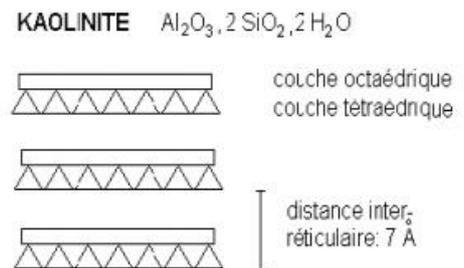
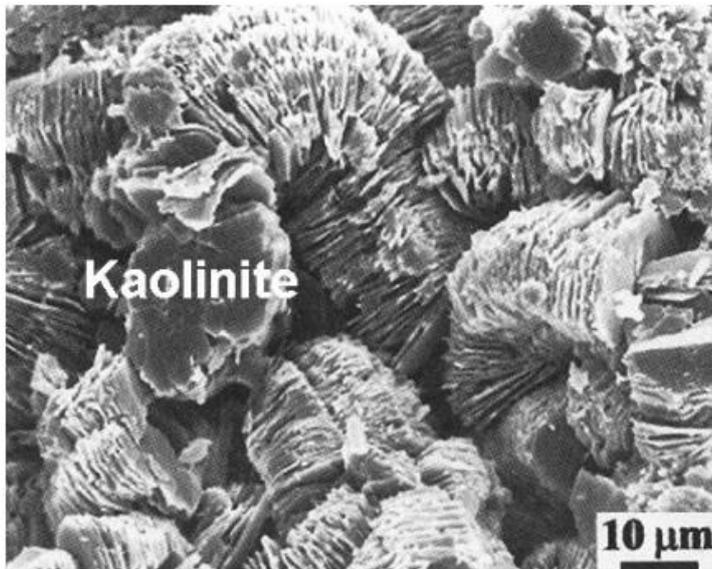


Figure I.6 : Structure de minérale argileuse (la kaolinite) [8].

Tableau I.3 : La répartition des atomes et des charges dans les plans ioniques du Kaolin [15].

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

I.5.2 Minéraux à 10 Å°

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une autre 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.

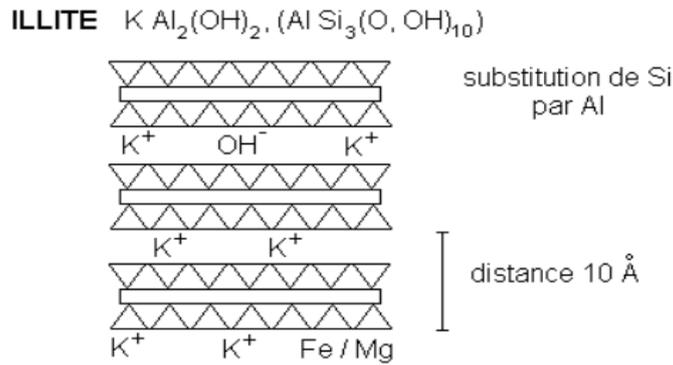


Figure I.7 : Structure de minérale argileuse (Illite) [8].

I.5.3 Minéraux à 14 Å°

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couche octaédriques interfoliaires. C'est la famille des chlorites.

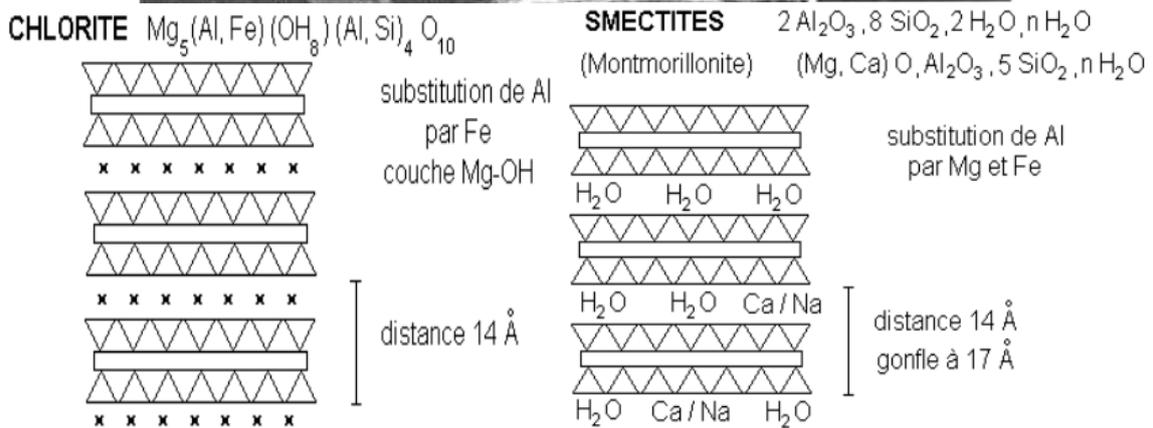
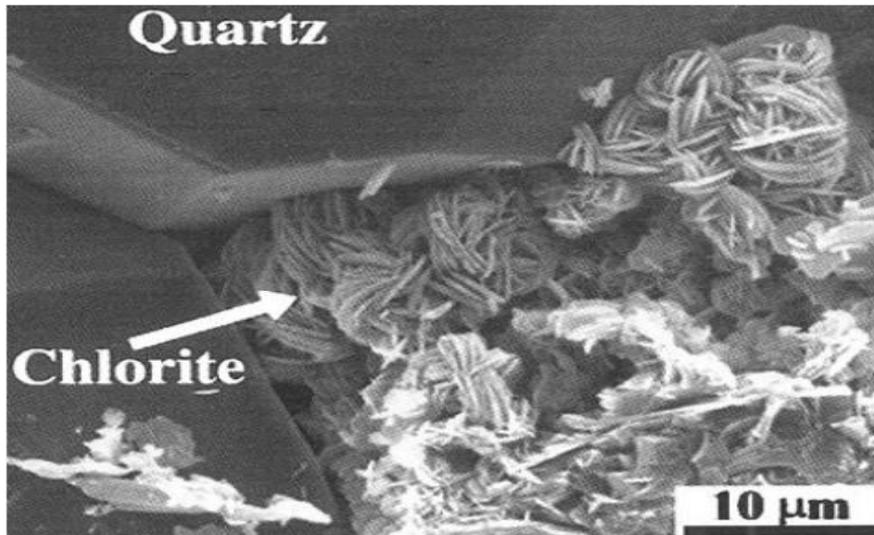


Figure I.8 : Structure de minérale argileuse (Chlorite, la montmorionillite) [8].

I.5.3.1 Microstructure de la Montmorillonite

Les montmorillonites présentent différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation:

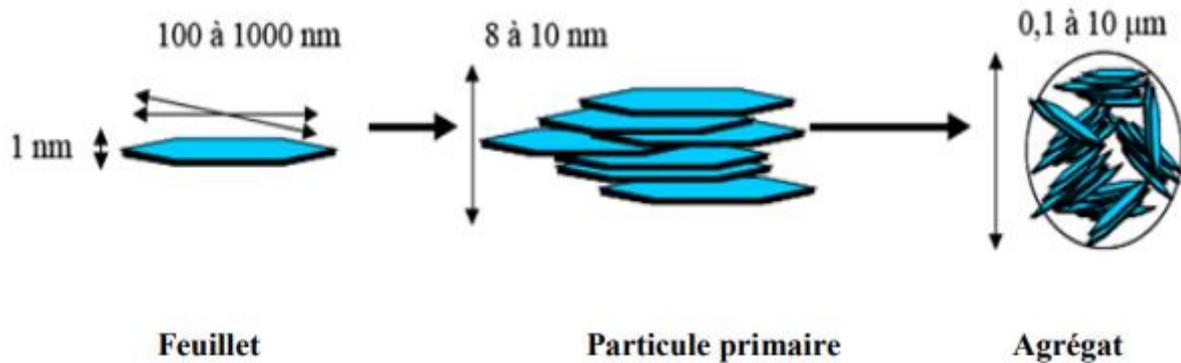


Figure I.9 : Les types de Structure de la montmorillonite.

a) Le feuillet est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron et faisant environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables.

b) La particule primaire est constituée de 5 à 10 feuillets empilés et maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait 8 à 19 nm d'épaisseur.

c) L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Il a une taille qui varie de 0,1 à 1 μm [16].

I.5.4 Minéraux interstratifiés

Ils résultent de l'empilement aléatoire ou ordonné suivant l'axe (z) de plusieurs espèces de minéraux argileux (deux en général). Les combinaisons possibles entre les différents minéraux sont extrêmement nombreuses, mais seulement quelques unes représentent la majorité des minéraux interstratifiés naturels.

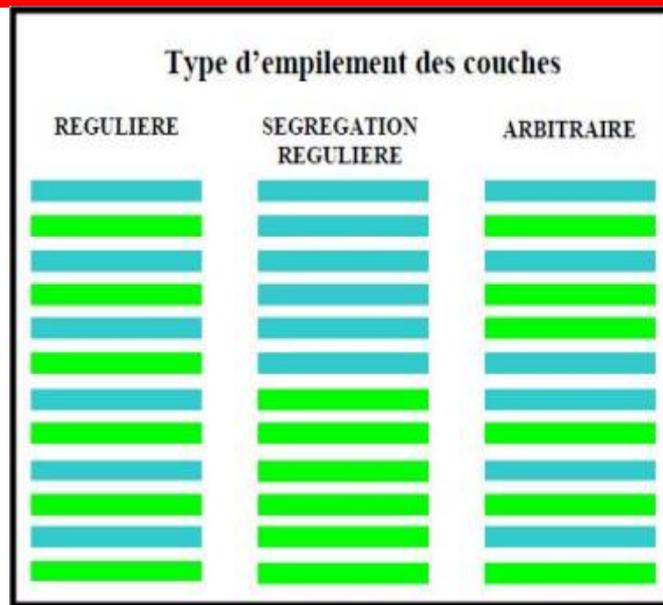


Figure I.10 : Structure des minéraux interstratifiés [10].

I.6 Propriétés des minéraux argileux

I.6.1 La surface spécifique

La surface spécifique (SS) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale (AS) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g [17] :

$$S_s = \frac{A_s}{M} (m^2/g)$$

La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre (Figure I.10) :

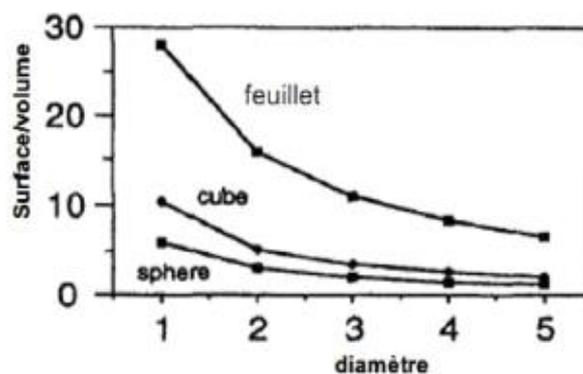


Figure I.11 : Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules [17].

La surface des minéraux argileux est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente [18]. La figure I.11 montre également que la surface spécifique (SS) dépend de la forme de la particule. On peut remarquer que celle-ci a tendance à s'aplatir quand la surface spécifique (SS) augmente.

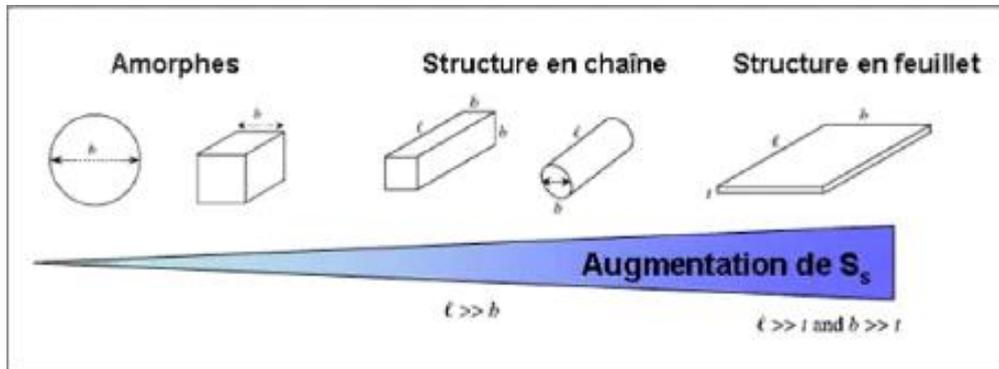


Figure I.12: Influence de la forme de la particule sur la surface spécifique [5].

I.6.2 Hydratation et gonflement

Les processus d'absorption d'eau dans la structure des argiles sont complexes et peuvent être décrits de l'état sec vers l'état hydraté ou de l'état hydraté vers l'état sec. Mais ces deux séquences ne décrivent pas le même phénomène et il résulte que les mécanismes sont différents lorsque l'on étudie l'hydratation ou la déshydratation. L'étude des isothermes d'adsorption met en évidence l'existence d'hystérésis, qui montrent que les mécanismes d'hydratation et de déshydratation ne sont pas totalement réversibles.

Les minéraux argileux sont généralement caractérisés à des degrés différents suivant la nature de la famille, par leur capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations interfoliaires ou cristalline sous forme d'hydroxyle (OH) dont l'élimination se fait par déhydroxylation (Figure I.12) [17].

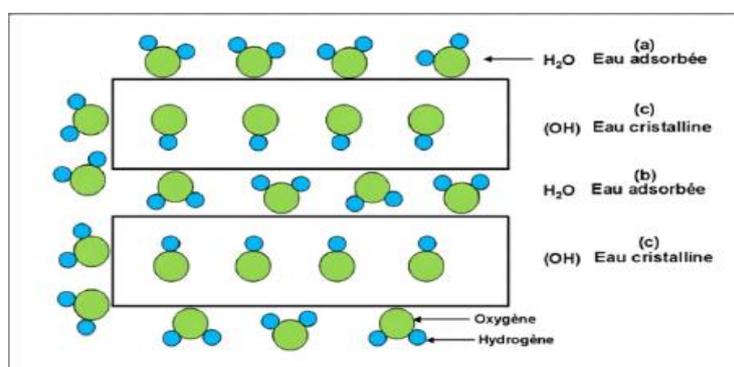


Figure I.13 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses [19].

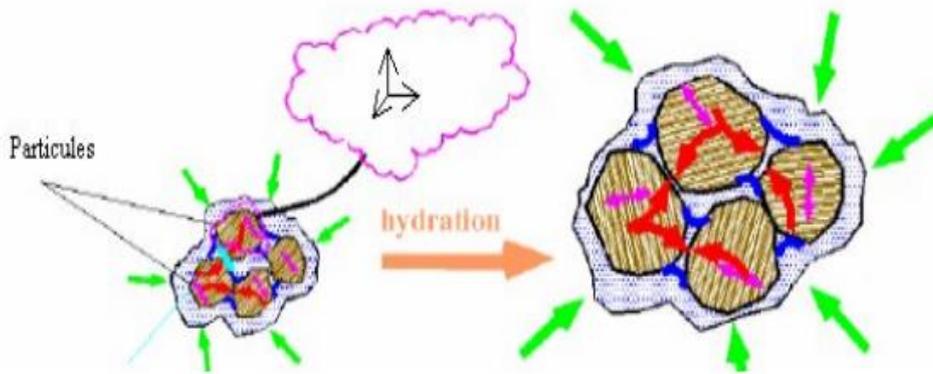


Figure I.14 : Argile gonflante [8].

I.6.3 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 [19]. La montmorillonite oscille (CEC) généralement entre 70 et 120 meq/100g [20].

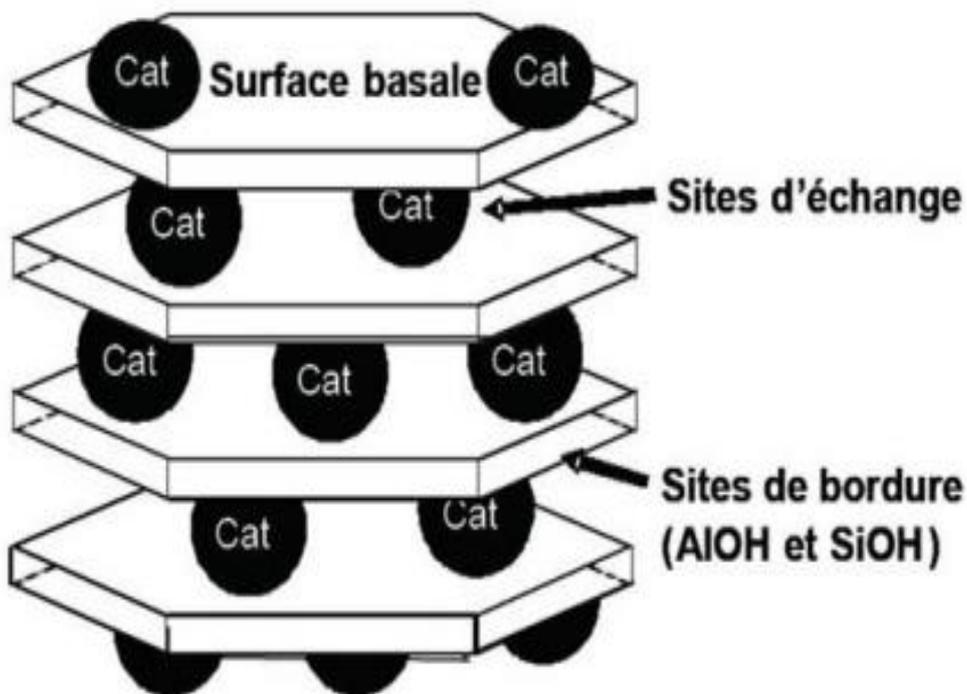


Figure I.15 : Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.

I.6.4 Espace interfoliaire

L'espace interfoliaire des argiles est plus accessible et permet des phénomènes de natures physicochimiques qui donnent lieu à tous les phénomènes de gonflement et d'échanges qui sont typiques des argiles (parfois de certains micas) [21].

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 [22].
- 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 [23].

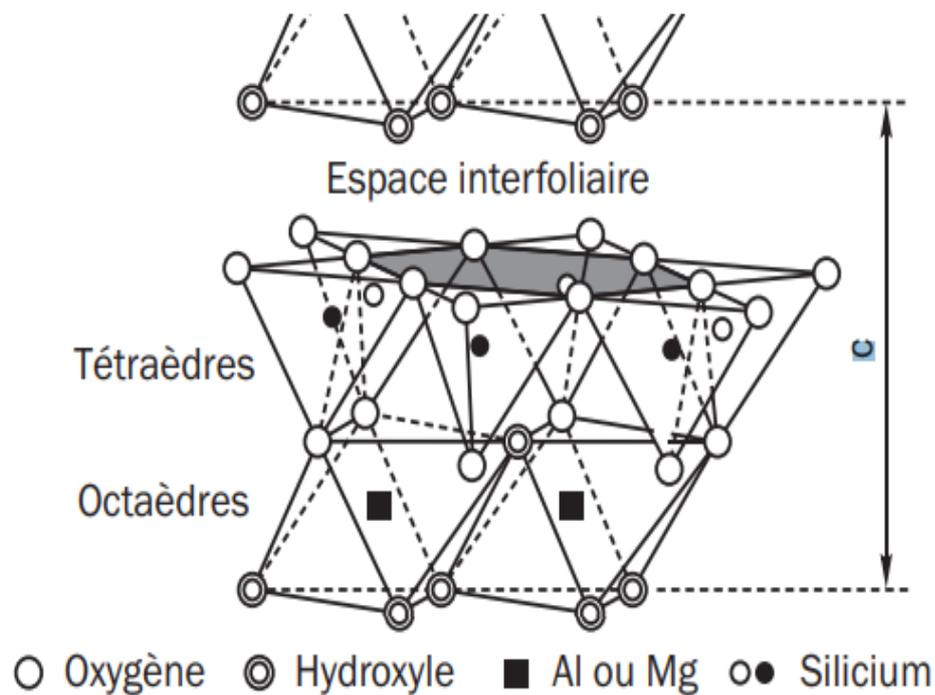


Figure I.16 : Schéma d'Espace interfoliaire

I.7 ARGILES PONTEES

Le pontage des argiles réside dans l’intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d’obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

Quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l’appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux [24].

I.7.1 Intercalation

L’intercalation est une insertion d’espèces chimique entre les feuillets des argiles qui voit le plus souvent leur espaces interfoliaire augmentes [25]. La figure (I.17) montre le chemin de modification de l’argile.

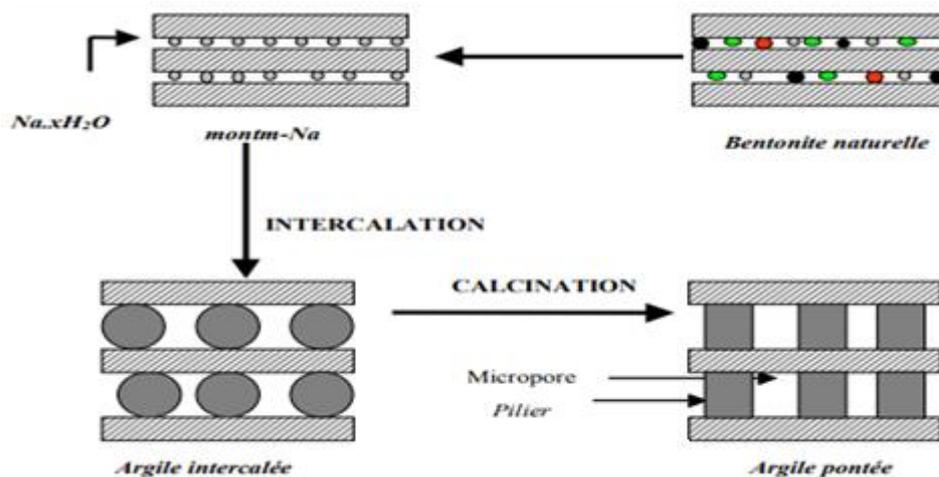


Figure I.17 : Représentation des étapes de synthèse des argiles intercalées et pontées

Références bibliographiques

- [1] **Ben Rhaiem, H.** (1999). Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessiccation-humectation (Doctoral dissertation, Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II).
- [2] **Laribi, S., Fleureau, J. M., Grossiord, J. L., & Kbir-Ariguib, N.** (2005). Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. *Rheologica acta*, 44(3), 262-269.
- [3] **Besq, A., Monnet, P., & Pantet, A.** (2000). Flow situations of drilling muds effects of thixotropic property. In VIth international congress Flucome Euro (Vol. 8, p. 2000).
- [4] **Jozja, N., Baillif, P., Touray, J. C., Pons, C. H., Muller, F., & Burgevin, C.** (2003). Impacts «multi-échelle» d'un échange (Mg, Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(9), 729-736.
- [5] **Valencia, F.** (2008). Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène.
- [6] **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.
- [7] **M Berek, M. B., Srasra, E., & Zargouni, F.** (2002). Caracterisation des argilites du Paleogene du nord ouest de la Tunisie et leur utilisation dans le domaine de la ceramique. *AFRICA GEOSCIENCE REVIEW*, 9(1/2), 107-118.
- [8] **B.SAMIRA.** Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Mémoire d'ingénieur d'état (2008-2009), Université de M'Hamed Bougara ,Boumerdes.
- [9] **Gaucher.** Le sol et sa caractéristique agronomique. Edition Dunod.
- [10] **Boudchicha, M. R.** (2010). Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés apartir de kaolin-dolomite. These de Doctorat, Université El-HadjLakhder–BATNA (Algérie).

- [11] **Sane, S. C., & COOK, R. L.** (1951). Effect of grinding and firing treatment on the crystalline and glass content and the physical properties of whiteware bodies. *Journal of the American Ceramic Society*, 34(5), 145-151.
- [12] **Gautier, M.** (2008). Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes (Doctoral dissertation).
- [13] **Pédro, G.** (1994). Les minéraux argileux dans " Pédologie (2-Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, 665, 47.
- [14] **Truche, C.** (2010). Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain (Doctoral dissertation).
- [15] **R. Morel** (1989). Les sols cultivés.
- [16] **Friederich, B.** (2011). Développement de Nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine-Metz).
- [17] **EL HACHMI, A.** (2013). Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques et propriétés et propriétés colloïdales.
- [18] **Eslinger, E., & Pevear, D. R.** (1988). Clay minerals for petroleum geologists and engineers.
- [19] **B. Velde.** *Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment"* Ed Springer, (1995), 8 - 41p.
- [20] **LE PLUART, L.** (2002). *Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation* (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [21] **Michel Rautureau** « Argiles ».maitre de conférences, Université d'Orléans.
- [22] **Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G.** (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. *Developments in clay science, 1*, 19-86.
- [23] **TERTRE, E.** Adsorption de Cs, Ni et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite. Thèse de doctorat, 2005.
- [24] **Omar Bouras** « Propriétés Adsorbantes D'argiles Pontées Organophiles : Synthèse Et Caractérisation » Docteur De L'université De Limoges.

[25] *Bekkouche Benziane*. Recupération De Metaux Lourds Par L'argile De Maghnia Modifiée : Cuivre Et Du Plomb. Mémoire De Magister , Université D'Oran .

Chapitre II

Les Colorants

II.1 Introduction

Dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve). Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive [1].

Dans notre étude nous nous intéressons plus particulièrement à l'élimination des colorants en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires [2].

II.2 Pollution des eaux

Des milliers de produits chimiques différents sont utilisés dans la fabrication des biens de consommation courants.

Une quantité importante de colorants est rejeté dans l'environnement. La pollution hydrique par des colorants présente un défi majeur pour les gouvernements qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Par ailleurs, en répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les milieux aqueux. Les colorants sont présents dans les déchets nécessitent un traitement spécifique, ces colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques (la présence de cycles aromatiques). Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits cancérigènes. Parmi ceux-ci, le phénol qui constitue une matière première de base dans la fabrication des colorants de ce fait, est souvent trouvé dans les effluents issus de l'industrie textile [3].

II.3 Définition d'un colorant

Un colorant est un composé organique capable d'absorber certaines radiations lumineuses et diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte à la présence de certains groupements de caractère «Chromophores» et «Auxochromes» dans leur structure moléculaire.

Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité activités [4].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphur (>C=S)	(-Cl)

II.4 Classification des colorants

II.4.1 La classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes :

a) Les colorants azoïques

Ils sont caractérisés par l'existence au sein de la molécule un groupement azoïque -N=N- reliant deux noyaux benzéniques. Ce type a été découvert par P. Griess en 1858. Ils sont utilisés dans la teinture des fibres cellulosiques. Suivant le nombre des chromophores azo rencontrés, on distingue les mono-azoïques, les bis- azoïques et les poly- azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation des amines aromatiques et par réaction de formation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ce colorant azoïque représente d'environ 50% de la production mondiale des colorants [2].

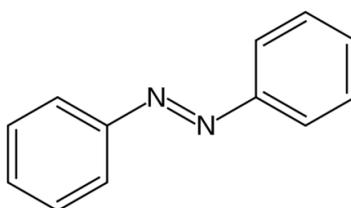


Figure II.1 : Colorant azoïque

b) Les colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique [5].

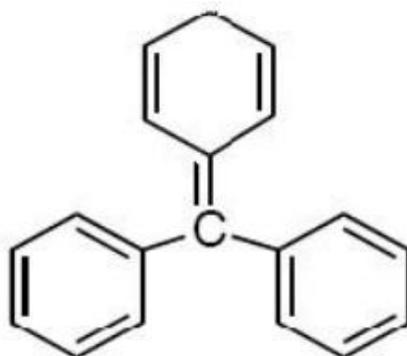


Figure II.2: Structure du colorant triphénylméthane.

c) Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri-acétate de cellulose [6].

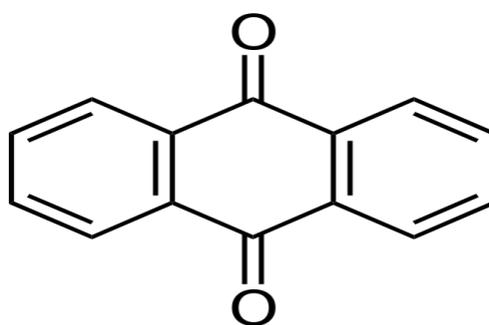


Figure II.3: Structure d'une colorante anthraquinone

d) Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des jeans. Ils sont utilisés comme colorant en textile et comme additifs en produits pharmaceutiques [7,8].

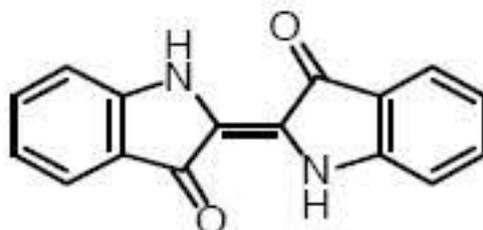


Figure II.4: Structure d'indigoïde

e) Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitées 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) [9].

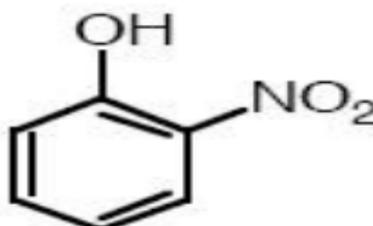


Figure II.5: Exemple d'un colorant nitré

II.4.2 Classification technologique

Pour apprendre à appliquer un colorant, vous devez connaître le classification technologique de l'utilisateur, 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 :

- ❖ La couleur ;
- ❖ Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colleur index "
- ❖ Le nom générique de la classe d'application [10].

II.4.3 Classification tinctoriale

i. Colorants cationiques ou basiques

Les colorants cationiques anciennement nommés colorants basiques sont des colorants solubles utilisés en teinturerie. Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane [11,12].

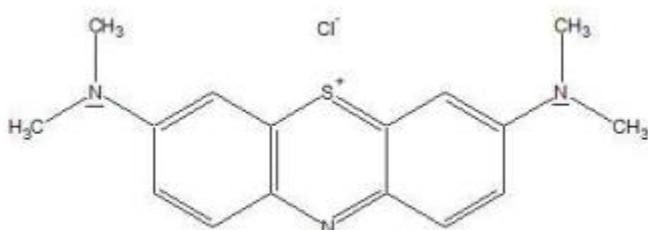


Figure II.6: Exemple de colorant cationique : le bleu de méthylène (à gauche) est utilisé pour colorer le Curaçao (à droite).

ii. Colorants anioniques ou acides

Les colorants acides sont solubles dans l'eau et les glycols grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [10].

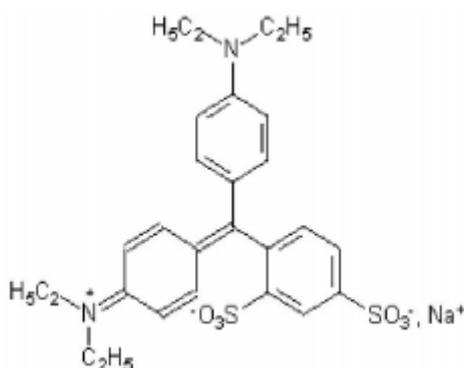


Figure II.7: Exemple de colorant acide : le bleu patenté V (colorant alimentaire)

iii. Colorants directs ou substantifs

Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène [13]. Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; 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 de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium). Ces colorants 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 [14].

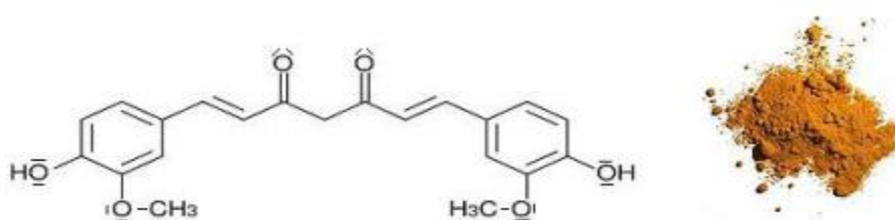


Figure II.8: Exemple de colorant direct : la curcumine

iv. Colorants à mordants

Ils présentent en plus la propriété particulière de se combiner avec le chrome et certains métaux pour former des complexes insolubles [13]. Ils 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 [10].

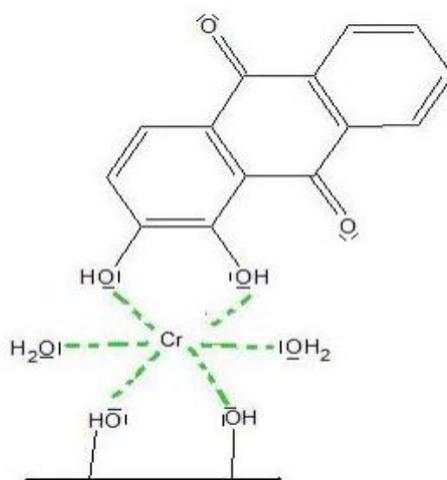


Figure II.9: Exemple de colorant à mordant : l'alizarine. Un ion chromate (CrO_4) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine.

II.4.4 Classification technique

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

1) Les colorants naturels

Cette classification est répandue, en particulier chez les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. Se trouvent dans trois cas à l'état libre ou liés à des glucides ou à des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, ils sont utilisés que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

2) Les colorants synthétiques

Les principaux colorants sont aujourd'hui d'origine synthétique. En 1856, William Henry Perkin découvre le premier colorant de synthèse : la mauvéine. Ces colorants sont identifiés comme cancérigène, par exemple le E129 qui est un colorant rouge utilisé pour de nombreux aliments.

Les colorants synthétiques ont été conçus afin d'avoir une durée de vie plus longue que les colorants naturels. Ils donnent des couleurs plus intenses. De plus, ils sont utilisés en plus petites quantités et donc moins onéreux que les colorants naturels. Ils 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, naphthalène, xylène et anthracène) [15].

II.5 Application et utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Cuir et fourrures : 3%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Papier : 10%
- Textiles : 60%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie [2].

II.6 Toxicité des colorants**II.6.1 Toxicité des colorants triphénylméthanes**

Ils sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [16,17].

Ces composés peuvent potentiellement subir une activation métabolique similaire à celle observée avec les amines aromatiques avant de réagir directement avec l'ADN [18]. Ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutation [19].

Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

II.6.2 Toxicité des colorants azoïques

Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [20]. Les travaux sur ces pigments ont montré que ces composés chimiques avaient des effets cancérogènes sur les humains et les animaux [10].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [21].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme ; pour se transformer en composé amino cancérigène [2]. L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

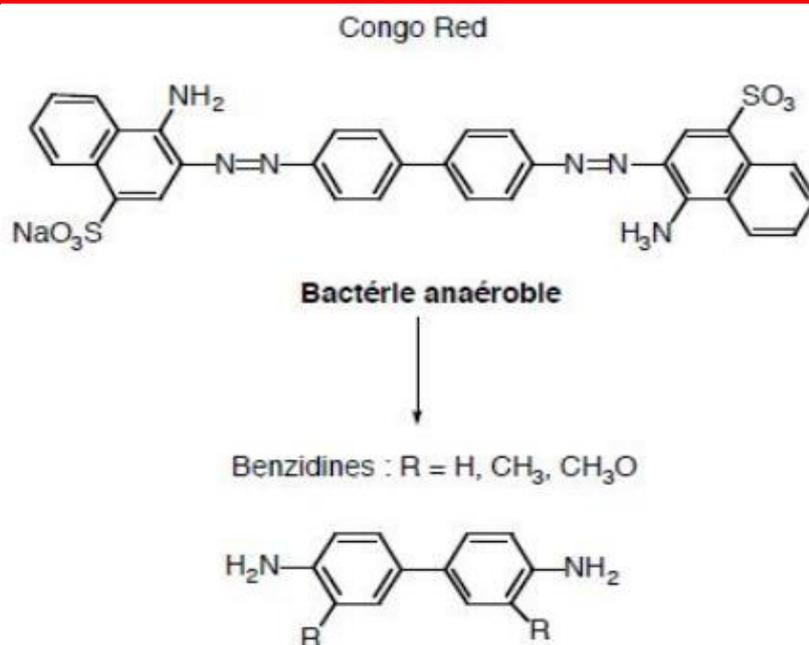


Figure II.10: Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie

Gastro-intestinal mammifère anaérobie [9].

II.6.3 Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont très toxiques et peuvent provoquer une irritation de la peau et des yeux et peuvent endommager de façon permanente la cornée et la conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérigènes et peuvent produire une toxicité neuronale aiguë [22]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris et une toxicité à court terme chez le porc [10].

II.7 Bleu Brillant de Coomassie (R250)

II.7.1 Définition et Utilisations

Bleu de Coomassie® brillant R250, Hydrogéo[4-[4-(p-ethoxyanilino)-4'-[éthyl(m-sulfonatobenzyl)amino]benzhydrylène]cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène] (éthyl)(m-sulfonatobenzyl)ammonium sel de monosodium.

Le Bleu Brillant est un colorant de structure triphénylméthane.

Le Bleu de Coomassie est un colorant bleu communément employé pour colorer les protéines. En se liant aux protéines, il se lie supposément aux protéines via physisorption aux acides aminés basiques (principalement l'arginine) et aux aromatiques.

II.7.2 Propriétés physicochimiques

Tableau II.2 : Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant Bleu Brillant

Structure	
Formule brute	$C_{45}H_{44}N_3NaO_7S_2$
Masse Molaire (g /mol)	825,98 g/mol
Solubilité	20 g/l (H ₂ O, 30 °C)
Point de fusion	174 – 180 °C
Température de stockage	Température ambiante

II.8 Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile.

L'objectif principal de cette étude consiste à l'élimination de colorant anionique « Bleu Brillant de Coomassie (R250) » sur une argile locale naturelle et modifiée (bentonite de la région de maghnia).

Références bibliographiques

- [1] **Hedi Ben Mansour. (2011).** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Un article de la revue, Université de Caen, Basse Normandie, France.
- [2] **Lakhache Sofiane . (2017).** Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée. Memoire de master , Université Dr Moulay Tahar – Saïda –
- [3] **Khennaoui Badis. (2018).** Elimination de deux polluants organiques par photo-induction en phase homogène et hétérogène et par adsorption sur des supports inorganiques locaux. Doctorat en Sciences en chimie, Université frères Mentouri – Constantine.
- [5] **Nait Merzoug Nesrine.** Application Des Tiges De Dattes Dans L'adsorption De Polluants Organiques. Mémoire De Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.
- [6] **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.
- [7] **Al-Qodah, Z.** Adsorption of dyes shale oil ash. Water. Res.34 (17), **2000**, p.42954303.
- [8] **Meena, K; Mishra, G.K; Rai, P.K; Rajagopal, C; Nagar, P.N.** Removal of heavy meal ions from aqueous solutions using carbon aeogel as an adsorbent. J. Hazard. Mater. 122, **2005**, p. 161–170.
- [9] **H.Chenini.** Etude De La Degradation Par Voie Photochimique De Polluant Organique « Orange G » En Milieu Aqueux Homogene Et Heterogene. Doctorat En Science En Chimie, Université Mentouri-Constantine.
- [10] **M.Med amine (2014).** Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Génie des Procédés, Université Mohamed Khaider – Biskra.
- [11] **Ray-Castro, C; Lodeiro, P.** Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. Entour. Scien. Technol. 37, **2003**, p. 5159-5167.
- [12] **Maather, F; Sawalha, R; Peralta-Videa, J; Romero-Gonza'Lez, 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. Thermo. 39, 2007, p. 488–492.

- [13] **Sophie De Reguardati et William Barthe**, enseignants de physiquechimie (2012) «Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques».
- [14] **M. Hedyatullah**. Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976.
- [15] **G.Simont**. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [16] **BARKA, N.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.
- [17] **AKAR, S.T; UYSAL, R.** Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. J. Chemic. Engin. 162, 2010, p. 591-598.
- [18] **A.K. Singh, D.P. Singh, K.K. Panaday, V.N. Singh, J.** Chem. Technol. Biotechnol. 42 (1988) 39-45.
- [19] **Carty, Mc; L.B.** Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida Cooperative Extension Service (http://edis.ifas.ufl.edu/Body_WG065). 2002.
- [20] **Nemchi, F.** Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines. Thèse de Doctorat, 2012.
- [21] **K.-T. Chung, C.E.** Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships, Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology, 277 (1992) 201-220.
- [22] **K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh,** Water Air Soil Pollut. 27 (1986) 287–296.

Chapitre III

L'adsorption

III.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible [1].

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption. Pour augmenter cette information, il y a une différence entre absorption et adsorption montrée dans (la figure III.1).

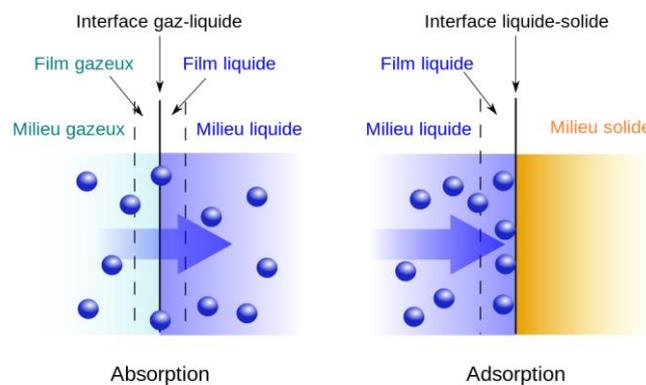


Figure III.1 : Illustration de la différence entre absorption et adsorption [2].

III.2 Historique de L'adsorption

Le phénomène d'adsorption était utilisé depuis très longtemps dans la vie pratique, principalement par l'usage du charbon actif dans des applications médicales ou pour la purification d'eau. Il a cependant fallu attendre la fin du XVII^e siècle pour que l'on commence à étudier la capture par un solide d'une espèce en phase gazeuse [3]. Puis d'un colorant en solution aqueuse [4].

Elle a été utilisée dès l'Antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives des constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770. On va alors aussi parler « d'isotherme d'adsorption » pour une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression, à température maintenue constante. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916). Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide) [5].

III.3 Définition

L'adsorption c'est un phénomène par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influence sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [6].

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [7].

La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si **S** correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et **A** les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante :

**III.4 Les propriétés de L'adsorption****III.4.1 Chimisorption (Adsorption chimique)**

Chimisorption ou l'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant [8]. La chimisorption se caractérise par :

- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- La non-réversibilité.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [9].

III.4.2 Physisorption (Adsorption physique)

Physisorption est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de l'adsorbat. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol.
- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- 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 [9,10].

La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [11].

III.4.3 Les propriétés différences entre l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption)

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

Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [9].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

III.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

III.5.1 Les paramètres physico-chimiques du milieu

a) Influence du pH

Le pH de la solution est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. De plus, il s'agit d'un facteur important dans toute étude d'adsorption car il peut affecter à la fois la structure de l'adsorbant, l'adsorbat et le mécanisme d'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

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 [12].

b) Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique) [13], elle est donc favorisée à

des basses températures. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue [12].

III.5.2 Les caractéristiques de l'adsorbant

I. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).

Adsorbant polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. Parmi ces adsorbants polaires, on cite le silicagel et les argiles [14].

II. Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [15].

III. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores.

La classification d'IUPAC définit trois types de porosité :

- les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores.
- les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores.
- les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores) [16].

IV. Polarité

L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [17].

V. La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croit 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 [18].

III.5.3 Les caractéristiques de l'adsorbat

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

- L'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- La structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire.
- La solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- La concentration.

III.6 Mécanisme d'adsorption

Pour déterminer ce qu'il y a de mieux à retenir et à qualifier, il faut prendre en compte les phénomènes qui se produisent au niveau moléculaire, c'est-à-dire les mécanismes d'adsorption. Les liaisons adsorbat-adsorbant sont de deux types:

- liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.
- liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [19].

III.6.1 Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbat, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

III.6.2 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons.

III.6.3 Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important [20].

III.6.4 Rétention hydrophobe

Ce mécanisme concerne notamment les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées:

- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.
- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques et les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau [20].

III.7 Les types des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide

Les modèles d'adsorption proviennent de Gilles et coll. (1960) [21]. Ils ont classé les isothermes en phase Liquide/solide.

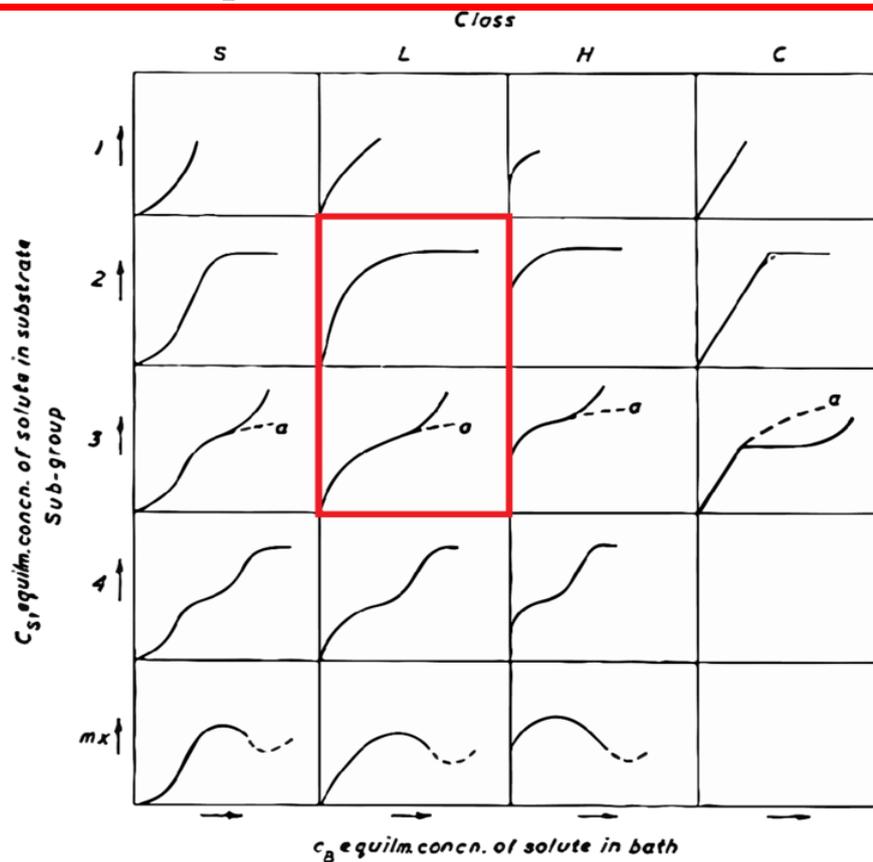


Figure III.2 : Les courbes des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide

III.7.1 Isotherme de type S (Sigmoïde)

Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [21].

III.7.2 Isotherme de type L (Langmuir)

Il indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles .Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [21].

III.7.3 Isotherme de type H (Haute affinité)

Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique. Cette isotherme est un cas particulier de l'isotherme de type L.

III.7.4 Isotherme de type C (partition Constante)

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($l.kg^{-1}$). Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine [21].

III.8 Les modèles des isothermes d'adsorption

Selon que l'adsorption est faite ou non, plusieurs équations ont été proposées, avec interaction moléculaire.

a) Modèle de Langmuir

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

$$Q_e = Q_m \frac{b.C_e}{1+b.C_e} \quad (1)$$

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).

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

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

b) Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$Q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné visais d'un soluté donné.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant ($\ln Q_e$) en fonction de ($\ln C_e$), l'ordonnée à l'origine représente ($\ln K$) et la pente ($1/n$).

c) Modèle de BET :

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET.

Le modèle de BET se présente par l'équation :

$$\frac{P}{N_a(P_0 - P)} = \frac{1}{N_{am} \cdot C} + \frac{C-1}{N_{am} \cdot C} \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

P : pression à l'équilibre.

P_0 : pression de saturation.

N_a : représente la quantité de gaz adsorbée.

N_{am} : la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide

C : la constante de BET donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \frac{\exp (E_1 - E_l)}{RT} \tag{6}$$

E_1 : La chaleur d'adsorption de la première couche.

E_l : La chaleur de liquéfaction.

Le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant [22]:

$$\frac{P}{N_a(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \tag{7}$$

III.9 La Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps et des processus d'adsorption fournissent des informations relatives au mécanisme d'adsorption

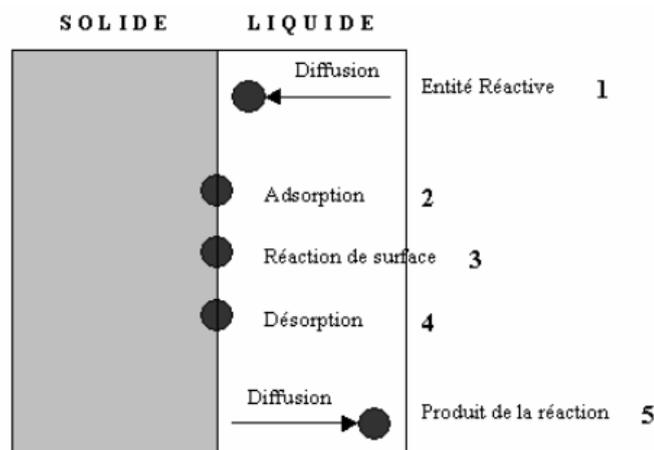


Figure III.3: Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à interface solide/ solution aqueuse. [14]

III.9.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

L'équation de premier ordre, appelé l'équation de Lagrange (1898), décrit l'adsorption dans un système liquide solide. L'adsorption est réversible. En d'autres termes, l'adsorption est beaucoup plus rapide car le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit comme:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

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

q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t .

k_1 : constante de vitesse de Lagergren

La forme linéaire de Lagergren:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (9)$$

Le tracé la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e [23].

III.9.2 Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre

Le modèle du pseudo seconde ordre de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante : [24]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

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

q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t .

K_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du 2ème ordre (mg.g-1 .min -1).

La forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Le tracé la courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e [25].

III.10 La compréhension des paramètres thermodynamiques

Ces paramètres ont été développés sous l'hypothèse que la distribution de l'adsorbat est uniforme à la surface de l'adsorbant [26].

La constante de cet équilibre (K_b) est donnée par la relation:

$$K_D = \frac{C_a}{C_e} \quad (14)$$

C_a : est la concentration de soluté adsorbée à l'équilibre.

$$C_a = C_0 - C_e \quad (15)$$

C_0 est la concentration initiale de soluté.

C_e est la concentration de soluté à l'équilibre.

Les paramètres thermodynamiques de la constante d'équilibre (K_b) et la variation d'énergies libre nous informent si la réaction est spontanée ou non spontanée [26].

$$\ln(K_l) = \ln \left[\frac{C_a}{C_e} \right] = -\frac{\Delta G^0}{RT} \rightarrow \Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_l) \quad (16)$$

R : est la constante des gaz parfaits ($R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

K : est la température de la solution (K).

ΔG (L'énergie libre) et ΔH (enthalpie) et ΔS (entropie) par la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (17)$$

Ces équations permettent d'obtenir la relation:

$$\ln(K_D) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (18)$$

L'enthalpie de sa part nous informe l'exothermicité ou endothermicité du processus d'adsorption et l'entropie de l'autre part nous montre le degré de désordre à l'interface solide-liquide, et donc renseigne sur les interactions entre le soluté et les groupements fonctionnels à la surface du solide.

III.11 conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers polluants aux milieux aqueux. La modalisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations sur la surface spécifique et la surface poreuse du solide.

Références bibliographiques

- [1] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [2] « sorption [archive] », **Compendium of Chemical Terminology** [« Gold Book »], [IUPAC](#), 1997, version corrigée en ligne : (2006-), 2^e éd.
- [3] C. W. Scheele "Chemische Adhandlung von der luft und dem feuer (1777).
- [4] **T. Lowitz** Crell's Chemische Annalen vol 2, page 36 (1788).
- [5] **Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.**, Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, 1st edition (1998).
- [6] Ramade F, Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Editions Ediscience International, Paris, 110, (2000).
- [7] **Daoud T.** Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [8] **A.K. Mellah, 2012**, Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre en vue de leur élimination, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [9] **Bouaziz A.** Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [10] **Sedira N.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [11] **Colombani-Bosinco**, Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).
- [12] **L.Djelloul et S.Abdelhak.** Élimination d'un colorant (Vert Malachite) par une argile pontée. Master en Chimie, UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR.
- [13] **A.ABID, B.GUIRIDA**, Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011, P 7-9.
- [14] **B.SAMIRA.** Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Mémoire d'ingénieur d'état (2008-2009), université de M'Hamed Bougara ,Boumerdes.

- [15] **MASSCHELEIN W.J.** Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996. (nb de pages).
- [16] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, 1969.
- [17] **NAIB N.** Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, **2006**.
- [18] **L.Djelloul et S.Abdelhak.** Élimination d'un colorant (Vert Malachite) par une argile pontée. Master en Chimie, UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR.
- [19] **Montacer H.** Contribution à l'étude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état. (**1999**).
- [20] **Nouzha.B.** Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur La Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre. Ingénieur d'Etat en chimie pharmaceutique, Universite Mentouri de Constantine.
- [21] **Limousin G, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V.** Et **Krimissa M.** Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, vol. 22, **2007**, pp.294-275.
- [22] **SLASLI Mohammed Abdel bassat.** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Université de NEUCHÂTEL. P. 9-10-11-17-18-20-21-22, **2002**.
- [23] **L.J.Thenard, 1836** « Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique », Crochard, Libraire-éditeur, T2, V2
- [24] **H. Girault, 2007** « Electrochimie physique et analytique », presses polytechniques et universitaires Romandes.
- [25] **M.R. Lasheen, I.Y. El-Sherif, D.Y. Sabry, S.T. El-Wakeel et M.F. El-Shahat., 2013** «Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics», Desalination and Water Treatment,1-10
- [26] **A.M.Aljeboree, A.F. Alkaim, A.H. Al-Dujaili., 2014** « Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut huskbased activated carbon», Desalination and Water Treatment,p: 1-12

Parties II

Etude expérimental

Chapitre IV

Matériels et Méthodes de caractérisation

IV .1 Introduction

Sont présentés dans ce chapitre, la description de l'ensemble des réactifs, méthodes de caractérisation et aussi les protocoles expérimentaux.

Initialement, nous aurons des protocoles expérimentaux utilisés pour préparer nos adsorbants (argile sodée et argile pontée de fer). Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de notre colorant sur nos matériaux, nous avons les caractérisé en utilisant les méthodes suivantes : de la fluorescence X, la diffraction des rayons X et de la spectrométrie infrarouge. Enfin, nous fournirons le protocole expérimental qui définit les différents paramètres influençant le processus d'adsorption.

IV .2 Produits utilisés

Le tableau IV.1 présente les réactifs et produits utilisés aux différentes étapes de notre étude.

Tableau IV. 1 : Les réactifs utilisés

Réactifs	Formules brute	Image
Bleu Brillant de Coomassie (R250)	$C_{45}H_{44}N_3NaO_7S_2$	
Acide chlorhydrique	HCl	
Hydroxyde de sodium	NaOH	
Chlorure de sodium	NaCl	
Nitrate Ferrique nonahydraté	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	

IV.3 Préparation des adsorbants

Toutes les expériences de ce travail portent sur le même groupe de bentonite des sédiments de Roussel, Hammam Bouhrara (Maghnia situé à l'Ouest d'Algérie). Nous avons fait subir à la bentonite un traitement chimique (purification et sodification) et un pontage à base de fer Fe (III) pour améliorer sa capacité d'adsorption.

IV.3.1 Purification de la bentonite brute

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,..) mais aussi de la matière organique. Ce procédé est réalisé selon l'étape suivante :

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 $2\mu\text{m}$, la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée. Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivante :

- dispersion d'une masse de 250g de bentonite brute naturelle dans un volume de 4 L 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 Préparation de l'argile sodée (Mont-Na)

IV.3.2.1 Epuration chimique de l'argile

1) Lavage avec HCl

Pour éliminer les carbonates (CO_3) nous passons aux étapes suivantes :

- ❖ 50 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) est émergées 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 distillée jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 .

2) Lavage avec H_2O_2

Pour éliminer les matières organiques nous passons aux étapes suivantes :

- ✓ 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 de nitrates d'argent).

IV.3.2.2 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.3.3 Préparation des argiles pontées**➤ Solutions pontantes**

Dans notre travail, nous synthétisé une solution pontant a base de Fe (III). Pour préparer cette solution, on titrant une solution de nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, (NormapurProlabo) par une solution basique NaOH (p.a.- Fluka) selon les conditions présentées dans le Tableau IV.2 ci-dessous.

Tableau IV.2 : Caractéristiques de solution pontante (PCBF) préparées

Solutions pontantes	PCBF
Symbole	$Fe_x(OH)_y$
Rapport molaire	$OH/Fe = 2$
Temps de vieillissement (heures ou jours)	10 j

Chapitre IV- Matériels et Méthodes Partie II- Etude expérimentale

Pour éviter la sur-alcalinité locale de solution qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pendant du titrage. Nous allons mettre en œuvre l'homogénéisation de la solution avec un agitateur rapide.

Le titrage est effectué à un débit intermittent de 0,6 mL/min. La solution "PCBF" préparée est mise dans un flacon sombre à l'obscurité [1].

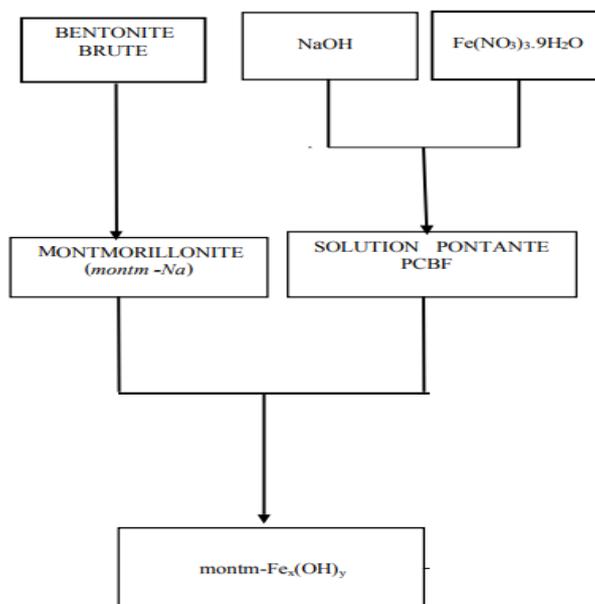


Figure IV.1: Organigramme de préparer la solution pontante (PCBF) [1].

➤ Complexes inorgano-montmorillonites (CIM)

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.

L'intercalation de la montm-Na par des polycations métalliques a pour but, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir davantage leurs distances basales $d(001)$, mais aussi, de créer des pores dans le plan (a, b) de ce minéral.

Des suspensions de montm-Na initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte ($1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 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.

Le complexe CIM (Mont-Fe) est séché après plusieurs lavages à l'eau et filtration sous vide dans une étuve à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils [1].

IV.4 Protocole expérimentale d'adsorption du colorant Bleu Brillant

A. Préparation des solutions de colorant

Nous avons préparé une solution mère de concentration de 50 mg/L de colorant Bleu Brillant par dissolution de 0.025 g de colorant dans un volume précis de 500 mL d'eau distillée pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les différents adsorbants.

La solution mère est diluée dans des volumes connus d'eau distillée pour préparer des solutions de concentrations désirées. Le pH des solutions préparées est de 6,85.

B. Détermination La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

Pour déterminer de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}), a été faite par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 50 mg/L en colorant. Le spectre obtenu est présenté dans la partie résultats et discussion.

C. Vérification de a loi de Beer-Lambert

Nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère (50 mg/L) pour établir la courbe d'étalonnage.

D. Cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Brillant

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant Bleu Brillant et les différents adsorbants (argile brute, sodée, pontée de Fer), nous avons procédé comme suit : 0.05 g d'adsorbant sont mis en contact avec 10 mL d'une solution de colorant à 50 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant plus de 5,10,15,20,25,30,45,60,75,90,105,120 minutes pour les systèmes des différents adsorbants respectivement. En plus vitesse d'agitation de 400 tours/min pour toutes les expériences.

E. Influence de la masse

Une concentration de 50 mg/L en colorant avec un volume de 10 mL sont mis en contact avec 0.05 g d'adsorbant. La masse d'adsorbant a été varié entre 0.01 jusqu'à 0.1 et 0.15, 0.2 g L'adsorption du colorant, a été suivie pour seulement trois types d'adsorbant (argile brute, sodée, pontée de Fer). Pendant le bien temps de l'adsorption dans l'effet de temps.

F. Influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs de pH : 2, 2.8, 3.65, 4.68, 5.2, 7.8, 8 et 9. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.05 g (argiles brutes, sodées et pontée par le fer) à 10 mL de la solution du bleu de méthylène (10 ml, 50 mg•L⁻¹ à température constante 25 °C). Le pH du système eaux colorées - argile a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HNO₃ pour acidifier ou de NaOH pour basifier.

G. Influence de Température

Une concentration de 50 mg/L en colorant avec un volume de 10 mL sont mis en contact avec 0.05 g d'adsorbant. La température des solutions a été variée entre 3 ,12 ,25 ,45 ,65 °C. Pendant le bien temps de l'adsorption dans l'effet de temps.

H. Effet de la concentration

0.05 g d'argile brute ou sodée ou pontée de Fer ont été ajoutés à 10 mL de chacune des sept solutions du bleu de méthylène dont la concentration initiale est de 82.59, 49.55, 44, 35, 8.25, 4.12, 0.82 mg•L⁻¹.

I. Calcul du rendement (R%) et la quantité adsorbée

Le calcul du rendement (R%) d'élimination en utilisant l'équation suivante :

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) 100$$

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

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

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

C₀ : les concentrations initiale (mg/L);

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L.

V : le volume de la solution (L);

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

IV.5 Techniques des caractérisations des matériaux :

IV.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux) [2].

i. Principe de la méthode :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de $0.15 \text{ \AA} - 15 \text{ \AA}$ et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X [2].

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 [3,4] :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

θ : angle de diffraction

n : un nombre entier appelé «ordre de diffraction»

λ : longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant.

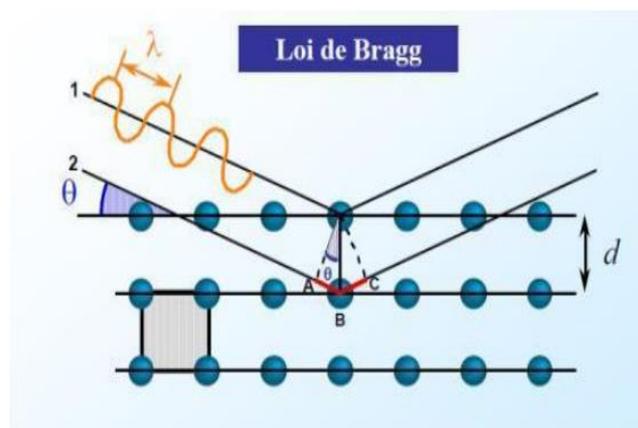


Figure IV.2 : Principe de la loi de Wulff-Bragg [2].

ii. Conditions expérimentales

L'étude des échantillons d'argile brute et sodée et pontée a été réalisée au Centre de Recherche et de Technologie de l'Energie avec un diffractomètre X'PERT Pro Philips Analytical 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 30 min. Après traitement, nous avons obtenu des diffractogrammes qui ont été traités par le logiciel X'Pert HighScorePlus. Les spectres des matériaux après adsorption sont enregistrés sur un Diffractomètre Bruker D5000 à l'IEM de Montpellier [5].

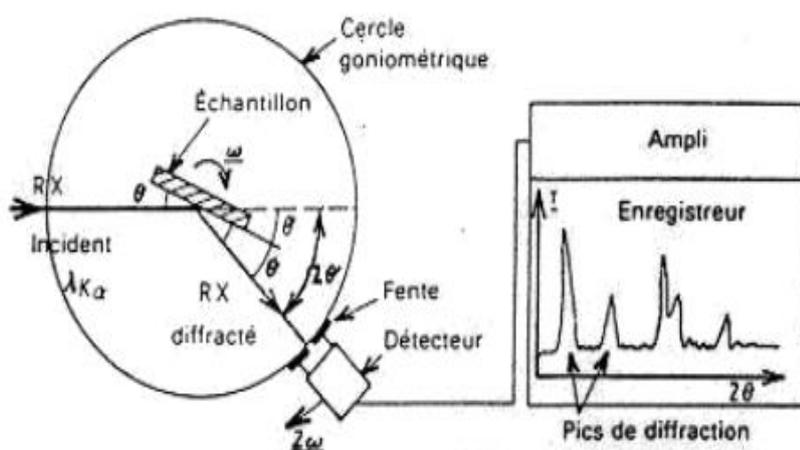


Figure IV.3 : Schéma d'un diffractomètre à compteur [5].

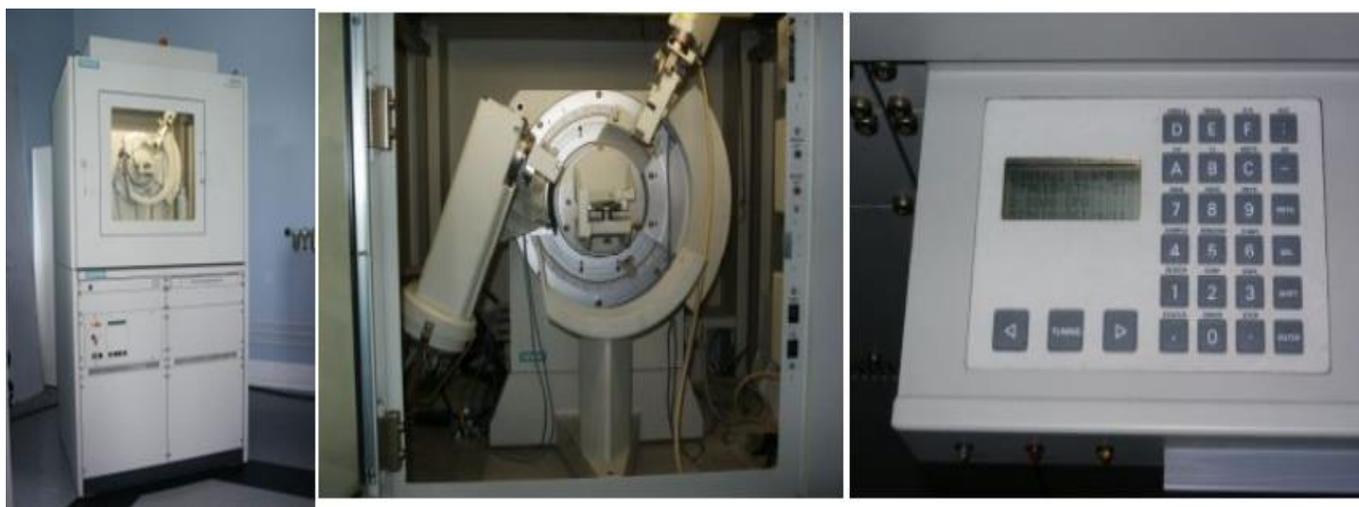


Figure IV.4 : Diffractomètre Bruker D5000

IV.5.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [6,7,8].

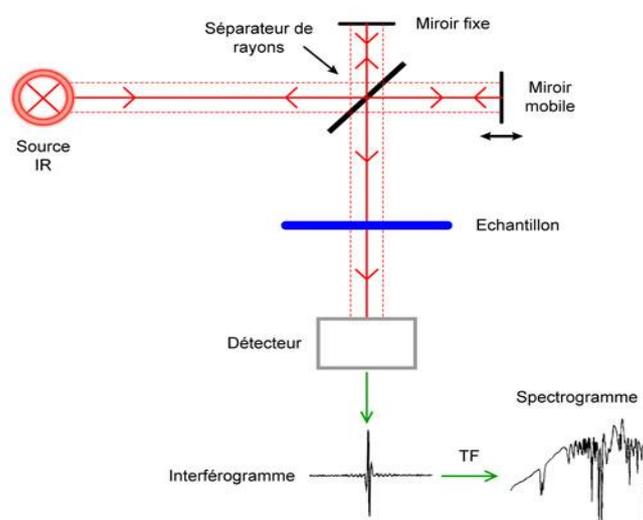


Figure IV.5 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [8].

IV.5.2.1 Conditions expérimentales

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Spectromètre FTIR Impact 4000 de Nicolet sur des échantillons pastillés de l'alumine activée, l'argile et l'hydroxyapatite à l'aide d'une presse dans du bromure de Potassium (KBr) à raison de 2 mg de produit pour 300 mg de KBr. L'enregistrement est réalisé dans le domaine de nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} [5].



Figure IV.6 : Appareil d'analyse IR.

IV.5.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [9].

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique [10].

Principe

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorption d'une solution pour différentes longueurs d'onde. Pour cela, passez à travers un faisceau de longueur d'onde sélectionnée à travers un réservoir contenant la solution à étudier (Fig. IV.7).

Les molécules de la solution absorbent plus ou moins de rayons lumineux et l'absorption de la longueur d'onde est définie [11].

La concentration pourra être déterminée à partir de la courbe d'étalonnage qui suit l'équation de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon.l.C$$

$A(\lambda)$: Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire [mol.L-1.cm-1].

l : épaisseur de la cuve [cm].

I_0 : intensité incidente.

I : Intensité transmise.

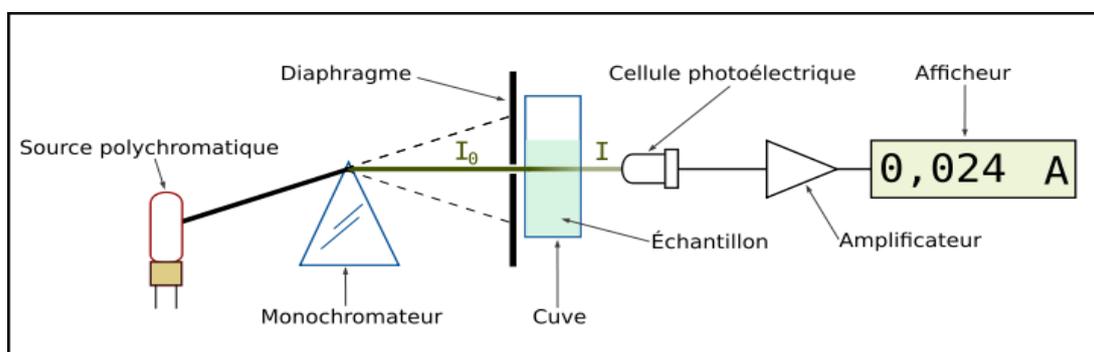


Figure IV.7 Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible [11].



Figure IV.8: Appareil de spectrophotomètre UV-Visible

IV.5.4 Spectrométrie de Fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles [12].

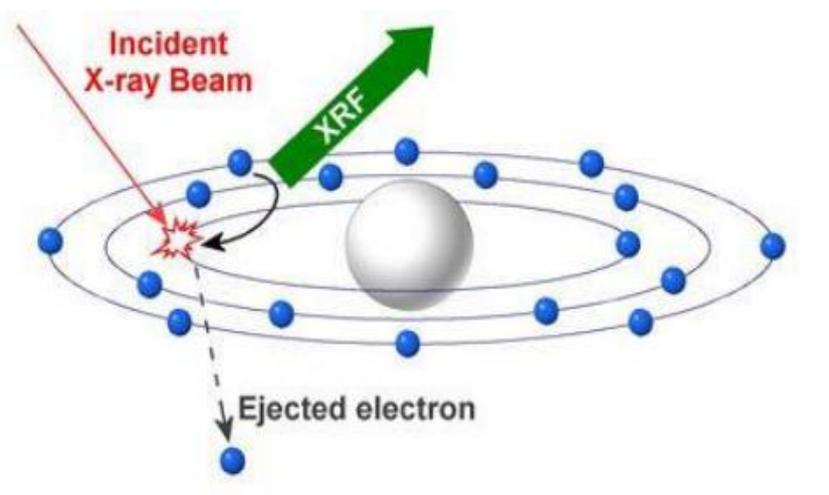


Figure IV.9: Représentation schématique de principe de XRF [12].

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

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons expliqué la préparation de deux différents d'argiles (Mont-Na et Mont-Fe) et également discuté le protocole expérimental de l'étude d'adsorption de BB. Ainsi une description des techniques de caractérisations des matériaux (IR, DRX et FRX) a été déterminée.

Références bibliographiques

- [1] **Omar Bouras.** Propriétés Adsorbantes D'argiles Pontées Organophiles : Synthèse Et Caractérisation. Docteur De L'université De Limoges.
- [2] **MARC Graziella, (1998/1999).** Etude physique de céramiques glaçurées à décor de lustre métallique. D.E.S.S. Méthodes Physiques appliquées à l'archéologie et Muséographie – Univ. Bdx III.
- [3] **Schmitt M., (2000)** Thèse de Doctorat, Chimie des Biomatériaux, Faculté de Chirurgie Dentaire, Université de Nantes.
- [4] **V. C. Farmer.,** The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, Monograph 4, London, p 331-363, 1974.
- [5] **Lakhache Sofiane . (2017).** Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée. Mémoire de master, Université Dr Moulay Tahar – Saïda –
- [6] **W. BRÜGEL.** *An Introduction to Infrared Spectroscopy.* Methuen & Co. Ltd., 1962.
- [7] **G. HERZBERG.** Molecular Spectra and Molecular Structure. In Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. D. Van Nostrand Company, Inc., 1945.
- [8] **R. T. CONLEY.** Infrared Spectroscopy. Alin and Bacon Inc., 1966.
- [9] **Yahiaoui N.,** Mémoire de magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [10] Article rédigé par **Antoine Eloi** (Professeur Agrégé de Chimie en Classes Préparatoires BCPST), édité par **Nicolas Lévy** (Responsable Editorial de CultureSciences-Chimie).
- [11] **Benaïssa A.,** thèse doctorat. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif», Université Mentouri Constantine, 2011.
- [12] **Valérie Thirion-Merle.** Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, 2014, Collection Sciences Archéologiques.

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 Bleu Brillant (colorant) comme polluant organique, sur les argiles (bentonite), à l'état brut ou après prétraitement (Mont-B, Mont-Na, Mont-Fe) respectivement.

Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat (Argile/Colorant).

Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption du matériau utilisé. Les isothermes des modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques et puis thermodynamiques sont également présentées.

V.2 Caractérisation des argiles brutes, sodées et pontées

V.2.1 Analyse chimique par Fluorescence X :

Le tableau V.1 regroupe la comparaison des compositions chimiques des deux échantillons de l'argile brute et sodée.

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 matériau sont une argile de type Montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1). 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 %) par rapport à l'argile brute, cela est dû à la bonne homoionisation sodique par NaCl lors de la purification.

Tableau V.1 : Composition chimique (%) 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
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3. 37	3.95

PAF* : Perte au feu

V.2.2 Examen par Diffraction par rayon X

Les diffractomètres des argiles brute (Mont-B), sodée (Mont-Na⁺), pontées (Mont-Fe) sont illustrées dans les figures (V.1, V.2 et V.3).

L'examen de ces diffractogrammes confirme la bonne purification de l'argile puisqu'on remarque que les impuretés tels que le quartz 3,49 Å, la calcite 3,29 Å et la cristobalite 3,88 Å sont éliminées en grande partie lors de la purification. En outre, nous observons qu'il y a augmentation de la distance basale pour l'argile purifiée et sodée d_{001} de 12,45 à 14,57 Å. Cette augmentation est due à la bonne homoionisation de notre argile et par la suite à l'échange de cations Ca²⁺, Mg²⁺ et K⁺ par les ions Na⁺ qui sont plus petits [1].

Les résultats montre à la fois des élargissements interfoliaires avec une augmentation considérable de la distance basale pour la montmorillonite modifiée au fer (de 12,45 à 27,21 Å°).

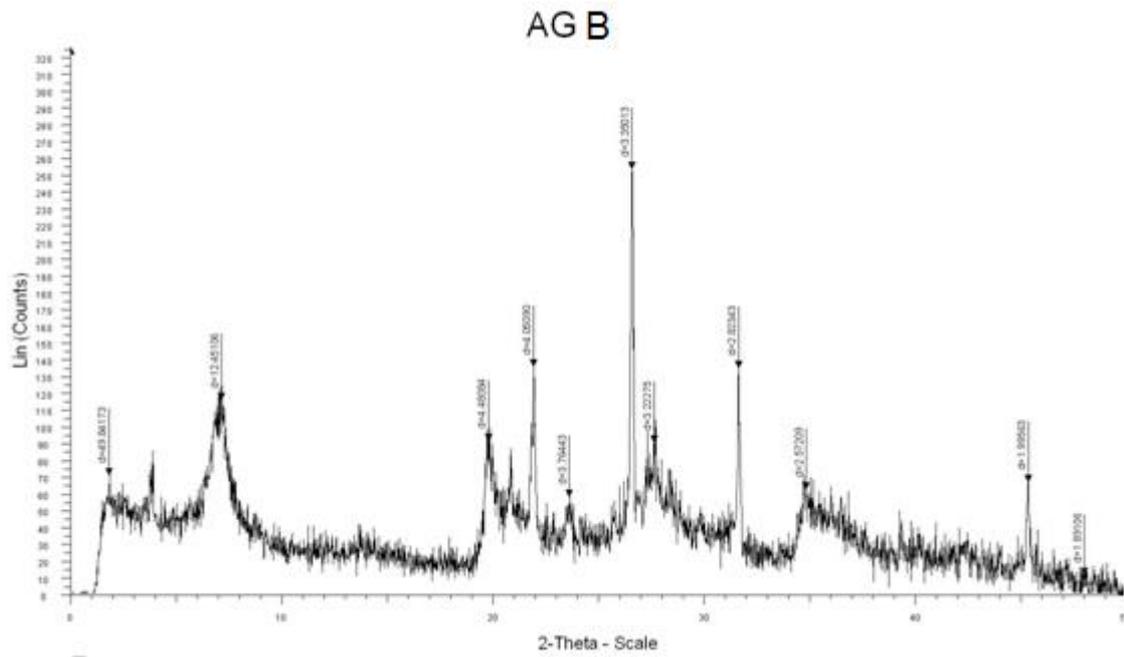


Figure V.1: Diffractogramme de l'argile brute Mont-B.

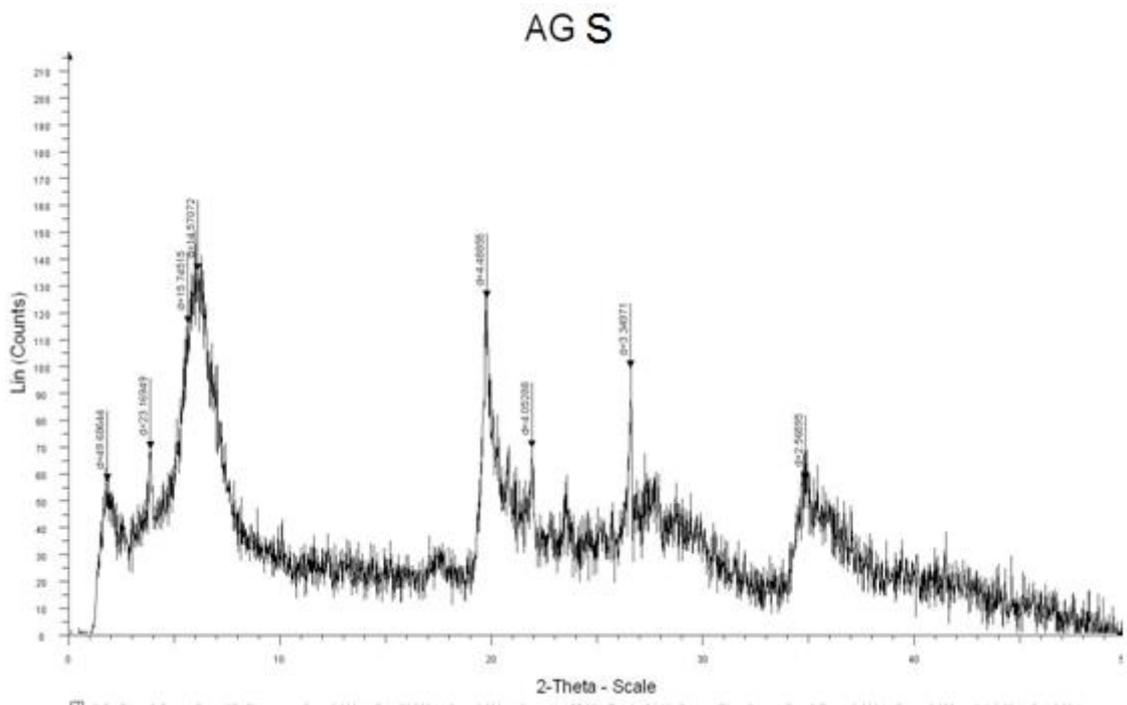


Figure V.2: Diffractogramme de l'argile sodée Mont-Na.

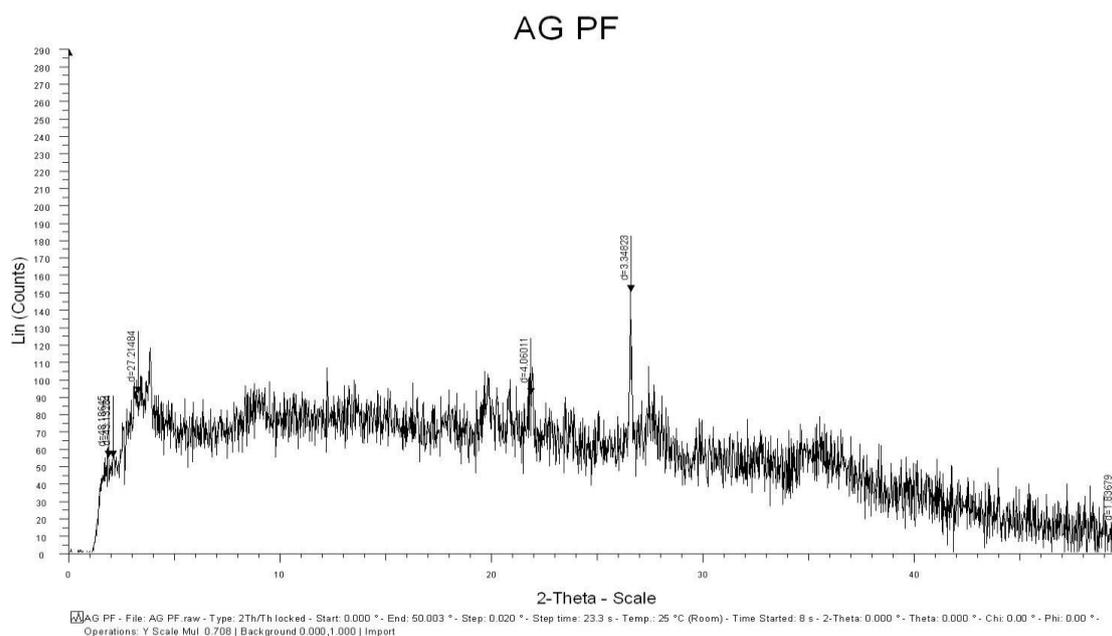


Figure V.3: Diffractogramme de l'argile pontée Mont-Fe.

V.2.3 Examen par la spectroscopie Infrarouge

Les spectres d'absorption IR des argiles brute, sodée et pontée au Fe sont illustrés dans les figures 4 et 5. Les principales bandes caractéristiques sont [2,6]:

A. Groupement OH :

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

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

B. Liaison Si-O :

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

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

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

C. Liaisons M-OH (M= Al, Mg, Fe)

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

La comparaison des spectres IR des argiles brutes sodées (Figure 4) montre la disparition de certaines bandes d'absorption de l'argile purifiée principalement celle située à 1460 cm^{-1} caractéristique des carbonates en tant qu'impuretés. Un affinement de la bande de déformation localisée vers 1062 cm^{-1} est observé, aussi, montrant la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' H_2O à savoir : l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle suite à purification de l'argile. Nous constatons en outre une diminution de l'intensité du pic à 3630 cm^{-1} et les bandes d'élongation du massif situé entre 3382.39 cm^{-1} et 3401.51 cm^{-1} .

Pour l'argile pontée au Fer (Figure 5), il apparaît une diminution Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle $3200-3750\text{ cm}^{-1}$. Aussi une autre diminution l'intensité des bandes de vibration de valence des groupements OH centrés vers 1640 cm^{-1} a été observée. Cela du à l'effet de la calcination des argiles pontées au Cr à 450°C et par la suite la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' H_2O c'est-à-dire, l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle. Un affinement et un déplacement de la bande correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O de 980 cm^{-1} (Mont- Na^+) à 1040 cm^{-1} (Mont-Fe).

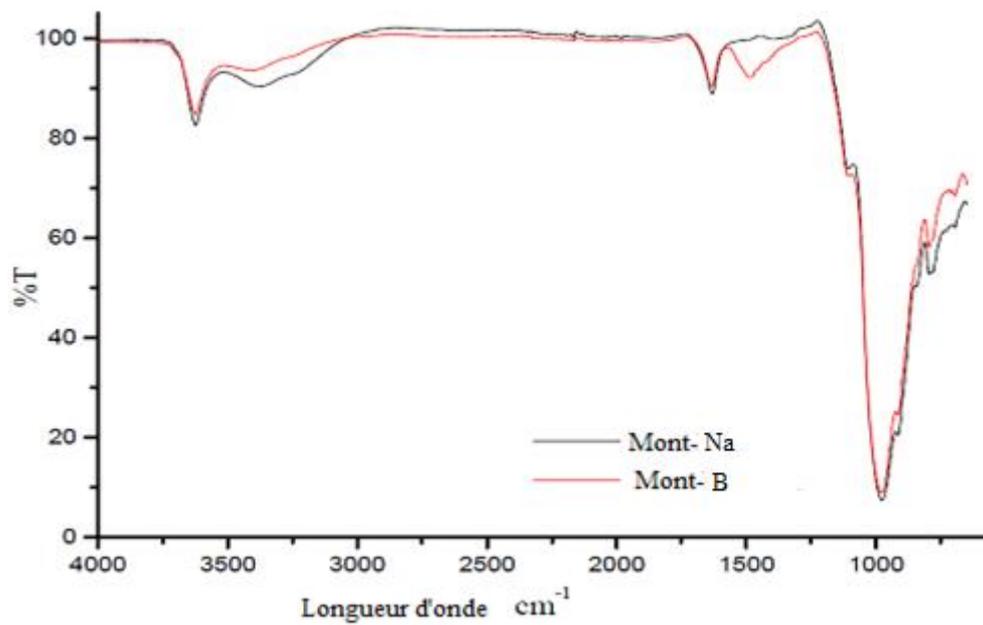


Figure V.4: Spectres IR de l’argile brute Mont-B et l’argile sodée Mont-Na.

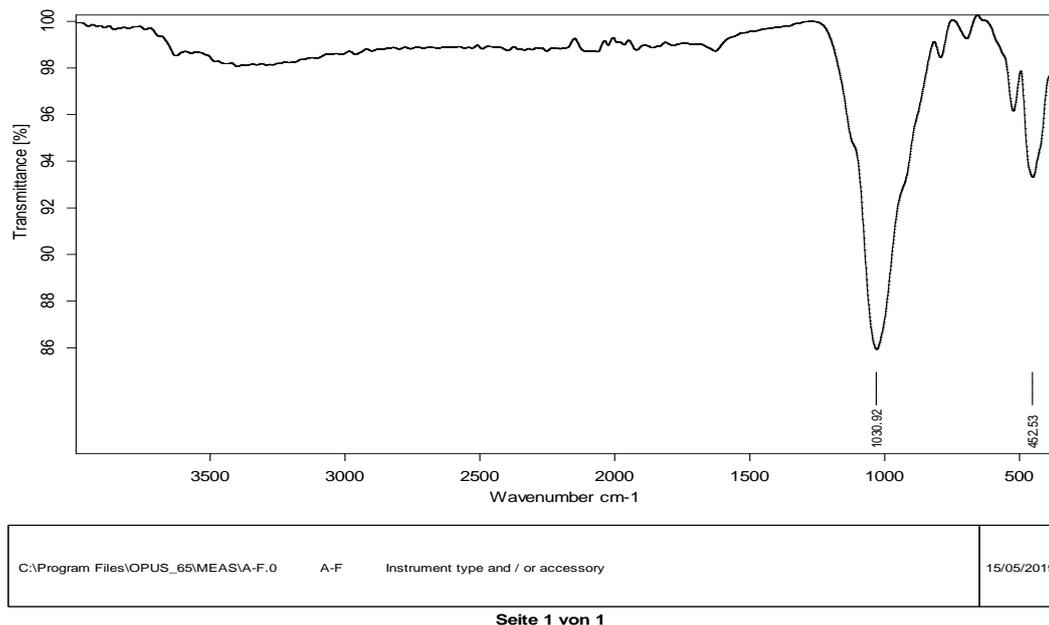


Figure V.5: Spectre IR l’argile pontée Mont-Fe.

V.2.4 La capacité d’échange cationiques et mesure du pH

Chaque bentonite est caractérisée par C.E.C, défini comme le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qui peuvent être remplacés par une compensation de cations pour compenser la charge électrique de 100g de minéral (C.E.C en meq/100g d’argile). Nous avons adopté la méthode de déplacement des cations échangeables par ion Ba^{2+} . Les résultats de CEC dans l’argile brute et sodée sur le tableau suivant :

Tableau V.2 : le pH et la CEC de l'argile brute et sodée

Les argiles	Brute	Sodée
pH	9.24	6.55
CEC (meq/100g)	45.86	74.6

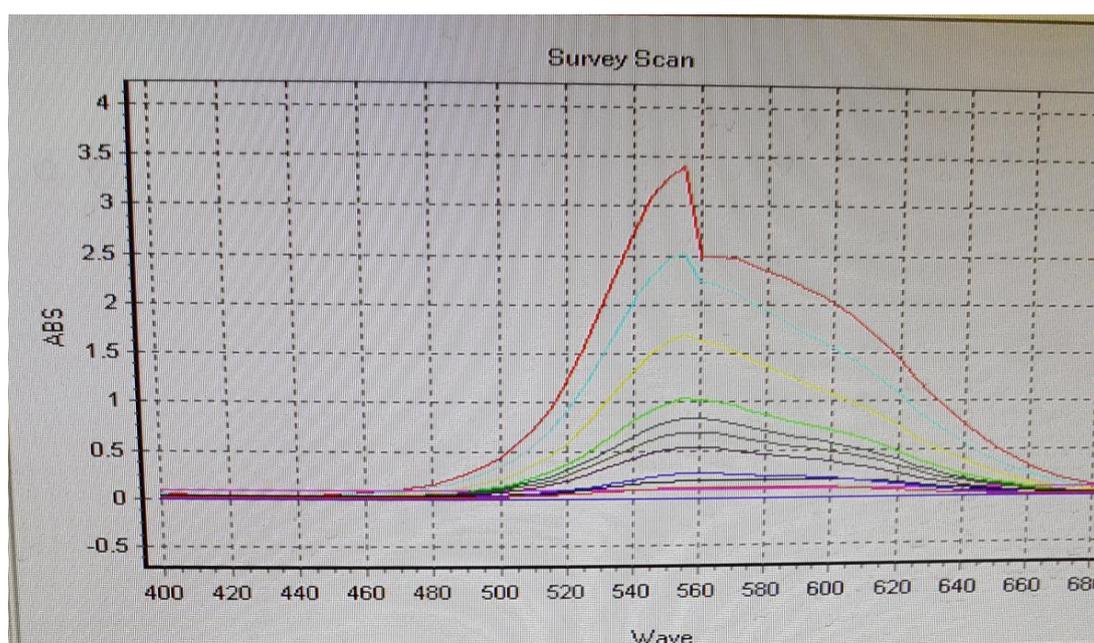
Le tableau V.2 : montre que la CEC augmente de 45 (meq/100g) pour la bentonite brute à 74.6 (meq/100g) pour la bentonite sodée. Cela explique l'effet de l'homionisation de l'argile par des traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl. En plus, cela montre les valeurs de pH de l'argile observées après stabilisation [7].

V.3 Procédure de dosage

V.3.1 Détermination de λ_{\max}

La détermination de λ_{\max} du colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible et nous avons vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

Une concentration de 50 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant. La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) a été obtenue par balayage des entre 400 et 700nm ; Elle est obtenue à 550 nm.

**Figure V.6** : Courbe de balayage du Bleu de Brillant.

V.3.2 La courbe d'étalonnage du Bleu Brillant (adsorbat)

L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations variant de 5 à 50 mg/L, La courbe d'étalonnage du B.B est donnée par la courbe de ma Figure V.7

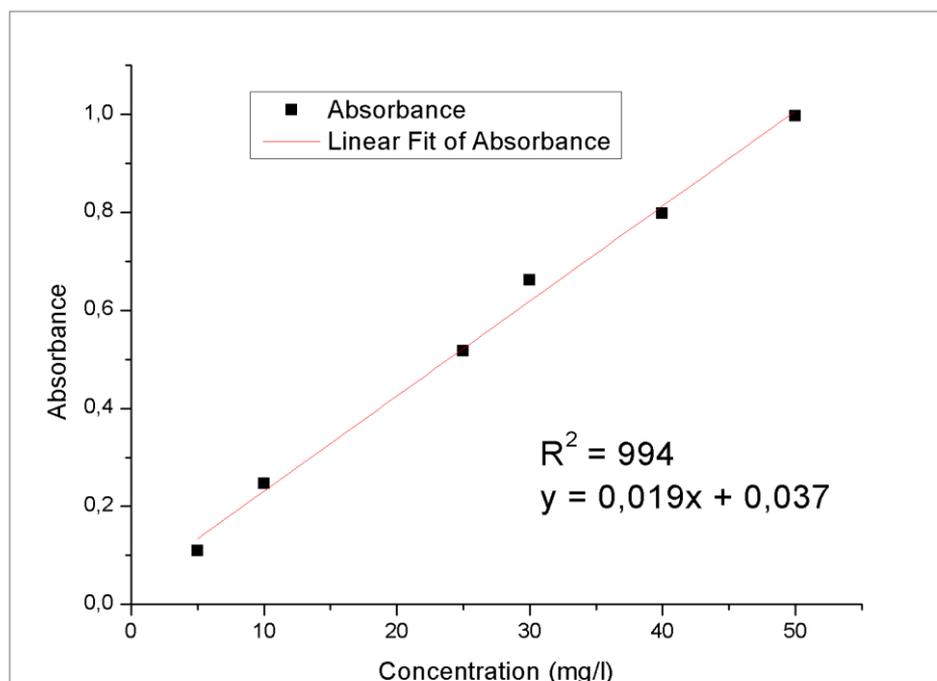


Figure V.7 : Courbe d'étalonnage du Bleu Brillant.

V.4 L'étude de l'adsorption :

V.4.1 Le temps d'agitation :

Il est nécessaire de connaître l'équilibre temporel pour créer des modèles d'adsorption cinétiques. Ce paramètre est étudié si le colorant du Bleu Brillant est retenu par les argiles à l'état brut, sodé et pontée.

Les cinétique des réactions sont suivies à (25C°) pour un temps variable de 1min à 120min et une masse constante de bentonite brute, sodée et pontée (m=0.05g) en solution de concentration initiale C=50mg/l du colorant. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.8

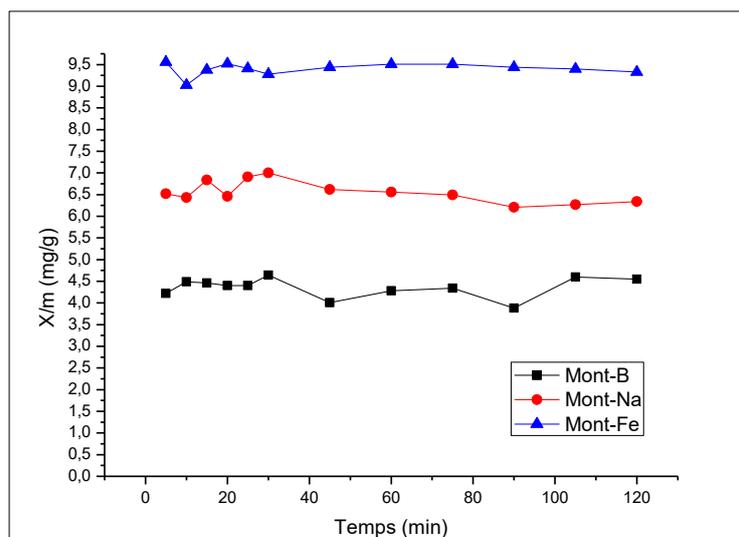


Figure V.8 : Effet de temps sur l'adsorption du Bleu Brillant par brute (Mont-B), sodée (Mont-Na) et pontée (Mont-Fe) et à température ambiante $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0.05$ g, $pH_i= 6.85$

La figure V.8 montre 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. La quantité adsorbée du colorant BB augmente avec le temps d'agitation. Les graphes montrent en outre que le maximum d'adsorption est atteint avec la quantité adsorbée 4.64 mg/g, 7 mg/g et 9.56 mg/g et avec le rendement d'adsorption de 46.46%, 70.08% et 95.63% pour Mont-B, Mont-Na et Mont-Fe.

Le temps nécessaire pour une décoloration maximale est de 30 min pour l'argile sodée et brute (Mont-Na et Mont-B) et de 5 min pour l'argile pontée (Mont-Fe). Fixé le temps de contact adsorbant-adsorbât pour la suite des expérimentations.

V.4.2 Effet de masse d'adsorbant :

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons mené une série d'expériences pour lesquelles différentes masses d'adsorbant. Chaque masse est mise en contact avec une solution de concentration fixée pendant un temps de contact d'une 30 min pour Mont-B, Mont-Na et 5 min pour Mont-Fe. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.9

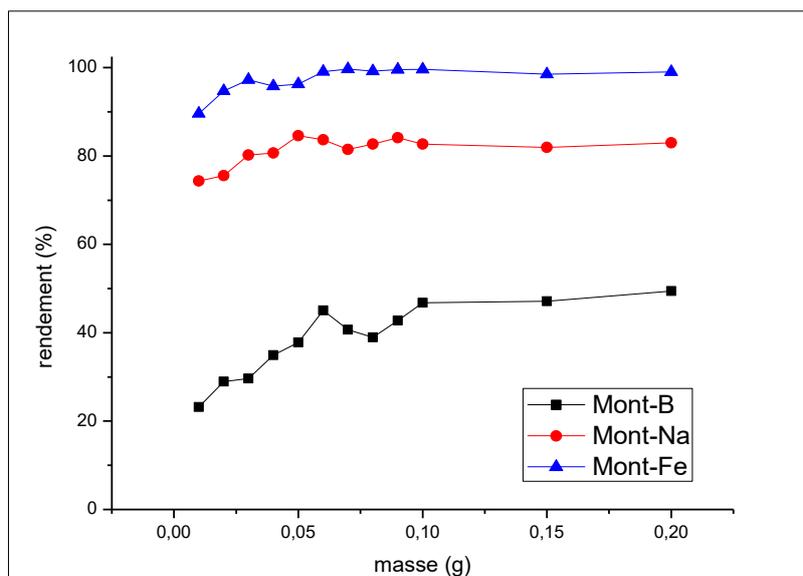


Figure V.9: L'adsorption du Bleu Brillant par différents de masses se brute (Mont-B), sodée (Mont-Na) et ponte (Mont-Fe) et à température ambiante $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 6.85$

D'après les figures ci-dessus on remarque : une augmentation de l'adsorption du BB en fonction de la masse du support ajouté dans le milieu réactionnel.

La capacité de rétention de Bleu Brillant qu'après une augmentation entre les masses (0.04 et 0.05), pour les supports (Mont-B) et une stabilisation à partir de la masse de 0.1g. Ceci explique pourquoi les faibles quantités de masse utilisées dans le processus de rétention du Bleu Brillant par les argiles modifiés (Mont-Na et Mont-Fe) ont à un bon rendement de rétention par rapport à l'argile naturelle (Mont-B) qui montre une capacité de rétention assez importante dans les faibles masses de (0.01 à 0.05g).

V.4.3 Effet de concentration :

La concentration initiale du colorant ($C_i=50$ mg/L). Dans le but d'étudier son effet sous la concentration opératoire suivante: (10^{-4} , 6×10^{-5} , 5.3×10^{-5} , 4.2×10^{-5} , 10^{-5} , 10^{-6} mol/L) à température ambiante fixée pendant un temps de contact d'une 30 min pour Mont-B, Mont-Na et 5 min pour Mont-Fe. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous sur la figure V.10

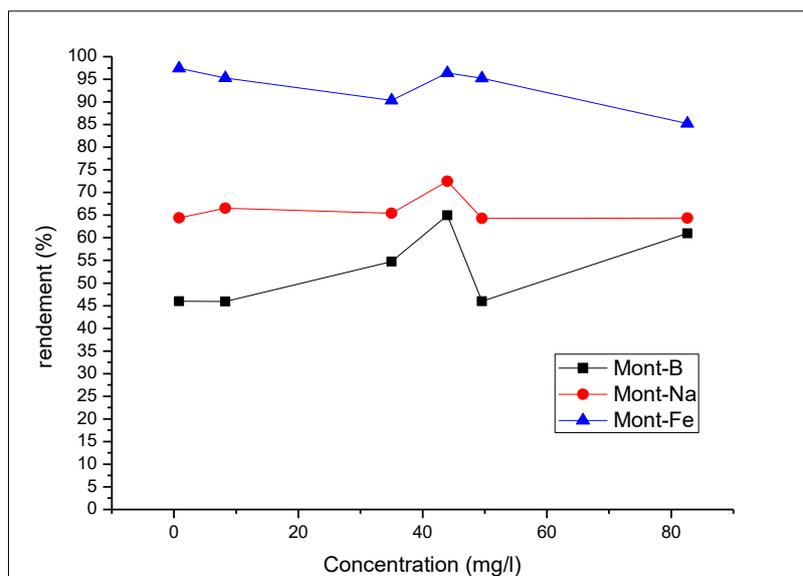


Figure V.10: Effet de la concentration (Mont-B, Mont-Fe et Mont-Na) sur l'évolution du rendement d'élimination et à température ambiante $C_0=50$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0.05$ g, $pH_i=6.85$

La Figure V.10 : montre que le rendement d'adsorption du Bleu Brillant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbât jusqu'à la saturation des sites actifs de nos argiles.

Ça explique les argiles modifiées est plus efficace pour les eaux usées de faibles concentrations des colorants. Et ainsi le rendement de décoloration peut être augmenté en diluant les eaux usées contenant les fortes concentrations.

V.4.4 Effet de température :

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

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption du Bleu Brillant sur l'argile à été étudié pour une gamme de température entre 3 et 65°C. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous sur la figure V.11 :

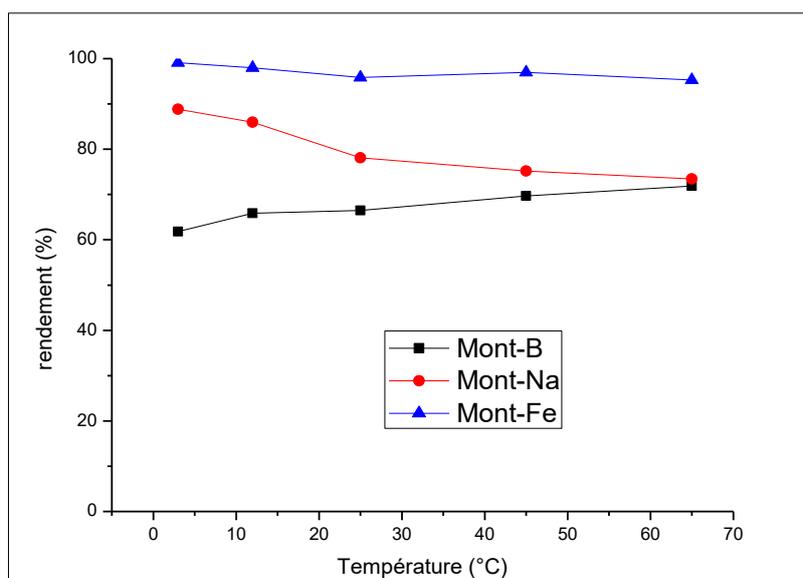


Figure V.11 : L’adsorption du Bleu Brillant par différents de température se brute (Mont-B), sodée (Mont-Na) et pontée (Mont-Fe) et à température ambiante $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 6.85$

Dans la figure V.11 : on remarque que le rendement d’adsorption du Bleu Brillant sur l’argile brute (Mont-B) augmente avec la croissance de la température, par contre il diminue dans les cas d’argile sodée (Mont-Na) et pontée (Mont-Fe).

Tableau V.3 : Les rendements d’adsorption par différents de température se brute (Mont-B), sodée (Mont-Na) et pontée (Mont-Fe).

	Rendement(%)				
	3°C	12°C	25°C	45°C	65°C
Mont-B	61,84	65,86	66,46	69,67	71,88
Mont-Na	88,85	85,94	78,08	75,18	73,44
Mont-Fe	99,09	97,99	95,87	96,98	95,28

V.4.5 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 [4].

Les variations des % d'élimination du colorant en fonction du pH du milieu de 2 à 9 sur La figure V.8. L'acidification du milieu à été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl (0.1M); et la soude NaOH (0.1M) à été utilisée pour avoir pH basique. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V.12.

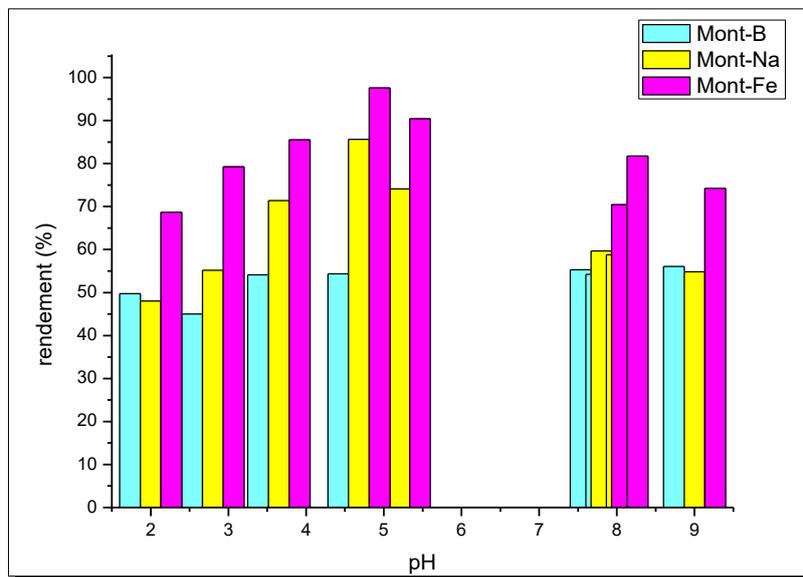


Figure V.12: Influence du pH sur l'adsorption du Bleu Brillant sur l'argile brute (Mont-B) et sodée (Mont-Na) et pontée (Mont-Fe) et à température ambiante $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0.05$ g

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 Bleu Brillant par l'argile brute, pontée et sodée diminue d'autant plus que le pH augmente. A pH =5 le rendement d'élimination est maximal pour les trois argiles. L'efficacité d'adsorption diminue considérablement à des pH basiques à pH=9.

V.4.6 Etude thermodynamique :

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption du Bleu Brillant par l'argile bentonite en utilisant les équations suivantes:

$$\triangleright \Delta G^\circ = -RT \ln Kc \quad \text{V.1}$$

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

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

$$\triangleright Kc = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad \text{V.4}$$

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

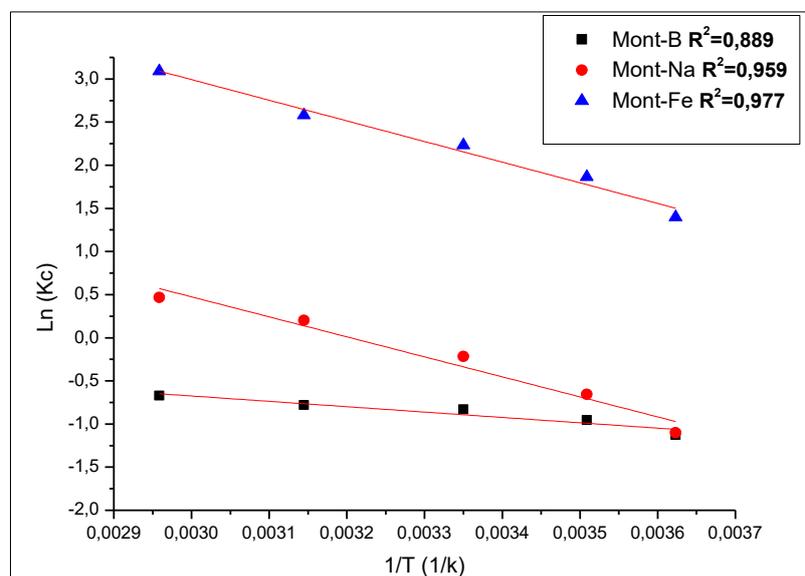


Figure V.13: $\ln Kc$ en fonction de l'inverse de la température du milieu des trois argiles.

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.4

Tableau V.4 : Les paramètres thermodynamiques

T	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)				
			276K	285K	298K	318K	338K
Mont-B	5.24	0.010	2.48	2.39	2.26	3.18	1.86
Mont-Na	-19.41	0.061	-36,246	-36,795	-37.588	-38,808	-42,773
Mont-Fe	-18.55	0.079	-40,354	-41,065	-42.092	-43,672	-48,807

D'après le tableau V.4 : la valeur négative de ΔH° confirme que la réaction d'élimination du colorant par les deux argiles (Mont-Na) et (Mont-Fe) suit un processus exothermique, le contraire dans le cas de l'argile brute (Mont-B) l'adsorption est endothermique. Les valeurs de ΔS° sont positives et proche de Zéro indique une augmentation du désordre (Mont-B<Mont-Na<Mon-Fe). 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.4.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Cette étape de l'étude 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 [5].

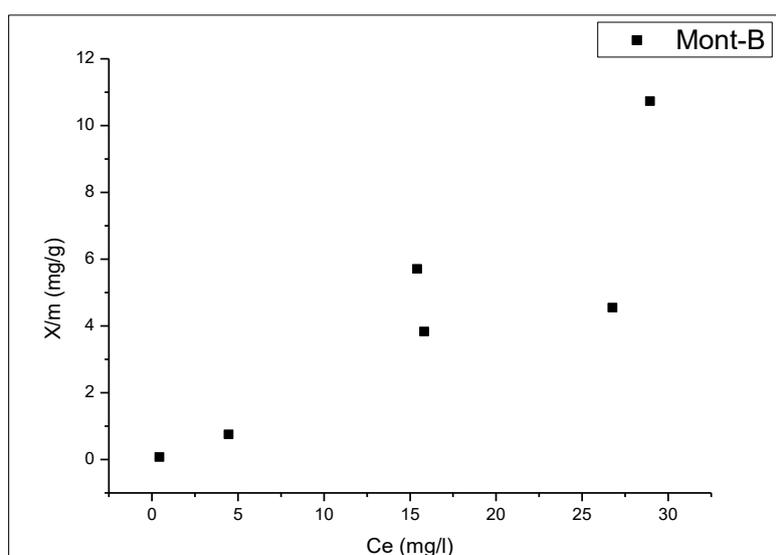


Figure V.14: Isotherme d'adsorption Mont-B, Ci=50 mg/L, V=10mL, pHi= 6.85

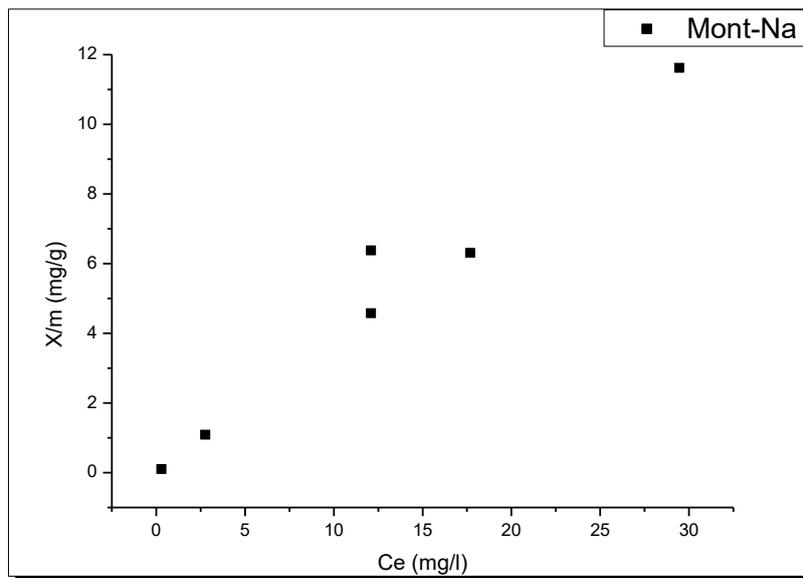


Figure V.15 : Isotherme d'adsorption Mont-Na, $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 6.85$

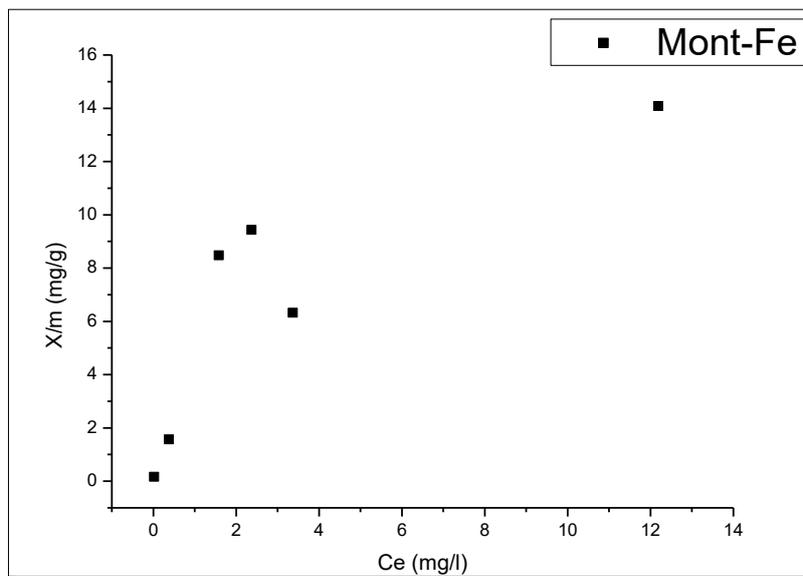


Figure V.16 : Isotherme d'adsorption Mont-Fe, $C_i=50$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 6.85$

D'après les figures (V.14, V.15, V.16) : les courbes présentent des isothermes de type 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 [7].

Tableau V.5 : Les quantités d'adsorption maximale de l'argile brute, sodée et pontée

	Brute (Mont-B)	Sodée (Mont-Na)	Pontée (Mont-Fe)
La quantité d'adsorption maximale (mg/g)	10.73	11.62	14.08

V.4.7.1 Modèle de Langmuir :

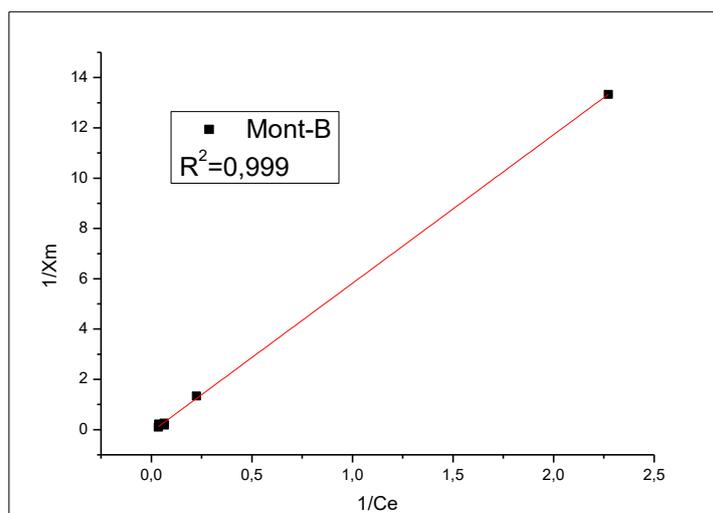


Figure V.17 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BB sur l'argile brute.

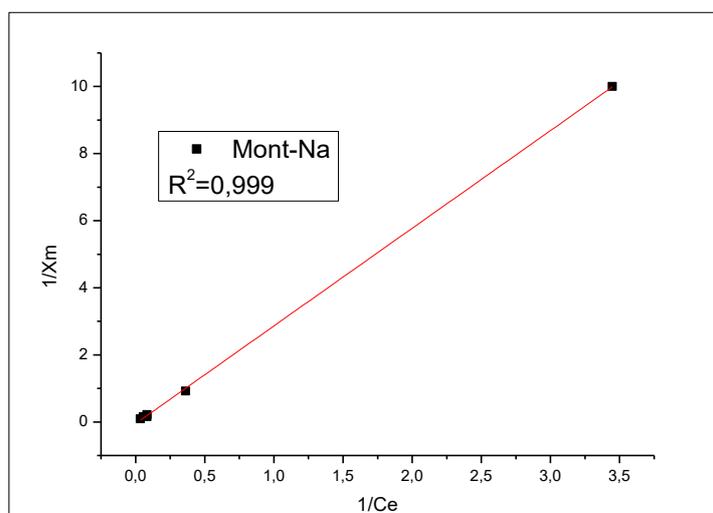


Figure V.18: Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BB sur l'argile sodée.

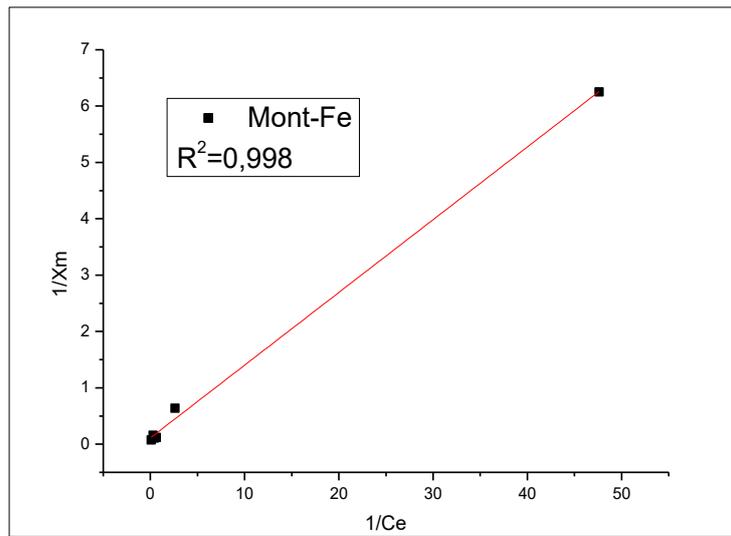


Figure V.19 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du BB sur l'argile pontée.

Les figures ci-dessus (V.17, V.18, V.19) : 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 mg/g.

V.4.7.2 Modèle de Freundlich:

Les courbes typiques de l'équation $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$ sont données sur les figures (V.20, V.21 et V.22) pour les trois des argiles.

Dans l'équation de Freundlich :

- ✚ $1/nf$ représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport $1/nf$ 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 $1/nf$ 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 Kf traduit le pouvoir adsorbant d'un adsorbant pour un adsorbant donné [5].

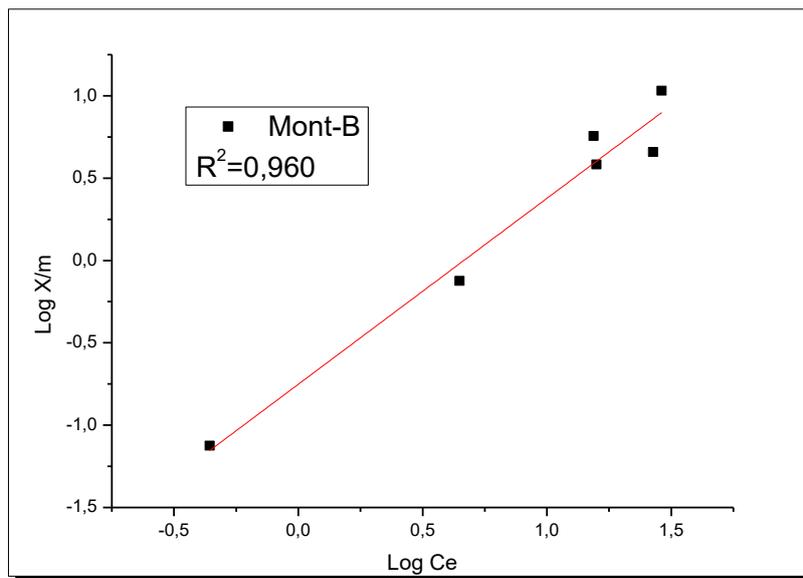


Figure V.20: Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BB sur l'argile brute.

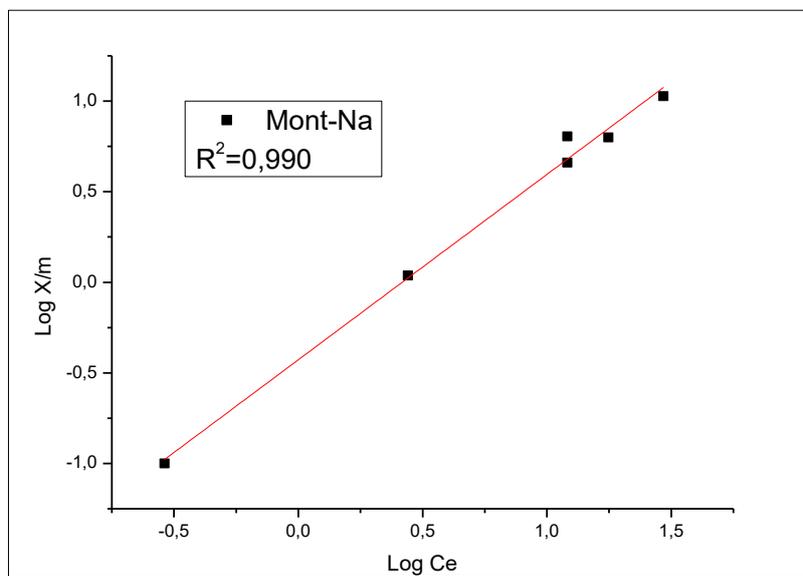


Figure V.21 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du BB sur l'argile sodée.

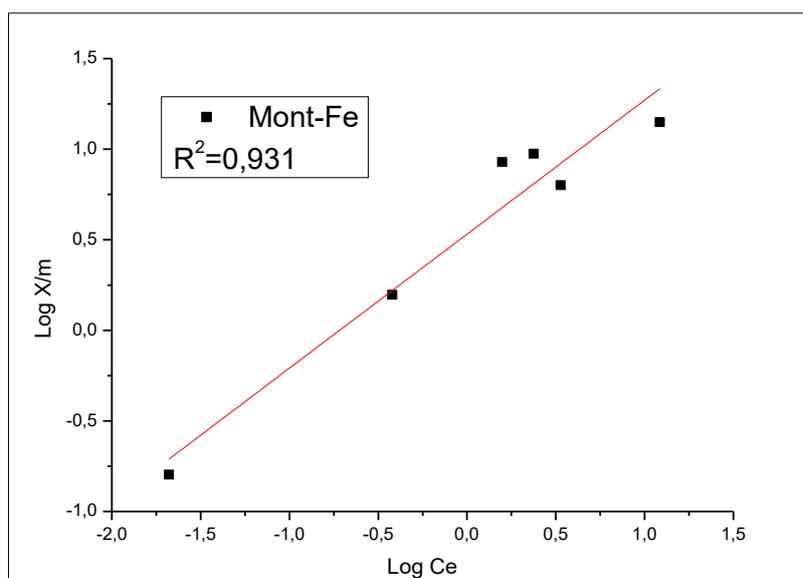


Figure V.22 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l’adsorption du BB sur l’argile pontée.

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 (Mont-B .Mont-Na et Mont-Fe). 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’ Mont-B .Mont-Na et Mont-Fe présentent une grande affinité vis-à-vis du Bleu Brillant.

Tableau V.6 : Constantes de Freundlich et de Langmuir

	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	N	K_F (L/g)	R^2
Mont-B	-11.76	-69.49	0.990	1.128	0.177	0.960
Mont-Na	-20.28	-59.04	0.990	1.02	0.374	0.990
Mont-Fe	9	1.16	0.998	0.739	0.294	0.931

D'après les résultats de l'étude de la cinétique d'adsorption (tableau V.6) montre que l'élimination du BB suit bien le modèle de Langmuir pour les trois adsorbants.

- Le résultat expérimental coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle Langmuir et les coefficients de corrélation excèdent (0.990).
- La quantité maximale de l'argile pontée (Mont-Fe) est 9 mg/g.

V.4.8 L'étude cinétique de l'adsorption

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du colorant Bleu Brillant a été étudiée pour trois types de supports (Mont-B, Mont-Na, Mont-Fe) pour une concentration de 50 mg/L soit (6×10^{-5} mol/L), deux modèles cinétiques les plus courants ont été examinés pour les données expérimentales obtenues: pseudo premier ordre, deuxième ordre.

V.4.8.1 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

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

La cinétique du premier pseudo ordre dépend de la concentration qui peut être évaluée après intégration de l'équation 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 $\log (q_e - q) = f(t)$ 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 .

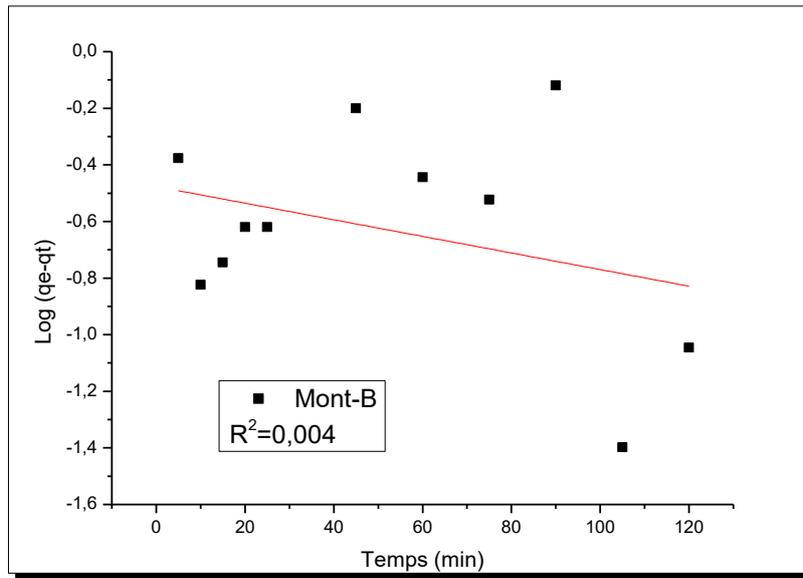


Figure V.23 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'Mont-B du BB

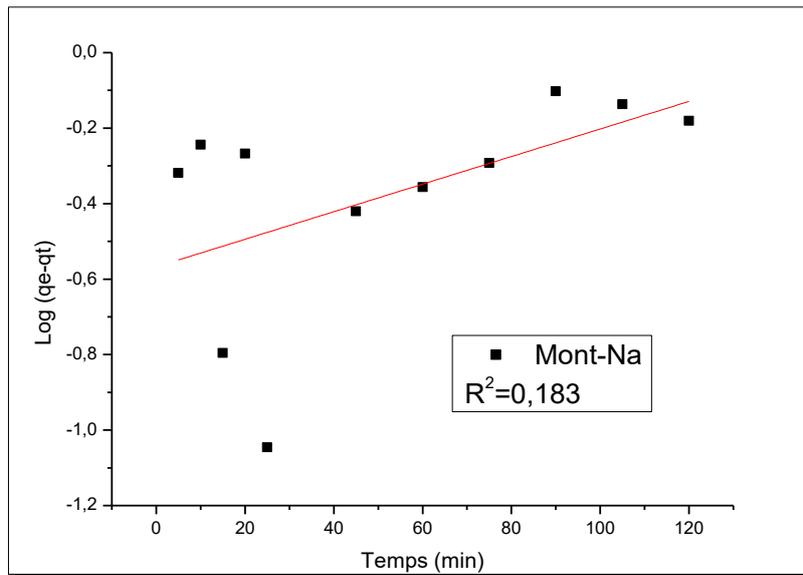


Figure V.24 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'Mont-Na du BB

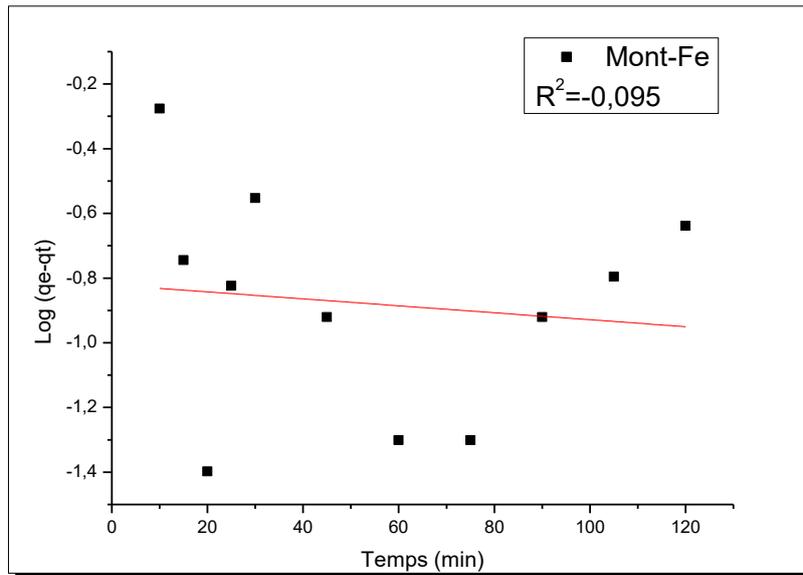


Figure V.25 : La cinétique du pseudo ordre 1 d’Mont-Fe du BB

V.4.8.2 Equation du second pseudo ordre :

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K^2 (q_e - q_t)^2 \tag{V.7}$$

La forme intégrée de l'équation (V.5) devient : (t =0, qt=0) et (t=t, q= qt).

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right) + K_2 t \tag{V.8}$$

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

$$\frac{t}{q_e} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right) t \tag{V.9}$$

Les résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant l'équation du deuxième ordre (V.9). En traçant le graphe t/qt= f (t), la figure montre une variation linéaire pour l'adsorption du colorant sur les deux argiles Mont-B et Mont-Fe [5].

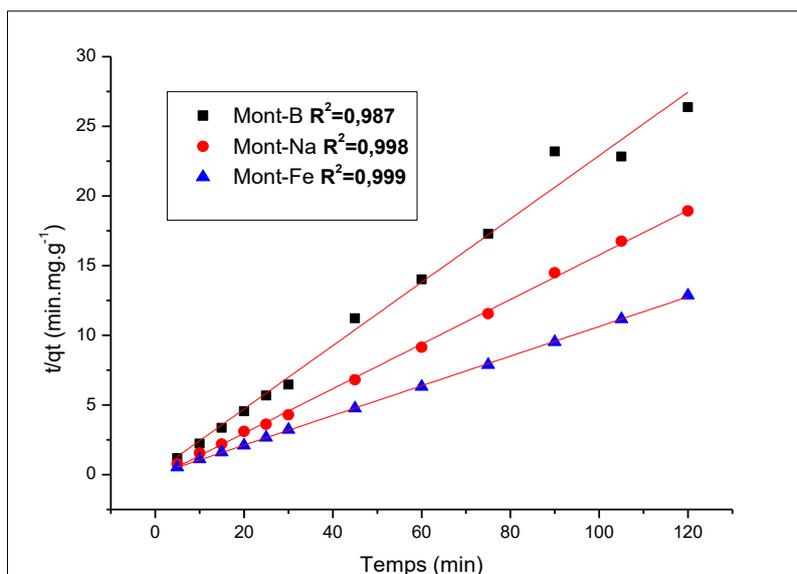


Figure V.26 : La cinétique du pseudo ordre 2 de (Mont-B), (Mont-Na) et (Mont-Fe) de BB

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 Bleu Brillant sur les adsorbants (Mont-B, Mont-Na et Mont-Fe) suit bien une cinétique du pseudo second ordre, au contraire des équations cinétiques du premier ordre.

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

Dans le domaine de concentrations étudiées, la figure de l'isotherme d'adsorption nous montre que s'adsorbe sur la bentonite par une adsorption de type L (dite Langmuir) monocouche.

Tableau V.7 : Valeurs des paramètres cinétiques du premier et second pseudo ordre.

	premier pseudo ordre			second pseudo ordre			$q_e^{(exp)}$ (mg/g)
	q_e (mg/g)	K1	R^2	q_e (mg/g)	K2	R^2	
Mont-B	0.334	-0.0067	0.004	4.545	129.10	0.987	4.64
Mont-Na	0.270	-0.0084	0.183	6.250	-169.83	0.998	7
Mont-Fe	0.150	0.0024	0.095	9.43	-9977.53	0.999	9.56

V.9 Conclusion

L'élimination du Bleu Brillant (BB) par les matériaux argileux brute (Mont-B), sodé (Mont-Na), et ponté (Mont-Fe) a été étudiée en solution aqueuse, l'influence de certains paramètres a été déterminée et discutée.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

- La capacité d'adsorption d'argile pontée s'est avérée plus importante que celle d'argile sodée et brute.
- Le taux d'adsorption dépend fortement du pH.
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2
- L'isotherme d'adsorption de BB sur différents types d'argiles suit parfaitement le modèle de Langmuir.
- L'élimination de BB est un processus exothermique dans le cas Mont-Na et Mont-Fe.

Cette étude montre que l'argile utilisée et notamment pontée s'avère être le bon adsorbant afin d'éliminer ce colorant en milieu aqueux.

Références bibliographiques

- [1] **ZEHHAFF, A., & Taleb, S.** (2012). Etude De L'adsorption Et De L'electroadsorption Des Metaux Toxiques Dans Les Eaux De Surface Sur Différents Adsorbants (Doctoral Dissertation).
- [2] **Herbache, H., Ramdani, A., Maghni, A., Taleb, Z., Taleb, S., Morallon, E., & Brahmi, R.** (2016). Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20511-20519.
- [3] **P. Salerno., M. B. Asenjo., S. Mendioroz,** (2001), Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, 379, 101-109.
- [4] **Barka, N.** (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [5] **Mailot G.,** *Geologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, géochimie*, Masson et Cie, p. 35 Paris, **1964**.
- [6] **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.
- [7] **L.Djelloul et S.Abdelhak,** Élimination d'un colorant (Vert Malachite) par une argile pontée , Master en Chimie, Université De Saïda - Dr Moulay Tahar.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le principal objectif de cette étude est l'utilisation des argiles pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés applicables aux traitements des eaux usées.

Cette étude nous a permis, quelques conclusions quant à l'efficacité de l'adsorption de colorant (Bleu Brillant), de l'état de la surface des argiles adsorbants, de l'effet des cations échangeables, l'influence du pontage, du pH, qui contrôle principalement dans le processus d'adsorption. Et d'autre part, on a pu mettre en évidence les processus probables d'adsorption des colorants anioniques sur les argiles.

Afin 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 résultats expérimentaux ont prouvé que :

- La vitesse d'adsorption du colorant (BB) est rapide pour les trois adsorbants (Mont-B, Mont-Na et Mont-Fe). La capacité de rétention du colorant BB sur l'argile pontée Mont-Fe est supérieure à celle de l'argile sodée Mont-Na et l'argile brute Mont-Fe.
- Le taux d'élimination du BB augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant en solution aqueuse.
- La capacité maximale d'adsorption de l'ordre de 4.64 mg/g, 7 mg/g et 9.56 mg/g et avec le rendement d'adsorption de 46.46%, 70.08% et 95.63% pour Mont-B, Mont-Na et Mont-Fe.
- L'adsorption est meilleure à des pH=5 pour l'argile Mont-B, Mont-Na et Mont-Fe. Pour des pH basiques, l'adsorption diminue considérablement.
- La cinétique d'adsorption pour le colorant a révélée sa conformité au modèle pseudo-second ordre.
- Le rendement d'adsorption croît avec la T °C confirmant un processus exothermique sur l'argile (Mont-Na) et (Mont-Fe).
- Les isothermes d'adsorption de colorant BB sur les trois matériaux argileux sont prévisibles en accord avec le modèle de Langmuir.
- Le meilleur pouvoir adsorbant vis-à-vis du colorant anionique BB est l'argile pontée au Fer.

Il ressort de ces résultats expérimentaux :

- Les argiles pontées s'avèrent être un matériau efficace pour l'élimination des colorants anioniques.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم قدرة امتزاز ثلاثة مواد طينية خام (Mont-B)، معالج بالصوديوم (Mont-Na)، معالج بالحديد (Mont-Fe) للصبغة الأزرق اللامع في محلول مائي. عوامل مؤثرة في عملية الامتزاز : وقت التلامس صلب-سائل، كتلة ماصة، تركيز الصبغة الأولي، درجة الحموضة في المحلول ودرجة الحرارة. تظهر النتائج التجريبية امتزازًا سريعًا إلى حد ما لمادتي (Mont-B, Mont-Na). 30 دقيقة وقت اتصال مع (Mont-Na) و (Mont-B)، بينما يتم الوصول إلى التوازن مع (Mont-Fe) بعد 5 دقائق. نسبة إزالة صبغة الأزرق اللامع من (Mont-Fe) 95.63% أعلى من نسبة (Mont-Na) 70.08% ونسبة (Mont-B) 46.46%. درجة حموضة الوسط تؤثر على عملية امتزاز. تبين الدراسة الحركية والدراسة الديناميكية الحرارية لعملية امتزاز الملون أن هذه الأخيرة تتوافق مع نموذج Langmuir و نموذج تفاعل الدرجة الثانية. أخيرًا، توضح دراسة الامتزاز الأزرق اللامع أن الصلصال المستخدم والمعالج منه بشكل خاص يمكن أن يكون بديلًا جيدًا لإزالة هذه الصبغة في الأوساط المائية.

الكلمات المفتاحية :

ملون، طين معالج، الامتزاز، الماء المستعمل.

Résumé

L'objectif de cette présente étude est d'évaluer la capacité d'adsorption de trois matériaux argileux brute (Mont-B), sodée (Mont-Na), et ponté (Mont-Fe) vis-à-vis le colorant (Bleu Brillant), par en solution aqueuse, l'influence de certains paramètres le processus d'adsorption : temps de contact solide-liquide, dose d'adsorbant, concentration initiale de colorant, pH de la solution et température. Les résultats expérimentaux montrent une adsorption assez rapide pour les deux adsorbants (Mont-B, Mont-Na). 30 min de temps de contact pour Mont-B et Mont-Na⁺, alors qu'avec Mont-Fe l'équilibre est atteint après 5 min. Le taux d'élimination de colorant BB sur Mont-Fe (95.63%) est supérieur à celle de Mont-Na (70.08%) et Mont-B (46.46%). L'acidité et la basicité affecte largement le processus d'adsorption. Les isothermes et les cinétiques d'adsorption du colorant montrent que la rétention est prévisible en accord avec le modèle de Langmuir et le modèle pseudo-second ordre. Finalement, L'étude de d'adsorption de Bleu Brillant montre que l'argile utilisée et notamment pontée peut être une bonne alternative pour l'élimination de ce colorant en milieu aqueux.

Mots-clés:

Colorant, argile pontée, adsorption, eau usée.

Summary

The objective of this study is to evaluate the adsorption capacity of three raw clay materials (Mont-B), soda (Mont-Na), and bridged (Mont-Fe) with respect to the dye (Bleu Brilliant), by in aqueous solution, the influence of certain parameters of the adsorption process: solid-liquid contact time, adsorbent dose, initial dye concentration, solution pH and temperature. The experimental results show a fairly rapid adsorption for both adsorbents (Mont-B, Mont-Na). 30 min contact time for Mont-B and Mont-Na⁺, while with Mont-Fe the balance is reached after 5 min. The BB dye removal rate on Mont-Fe (95.63%) is higher than that of Mont-Na (70.08%) and Mont-B (46.46%). Acidity and basicity largely affect the adsorption process. The isotherms and dye adsorption kinetics show that retention is predictable in accordance with the Langmuir model and the pseudo-second order model. Finally, the adsorption study of Bleu Brilliant shows that the clay used and in particular bridged clay can be a good alternative for the elimination of this dye in an aqueous medium.

Keywords:

Coloring agent, bridged clay, adsorption, waste water.